



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 087**

51 Int. Cl.:
C25C 3/02 (2006.01)
C25C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05784834 .3**
86 Fecha de presentación : **13.09.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1789608**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.05.2007**

54 Título: **Dispositivo de electrólisis destinado a la obtención de metales alcalinos.**

30 Prioridad: **14.09.2004 DE 10 2004 044 404**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Huber, Günther;**
Lutz, Michael;
Wille, Michael;
Friedrich, Holger;
Guth, Josef;
Behling, Uwe;
Franke, Axel y
Gunkel, Elisabeth

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispositivo de electrólisis destinado a la obtención de metales alcalinos.

5 La presente invención se refiere a un dispositivo de electrólisis destinado a la obtención de metales alcalinos a partir de una aleación líquida de metal alcalino-metal pesado.

En relación con la presente invención debe entenderse por un metal alcalino especialmente el sodio, el potasio o el litio.

10 El sodio es un producto de base inorgánico importante que se emplea, entre otras cosas, para la obtención de compuestos de sodio tales como, por ejemplo, el peróxido de sodio, el hidruro de sodio, el boranato de sodio y la amida de sodio, para la obtención del titanio mediante metalotermia, así como con fines de reducción en la industria de la química orgánica, para la purificación de los hidrocarburos y del aceite usado, para las condensaciones, para la obtención de alcóxidos, a título de catalizador para la polimerización y en la química orgánica preparativa. La obtención del sodio se lleva a cabo en la actualidad, principalmente, según el proceso Downs mediante la electrólisis con flujo en fusión de una mezcla ternaria constituida por NaCl, CaCl₂ y BaCl₂.

20 El litio encuentra aplicación, entre otras cosas, en la ingeniería nuclear para la obtención de tritio, como aditivo para la aleación destinado al aluminio, al plomo o al magnesio, en las síntesis orgánicas, para la síntesis de hidruros metálicos complejos, para la obtención de compuestos organometálicos, para condensaciones, para las dehidrohalogenaciones, para la obtención de las aminas ternarias o de las sales de amonio cuaternario, en la industria del petróleo crudo como catalizador y para la eliminación del azufre, para la polimerización del isopreno para dar polímeros cis, en la industria de la cerámica para la regulación de los coeficientes de dilatación, para la reducción de la temperatura de fusión y similares, para la obtención de agentes lubricantes, como agente desoxidante y de agente de limpieza en la metalurgia del hierro, del níquel, del cobre y sus aleaciones. El litio se obtiene en el estado de la técnica a escala industrial igualmente según el proceso Downs mediante la electrólisis de fusiones anhidras de cloruros alcalinos, rebajándose el punto de fusión de las fusiones salinas mediante la adición de cloruros alcalinos.

30 En el caso de los metales constituidos por el sodio y por el litio, el tiempo de vida de las conocidas células para la electrólisis está limitado entre 2 y 3 años. Una interrupción de la alimentación de corriente o la desconexión de la célula conduce, por regla general, a la destrucción de la célula. El sodio obtenido según el proceso Downs tiene, en función de los aditivos para la fusión, el inconveniente de que está inicialmente impurificado con calcio, cuyo contenido residual se rebaja ciertamente mediante etapas subsiguientes de purificación, pero que nunca puede eliminarse por completo. Un inconveniente esencial en el caso del litio obtenido según el proceso Downs consiste en que tienen que elaborarse las salmueras acuosas de cloruro de litio, que se forman en el momento de la reacción química del litio, como paso previo al empleo en la electrólisis para obtener primero cloruro de litio anhidro.

40 El potasio es, de igual modo, un producto inorgánico de base importante, que se utiliza, por ejemplo, para la obtención de alcoholatos de potasio, de amidas de potasio y de aleaciones de potasio. En la actualidad se fabrica industrialmente, ante todo, mediante la reducción del cloruro de potasio por medio del sodio en una destilación reactiva. El inconveniente consiste en que el procedimiento trabaja a temperaturas elevadas. De igual modo el potasio formado contiene aproximadamente un 1% de sodio como impureza y, por lo tanto, tiene que purificarse, además, por medio de otra rectificación. El inconveniente mayor consiste en que el sodio empleado es caro. Esto se debe también a que el sodio se obtiene industrialmente según el proceso Downs mediante electrólisis de sal común fundida, lo cual requiere un elevado coste energético.

50 Las amalgamas de los metales alcalinos se forman en grandes cantidades como productos intermedios en el caso de la electrólisis de los cloruros alcalinos según el procedimiento a la amalgama y, por regla general, se transforman en lejías de hidróxidos de metales alcalinos con agua y a continuación se reciclan en circuito cerrado hasta la electrólisis de los cloruros alcalinos.

55 La publicación GB 1,155,927 describe un procedimiento según el cual puede obtenerse sodio metálico a partir de amalgama de sodio mediante el empleo de un conductor sólido de los iones sodio con amalgama como ánodo y con sodio como cátodo, por vía electroquímica. Sin embargo, la realización del procedimiento escrito en la publicación GB 1,155,927 no conduce a los resultados allí descritos en lo que se refiere a la conversión del sodio, a la pureza del producto y a la densidad de corriente. De igual modo el sistema descrito se comporta de manera inestable en el transcurso de un reducido número de días cuando se mantiene el intervalo de temperaturas que ha sido reivindicado.

60 La publicación EP 1 114 883 A1 describe un procedimiento mejorado con respecto al procedimiento descrito en el documento GB 1,155,927, para la obtención de un metal alcalino a partir de amalgama de metal alcalino. La obtención se lleva a cabo en este procedimiento mediante electrólisis con un ánodo que contiene amalgama de metal alcalino, un electrolito sólido conductor de los iones de los metales alcalinos y metal alcalino líquido como cátodo, moviéndose la amalgama de metal alcalino a título de ánodo. La electrólisis se lleva a cabo en este caso en una célula para electrólisis, que abarca un electrolito sólido en forma de tubo cerrado por un de sus lados, que está incorporado concéntricamente en un tubo de acero especial de tal manera que se forma un intersticio anular. Este procedimiento, que se lleva a cabo en esta célula para electrólisis tiene, frente al estado de la técnica precedentemente citado, especialmente frente a la obtención de los metales alcalinos según el proceso Downs, las ventajas siguientes:

- La célula permite un proceso con unas necesidades de energía reducidas en un 40%, con inclusión de las etapas previas, en función del elevado rendimiento de la corriente debido a que se impide la reacción inversa y debido a la baja tensión de la célula.

- La célula no tiene ninguna limitación de la duración de vida condicionada por el proceso.
- Es posible una carga parcial o incluso la interrupción de la producción.
- Únicamente se emplean y se generan productos líquidos, que son fácilmente solidificables.
- Las sales se emplean en forma de salmueras acuosas en las etapas previas del proceso descrito.
- El aparato funciona de manera completamente automática.
- Se forman metales alcalinos de elevada pureza.
- Ya no se requieren etapas adicionales de purificación.

La tarea de la presente invención consistía en proporcionar un dispositivo de electrólisis que estuviese basado en el procedimiento descrito en la publicación EP 1 114 883 A1 y en el dispositivo divulgado en la misma y que posibilitase una obtención de los metales alcalinos a escala industrial.

Esta tarea se resuelve, de conformidad con la invención, por medio de un dispositivo de electrólisis destinado a la obtención de metales alcalinos a partir de una aleación líquida de metal alcalino-metal pesado, caracterizado porque comprende

- al menos dos tubos superpuestos, esencialmente de forma horizontal, unidos entre sí por medio de tubuladuras de conexión, que constituyen una unidad para el electrólisis,
- dos tubos de electrolito sólido dispuestos en cada tubo, cerrados en un extremo, que presentan en el otro extremo una abertura, que conducen los iones de los metales alcalinos, estando dispuestos los tubos de electrolito sólido concéntricamente en el tubo y están dirigidos con la abertura respectivamente hacia un extremo del tubo de tal manera, que se encuentra un intersticio anular, para la conducción de la aleación líquida de metal alcalino-metal pesado, que forma un ánodo, entre el lado interno del tubo y el lado externo de los tubos de electrolito sólido,
- una alimentación de la aleación y una descarga de la aleación para la aleación líquida de metal alcalino-metal pesado en cada uno de los tubos, que desembocan en el primer intersticio anular de un tubo por arriba o bien por abajo, distanciadas horizontalmente entre sí,
- un recinto interno cerrado herméticamente frente a la alimentación de la aleación, frente al primer intersticio anular y frente a la descarga de la aleación, en cada uno de los tubos de electrolito sólido para el alojamiento del metal alcalino líquido, utilizable como cátodo; que está conectado con una descarga para el metal alcalino, y
- respectivamente dos dispositivos de cierre que están dispuestos en los dos extremos de cada tubo.

El dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, tiene la ventaja de que está constituido en forma de módulos. Al menos están unidos dos tubos, dispuestos de manera superpuesta, para formar una unidad de electrólisis, que es recorrida por una corriente volumétrica formada por aleación de metal alcalino-metal pesado desde el primer tubo hasta el último tubo. En ese caso puede aumentarse arbitrariamente el número de tubos. De igual modo, puede aumentarse a voluntad el número de las unidades para la electrólisis, que se disponen en paralelo. El dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, está previsto para el funcionamiento en continuo. El flujo de la aleación líquida de metal alcalino-metal pesado es impulsado, de manera preferente, por medio de una bomba situada fuera del dispositivo de electrólisis. Los tubos, que están dispuestos esencialmente de manera horizontal, forman los módulos de reacción junto con los tubos de electrolito sólido, que está contenido en los mismos, teniendo lugar la electrólisis en dichos módulos. Por medio del montaje de conformidad con la invención del dispositivo de electrólisis se asegura que la aleación de metal alcalino-metal pesado sea conducida de tal manera que se garantice el transporte del metal alcalino, disuelto en el metal pesado, sobre la superficie del electrolito sólido, conductor de los iones de metal alcalino, para las elevadas densidades de corriente de una producción industrial.

De igual modo, puede conseguirse un tiempo de vida prolongado mediante la elección adecuada de los materiales para la construcción del dispositivo de electrólisis de conformidad con la invención, como es usual para los dispositivos de la química industrial. La electrólisis puede interrumpirse en cualquier momento en el dispositivo de conformidad con la invención, sin que el dispositivo sea dañado.

De conformidad con la invención, se alimenta al dispositivo una aleación líquida de metal alcalino-metal pesado, especialmente una amalgama de metal alcalino con sodio, con potasio o con litio como metal alcalino. Otros posibles

ES 2 299 087 T3

metales pesados como parte integrante de la aleación líquida de metal alcalino-metal pesado están constituidos por el galio o por el plomo por aleaciones formadas por galio, por plomo o por mercurio.

Para obtener amalgama de sodio en forma líquida, la concentración en sodio de esta solución debe presentar valores por debajo del 1% en peso, de manera preferente comprendidos entre un 0,2 y un 0,5% en peso. Para obtener amalgama de potasio en forma líquida, la concentración en potasio de la solución debe situarse por debajo del 1,5% en peso, de manera preferente debe estar comprendido entre un 0,3 y un 0,6% en peso. Para la obtención de amalgama de litio en forma líquida, la concentración en litio en la solución debe encontrarse por debajo de un 0,19% en peso, de manera preferente debe estar comprendida entre un 0,02 y un 0,06% en peso.

Como material para los tubos unidos entre sí, dispuestos esencialmente de manera horizontal, se elegirá, de manera preferente, acero especial o grafito. Como material para los tubos de electrolito sólido entran en consideración, en el caso de la obtención del sodio, los materiales cerámicos tales como NASICON®, cuya composición ha sido dada en la publicación EP-A 0 553 400. También son adecuados los vidrios conductores de los iones de sodio así como las zeolitas y los feldespatos. En el caso de la obtención del potasio entra en consideración, de igual modo, una pluralidad de materiales. Es posible tanto el empleo de cerámicas así como también el empleo de vidrios. A modo de ejemplo entran en consideración los materiales siguientes: KBiO_3 , sistemas de óxido de galio-dióxido de titanio-óxido de potasio, sistemas de óxido de aluminio-dióxido de titanio-óxido de potasio y vidrios KASICON®. Sin embargo son preferentes el sodio- β'' -óxido de aluminio, el sodio- β -óxido de aluminio y el sodio- β/β'' -óxido de aluminio o bien el potasio- β'' -óxido de aluminio, el potasio- β -óxido de aluminio y el potasio- β/β'' -óxido de aluminio. El potasio- β'' -óxido de aluminio, potasio- β -óxido de aluminio o bien el potasio- β/β'' -óxido de aluminio pueden prepararse a partir del sodio- β'' -óxido de aluminio, del sodio- β -óxido de aluminio o bien del sodio- β/β'' -óxido de aluminio mediante intercambio de cationes. En el caso de la obtención del litio entra en consideración, de igual modo, una pluralidad de materiales. A modo de ejemplo entran en consideración los materiales siguientes: $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$, Li-beta''- Al_2O_3 , Li-beta- Al_2O_3 , análogos del litio de cerámicas NASICON®, conductores de los iones litio con estructura de perovskita y vidrios sulfurosos como conductores de los iones de litio.

Los tubos de electrolito sólido están cerrados por uno de sus lados y, de manera preferente, son de pared delgada pero son resistentes a la presión y están configurados con una sección transversal circular.

Los tubos dispuestos de manera superpuesta, conectados entre sí, presentan una longitud comprendida entre 0,5 m y 2 m, de manera preferente comprendida entre 0,9 m y 1,1 m. El diámetro interno de los tubos toma valores comprendidos entre 35 mm y 130 mm, de manera preferente comprendidos entre 65 mm y 75 mm. El espesor de los tubos (el espesor de la pared) está comprendido entre 1 mm y 30 mm, de manera preferente está comprendido entre 2,5 mm y 3,6 mm, cuando se utilicen tubos soldados, usuales en el comercio y, de manera preferente, comprendidos entre 15 y 20 mm, cuando el tubo haya sido fabricado por colada.

Los tubos de electrolito sólido presentan un diámetro externo comprendido entre 30 mm y 100 mm, de manera preferente comprendido entre 55 mm y 65 mm. El espesor de pared de los tubos de electrolito sólido toma valores comprendidos entre 0,9 mm y 2,5 mm, de manera preferente comprendidos entre 1,2 mm y 1,8 mm.

Éstos presentan una longitud comprendida entre 20 cm y 75 cm, de manera preferente comprendida entre 45 cm y 55 cm.

De este modo se produce una anchura del intersticio correspondiente al primer intersticio anular, comprendida entre 2,5 mm y 15 mm, de manera preferente comprendida entre 4,5 mm y 5,5 mm.

La aleación de metal alcalino-metal pesado llega a través de la alimentación de la aleación hasta el primer intersticio anular que rodea a los tubos de electrolito sólido. La electrólisis se llevará a cabo mediante la aplicación de una tensión eléctrica entre el lado externo de los tubos de electrolito sólido, que están cerrados por un lado, que están constituidos por un electrolito sólido conductor de los iones de los metales alcalinos, y el lado interno de tal manera que la aleación de metal alcalino-metal pesado, que fluye por la parte externa en el primer intersticio anular en dirección longitudinal, forma el polo positivo y el metal alcalino, formado en el interior, forma el polo negativo. La diferencia de tensión provoca una corriente de electrólisis, que hace que se oxide el metal alcalino en la superficie límite comprendida entre la aleación de metal alcalino-metal pesado y conductor de los iones, a continuación se transporta en forma de iones de metal alcalino a través del conductor de iones y a continuación se reduce de nuevo para dar metal en la superficie límite comprendida entre el conductor de los iones y el metal alcalino en el recinto interno de los tubos de electrolito sólido. Por lo tanto se empobrecerá de manera continua durante la electrólisis la corriente de la aleación de metal alcalino-metal pesado con respecto a su contenido en metal alcalino proporcionalmente a la corriente eléctrica de paso para la electrólisis. El metal alcalino enviado de este modo sobre el lado interno de los tubos de electrolito sólido puede descargarse desde aquél punto, de manera continua, a través de la descarga para el metal alcalino. La electrólisis se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo comprendido entre 260 y 400°C. Para la electrólisis de una amalgama de metal alcalino debería encontrarse la temperatura por debajo de la temperatura de ebullición del mercurio, preferentemente comprendida entre 310°C y 325°C, cuando el metal alcalino sea el sodio, y entre 265°C y 280°C, cuando el metal alcalino sea el potasio, y entre 300°C y 320°C, cuando el metal alcalino sea el litio.

De manera preferente se alimentará al dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, la aleación de metal alcalino-metal pesado ya precalentada entre 200°C y 320°C, de manera preferente entre 250°C y 280°C. Para ello puede disponerse en el dispositivo de electrólisis un intercambiador de calor, de manera especial un intercambiador de calor a contracorriente, de tal manera, que la aleación de metal alcalino-metal pesado caliente, que abandona el último tubo del dispositivo de electrólisis, empobrecida en cuanto al metal alcalino, caliente la alimentación de la aleación del primer tubo. Sin embargo también es posible un calentamiento previo de la aleación de metal alcalino-metal pesado con ayuda de alambres de calefacción arrollados alrededor de la alimentación.

Sobre los dos lados frontales de los tubos, dispuestos esencialmente de manera horizontal, se encuentra respectivamente un dispositivo de obturación, que es adecuado para alojar respectivamente un tubo de electrolito sólido, cerrado por uno de sus lados, constituido por un electrolito sólido conductor de los iones de los metales alcalinos. La abertura de los tubos de electrolito sólido está dirigida hacia el exterior. El dispositivo de obturación se ha configurado, en lo que se refiere a las uniones herméticas de tal manera que el recinto relleno con la aleación de metal alcalino-metal pesado en los tubos esencialmente horizontales, esté cerrada herméticamente, en ausencia de fugas, tanto con respecto al medio ambiente así como también con respecto al recinto interno de los tubos de electrolito sólido. Además el dispositivo de obturación cumple también el requisito de cerrar herméticamente el recinto interno de los tubos de electrolito sólido frente al medio ambiente. De manera preferente, el dispositivo de obturación está unido con el tubo al menos de forma parcialmente desprendible de tal manera, que los tubos de electrolito sólido puedan ser cambiados sin problemas en caso de reparación.

El dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, abarca, de manera preferente, entre 2 y 100 tubos, de manera especialmente preferente entre 5 y 25 tubos por unidad de electrólisis. Ésta contiene n unidades de electrólisis dispuestas en paralelo, tomando n, de manera preferente, valores comprendidos entre 1 y 100, de forma especialmente preferente valores comprendidos entre 5 y 20.

En una forma preferente de realización de la presente invención, el dispositivo de electrólisis abarca un distribuidor de la aleación para la alimentación de, al menos, una unidad de electrólisis con la aleación de metal alcalino-metal pesado, estando conectado el distribuidor de la aleación con una unidad de electrólisis respectivamente a través de una tubuladura de descarga. El nivel de aleación de metal alcalino-metal pesado en el distribuidor de la aleación se mantendrá preferentemente constante. El distribuidor de la aleación está relleno, por ejemplo, permanentemente hasta la mitad con aleación líquida de metal alcalino-metal pesado. En el fondo del distribuidor de la aleación se encuentran n tubuladuras de descarga, que desembocan respectivamente en una unidad de electrólisis configurada como sistema de tubos conectados en serie. La corriente volumétrica de la aleación de metal alcalino-metal pesado que se alimenta en el distribuidor de la aleación se subdivide, como consecuencia, en n corrientes volumétricas individuales, paralelas.

En una forma preferente de realización de la presente invención, están dispuestas la alimentación de la aleación y la descarga de la aleación sobre los tubos de tal manera que la aleación de metal alcalino-metal pesado sea conducida en forma de corriente en forma de meandros a través de la unidad de electrólisis. La aleación de metal alcalino-metal pesado discurre en este caso a través de una unidad de electrólisis que abarca un sistema de tubos constituido, fundamentalmente, por tubos dispuestos de manera horizontal, fluyendo desde un tubo, a través de su descarga de la aleación dispuesta en un lado, hasta el tubo situado inmediatamente por debajo a través de su alimentación de la aleación dispuesta sobre el mismo lado, recorriéndolo a continuación de manera horizontal para abandonarlo hacia debajo de nuevo a través de la descarga de la aleación dispuesta sobre el otro lado y penetrar en el siguiente tubo, esencialmente dispuesto de manera horizontal.

En una forma preferente de realización de la presente invención, el dispositivo de electrólisis contiene un acumulador de la aleación para el alojamiento la aleación de metal alcalino-metal pesado que fluye a través de la unidad de electrólisis, pudiendo estar conectado el acumulador de la aleación con el distribuidor de la aleación para el reciclo, al menos parcial, de la aleación de metal alcalino-metal pesado. La aleación de metal alcalino-metal pesado reciclada, en empobrecida en cuanto al metal alcalino, se mezcla en el distribuidor de la aleación con aleación de metal alcalino-metal pesado enriquecida en cuanto al metal alcalino.

En otra forma de realización de la presente invención se alimenta al distribuidor de la aleación permanentemente y de manera exclusiva con aleación de metal alcalino-metal pesado enriquecida y la aleación de metal alcalino-metal pesado empobrecida en la unidad de electrólisis se acumula en el acumulador de la aleación y no es reciclada.

El metal alcalino, que se forma en el recinto interno de los tubos de electrolito sólido se descarga, de conformidad con la invención, a través de la descarga del metal alcalino. De manera preferente, la descarga del metal alcalino está conectada con un acumulador de metal alcalino a través de un conducto de evacuación, en el que desemboca el conducto de evacuación a partir de su lado superior. El acumulador de metal alcalino tiene, de manera preferente, la forma de un canalón acumulador con una tapa. La introducción del metal alcalino en el acumulador de metal alcalino desde su lado superior tiene la ventaja de que el metal alcalino no puede retornar hasta la unidad de electrólisis a partir del acumulador de metal alcalino a través del conducto de evacuación, por ejemplo en el caso en que esté roto un tubo de electrolito sólido. Un flujo de retorno podría resultar en la destrucción de toda la unidad de electrólisis puesto que el metal alcalino refluente entraría en contacto con la aleación de metal alcalino-metal pesado y podría intervenir en una reacción inversa exotérmica.

El metal alcalino líquido fluye a partir del acumulador de metal alcalino a través de conductores tubulares calentados hasta el tanque de almacenamiento. En una forma preferente de realización de la presente invención el acumulador del metal alcalino está dispuesto a un nivel superior que el del distribuidor de la aleación y/o el acumulador del metal alcalino contiene un gas inerte con una presión mayor frente a la del medio ambiente. Esto tiene la ventaja de que, por ejemplo, en el caso en que se rompa un tubo de electrolito sólido, no puede llegar aleación de metal alcalino-metal pesado hasta el metal alcalino contenido en el acumulador del metal alcalino. El gas inerte presenta, de manera preferente, una sobrepresión comprendida entre 0,2 bares y 10 bares, de manera especialmente preferente de 1 bar. El metal alcalino es transportado hasta el acumulador del metal alcalino por la presión del nuevo metal alcalino formado en el recinto interno de los tubos de electrolito sólido, contra la presión del gas inerte y/o contra las fuerzas que se forman debido a la diferencia de nivel entre la fuente del metal alcalino y el acumulador del metal alcalino.

De conformidad con una forma preferente de realización de la presente invención, cada tubo y cada tubo de electrolito sólido presentan una conexión eléctrica independiente. De este modo se consigue que, en el caso en que se interrumpa una conexión eléctrica, el dispositivo de electrólisis no quede completamente fuera de servicio sino que, únicamente, quede localmente fuera de servicio un tubo o un tubo de electrolito sólido.

De manera preferente, cada uno de los dispositivos de obturación en el dispositivo de electrólisis de conformidad con la invención contiene una descarga para el metal alcalino y una conexión eléctrica para el cátodo. El suministro de corriente eléctrica del cátodo puede llevarse a cabo, por ejemplo, a través de la descarga para el metal alcalino realizada como tubo de evacuación, eléctricamente conductor.

De manera preferente, discurre la conexión eléctrica para los cátodos de una pluralidad de los tubos de electrolito sólido, contenidos en una unidad de electrólisis, respectivamente, a través de una banda elástica eléctricamente conductora, que contacta un puente negativo. El puente negativo es un componente eléctricamente conductor que está conectado con el polo negativo de una fuente de tensión. Éste está conectado respectivamente a través de una banda elástica, eléctricamente conductora, con la conexión eléctrica de los cátodos en el recinto interno de cada uno de los múltiples tubos de electrolito sólido. La banda es elástica para compensar las diversas propiedades de dilatación térmica de los puentes negativos y de las conexiones eléctricas. De igual modo, la banda puede estar configurada como seguro por fusión que se destruya en el caso de una intensidad de corriente demasiado elevada, debido al calor generado.

Cada banda eléctricamente conductora puede presentar, además, una resistencia eléctrica individual que se proyectará de tal manera que en cada tubo se encuentre la misma tensión.

El acumulador del metal alcalino está eléctricamente aislado frente al recinto interno del correspondiente tubo de electrolito sólido. Esto se consigue, por ejemplo, debido a que se lleva a cabo la correspondiente realización del tubo, mediante la cual desemboca el conducto de evacuación en la parte superior del acumulador del metal alcalino, de manera eléctricamente aislada de tal modo, que exista una separación del potencial eléctrico entre las fuentes individuales del metal alcalino, que están conectadas en su conjunto a través de su conducto de evacuación con el acumulador del metal alcalino, y entre las correspondientes fuentes de metal alcalino y el acumulador para el metal alcalino. Esto es únicamente posible dado que el metal alcalino es introducido gota a gota desde la parte superior en el acumulador para el metal alcalino (por ejemplo relleno con nitrógeno) y no se forma un hilo líquido continuo. En el caso de una rotura de un tubo de electrolito sólido se evitará de este modo, entre otras cosas, un cortocircuito de los conductos de evacuación correspondientes.

En una forma realización preferente de la presente invención, la conexión eléctrica para los ánodos transcurre a través del tubo, que contacta un puente positivo. El puente positivo es un componente eléctricamente conductor, que está conectado con el polo positivo de una fuente de tensión. Éste puede estar configurado, por ejemplo, como barreta plana con una pluralidad de resaltes en forma de balcón, yaciendo respectivamente un tubo sobre un resalte y, por un lado, es soportado y, por otro lado, está contactado eléctricamente por medio del mismo. Los puentes positivos están constituidos en este caso, de manera preferente, por una construcción de acero maciza, que puede ejercer esta doble función. Sin embargo, el puente positivo puede ser también un riel de aluminio adicional, no portante, que esté conectado con los tubos a través de bandas elásticas, eléctricamente conductoras.

En una forma preferente de realización del dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, se ha dispuesto en el recinto interno de cada uno de los tubos de electrolito sólido un cuerpo de desplazamiento de tal manera, que se encuentre un segundo intersticio anular para el alojamiento del metal alcalino líquido entre el lado externo y del cuerpo de desplazamiento y el lado interno del tubo de electrolito sólido. Mediante el cuerpo de desplazamiento se reduce el volumen en el recinto interno del tubo de electrolito sólido, que puede ser ocupado por el metal alcalino. Esto tiene la ventaja de que está contenida, en cualquier instante, sólo una pequeña cantidad de metal alcalino en el tubo de electrolito sólido de tal manera, que en caso de un fallo repentino del tubo de electrolito sólido únicamente podrá entrar en contacto esta pequeña cantidad con la aleación de metal alcalino-metal pesado que circunda al tubo de electrolito sólido. De este modo se mantiene lo más reducido posible el potencial de energía de la reacción inversa. Como cuerpo de desplazamiento puede servir un cuerpo metálico macizo. Este cuerpo metálico tiene además la ventaja de que puede ser empleado como cátodo cuando la electrólisis se inicie con un tubo de electrolito sólido que no esté relleno todavía con metal alcalino. Como cuerpo de desplazamiento puede servir sin embargo, también, un cuerpo hueco cerrado. Este cuerpo hueco tiene la ventaja de que puede desplazarse en el tubo de electrolito sólido de una manera más sencilla debido a que su peso es menor sin que éste tubo de electrolito sólido sea dañado. Además puede servir como cuerpo

de desplazamiento un tubo de chapa de pared delgada cerrado por uno de sus lados, adaptado exactamente a la forma del recinto interno del tubo de electrolito sólido, que sea introducido en el tubo de electrolito sólido de tal manera que se forme un segundo intersticio anular muy estrecho. En el tubo de chapa de pared delgada puede insertarse otro cuerpo de refuerzo. El cuerpo de desplazamiento, realizado en forma de tubo de chapa, tiene la ventaja de que es muy
 5 pequeña la cantidad de metal alcalino que se mezcla con la aleación de metal alcalino-metal pesado en el caso en que falle el tubo de electrolito sólido.

En una forma preferente de realización de la presente invención una cámara de calefacción, térmicamente aislada, calentada con aire en circulación, rodea a los tubos con los dispositivos de obturación. El dispositivo de electrólisis
 10 se lleva de este modo hasta la temperatura necesaria para la electrólisis, que está incorporado en la cámara de calefacción, térmicamente aislada, calentada con aire en circulación, frente al medio ambiente. El calentamiento puede llevarse a cabo por vía eléctrica o mediante quemadores de aceite o de gas. En caso dado únicamente se requiere un calentamiento en el momento de la puesta en marcha de la electrólisis o en las fases en las que se interrumpa la electrólisis. Puede llevarse a cabo una refrigeración del dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención,
 15 haciéndose circular aire del medio ambiente a través de la cámara de calentamiento y retirándose aire caliente de escape.

De igual modo, la invención tiene como objeto el empleo del dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, para la obtención de sodio, de potasio o de litio a partir de una amalgama líquida de metal alcalino.

Dibujos

La invención se explicará a continuación con mayor detalle por medio del dibujo.

En este muestran:

la figura 1 una representación esquemática de un dispositivo de electrólisis de conformidad con la invención con una pluralidad de unidades de electrólisis, que comprenden una pluralidad de tubos,

la figura 2 una representación esquemática de un dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, con un acumulador de metal alcalino situado por encima del distribuidor de la aleación,

la figura 3 una forma de realización de una unidad de electrólisis en un dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, con sus conexiones eléctricas,

la figura 4 una forma de realización con puentes positivos para un dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, y

la figura 5 un detalle constituido por dos tubos, dispuestos de manera superpuesta, con cuerpos de desplazamiento en los tubos de electrolito sólido.

Formas especiales de realización

La figura 1 muestra de manera esquemática un dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, con una pluralidad de unidades de electrólisis.

El dispositivo de electrólisis abarca una pluralidad de tubos 1 unidos entre sí, dispuestos de manera superpuesta esencialmente de forma horizontal, que forman una unidad de electrólisis 2. El dispositivo representado contiene una pluralidad de unidades de electrólisis 2, que están dispuestas de manera paralela entre sí y que se han enumerado
 50 con $n = 1, 2, \dots n$. Los tubos 1, dentro de una unidad de electrólisis 2 están unidos entre sí mediante tubuladuras 3 de conexión 3. Los tubos 1 de unidades de electrólisis 2 diferentes no presentan conexión entre sí. En el extremo de cada tubo 1 se han dispuesto dispositivos de obturación 4, que están en conexión respectivamente con una tubuladura de conexión 3. Un distribuidor de la aleación 5 está lleno aproximadamente hasta la mitad con aleación líquida de metal alcalino-metal pesado 6 y alimenta a las n unidades de electrólisis 2 respectivamente a través de una tubuladura de descarga 7 con la aleación de metal alcalino-metal pesado 6. Las tubuladuras de descarga 7 desembocan en este caso en una alimentación para la aleación 8 de un tubo 1, que se encuentra en las proximidades de un extremo del tubo 1. En el tubo 1 (en el primer recinto anular no representado) fluye la aleación de metal alcalino-metal pesado 6 hasta las proximidades del otro extremo del tubo 1, donde se encuentra la descarga de la aleación 9 de este tubo 1. A través de la descarga de la aleación 9, de una tubuladura de conexión 3 y de una alimentación de aleación 8 del tubo 1 situado inmediatamente más abajo, la aleación de metal alcalino-metal pesado 6 llega hasta este tubo 1 situado inmediatamente más abajo, para recorrerlo a su vez en dirección longitudinal. La aleación de metal alcalino-metal pesado 6 se conduce, por lo tanto, en forma de corriente en forma de meandros a través de la unidad de electrólisis 2. A partir del último tubo 1 de cada una de las n unidades de electrólisis 2 recoge un acumulador de la aleación 10 la aleación de metal alcalino-metal pesado empobrecida en lo que se refiere al metal alcalino debido a la electrólisis, que
 65 o bien es reciclada hasta el dispositivo de electrólisis o bien se descarga en el recipiente de almacenamiento. El metal alcalino, que se forma durante la electrólisis, se retira a través de una descarga para el metal alcalino (no representada) en cada extremo del tubo 1.

La figura 2 muestra otra representación esquemática de un dispositivo de electrólisis de conformidad con la invención.

Se han representado tres tubos 1, dispuestos de manera superpuesta, de una unidad de electrólisis 2. En cada tubo 1 están presentes dos tubos de electrolito sólido 12 cerrados en un extremo, que presentan una abertura 11 en el otro extremo. Los tubos de electrolito sólido 12 están dispuestos concéntricamente en el tubo 1 y están dirigidos con la abertura 11 respectivamente hacia uno de los extremos del tubo 1. Entre el lado interno del tubo 1 y el lado externo de los tubos de electrolito sólido 12 se encuentra un primer intersticio anular 13 para la conducción de una aleación líquida de metal alcalino-metal pesado 6, que constituye un ánodo, que llega hasta el tubo situado en el nivel más alto 1 a partir del distribuidor de la aleación 5 a través de las tubuladuras de descarga 7 y de la alimentación de la aleación 8 y fluye a través del intersticio anular 13 a lo largo de los tubos de electrolito sólido 12 hasta la descarga de la aleación 9, que desemboca en una tubuladura de conexión 3. Cada dispositivo de obturación 4 sirve como soporte para un tubo de electrolito sólido 12, que es desprendible de tal manera que pueda ser recambiado sin problemas un tubo de electrolito sólido 12 defectuoso. El recinto interno 14 del tubo de electrolito sólido 12 está herméticamente cerrada con respecto a las partes de la unidad de electrólisis 2 que conducen la aleación de metal alcalino-metal pesado, especialmente con respecto a la alimentación de la aleación 8, frente al primer intersticio anular 13 y frente a la descarga de la aleación 9 del tubo 1, en el cual se encuentra el tubo de electrolito sólido 12. El recinto interno 14 sirve para recoger el metal alcalino líquido que se forma allí durante la electrólisis, que puede ser aprovechado como cátodo del dispositivo de electrólisis. El recinto interno 14 está conectado con una descarga del metal alcalino 15, que conduce al metal alcalino 22, a través de un conducto de evacuación 16, hasta un acumulador del metal alcalino 17 posicionado por encima del distribuidor de la aleación 5. De manera preferente, el acumulador del metal alcalino 17 está lleno con un gas inerte, que se encuentra bajo sobrepresión. El acumulador del metal alcalino 17 se ha configurado como canalón de acumulación 18 con una tapa 19 en la forma de realización de la presente invención, representada en la figura 2, desembocando el conducto de evacuación 16 desde la parte superior a través de la tapa 19 en el acumulador del metal alcalino 17. Cuando falle uno de los tubos de electrolito sólido 12 únicamente podrá reaccionar una pequeña cantidad del metal alcalino procedente del conducto de evacuación 16 y del recinto interno 14 con la aleación de metal alcalino-metal pesado en el tubo 1 como consecuencia de este montaje. La aleación de metal alcalino-metal pesado 6 no llega hasta el acumulador del metal alcalino 17. Por lo tanto se tolerará el fallo del dispositivo de electrólisis, de conformidad con la invención, sin que tenga que interrumpirse la electrólisis y sin que se produzcan daños derivados o pérdidas de calidad en el caso del metal alcalino generado. La electrólisis puede proseguirse con los tubos de electrolito sólido 12 no deteriorados.

La figura 3 muestra una forma de realización de una unidad de electrólisis con sus conexiones eléctricas.

La unidad de electrólisis 2 está formada, a su vez, por una pluralidad de tubos 1. Cada tubo 1 y cada tubo de electrolito sólido 12 (no representado) presentan una conexión eléctrica independiente. Cada dispositivo de obturación 4 contiene, además de una descarga para el metal alcalino 15, también una conexión eléctrica para los cátodos. La conexión eléctrica para los cátodos en todos los tubos de electrolito sólido 12 por uno de los lados del tubo 1 se lleva a cabo por medio de un primer puente negativo 20, que se encuentra en potencial eléctrico negativo, que está conectado, a través de una banda 21 respectiva elástica, eléctricamente conductora, con cada una de las descargas para el metal alcalino 15, realizadas en forma de tubitos metálicos. La banda eléctricamente conductora se ha indicado únicamente para un tubo 1 en la figura 3, sin embargo se ha realizado del mismo modo para todos los tubos restantes. Un segundo puente negativo 23 está conectado con los cátodos sobre el otro lado del tubo 1.

La conexión eléctrica para los ánodos se lleva a cabo a través del tubo 1 propiamente dicho, que es eléctricamente conductor, contactando cada tubo 1 un puente positivo 24 con su lado externo, que se encuentra en un potencial eléctrico positivo. La parte del dispositivo de obturación 4, que conduce el metal alcalino, está eléctricamente aislada, en este caso, de la parte que conduce la aleación de metal alcalino-metal pesado. El puente positivo 24 sirve, además de para establecer el contacto eléctrico, también para la fabricación de los tubos 1 individuales (véase la figura 4) y está fijado sobre un bastidor portante con ayuda de una suspensión 25.

La figura 4 muestra una forma de realización de la presente invención con varios puentes positivos para varias unidades de electrólisis.

Los tubos 1 de las cinco unidades de electrólisis 2, representadas, yacen, respectivamente, sobre un resalte 26 de un puente positivo 24 y, de este modo, están soportados por un lado y están contactados eléctricamente por otro lado. En este caso el puente positivo 24 con los resaltes 26 es, de manera preferente, una construcción de acero maciza.

La figura 5 muestra un detalle constituido por dos tubos dispuestos de manera superpuesta.

Dentro de uno de los tubos 1 puede verse un intersticio anular 13, que rodea al tubo de electrolito sólido 12. El recinto interno del tubo de electrolito sólido 12 está ocupado casi por completo por un cuerpo de desplazamiento 27 de tal manera que, únicamente permanece libre un segundo intersticio anular 28 entre el lado externo del cuerpo de desplazamiento 27 y el lado interno del tubo de electrolito sólido 12 para el metal alcalino formado. El metal alcalino es oprimido por medio del nuevo metal alcalino, formado, en un taladro 29 del dispositivo de obturación 4, que sirve como descarga para el metal alcalino 15. La aleación de metal alcalino-metal pesado 6 fluye a través del primer intersticio anular 13 del tubo superior pasando por un tamiz 31 y por un recinto anular 30 en las tubuladuras de conexión 3 y desde allí hasta el tubo situado por debajo. Esta realización geométrica, en la que desembocan las

ES 2 299 087 T3

tubuladuras de conexión 3 en un recinto anular 30, que está separado del primer intersticio anular 13 correspondiente por medio de un tamiz periférico 31, es ventajosa para la distribución del flujo de la aleación de metal alcalino-metal pesado a través de la sección transversal del primer intersticio anular 13, que sirve como zona de reacción. Además esta disposición impide que las partículas perjudiciales de cuerpos sólidos lleguen hasta la zona de la reacción y conduzcan allí a bloqueos. La fabricación de la unidad de electrólisis, representada en forma de detalle en la figura 5, se lleva a cabo mediante soldadura de las partes giratorias en los puntos de soldadura 32 representados. Sin embargo es posible también la fabricación en una sola pieza de esta parte mediante colada metálica.

Lista de números de referencia

10	1	Tubo
	2	Unidad de electrólisis
15	3	Tubuladuras de conexión
	4	Dispositivo de obturación
	5	Distribuidor de la aleación
20	6	Aleación de metal alcalino-metal pesado
	7	Tubuladuras de descarga
25	8	Alimentación de la aleación
	9	Descarga de la aleación
	10	Acumulador de la aleación
30	11	Abertura
	12	Tubos de electrolito sólido
35	13	Primer intersticio anular
	14	Recinto interno
	15	Descarga del metal alcalino
40	16	Conducto de evacuación
	17	Acumulador del metal alcalino
45	18	Canalón de acumulación
	19	Tapa
	20	Primer puente negativo
50	21	Banda
	22	Metal alcalino
55	23	Segundo puente negativo
	24	Puente positivo
	25	Suspensión
60	26	Resalte
	27	Cuerpo de desplazamiento
65	28	Segundo intersticio anular
	29	Taladro

ES 2 299 087 T3

- 30 Recinto anular
- 31 Tamiz
- 5 32 Puntos de soldadura.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo de electrólisis para la obtención de metales alcalinos a partir de una aleación líquida de metal alcalino-metal pesado (6), **caracterizado** porque comprende
 - al menos dos tubos (1) unidos entre sí, superpuestos, dispuestos esencialmente de manera horizontal, por medio de tubuladuras de conexión (3), que forman una unidad de electrólisis (2),
 - dos tubos de electrolito sólido (12) dispuestos en cada uno de los tubos (1), cerrados en un extremo, que presentan en el otro extremo una abertura (11), que conducen iones de metal alcalino, estando dispuestos los tubos de electrolito sólido (12) concéntricamente en el tubo (1) y dirigidos con la abertura (11) respectivamente hacia un extremo del tubo (1) de tal manera que se encuentra un primer intersticio anular (13), para la conducción de una aleación líquida de metal alcalino-metal pesado (6), que forma un ánodo, entre el lado interno del tubo (1) y el lado externo de los tubos de electrolito sólido (12),
 - una alimentación de la aleación (8) y una descarga de la aleación (9) para la aleación líquida de metal alcalino-metal pesado (6) en cada uno de los tubos (1), que desembocan desde arriba o respectivamente desde abajo en el primer intersticio anular (13) de un tubo (1) que están distanciados horizontalmente entre sí,
 - un recinto interno (14) cerrado herméticamente con respecto a la alimentación de la aleación (8), con respecto al intersticio anular (13) y con respecto a la descarga de la aleación (9), en cada uno de los tubos (12) para el alojamiento del metal alcalino líquido que puede ser utilizado como cátodo, que está conectado con un descarga del metal alcalino (15) y
 - respectivamente dos dispositivos de obturación (4), que están dispuestos en los dos extremos de cada tubo (1).
2. Dispositivo de electrólisis según la reivindicación 1, que comprende entre 2 y 100 tubos (1) en una unidad de electrólisis (2) y

n unidades de electrólisis (2), dispuestas de manera paralela, con n = 1 hasta 100.
3. Dispositivo de electrólisis según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque comprende un distribuidor de la aleación (5) para alimentar al menos una unidad de electrólisis (2) con la aleación de metal alcalino-metal pesado (6), estando conectado el distribuidor de la aleación (5) con una unidad de electrólisis (2) respectivamente a través de una tubuladura de descarga (7).
4. Dispositivo de electrólisis según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la alimentación de la aleación (8) y la descarga de la aleación (9) están dispuestas sobre los tubos (1) de tal manera que la aleación de metal alcalino-metal pesado (6) se conduce a través de la unidad de electrólisis (2) como corriente en forma de meandros.
5. Dispositivo de electrólisis según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque comprende un acumulador de la aleación (10) para el alojamiento de la aleación de metal alcalino-metal pesado (6), que fluye a través de la unidad de electrólisis (2), estando conectado el acumulador de la aleación (10) con el distribuidor de la aleación (5) con un reciclo, al menos parcial, de la aleación de metal alcalino-metal pesado (6).
6. Dispositivo de electrólisis según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la descarga del metal alcalino (15) está conectada con un acumulador del metal alcalino (17) a través de un conducto de evacuación (16), en cuyo acumulador desemboca el conducto de evacuación (16) por su parte superior, estando dispuesto el acumulador del metal alcalino (17) a mayor altura que el distribuidor de la aleación (5).
7. Dispositivo de electrólisis según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el acumulador de metal alcalino (17) contiene un gas inerte con una presión mayor frente a la del medio ambiente.
8. Dispositivo de electrólisis según una de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado** porque el acumulador del metal alcalino (17) está eléctricamente aislado frente al recinto interno (14) de los tubos de electrolito sólido (12).
9. Dispositivo de electrólisis según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque cada tubo (1) y cada tubo de electrolito sólido (12) presenta una conexión eléctrica independiente.
10. Dispositivo de electrólisis según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque cada uno de los dispositivos de obturación (4) contiene una descarga para el metal alcalino (15) y una conexión eléctrica para los cátodos, discurriendo la conexión eléctrica para los cátodos de una pluralidad de los tubos de electrolito sólido (12), contenidos en una unidad de electrólisis (2), respectivamente a través de una banda elástica, eléctricamente conductora (21), que establece el contacto con un puente negativo (20, 23), presentando cada banda eléctricamente conductora

ES 2 299 087 T3

(21) una resistencia eléctrica individual que está proyectada de tal manera que se presente la misma tensión en cada tubo (1).

11. Dispositivo de electrólisis según la reivindicación 10, **caracterizado** porque la conexión eléctrica para el ánodo discurre a través del tubo (1), que establece el contacto con un puente negativo (24).

12. Dispositivo de electrólisis según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque se ha dispuesto en el recinto interno de cada uno de los tubos de electrolito sólido (12) un cuerpo de desplazamiento (27) de tal manera, que se encuentra un segundo intersticio anular (28) entre el lado externo del cuerpo de desplazamiento (27) y el lado interno del tubo de electrolito sólido (12) para el alojamiento del metal alcalino líquido.

13. Dispositivo de electrólisis según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque una cámara de calefacción, térmicamente aislada, calentada con aire en circulación, rodea a los tubos (1) con los dispositivos de obturación (4).

14. Empleo de un dispositivo de electrólisis según una de las reivindicaciones 1 a 13 para la obtención de sodio, de potasio o de litio a partir de una amalgama líquida de metal alcalino.

FIG.1

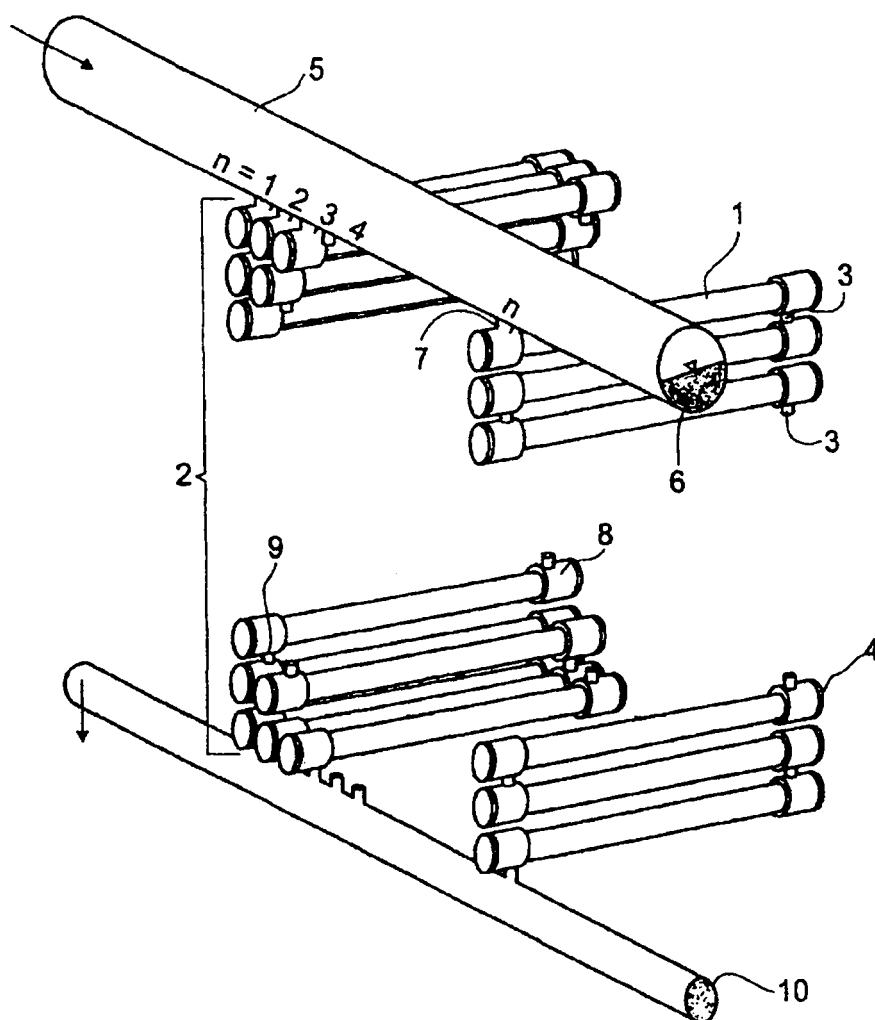


FIG.2

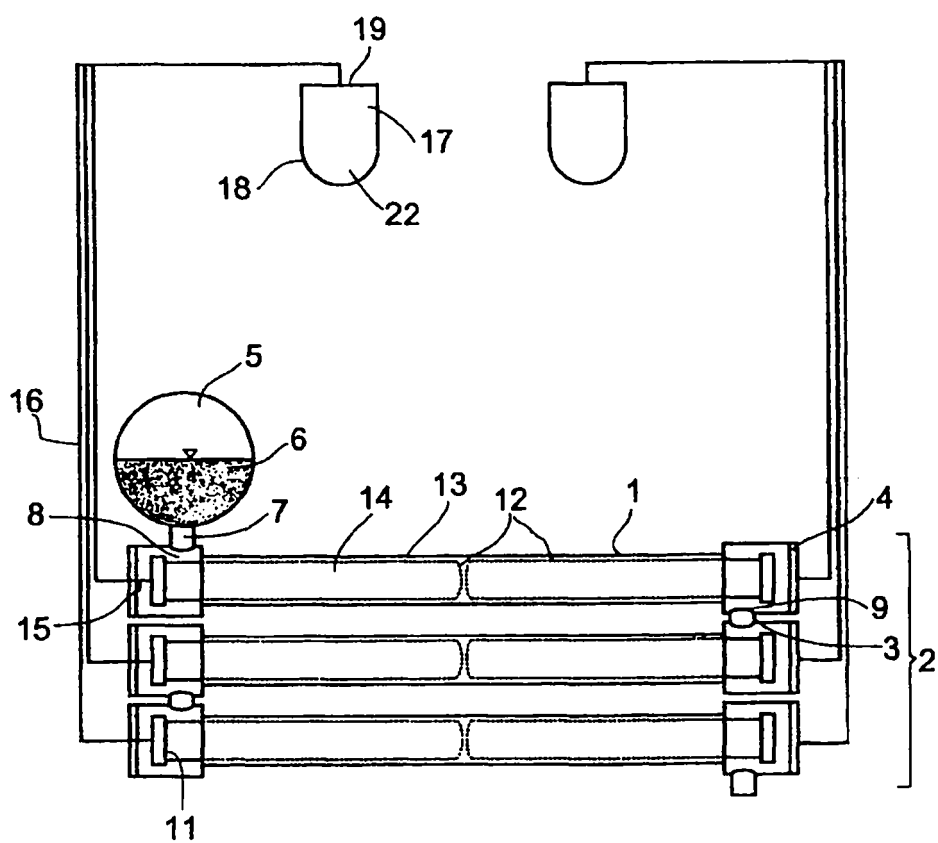


FIG.3

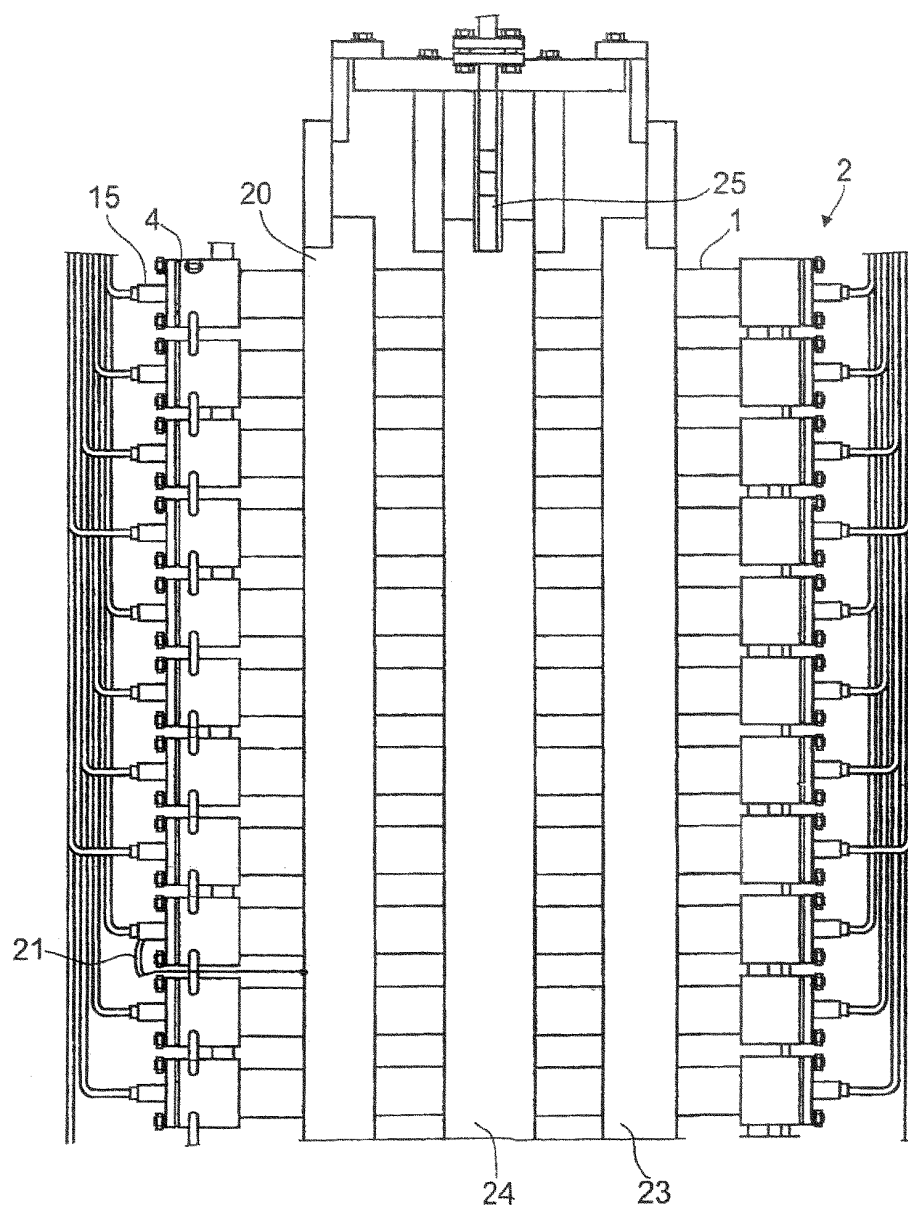


FIG.4

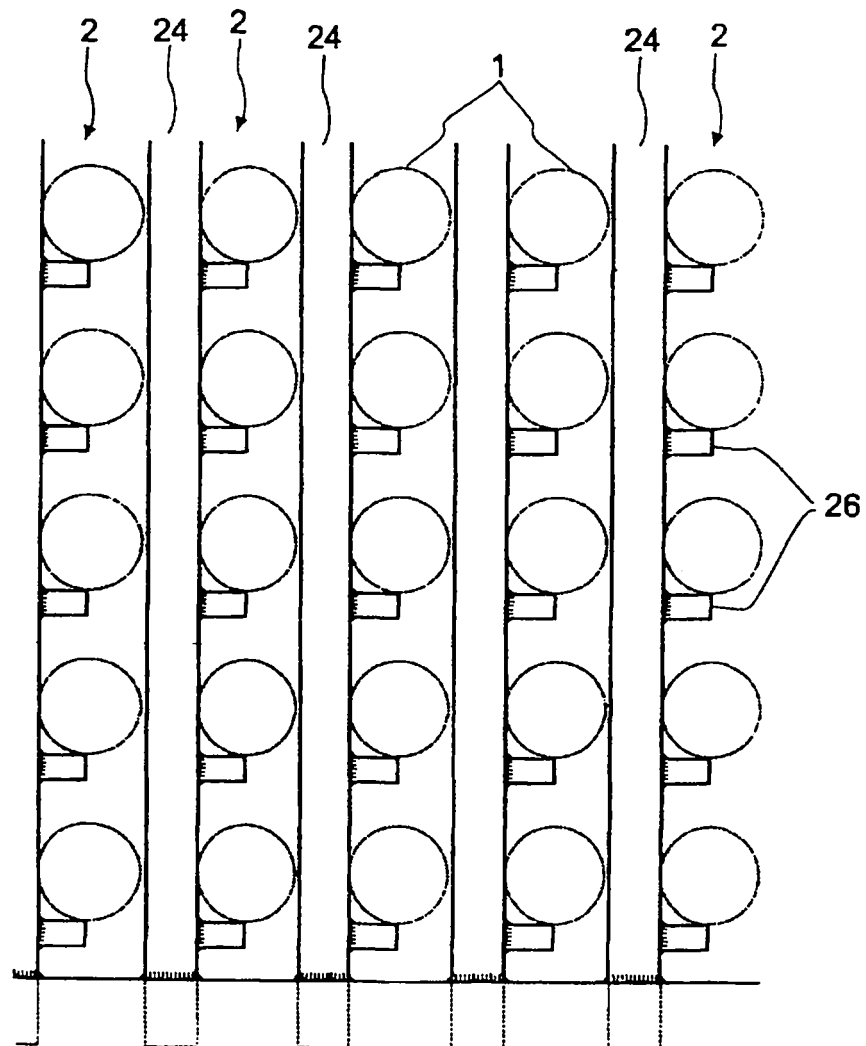


FIG.5

