

## 公告本

申請日期	89.6.7
案 號	SP11.1060
類 別	C25B1/24, C25C1/00, C25C1/04

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書  
~~新 型~~

一、發明 名稱	中 文	製造鹼金屬之電解電池
	英 文	"ELECTROLYTIC CELL FOR PRODUCING AN ALKALI METAL"
二、發明 人 創作	姓 名	1.蓋瑟 荷柏                      2.荷曼 波特 3.克斯丁 西爾-艾特      4.迪特 史拉佛 5.喬瑟夫 蓋斯
	國 籍	1-5.均德國
三、申請人	住、居所	1.德國來恩河勞域沙芬市歐卡特街33號 2.德國那斯泰特市哈德街1A號 3.德國曼翰市史瑞蘭堡街27號 4.德國來恩河勞域沙芬市羅瑟街27號 5.德國佛蘭雪市爾波茲翰街24號
	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	1.安德瑞斯·拜伯拜奇 2.維拉·史塔克

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

德國 1999年06月11日 19926724.3 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

本發明係關於能夠自鹼金屬汞齊電化學產生鹼金屬之電解電池，用於本發明意圖之"鹼金屬"指鈉和鉀。

本發明進一步關於鹼金屬汞齊、應用該電解電池電化學製備鹼金屬之方法。

鈉為用於製備胺基鈉、醇鈉及硼氫化鈉之重要無機產物。鈉在工業上係通過當斯法(Downs)由電解熔融氯化鈉製造。該方法具有 $\geq 10$ 千瓦特/千克鈉之高能量損耗(布齊納等人，工業無機化學(Büchner et al., Industrielle Anorganische Chemie [Industrial inorganic Chemistry], 沃拉格化學(Verlag Chemie), 第2版, 第228頁)。另外，該方法具有嚴重缺陷，該電解電池在斷開時，會受到鹽熔物固化之損壞。由當斯法獲得之鈉金屬亦有不利之處，因為其製程本身受到鈣污染，其殘餘量幾乎能夠由隨後提純步驟減少，但從未全部消除。

同樣，鉀為用於製備醇鉀、胺基鉀及鉀合金之重要無機產物。目前工業規模上係由還原含鈉之氯化鉀製備。為此，首先產生NaK，然後進行分餾。藉由自反應區域連續移除鉀蒸氣可使平衡轉向鉀側，從而獲得良好產率(沃爾曼工業化學百科全書，1998第6版，電分離)[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition 1998, Electronic Release]。其缺點為該製程係於高溫操作(870°C)。另外，所生成鉀含約1%鈉雜質，所以需要進一步精餾提純。最大缺陷為所用鈉極為昂貴。因為鈉在工業上由當斯法經電解熔融氯化鈉製造，其需要至少10千瓦時/千克鈉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(2)

之能量輸入。這與約5.3千瓦時/千克之鉀相配(假定產率為100%)。

鈉汞齊和鉀汞齊為用汞齊法經氯-鹼電解大量製造之中間體，通常在製備後立即用水轉化為水性鹼金屬氫氧化物溶液。一般將貧鹼金屬或游離鹼金屬之鹼金屬汞齊立即循環至氯-鹼電解中。為將鈉汞齊保持在液態，該溶液之鈉濃度必須保持至低於1重量%之數值，較佳自0.2至0.5重量%。為將鉀汞齊保持在液態，該溶液之鉀濃度係小於1.5重量%，較佳自0.3至0.6重量%。工業上製造之汞齊基本含1至30 ppm濃度之金屬雜質，如銅、鐵、鉀(鈉汞齊中)、鈉(鉀汞齊中)、鉛和鋅。

英國專利第1,155,927號描述一種方法，該方法用固態鈉離子導電體(如 $\beta$ - $Al_2O_3$ )。用汞齊作陽極且用鈉作陰極，自鈉汞齊電化學製造鈉金屬。然而進行英國專利第1,155,927號所述方法未產生其中所關注之結果，如鈉產量、產物純度及電流程度。另外，如果堅持所要求之溫度，該系統在數日內顯示不穩定性。

用自鹼金屬汞齊製備鹼金屬之電化學方法及包括固態離子導電體之電解電池經常不適用於長期連續操作。原因之一為該固態離子導電體在一定操作時間變為機械不穩定性。

因此，本發明之目的為提供一種不具此等缺陷之電解電池。

本發明的另一個目的為提供一種用該電解電池自鹼金屬汞齊電化學製造鹼金屬之方法，該方法製造鈉比較當斯法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

### 五、發明說明(3)

更為有利，製造鉀比較開始討論之工業方法在能量上亦為有益。另外，該方法可根據汞齊法結合成氯-鹼電解之配合裝置，同時避免實施英國專利第1,155,927號方法產生之缺點。為此，必須滿足以下必要條件：

陽極側上之鹼金屬反應必須滿足產物積累與氯-鹼電解之平衡需要，這意味根據本發明，氯-鹼電解之汞齊中鹼金屬之流出濃度應等於鹼金屬電解之流入濃度。另外，根據本發明，氯-鹼電解和鹼金屬電解間之汞齊循環必須保持在技術和經濟上合理之數量級。通常，如果流入汞齊之50%含量鹼金屬轉入鹼金屬電解即可實現該目的。首先，該鹼金屬必須以能夠無需進一步除汞之製程步驟製造，且能夠避免當斯法包含鈣污染之缺陷。在製造鉀時，首先必須使其純度無需進一步除汞之製程步驟，且鈉含量低於用鈉還原之用量，此時，所首先製造之鉀含1%鈉。該方法須能夠在工業上規模實施，因此必須允許足夠高電流密度及時空產率。為使製造結構靜態、安全、環保及資金凍結，須將該設備設計成用相當小量汞進行。該方法須能夠易於使連續操作穩定，且在不產生問題下容許工業鹼金屬汞齊中存在一般金屬性雜質。術語"鹼金屬汞齊"表示鹼金屬溶於汞之溶液，且在反應條件下為液態。

因此，本發明關於一種電解電池，其包括含經攪拌鹼金屬汞齊之陽極，鹼金屬離子導電之固態電解質及陰極，其中該固態電解質和陰極系彼此以液態電解質分離。

本發明亦關於用該電解電池製造鹼金屬之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(4)

應適當選擇液態電解質，以使對鹼金屬穩定。所用液態電解質較佳不在電解反應中消耗。在一個特別較佳具體實施例中，所用液態電解質為電解質熔體。

在一個較佳具體實施例中，本發明關於一種上述電解電池，其中該液態電解質為電解質熔體。

在用本發明之電解電池製造鹼金屬時，較佳用不同電解質熔體用作液態電解質。製造鈉時，本發明之電解電池較佳使用NaOH熔體、NaNH<sub>2</sub>熔體或其混合物，製造鉀時，較佳使用KOH熔點、KNH<sub>2</sub>熔體或其混合物。

因此，本發明關於一種上述電解電池，其中該電解質熔點為NaOH熔點、NaNH<sub>2</sub>熔體或此等之混合物，或者為KOH熔點、KNH<sub>2</sub>熔體或此等之混合物。

在一個特別較佳具體實施例中，此等熔點或其混合物係以無水形式使用。在進一步較佳具體實施例中，所用電解質熔體為混合物，更佳為無水混合物。在此等混合物中，較佳為低共熔混合物。

當然，亦可用該液態電解質與一種或多種適用添加劑混合。除其它外，所述實例包括降低熔點之添加劑。原則上，所有此等降低熔點之添加劑應不妨礙電解電池之發明使用及發明方法。製造鈉時，降低熔點之添加劑較佳選自由NaI、NaBr、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及兩種或多種此等之混合物組成之群，製造鉀時，較佳選自KI、KBr、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及此等之混合物組成之群。

本發明電解電池之陽極室和陰極室係彼此由不透氫、鹼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明（5）

金屬離子導電固態電解質分隔。製造鈉時，適合此目的之材料為陶磁性材料，如NASICON（商標），其組合物於歐洲專利第0 553 400號載明。鈉離子導電玻璃和沸石及長石亦適用。如果製造鉀，同樣有多種材料適用。使用陶瓷和玻璃二者均可。例如可考慮使用以下材料：KBiO<sub>3</sub> [T. N. Nguyen（古英）等人，化學材料（Chem. Mater.），1993，5，1273-1276]、氧化鎵/二氧化鈦/氧化鉀系統[S.約西卡多（Yoshikado）等人，固態離子（Solid state Ionics）1992，53-56，754-762]、氧化鋁/二氧化鈦/氧化鉀系統及KASICON（商標）玻璃[M.雷壬（Lejeune）等人，非晶固體（J. Non-Cryst. Solids）1982，51，273-276]。

較佳使用鈉 $\beta$ "-氧化鋁、鈉 $\beta$ -氧化鋁和鈉 $\beta/\beta$ "-氧化鋁，以及鉀 $\beta$ "-氧化鋁、鉀 $\beta$ -氧化鋁和鉀 $\beta/\beta$ "-氧化鋁。

因此，本發明亦關於上述電解電池，其中該固態電解質係選自由鈉 $\beta$ -氧化鋁、鈉 $\beta$ "-氧化鋁和鈉 $\beta/\beta$ "-氧化鋁組成之群，或選自由鉀 $\beta$ -氧化鋁、鉀 $\beta$ "-氧化鋁及鉀 $\beta/\beta$ "-氧化鋁組成之群。

可藉由離子交換自鈉 $\beta$ "-氧化鋁、鈉 $\beta$ -氧化鋁或鈉 $\beta/\beta$ "-氧化鋁開始製備鉀 $\beta$ "-氧化鋁、鉀 $\beta$ -氧化鋁及鉀 $\beta/\beta$ "-氧化鋁。

該固體電解質較佳為薄壁、然而防壓之單側閉管（歐洲專利第B 0 424 673號），其開口端上由不透氬、同樣電絕緣之玻璃焊接接頭施加電絕緣環（英國專利第2 207 545號，歐洲專利第B 0 482 785號）。鹼金屬離子導電電解質

## 五、發明說明(6)

之壁厚一般自0.3至5毫米，較佳自1至3毫米，自1至2毫米更佳。

在該較佳具體實施例中，該單向封閉管之截面形狀為圓形。但亦可使用具增大表面積之橫截面形狀，且可(例如)自多個圓形面積組合轉化。

在固態電解質或封閉系統中，當汞進入液態電解質且由此進入所產生之鹼金屬以漏泄為唯一方式時，鹼金屬離子導電固態電解質對防漏泄之設計決定性影響本發明之方法，因為本發明方法之陽極電勢係調節成排除任何汞離子生成。

通常，在使用固態電解質時，漏氬檢驗顯示小於 $10^{-9}$ (毫巴升)/秒之漏泄率，即在可檢測限度內不透氬。

另外，所用可釋密封接頭之設計應使液態電解質和汞齊分別對環境空氣密封。應儘可能避免液態電解質和汞齊間之可釋放密封，因為通常可釋密封係封閉液態，但不封閉氣體。

在一個較佳具體實施例中，所用可釋封閉接頭為平密封墊，且較佳用石墨製造，例如未經增強之GRAPHIFLEX(商標)。在一個較佳具體實施例中，該密封具有惰性氣體圍繞流動，如氫或氮氣，以防止氧擴散通過。使用不透氬之電解質及所指定密封裝置，可獲得自0.05至0.3 ppm殘餘汞含量之鹼金屬。

固態電解質之幾何結構必須擇成與具體方法條件適合。在一個較佳具體實施例中，該固態電解質如上所述，為側

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

## 五、發明說明(7)

封閉管。在一個更佳具體實施例中。該管於其外側連接陽極。該陽極室更佳由外管限定於其外側，且該外管係用高不透性及耐熱汞齊之材料製造。可適用材料特別為合金鋼及石墨。在一個更佳具體實施例中，所選擇材料為合金鋼。

該外管可基本上具有任何截面。所用外管較佳與固態電解質管同心。

在本發明之範圍內，外管與陶磁管間之環狀間隙係由液態陽極以縱向充滿。在該裝置中，如上所述，該環形間隙具自1至10毫米之較佳間隙寬度，該環形間隙且自2至5毫米範圍寬度更佳，自2.5至3毫米極佳。

因此，本發明關於一種如上述之電解電池，其中該固態電解質係形成為單側封閉管，且該管系於同心合金鋼管內部安裝，以此方式產生具約1至10毫米間隙寬度之環狀間隙。

本發明之製程係於電解電池中進行，且該電解電池包括經攪拌之液態鹼金屬汞齊之陽極。所包括之經攪拌陽極在操作期間消耗有關之鹼金屬含量，使得能夠由富鹼金屬汞齊替代。該富鹼金屬汞齊可於氯-鹼製造系統之標準操作汞齊池中獲得，或由電解具汞之鈉鹽或鉀鹽獲得，或由汞齊陰極獲得，如NaOH或KOH。

由於液態鹼金屬汞齊輸送無任何問題，所以這可由簡單方式進行。通常，標準操作汞齊池之流出濃汞齊於熱交換器中加熱至本發明之製程作溫度，且送入熱、經攪拌之液態陽極。此以逆流熱交換器方式進行較為不利，使以高溫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明( 9 )

環容量之需要。

本發明所用陰極材料可基本為任何適用材料。除其它外，此等實例包括鋼、鈍鎳[如DIN(德國工業標準)材料第2.4066號]或石墨電極。在本發明電池的一個較佳方案中，該陰極用鋼製造。

因此本發明亦關於一種如上述之電解電池，其中該陰極為鋼陰極。

適用鋼包括，如合金鋼、奧氏體(austenitic)鋼或非合金鋼。除其它外，所提到較佳奧氏體鋼包括具DIN材料編號第1.4541或1.4571號之鋼，較佳非合金鋼包括具DIN材料編號第1.0305或1.0346號之鋼。在本發明電解電池的一個尤佳具體實施例中，其使用非合金鋼。

在一個更佳具體實施例中，該陰極係做成為棒，且該棒係安置於做成管之固態電解質中。該棒較佳以如此方式安裝，使固態電解質和棒間產生具自1至6毫米間寬度之間隙。

因此，本發明亦關於一種上述電解電池，其中該鋼陰極係做成為棒，且安置於固態電解質中，使固態電解質之內壁和棒間產生自1至6毫米間隙寬度之間隙。

當然，本發明電池內之陰極可另外具有任何適用幾何結構。例如，可做為管、線網或擴展金屬。

本發明方法之固態陰極係處於鹼金屬產生之部位。後者在液態電解中沿根據較佳具體實施例做成棒之陰極上升，且作為純金屬相排出。

在進行本發明之製程時，同樣絕對必須防止任何鹼金屬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明（10）

離子導電陶磁暴露於水蒸汽。為此通常由加熱汞齊帶出微量水，排出水蒸汽，隨後將無水汞齊/汞混合物送至液態陽極。排出水蒸汽較佳由惰性氣體吸除或施加負壓。

本發明進一步關於一種上述方法，該方法係於自 $260^{\circ}\text{C}$ 至 $400^{\circ}\text{C}$ 溫度進行。

電流密度一般自 $0.5$ 至 $10$ 千安培/米<sup>2</sup>，較佳自 $1.0$ 至 $3$ 千安培/米<sup>2</sup>（鈉）；或自約 $0.3$ 至 $3$ 千安培/米<sup>2</sup>，較佳自 $0.5$ 至 $1.5$ 千安培/米<sup>2</sup>（鉀）。電流密度一般由外部電流源以控制方式設置，通常為饋電整流器。

在一個特殊具體實施例中，本發明之電解電池係結合入汞齊-產生氯電池之電源，因而能夠無需額外饋電整流器。

當第一次使用該鹼金屬離子-導電固態電解質時，經常觀察到過高陶磁電阻，且在進一步操作過程中依舊較高保持。固態電解質之電阻可能由某因素比可取得值高至 $30$ 。可能由於表面反應性不足，此係由暴露於周圍含水空氣之水分所致。此危害可特別在貯存陶瓷或裝配期間發生。因此，在燒結後，較佳將陶瓷管在真空下於防透入鋁/塑組合箔片中包裝。原始包裝內之陶瓷管係於密封、充氬金屬容器中封閉貯存。

在本發明之進一步具體實施例中，該固態電解質經改良而減少其電阻。

因此，本發明亦關於一種上述方法，其中在實施該製程前改良該固態電解質。

除其它外，可信賴之改良方法包括在將固態電解質安裝

## 五、發明說明（ 11 ）

於電解電池之前和/或之後用一種或多種化合物處理該固態電解質，例如施加一個或多個離子導電層。原則上，可用任何適用化合物。

如果用本發明之方法製造鈉，則可用NaOH、NaNH<sub>2</sub>、NaOR或兩種或多種此等之混合物處理該固態電解質。如果用本發明之方法製造鉀，則可用KOH、KNH<sub>2</sub>、KOR或兩種或多種之混合物處理該固態電解質。其中R表示具自1至5個碳原子之直鏈或支鏈烷基。同樣，R可表示可經適當取代或不經取代之適合芳基或芳烷基。

因此，本發明亦關於一種上述方法，其中該固態電解質係用NaOH、NaNH<sub>2</sub>、NaOR或兩種或多種此等之混合物改良，或用KOH、KNH<sub>2</sub>、KOR或兩種或多種此等之混合物改良。其中R代表自1至5個碳原子之直鏈或支鏈烷基。

除其它外，本文之一種可信賴方法係用上述化合物之熔體、醇性溶液及/或水性溶液處理。

因此，本發明亦關於一種上述方法，其中NaOH、NaNH<sub>2</sub>、NaOR或兩種或多種此等之混合物或KOH、KNH<sub>2</sub>、KOR或兩種或多種此等之混合物係作為熔體或/和水性溶液或/及醇性溶液使用。

如果在一個較佳具體實施例中將該固態電解質做成管，可用此等化合物處理改良該管之一側或雙側。當然，亦可以兩個或更多步驟改良該固態電解質數次，且可在單獨改良步驟視需要選擇相同或不同化合物或兩種或多種此等之混合物。

## 五、發明說明 ( 12 )

改良固態電解質及減小陶瓷電阻之進一步選擇為最初以反向極性操作該電池，如，最初以陽極作為陰極及以陰極作為陽極操作。與標準條件下之陽極相似，此時該陰極可由鈉汞齊和汞組成。反向極性狀態之電流密度經1至44小時(較佳自2至6小時)自50安培/米<sup>2</sup>線性增加至3000安培/米<sup>2</sup>(鈉)，或自30安培/米<sup>2</sup>至1000安培/米<sup>2</sup>(鉀)。

如果在起動期間，最初以300至350°C(鈉)或250至350°C(鉀)之操作溫度經自1至24小時將液態鹼金屬用作陽極，然後用汞齊替代，則可取得最低陶磁電阻。該改良具體實施例極佳。

當然，亦可用以上各種改良彼此組合，所有可能組合均可信賴。

在一種較佳操作步驟中，電流方向係由外部額定電阻器將陽極和陰極短路，在1至24小時之間隔以1至10分鐘施加反向極性，使極性反向時，電流密度相當於工作電流密度1.5倍。在基於鹼金屬於陽極側反應之本發明製程中，所得鹼金屬之產量為消耗性。如果使用標準電極方式，所得鹼金屬之現時產量在精確測量範圍內為100%。以時間間隔實施反向極性使平均現時產量減小至自95至98%數值。

在一個較佳具體實施例中，對陽極之汞齊供料係消耗自0.4重量%至0.1重量%鹼金屬。如果將該製程與氯-鹼電解結合，未反應鹼金屬不會損失，因為其再循環進入氯-鹼電池，且因此由汞齊環路返回。

因此，本發明亦關於一種自鹼金屬氯化物開始製造氯及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

該合金鋼容器配有陽極電流饋電(9)。其底部側向焊接分支件(10)，用於供應汞齊；頂部側向焊接分支件(11)，用於排出汞齊。合金鋼棒(18)作為陰極自蓋法蘭盤伸入 $\beta$ "-氧化鋁製造管之孔內。

分離室係凹入蓋法蘭盤，其中熔融鈉在重力作用下自較重電解質溶體分離。

管(13)穿過蓋法蘭盤，用於自由排出液態鈉。可視情形將該電池包入電加熱帶(14)及絕緣，或者可與多個電池安裝於一個加熱室內。

所生成液態鈉係在反應產生之壓力下由經加熱之流出管(13)排入部分填充石蠟油之惰性容器內，液態鈉在石蠟油中固化成小球。

可將該電解電池裝配成連續操作及具以下功能之裝置(圖2)。

- 用無水、經加熱之富鈉汞齊連續供料(19)。
- 用於以 $310^{\circ}\text{C}$ 至 $360^{\circ}\text{C}$ 範圍加熱之加熱器(20)。
- 直流電源(21)。
- 藉助內部泵(23)推進汞齊環路(22)，且以0.02至0.8米/秒連續調節限制陽極內之流速。
- 移出液態鈉(24)。
- 連續處理低鈉汞(25)。
- 脫氣處理(26)。
- 安全監測，尤其考慮汞排放(27)。

實驗：

在自真空包裝移出後立即在1小時內於實驗室氣壓下安

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

## 五、發明說明 ( 15 )

裝鈉  $\beta$ "-氧化鋁工業用管。然後用氫溢流電池之二室，且將該電池密封。2至5天後安裝至裝置中。

以  $20^{\circ}\text{C}$ /小時速率將該裝置加熱至  $330^{\circ}\text{C}$ 。然後將單側封閉陶瓷管內之陰極室由供料管線充入經外部熔融之60重量%  $\text{NaNH}_2$ 和40重量%  $\text{NaOH}$ 之熔體。該陶瓷管外之陽極室用液態鈉填充。電流強度經35分鐘自5安培增加至40安培，且於40安培保持4小時。

4小時後，電壓/電流比穩定於0.18伏特/40安培。然後將陽極室放空，且用39千克汞齊填充該汞齊環路。在將該泵斷開時，將汞齊環路之內容物加熱至  $330^{\circ}\text{C}$ 。然後驅動該環路。在該製程中，仍存在於該陽極室之鈉係逐出及分散於汞齊自身中。

廢除該第一次填充，用經加熱至  $330^{\circ}\text{C}$ 具0.4重量%鈉分數之新鮮汞齊再填充該環路。平均流速設定為0.3米/秒，相當於  $0.29\text{米}^3/\text{小時}$ 之循環體積流速。

在去能狀態中，該電池自身建立0.82伏特電壓。將直流電源裝置之輸出電壓限制至2伏特，閉合包含電池之環路，電流經3小時自0安培線性增加至40安培。然後在30分鐘間隙，自回路內容物泄出7.8千克汞齊一次，且用新鮮汞齊替換。在該製程中，可觀察到電池電壓於1.5至1.7伏特值間波動。

自40安培電流及  $200\text{厘米}^2$ 陽極面積，計算電流密度為  $2000\text{安培}/\text{米}^2$ 。此為工業製程應用所需值之兩倍。

鈉穩定排出。排鈉和汞齊消耗與法拉第定律 (Faraday's law)一致。該實驗經至少4000小時運轉保持穩定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

編

四、中文發明摘要(發明之名稱: 製造鹼金屬之電解電池 )

一種電解電池，其包括含經攪拌鹼金屬汞齊之陽極、鹼金屬離子導電之固態電解質及陰極，其中該固態電解質及陰極係彼此由液態電解質分隔。

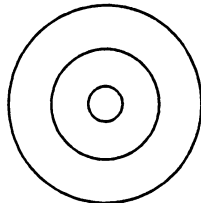
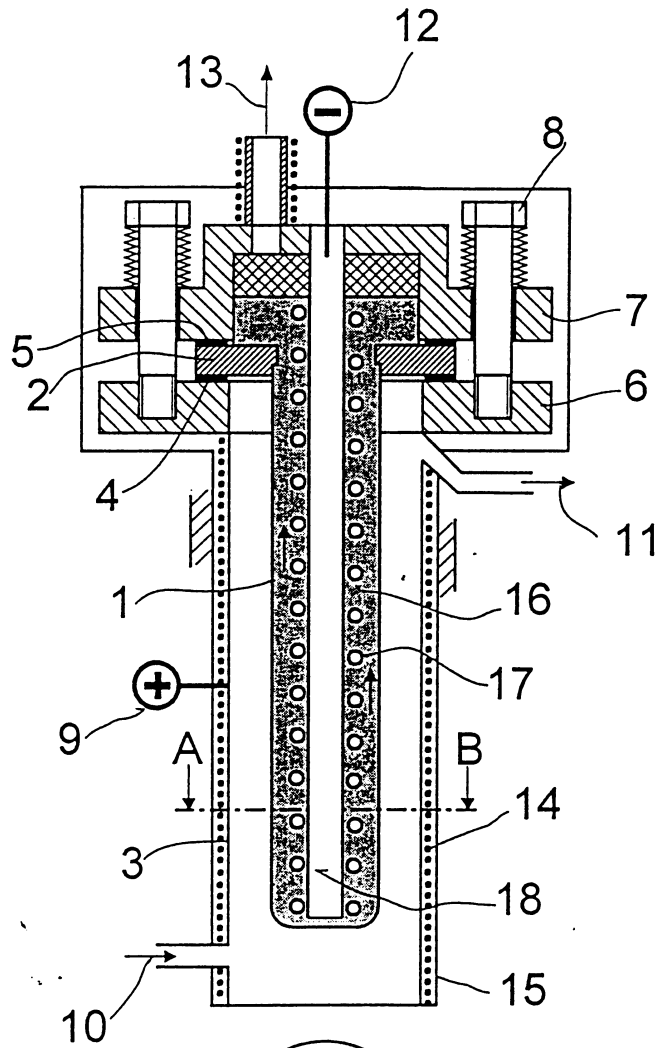
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要(發明之名稱: "ELECTROLYTIC CELL FOR PRODUCING AN )  
ALKALI METAL")

An electrolytic cell comprises an agitated, alkali metal amalgam-containing anode, an alkali metal ion-conducting solid electrolyte and a cathode, wherein the solid electrolyte and the cathode are separated from one another by a liquid electrolyte.

訂

線



A-B

圖 1



## 五、發明說明( 8 )

排出之經消耗汞齊加熱該進料。

可用對該設備操作簡作之連續方法分批或連續替換經消耗之汞齊。通常其缺陷為，流入濃縮物由再循環稀釋，已消耗鹼金屬之汞齊可由進行多階段製程補償。

液態陽極較佳由攪拌混合，和/或在大氣壓力或輕微正壓下於環路中用泵攪拌。與本發明要求之攪拌比較，由汞齊之反應有關交換及/或熱對流可以忽略，不足以實現較佳電流密度。

如英國專利第1,155,927號所述，若液態陽極不在攪拌下操作，電流密度不超過自40至70安培/米<sup>2</sup>。增加池電壓僅使電流密度無意義增加，因為電池之電阻隨電流密度增加而增加。令人驚訝的是，如果攪拌陽極，在適當電池電壓下，如對鈉汞齊使用0.9至1.6伏特之電池電壓，對鉀汞齊使用自0.95至2.1伏特之電壓，電流密度將達到250至3000安培/米<sup>2</sup>。

因此，本發明亦關於一種上述方法，該方法係大於250安培/米<sup>2</sup>之電流密度進行。

攪拌陽極係由例如氣體攪拌，例如吹泡攪拌，或由機械器或泵攪拌。較佳用加力流攪拌，例如用泵推進汞齊環路。

其流速一般自0.03至1.0米/秒，較佳自0.05至0.6米/秒，自0.1至0.3米/秒更佳。較高流速一般產生較高電流密度。環形間隙陽極的其它有關優勢為對陽極面積而言具有相對小的陽極體積。如此能夠滿足適度裝置重置及可接受汞循

五、發明說明 ( 13 )

91101

鹼金屬之結合方法，其包括以下步驟(i)和(ii)：

- (i) 進行氯-鹼電解，以獲得元素氯及鹼金屬汞齊；
- (ii) 進行以上製程，以獲得鹼金屬。

以下用實例說明本發明。該實例指伴隨本申請案之圖1及圖2，其中

圖1示意說明本發明之電解電池，其包括安裝於同心合金鋼管內之單側封閉、管狀固態電解質，且該管狀固態電解質其中依次具有棒狀合金鋼電極；

圖2示意說明用於連續操作之裝置，其中安裝本發明之電解電池。

元件符號表

- (1)  $\beta$ -氧化鋁單側封閉管
- (2)  $\alpha$ -氧化鋁環
- (3) 合金鋼管
- (4) 平墊
- (5) 平墊
- (6) 室法蘭盤
- (7) 蓋法蘭盤
- (8) 夾緊螺釘
- (9) 陽極電流饋電
- (10) 供應汞齊之分支件
- (11) 排出汞齊之分支件
- (12) 陰極電流饋電
- (13) 鈉排出管
- (14) 電加熱帶
- (15) 電池套箱

## 五、發明說明 ( 13a )

- (16) 液態電解質
- (17) 產生之鹼金屬
- (18) 陰極合金鋼棒
- (19) 富鈉汞齊供料
- (20) 加熱器
- (21) 直流電源
- (22) 汞齊環路
- (23) 泵
- (24) 液態鈉
- (25) 低鈉汞齊排放
- (26) 脫氣處理
- (27) 安全監測

實例：

裝置(圖1)

圖1電池核心由 $\beta$ "-氧化鋁之單側封閉管(1)組成(外徑32毫米，長度210毫米，壁厚1.7毫米)。在開口端由玻璃焊接接頭不透氬性裝配 $\alpha$ -氧化鋁環(2)。頂部具開口之 $\beta$ "-氧化鋁之鈉離子導電管藉助該環(2)安裝於同心合金鋼管(3)內(具37毫米內徑及約215毫米長度)。該鋼管之內徑應適應陶磁管之外徑，使所得環形間隙具2.5毫米之間隙寬度。陽極室由環形間隙界定，管長應首先滿足設計需要，以能夠用相對小體積汞處理。其次，該環形截面就電流密度而言，應允許非常有效以軸向灌注該陽極室。出於密封之目的， $\alpha$ -氧化鋁環(2)經由室法蘭盤(6)和蓋法蘭盤(7)與分別置於其底部(4)和頂部(5)的一塊平墊用4個夾緊螺釘(8)壓在一起。

## 六、申請專利範圍

1. 一種電解電池，其包括經攪拌含鹼金屬汞齊之液態陽極，該液態陽極藉攪拌(stirring)及/或在大氣壓力下或輕微正壓下於環路中用泵之方式予以攪拌(agitated)、鹼金屬離子導電之固態電解質及陰極，其中該固態電解質係做成單側封閉管，該管的外壁係與該陽極接觸，及其中該固態電解質和陰極係互相由液態電解質分隔。
2. 根據申請專利範圍第1項之電解電池，其中該液態電解質為電解質熔體。
3. 根據申請專利範圍第2項之電解電池，其中該電解質熔體為NaOH熔體、NaNH<sub>2</sub>熔體或此等之混合物，或為KOH熔體、KNH<sub>2</sub>熔體或此等之混合物。
4. 根據申請專利範圍第1項之電解電池，其中該固態電解質係選自由鈉β-氧化鋁、鈉β"-氧化鋁和鈉β/β"-氧化鋁組成之群，或選自由鉀β-氧化鋁、鉀β"-氧化鋁及鉀β/β"-氧化鋁組成之群。
5. 根據申請專利範圍第1項之電解電池，其中該固態電解質係做成單側封閉管，該單側封閉管係安裝於同心合金鋼管內，以產生自1至10毫米間隙寬度之環狀間隙。
6. 根據申請專利範圍第1項之電解電池，其中該陰極為鋼陰極。
7. 根據申請專利範圍第6項之電解電池，其中該鋼陰極係做成棒，該棒係安置於根據申請專利範圍第5項所定義之方式做成之固態電解質內，該安置法可使固態電解質之內壁和棒間產生自1至6毫米間隙寬度之間隙。

## 六、申請專利範圍

8. 一種製造鹼金屬之方法，該方法使用根據申請專利範圍第1至7項中任一項之電解電池。
9. 根據申請專利範圍第8項之方法，該方法係在大於250安培/米<sup>2</sup>之電流密度進行。
10. 根據申請專利範圍第8項之方法，該方法係於260至400°C範圍之溫度進行。
11. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中固態電解質係經改良(conditioned)。
12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該固態電解質係用NaOH、NaNH<sub>2</sub>、NaOR或兩種或多種此等之混合物改良，或用KOH、KNH<sub>2</sub>、KOR或兩種或多種此等之混合物改良，其中R代表具有自1至5個碳原子之直鏈或支鏈烷基。
13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該NaOH、NaNH<sub>2</sub>、NaOR或兩種或多種此等之混合物或者該KOH、KNH<sub>2</sub>、KOR或兩種或多種此等之混合物係作為熔體或/和水性溶液或/及醇性溶液使用。
14. 一種自鹼金屬氯化物開始製造氯和鹼金屬之結合方法，其包括以下步驟(i)和(ii)：
  - (i) 進行氯-鹼電解，以獲得元素氯和鹼金屬汞齊；
  - (ii) 進行根據申請專利範圍第8項之方法，以獲得鹼金屬。