

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C01F 7/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/56659 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. September 2000 (28.09.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02009 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. März 2000 (08.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 13 190.2 24. März 1999 (24.03.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OHREM, Hans, Leonhard [DE/DE]; Gutenbergstrasse 6 a, D-64342 Jugenheim (DE). BRZEZINSKI, Susanne [DE/DE]; Im Schafweg 5, D-64683 Einhausen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH; Postfach, D-64271 Darmstadt (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING MOLTEN SALTS AND USE THEREOF (54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SALZSCHMELZEN SOWIE DEREN VERWENDUNG (57) Abstract The invention relates to a device and a method for producing molten salts and their mixtures by means of a stirred-tank reactor and a tubular reactor in which the starting materials are melted and reacted. The reaction products are then guided to a purification process via columns or towers. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Herstellung von Salzschnmelzen und deren Mischungen mittels eines Rührreaktors und eines Rohrreaktors, in denen die Ausgangsmaterialien aufgeschmolzen, zur Reaktion gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschliessend über Säulen oder Kolonnen zur Aufreinigung geleitet werden.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung von Salzschmelzen sowie deren Verwendung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur
Herstellung von Salzschmelzen und deren Mischungen mittels eines
Rohrreaktors und eines kontinuierlichen Rührreaktors, in dem die
Edukte aufgeschmolzen, zur Reaktion gebracht werden und die
Reaktionsprodukte anschließend über Säulen oder Kolonnen zur
Aufreinigung geleitet werden.

Schmelzen von Salzen wie z.B. NaAlCl_4 haben verschiedene
Einsatzgebiete. Salzschmelzen können als Speichermedium in
Wärmespeichern, als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in Heizbädern,
zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle, zur
galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden
Werkstoffen oder als Schmelzelektrolyte in Primärbatterien, wie in
GB 2046506 beschrieben, eingesetzt werden. Eine weitere
Einsatzmöglichkeit dieser Salze ist in wiederaufladbaren
Natriumbatterien. Die Salze werden in Batterien eingesetzt, die
Betriebstemperaturen zwischen 130°C und 200°C haben (K.M.
Abraham, D. M. Pasquariello, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 1189-
1190, (1990)).

In DE 3419279 wird eine elektrochemische Zelle beschrieben, in der
die Kathodenmatrix mit einem Natrium-Aluminiumhalogenid-
Salzschmelzelektrolyt imprägniert ist.

Ein relativ neues Einsatzgebiet ist die "ZEBRA-Batterie". Diese
Hochtemperatur-Zelle besteht aus einer Elektrode aus flüssigem
Natrium, einem beta Aluminium Elektrolyten und einer Elektrode aus
Übergangsmetallchlorid in NaAlCl_4 -Schmelze (B. Cleaver, V.S.
Sharivker, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, 3409-3413, (1995)).

In DE 3718920 wird die Herstellung von Salzschmelzen über die
Zugabe eines reinen Metalls und eines Alkalimetallhalogenids zur
Schmelze beschrieben. Die Reaktionszelle wird oberhalb des
Schmelzpunktes der Salzschmelze betrieben. Das
Alkalimetallhalogenid ist in dem Ausführungsbeispiel NaCl , das

schmelzflüssige Alkalimetall Natrium, und der Separator ist Beta-Aluminiumoxid. Aufgrund des Einsatzes von reinem Natrium müssen besondere Sicherheitsvorkehrungen, wie das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre, getroffen werden. Die Reaktionen müssen in
5 separaten Zellen ablaufen, da eine Vergiftung des Separators durch das gebildete Nebenprodukt AlHal_3 verhindert werden muß.

Bisher bekannte Herstellverfahren für Salzschnmelzen arbeiten sämtlich chargenweise. Eine Ansatzfahrweise besitzt gegenüber
10 einem kontinuierlichen Herstellverfahren einige gravierende Nachteile. Bei einem Chargenwechsel muß die Apparatur geöffnet werden. Dabei kann das Produkt durch den Sauerstoff der Umgebungsluft, Wasser und Staub verunreinigt werden. Durch den Chargenwechsel kommt es zu Standzeiten der Anlage und damit zu
15 einer verringerten Raum-Zeit-Ausbeute. Für ein effektives diskontinuierliches Verfahren muß mit großen Apparaturen gearbeitet werden. Der Einfahrprozeß benötigt entsprechend mehr Energie und Zeit. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere beim Anfahren der Anlagen Verunreinigungen in den Prozeß eingeschleust werden. In
20 FR 2168912 wird ein aufwendiges Reinigungsverfahren für Alkalihalogenaluminat dargestellt. Der 2-stufige Reinigungsprozeß setzt sich aus einer Sauerstoffbehandlung zum Abbau der organischen Verunreinigungen und einer Aluminiumbehandlung zur Fällung von Eisen und Schwermetallen zusammen. Die
25 Aluminiumbehandlung muß unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Alkalihalogenaluminat wird die Reaktion von entsprechenden Aluminiumhalogeniden und Alkalihalogeniden im geschlossenen Rohr beschrieben (Friedmann, Taube, J. Am. Chem.
30 Soc., 72, 2236-2243, (1950)). Es wurde bei diesem Verfahren ein Druckanstieg auf bis zu 6-7 Atmosphären festgestellt, was zu Problemen führt (FR 2168912). Die Apparaturen müssen mit den entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen ausgestattet werden.

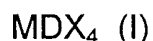
35 Für die kontinuierliche Verarbeitung der Salze kommen grundsätzlich Rohrreaktoren und kontinuierliche Rührreaktoren in Frage.

Rohrreaktoren sind ideale Reaktoren für die kontinuierliche Verarbeitung flüssiger Medien. Hier ist die Verweilzeitverteilung sehr eng, so daß alle Teilchen mit annähernd der gleichen Verweilzeit behaftet sind und damit eine sehr enge Qualitätsverteilung erzeugt wird. Durch ein hohes Oberflächen/Volumen Verhältnis und eine turbulente Strömung ist ein Rohrreaktor gut für Wärmeübertragung geeignet. Für eine Anwendung auf einen Feststoff fehlt jedoch die Voraussetzung der Fließfähigkeit. Zudem ist die Wärmeübertragung zur Aufschmelzung eines Salzgemisches wegen der schlechten Wärmeleitung der granularen Edukte sehr schlecht, was zu sehr langen Verweilzeiten führt.

Eine andere Möglichkeit der kontinuierlichen Reaktionsführung stellt der kontinuierliche Rührreaktor dar. Hier können die granulierten Edukte der gerührten Schmelze zudosiert werden. Dadurch wird ein konvektiver Wärmeübergang ermöglicht, der die Erwärmung der Edukte deutlich beschleunigt. Insbesondere, wenn sublimierende Salze als Edukte verwendet werden sollen, ist eine Temperatur unterhalb der Sublimationstemperatur erforderlich, um einen Überdruck im System zu vermeiden. Ein gravierender Nachteil des kontinuierlichen Rührreaktors ist die Verweilzeitverteilung. Diese bewirkt, daß im Produktablauf immer ein deutlicher Anteil nicht umgesetzter Edukte enthalten ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung reiner Salzschnmelzen zur Verfügung zu stellen, das die nachteiligen Umgebungseinflüsse ausschließt, den Energiebedarf minimiert und eine optimale Raum-Zeit-Ausbeute ermöglicht. Aufgabe ist es auch, große Mengen von Salzschnmelzen in kürzester Zeit zur Verfügung zu stellen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung zur Herstellung von Salzschnmelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel



worin

5	M	Li, Na, K, Rb, Cs
	D	Al, Ga, In, Tl
	X	F, Cl, Br, I

10 bedeuten, bestehend im wesentlichen aus einem beheizbaren
Rührkessel (1) und einem nachgeschalteten Rohrreaktor (4), wobei
der Rührkessel (1) eine Zone enthält, welche aufgrund der
Behältergeometrie keine Feststoffe aufweisen kann, und der
Rohrreaktor (4) oder dessen Zuführung in diese feststofffreie Zone
15 hineinreicht.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung
von Salzschnelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel
(I) durch Umsetzung eines Metallhalogenids der Formel DX_3 (II) mit
einem Alkalisalz der Formel MX (III) in der oben genannten
20 Vorrichtung.

Die Verfahrensprodukte sind für die Verwendung als
Schnelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen, als Speichermedium
in Wärmespeichern, als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in
25 Heizbädern, zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle,
zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden
Werkstoffen oder als Schnelzelektrolyte in wiederaufladbaren
Natriumbatterien und Primärbatterien geeignet.

30 Überraschend wurde gefunden, daß durch eine geeignete
Kombination aus kontinuierlichem Rührreaktor und mehreren
Rohrreaktoren eine Salzschnelze gewünschter Qualität kontinuierlich
erzeugt werden kann.

35 Für das Verfahren können alle dem Fachmann geeignet
erscheinenden kontinuierlich arbeitenden und beheizbaren
Rührreaktoren verwendet werden. Für die Rühraufgabe können alle

geeigneten Rührer, wie Propeller-, Schrägblatt-, Scheiben-, Impeller-, Kreuzbalken-, Gitter-, oder Blatt-Rührer, verwendet werden. Durch das Rührwerk soll ein guter Wärmeübergang zwischen Reaktorwand und Salz bzw. Schmelze ermöglicht werden.

5 Üblicherweise bestehen Rührreaktoren aus Stahl. Durch die aggressiven Salzschnmelzen kann dieses Material korrosiv angegriffen werden.

10 Es wurde gefunden, daß in Rührreaktoren, deren wesentlichen Bauteile aus Nickellegierungen hergestellt sind, für die Verarbeitung von Salzen und deren Schmelzen besonders geeignet sind. Durch die relativ geringe mechanische Beanspruchung des Reaktormantels kann auch Nickel als Behältermaterial verwendet werden. Ebenso können Reaktoren aus Glas eingesetzt werden. Es wurde weiterhin
15 gefunden, daß die mit den Salzen bzw. deren Schmelzen in Berührung kommenden Metallteile des Rührkessels gegen korrosive und abrasive Schädigungen geschützt werden können, durch Oberflächenbeschichtungen mit dem Fachmann bekannten Materialien wie PTFE/PFA, Emaille oder keramische Materialien.

20 Für die Verbesserung des Wirkungsgrades des Rührreaktors ist es erforderlich, daß kein Feststoff in den Überlauf des Reaktors gelangt. Überraschend wurde gefunden, daß die Realisierung dieser Aufgabe durch eine Beruhigungszone im Reaktor erfolgen kann. Diese
25 Beruhigungszone ist so gestaltet, daß sie einen Zulauf für das Gemisch von unten hat und die so groß bemessen ist, daß der Feststoff im aufströmenden Gemisch sedimentieren kann.

30 An den nachgeschalteten beheizbaren Rohrreaktor werden ähnliche Materialanforderungen gestellt, wie an den Rührreaktor. Geeignet sind neben Stahl, Nickel und Nickellegierungen auch mit PTFE/PFA, Emaille oder keramischen Materialien beschichtete Stahlreaktoren.

35 Ein wesentlicher Vorteil liegt in der Kombination von Rührreaktor mit Rohrreaktor. Im nachgeschalteten Rohrreaktor kann eine höhere Temperatur eingestellt werden. Das führt dazu, daß nicht gelöstes

Alkalisalz bei den höheren Temperaturen in endlicher Verweilzeit in der Schmelze gelöst wird und abreagiert.

Die Umsetzung im Rührreaktor und Rohrreaktor kann in Gegenwart von Luftsauerstoff oder gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff, CO₂, Edelgase) bei vermindertem Druck, Normaldruck aber auch bei Überdruck bei Temperaturen von 50°C bis 800°C (bei Normaldruck) durchgeführt werden. Beim Arbeiten unter Überdruck oder vermindertem Druck verschieben sich die Schmelzpunkte der Salze entsprechend.

Die Verarbeitung sollte unterhalb der Sublimationstemperatur der Ausgangsstoffe durchgeführt werden. Bevorzugt wird bei höheren Temperaturen gearbeitet, da die Löslichkeit der Salze unter solchen Bedingungen wesentlich besser ist.

Während der Verarbeitung der Salze im Rührreaktor und im Rohrreaktor kann durch Heizbänder oder Doppelmantelheizung eine optimale Temperaturführung während des Prozesses eingestellt werden.

Das Verfahren kann je nach Bedarf kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden.

Zur Durchführung des Verfahrens können als Metallhalogenid Aluminium-, Gallium-, Indium- oder Thallium-fluorid, -chlorid, -bromid oder -jodid und deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Alkalisalze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cesiumfluorid, -chlorid, -bromid oder -jodid und deren Mischungen.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert, das in der Zeichnung dargestellt ist. Es zeigt Fig. 1 einen Rührreaktor 1 mit Feststoffdosierer 2 und 3, Rohrreaktor 4 und nachgeschalteten Kolonnen oder Säulen 5 und 6.

Zur Herstellung von Salzen, entsprechend der Formel (I), und deren Mischungen, können die Rohstoffe dem Reaktor separat über Feststoffdosierer (2) und (3) zugeführt werden. Die Rohstoffe können

auch im gleichen Verhältnis, vorgemischt, über einen Dosierer zugeführt werden. Die Befüllung kann unter Inertgas durchgeführt werden.

5 Der beheizbare Rührreaktor (1) mit Rührwerk enthält flüssige Salzsämelze. Das Volumen dieser Schmelze wird in Abhängigkeit von der erforderlichen Verweilzeit und dem gewünschten Durchsatz bestimmt. Im Rührkessel werden die Materialien bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Salzes und unterhalb der
10 Sublimationstemperatur des jeweiligen Metallhalogenids umgesetzt.

Der Füllstand des Reaktors wird durch ein Überlaufrohr oder eine elektrisch gesteuerte Pumpe konstant gehalten. Damit kein fester Rohstoff in den Überlauf gelangt, befindet sich eine Beruhigungszone
15 im Reaktor, die einen Zulauf für das Gemisch von unten hat und die so groß bemessen ist, daß der Feststoff im ausströmenden Gemisch sedimentieren kann. Diese Zone hat keinen Zulauf von der Flüssigkeitsoberfläche und ist hinreichend von der Turbulenz des Rührers abgeschirmt. Alternativ kann eine rotierende Trommel
20 verwendet werden, aus deren Zentrum das Produkt abgezogen wird und deren Zentrifugalkraft den Feststoff abtrennt. Auch ein Hydrozyklon ist für diese Aufgabe geeignet, wenn über eine Pumpe eine ausreichende Strömungsgeschwindigkeit erzeugt wird.

25 Um den Wirkungsgrad zu erhöhen, wird dem Rührreaktor ein Rohrreaktor (4) nachgeschaltet.

In dem Rohrreaktor kann bei höheren Temperaturen als im Rührreaktor gearbeitet werden. Dadurch kann nicht gelöstes Alkalisalz in der Schmelze gelöst und die Ausbeute erhöht werden.

30 Der Rohrreaktor wird vorteilhafterweise vertikal angeordnet. Damit wird die Sedimentation des Feststoffes an der Gefäßwand verhindert. Zudem kann auf Pumpen verzichtet werden, da der Stofftransport über die Schwerkraft erfolgt.

35 Durch Kontakt mit Wasser bzw. Luftfeuchtigkeit kann die Schmelze verunreinigt sein. Der entstehende Halogenwasserstoff wird über

eine mit dem entsprechenden Metallgranulat gefüllte Säule oder Kolonne (5) geführt. Vorteilhafterweise wird die Säule oder Kolonne von der Schmelze von unten nach oben durchströmt. Der Halogenwasserstoff reagiert mit dem Metall zu DX_3 . Zur weiteren Verarbeitung wird das Metallhalogenid über eine weitere Säule oder Kolonne (6) geleitet. Die mit Alkalisalz MX bestückte Säule oder Kolonne wird ebenfalls von unten nach oben durchströmt. Hierbei wird das Metallhalogenid DX_3 mit dem Alkalisalz MX zum gewünschten Salz MDX_4 umgesetzt.

Die Durchströmung der Säulen oder Kolonnen (5) und (6) von unten nach oben ist nicht zwingend. Sie hat jedoch den Vorteil, daß die durch die Reaktion kleiner werdenden Metall-Partikel D und Metallhalogenid-Partikel DX_3 nicht durch die Strömung auf die Siebplatte gedrückt werden und diese verstopfen. Dennoch ist auf diese Weise eine homogene Durchströmung (Pfropfenströmung) in der Säule gewährleistet. Die homogene Durchströmung ist für die vollständige Umsetzung in der Säule wesentliche Voraussetzung.

Das im folgenden gegebene Beispiel wird zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, ist jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

9 B e i s p i e l e

Beispiel 1:

Darstellung von NaAlCl_4

5

10

15

20

25

30

35

Zur Herstellung von 1 kg/h NaAlCl_4 wird einem beheizbaren Rührreaktor über eine Feststoffdosierung 373,8 g/h NaCl und über eine weitere Feststoffdosierung 626,2 g/h AlCl_3 zugeführt. Der Rührreaktor aus Glas mit Propeller-Rührer und ölbeheiztem Doppelmantel enthält ein Volumen flüssiger Salzschnmelze bei einer Temperatur, die unterhalb der Sublimationstemperatur des AlCl_3 (180°C) liegt, aber oberhalb der Schmelztemperatur des Salzes (156°C). Durch intensives Rühren wird ein inniger Kontakt zwischen flüssiger Schnmelze und der beheizten Reaktorwand einerseits, sowie dem kalten Rohstoff andererseits hergestellt. Das bewirkt einen guten Wärmeübergang, so daß die mittlere Verweilzeit bei ca. 5 min liegt.

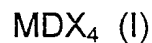
Der Füllstand des Reaktors wird durch ein Überlaufrohr konstant gehalten. Die Verunreinigung der Produkte durch nicht umgesetzte Rohstoffe wird hier durch die Nachschaltung eines Rohrreaktors (4) unterbunden. Durch die Einstellung höherer Temperaturen im Rohrreaktor, hier 200°C , kann nicht gelöstes NaCl in der Schnmelze abreagieren. Der vertikal angeordnete Rohrreaktor verhindert die Sedimentation des verbleibenden Feststoffes. Zudem sind keine Pumpen notwendig, da der Stofftransport über die Schwerkraft erfolgt.

Die möglicherweise durch Wasser verunreinigte Schnmelze kann Halogenwasserstoff bilden. Dieser kann durch zwei nachgeschaltete Säulen, die mit Aluminiumgranulat (5) und mit NaCl (6) befüllt sind, abreagieren. In den von unten nach oben durchströmten Säulen kann zuerst der Halogenwasserstoff mit Aluminium zu AlCl_3 und anschließend in der zweiten Säule mit dem Salz NaCl zum Produkt NaAlCl_4 reagieren.

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Vorrichtung zur Herstellung von Salzschnelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel



10

worin

M Li, Na, K, Rb, Cs

D Al, Ga, In, Tl

15

X F, Cl, Br, I

bedeuten, bestehend im wesentlichen aus einem beheizbaren Rührkessel (1) und einem nachgeschalteten Rohrreaktor (4), wobei der Rührkessel (1) eine Zone enthält, welche aufgrund der Behältergeometrie keine Feststoffe aufweisen kann, und der Rohrreaktor (4) oder dessen Zuführung in diese feststofffreie Zone hineinreicht.

20

25

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohrreaktor (4) vertikal angeordnet ist.

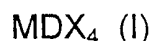
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Rührkessel (1) Feststoffdosiereinheiten (2, 3) zur kontrollierten Zugabe oder Vermischung der Ausgangsmaterialien angeordnet sind

30

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Rohrreaktor (4) eine Aufreinigungseinheit (5, 6) angeordnet ist, bestehend aus einer mit Metallgranulat (D) befüllten Säule oder Kolonne (5) und einer mit Alkalisalz (MX) befüllten Kolonne oder Säule (6).

35

5. Verfahren zur Herstellung von Salzschnmelzen der allgemeinen Formel



5 worin

M Li, Na, K, Rb, Cs

D Al, Ga, In, Tl

10 X F, Cl, Br, I

bedeuten, durch Umsetzung eines Metallhalogenids der Formel DX_3 (II) mit einem Alkalisalz der Formel MX (III), dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einer Vorrichtung gemäß der Ansprüche 1 bis 5 durchgeführt wird, wobei die Reaktion zuerst in einem Rührreaktor (1) und anschließend in einem Rohrreaktor (4) erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Salze bei verschiedenen Temperaturen im Rührreaktor (1) und Rohrreaktor (4) durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung der Salze bei Temperaturen zwischen 50 und 800°C erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung kontinuierlich erfolgt.

9. Verwendung von Salzen der Formel (I), definiert in Anspruch 1 und hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 5 bis 8 als Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen, Batterien, Natriumbatterien und Primärbatterien.

10. Verwendung von Salzen der Formel (I), definiert in Anspruch 1 und hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 5 bis 8 als Speichermedium in Wärmespeichern und als Wärmeübertragungsmittel.

11. Verwendung von Salzen der Formel (I), definiert in Anspruch 1
und hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 5 bis 8
zur Abdeckung und Reinigung geschmolzener Metalle und zur
galvanischen Beschichtung von Werkstoffen.

5

10

15

20

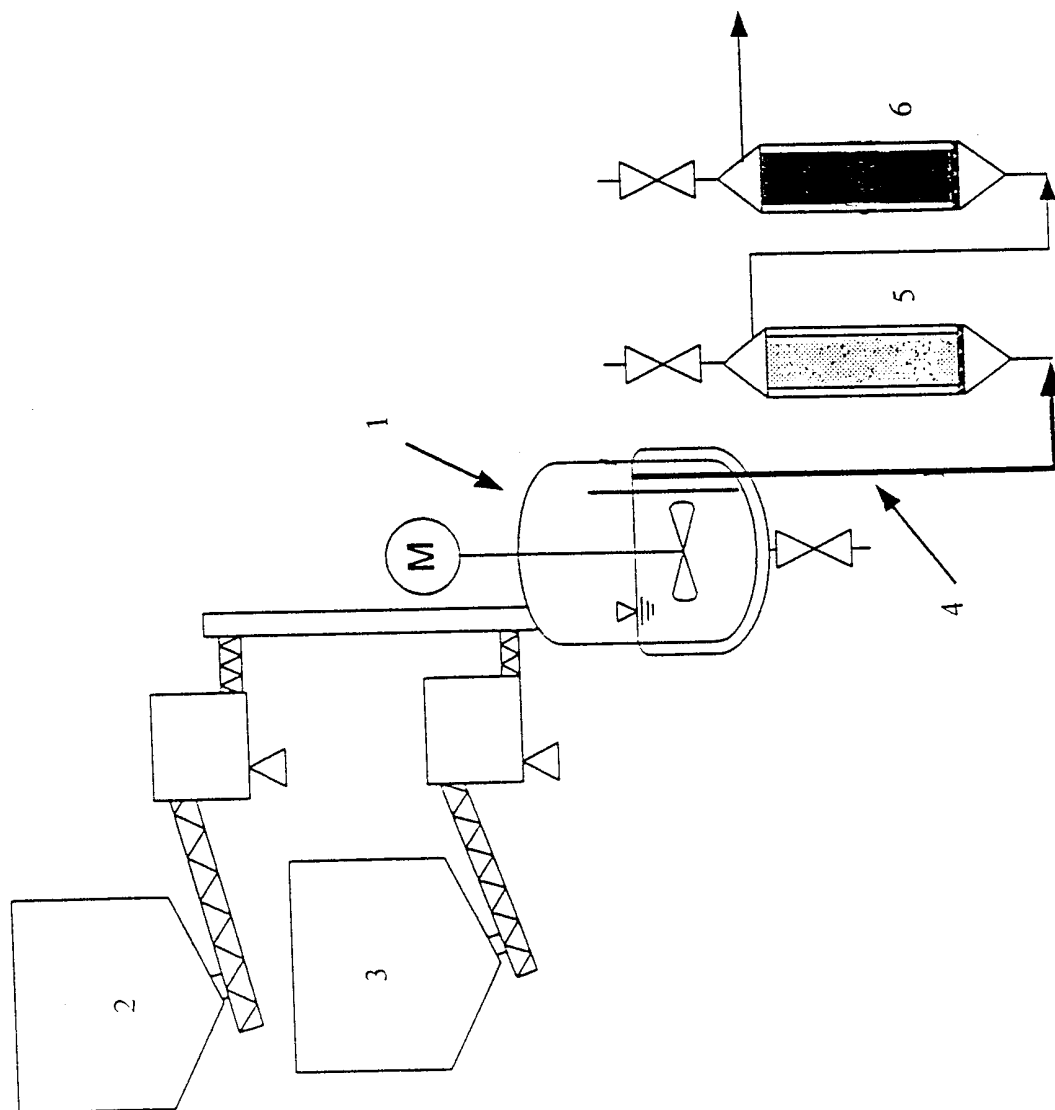
25

30

35

1/1

Fig 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/02009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01F C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 168 912 A (RHONE POULENC SA) 7 September 1973 (1973-09-07) cited in the application example 1 ----	5
A	US 3 761 578 A (ANDERSON S) 25 September 1973 (1973-09-25) cited in the application column 3, line 8 - line 68 ----	5
A	DE 37 18 920 A (LILLIWYTE SA) 10 December 1987 (1987-12-10) cited in the application claim 1 -----	5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 2000

Date of mailing of the international search report

20/06/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02009

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2168912 A	07-09-1973	NONE	
US 3761578 A	25-09-1973	NONE	
DE 3718920 A	10-12-1987	CA 1311212 A	08-12-1992
		GB 2193226 A,B	03-02-1988
		JP 63121687 A	25-05-1988
		US 4846943 A	11-07-1989
		ZA 8703939 A	27-01-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02009

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01F7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01F C01G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 168 912 A (RHONE POULENC SA) 7. September 1973 (1973-09-07) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1 ---	5
A	US 3 761 578 A (ANDERSON S) 25. September 1973 (1973-09-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 68 ---	5
A	DE 37 18 920 A (LILLIWYTE SA) 10. Dezember 1987 (1987-12-10) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02009

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2168912	A	07-09-1973	KEINE		
US 3761578	A	25-09-1973	KEINE		
DE 3718920	A	10-12-1987	CA	1311212 A	08-12-1992
			GB	2193226 A,B	03-02-1988
			JP	63121687 A	25-05-1988
			US	4846943 A	11-07-1989
			ZA	8703939 A	27-01-1988