

19 JUL 1960



P.- 19.397

Caso S.59/12

257377

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE, entidad belga, establecida en  
33 Prince Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN METAL ALCALINO-  
TERREO POR ELECTROLISIS DE BAÑOS DE CLORUROS FUNDIDOS"

---

El presente invento concierne a un procedimien-  
to nuevo para la preparación de metales alcalino-térreos  
por electrolisis de baños de sales fundidas. Concierne i-  
gualmente a un procedimiento para la preparación de alea-  
5 ciones de metales alcalino-térreos con metales menos nobles  
desde el punto de vista electroquímico.

El procedimiento clásico para la preparación de  
metales alcalino-térreos, por ejemplo del calcio, por elec-



257371

trolisis ígnea es el procedimiento llamado "de la zanahoria". En este procedimiento, el calcio se deposita en estado líquido en el cátodo y se solidifica cuando es extraído del baño de sal fundida en forma de una zanahoria. Las condiciones impuestas para la buena formación de la zanahoria son extremadamente severas. Así, se utiliza un baño de cloruro cálcico fundido, en estado puro o mezclado con una pequeña cantidad de fluoruro cálcico, y para mantener este baño en estado fundido, es preciso utilizar temperaturas del orden de 800° C. La electrolisis del cloruro cálcico exige, en estas condiciones, una tensión en los bornes de 25 voltios y una densidad de corriente catódica muy elevada, superior a 100 amperios por cm<sup>2</sup>. Los inconvenientes de semejante procedimiento son patentes: necesita un consumo de energía elevado, no solamente para la electrolisis propiamente dicha, sino también para llevar el baño al estado fundido y mantenerlo en este estado. Este consumo es del orden de 50 kilowatios hora por kilogramo de calcio producido. Además, las temperaturas elevadas exigidas para la realización del procedimiento acarrearán una corrosión importante de los materiales de construcción de la celda y reducen la duración de vida de ésta. Además, el cloro se obtiene en el ánodo en estado muy diluído y, finalmente, el procedimiento es esencialmente discontinuo y necesita una mano de obra elevada.

La solicitante ha descubierto ahora que era posible obtener los metales alcalino-térreos en estado puro por electrolisis de baños de sales fundidas y esto en condiciones de rendimiento de corriente y de consumo de energía extremadamente ventajosas.

257371



La solicitante ha comprobado el hecho sorprendente de que utilizando, como baños de sales fundidas, no el cloruro del metal alcalino-térreo puro o mezclado con un poco de fluoruro del mismo metal, sino el cloruro mezclado por lo menos con otras dos sales constituídas por los iones  $Cl'$ ,  $F'$ ,  $Ca''$ ,  $Sr''$ ,  $Ba''$ ,  $Na''$ ,  $K'$ ,  $Li'$ ,  $Rb'$  y  $Cs'$ , se podía trabajar a una temperatura sensiblemente menos elevada, del orden de 600-700° C. y obtener el metal alcalino-térreo directamente en estado sólido y en una forma muy pura, en el cátodo. Se obtiene así directamente el metal alcalino-térreo en forma compacta operando en presencia de un cátodo, de preferencia giratorio, constituido por un metal no aleable con el metal alcalino-térreo. Además, es posible hacer continuo el procedimiento disponiendo en el cátodo una cuchilla raspadora, que arranca el metal alcalino-térreo depositado.

El procedimiento que es objeto del invento está, pues, caracterizado porque un baño de sales fundidas que contiene, además del cloruro del metal alcalino-térreo a preparar, por lo menos dos sales elegidas entre el cloruro cálcico, el cloruro de estroncio, el cloruro bórico, el cloruro sódico, el cloruro potásico, el cloruro de litio, el cloruro de rubidio, el cloruro de cesio, el fluoruro cálcico, el fluoruro de estroncio y el fluoruro de bario, se somete a electrolisis a una temperatura comprendida entre 600 y 700° C. y con una tensión de 5-7 voltios, obteniéndose el metal alcalino-térreo directamente en estado sólido y compacto, sobre un cátodo giratorio de metal no aleable con el metal alcalino-térreo. Otras características del invento aparecerán más



257371

adelante.

Entre los iones metálicos que pueden constituir el baño de sales fundidas, siendo el sodio un poco más noble, desde el punto de vista electroquímico, que los metales alcalino-térreos, convendrá utilizar el ion sodio en  
5 pequeñas cantidades. Además, como es natural, el procedimiento propuesto permite obtener aleaciones de metales al  
calino-térreos con metales más nobles que ellos, es decir, los metales alcalinos, por una elección juiciosa de los  
10 constituyentes de los baños de sales fundidas.

Las ventajas del nuevo procedimiento son múltiples, sobre todo en razón de la disminución de la temperatura a la cual se opera. Así, la energía necesaria para llevar el baño de sales a la temperatura de electrolisis y  
15 mantenerlo a esta temperatura, quedará disminuida. La corrosión de los materiales de construcción de la célula será menor y, por consiguiente, la duración de vida de esta última quedará alargada. Se disminuye aún la solubilidad del metal en el baño, lo que evitan las pérdidas por re-  
20 sisolución del metal, e igualmente, se evitan las pérdidas por vaporización del metal como consecuencia de la dis-  
minución de su volatilidad. Finalmente, el procedimiento permite operar con tensiones en los bornes del orden de  
5-7 voltios, en lugar de 25 voltios, y se disminuye el  
25 consumo de energía, expresada en kilowatios hora por kilogramo de metal alcalino-térreo producido, a 1/5 del consumo observado en los procedimientos clásicos.

El procedimiento nuevo se realiza en una celda constituida por un recipiente de material generalmente  
30 refractario impermeable destinado a contener el baño de



257371

sales fundidas, por un ánodo de grafito y por un cátodo  
hecho de un metal no aleable con los metales alcalino-  
térreos. De preferencia, se realiza el procedimiento que  
es objeto del invento, en un dispositivo tal como el des-  
5 crito en la patente belga de la misma fecha de la deman-  
dante titulado "Procedimiento para la electrolisis de ba-  
ños de sales fundidas para la preparación de metales",  
donde el ánodo es de forma anular y donde una pantalla  
de material aislante e impermeable impone un trayecto no  
10 rectilíneo a las líneas de corriente entre los electrodos.  
El cátodo gira lentamente, por ejemplo a 50 vueltas por  
minuto, lo que evita la formación del metal en forma de  
dendritas y favorece la coalescencia del depósito metá-  
lico sobre el cátodo: el metal recogido es compacto y ho-  
15 mogéneo. A la inversa de los procedimientos electrolíti-  
cos conocidos hasta ahora, el nuevo procedimiento permi-  
te obtener los metales alcalinos en forma muy pura, sien-  
do el grado de pureza superior a 96 %. El contenido de  
oxígeno del producto obtenido es mucho más pequeño que el  
20 del producto obtenido por el procedimiento de la zanahoria.

Se mejoran aún los rendimientos sometiendo a una  
purificación previa los baños de sales fundidas a fin de  
librarlos de toda traza de agua y oxígeno. Para hacer es-  
to, se hace borbotear en el baño de sales fundidas cloru-  
25 ro de hidrógeno seco o cloro. Se puede combinar ventajo-  
samente este tratamiento con una pre-electrolisis a ten-  
sión reducida, de 2 a 3 voltios, por ejemplo.

Durante la marcha de la electrolisis, se com-  
prueba que la densidad de corriente catódica no es críti-  
30 ca: puede ser muy débil sin afectar por esto al rendimien-

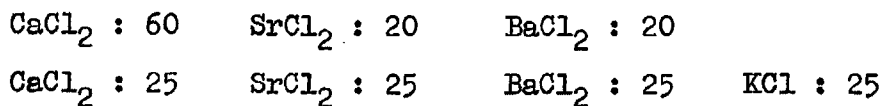
2573700



to de corriente, lo que permite trabajar con un consumo de energía extremadamente bajo. Este punto aparecerá claramente en los ejemplos que se darán a continuación.

Otra característica del presente invento es la posibilidad de preparar aleaciones de metales alcalino-térreos con metales más nobles que ellos, desde el punto de vista electroquímico. Para hacer esto se utiliza un cátodo construido con el metal que se desea alear con el metal alcalino-térreo. Así es como se pueden preparar estas aleaciones utilizando un cátodo constituido por magnesio, aluminio, plata, cobre, oro, etc.

Para preparar calcio conforme al presente invento, se someten a la electrolisis baños fundidos constituidos por cloruro cálcico y por lo menos dos sales elegidas entre cloruro de estroncio, cloruro bórico, cloruro potásico y fluoruro cálcico. De preferencia, el baño de sales fundidas contiene los cloruros de tres metales alcalino-térreos. Las composiciones siguientes, expresadas en mol-g %, convienen particularmente para realizar una fabricación de calcio conforme al procedimiento que es objeto del invento:



Estas mezclas permiten operar a una temperatura inferior a 700° C. temperatura comprendida entre 660 y 680° C.

El estroncio se prepara a una temperatura no superior a 700° C. a partir de baños de sales fundidas constituidas por cloruro de estroncio y por lo menos dos sales elegidas entre cloruro bórico, cloruro potásico,



257371

cloruro de rubidio, fluoruro de estroncio, fluoruro bá-  
rico. Por ejemplo, se puede operar con un baño de cloru-  
ro de estroncio, de cloruro bárico, de fluoruro bárico y  
de fluoruro de estroncio. Se utilizan, de preferencia,  
5 los baños de las composiciones siguientes, estando expre-  
sadas las cantidades en mol-g % :

SrCl <sub>2</sub> : 40	BaCl <sub>2</sub> : 5	KCl : 55
SrCl <sub>2</sub> : 47	BaCl <sub>2</sub> : 20	KCl : 33
SrCl <sub>2</sub> : 47	BaCl <sub>2</sub> : 20	RbCl : 33

10 Finalmente, el bario se prepara conforme al pro-  
cedimiento que es objeto del invento, sometiendo a la elec-  
trolisis baños de sales fundidas constituidas por cloruro  
bárico y por lo menos por dos sales elegidas entre cloru-  
ro de estroncio, cloruro de cesio y fluoruro bárico. Se  
15 puede utilizar, por ejemplo, un baño constituido por 50  
mol-g % de BaCl<sub>2</sub>, 40 mol-g % de BaF<sub>2</sub> y 10 mol-g % de SrCl<sub>2</sub>.  
La composición siguiente, mejor, permite trabajar a una  
temperatura no superior a 700° C:

BaCl<sub>2</sub> : 60 mol-g % CaCl<sub>2</sub> : 35 mol-g % BaF<sub>2</sub> : 5 mol-g %

20 Los ejemplos siguientes ilustran las ventajas  
del procedimiento que es objeto del invento. Debe ser bien  
entendido que no limitan en nada el alcance del invento,  
que es susceptible de variantes que no se salgan de su cua-  
dro.

25 EJEMPLO 1.-

Se somete a la electrolisis un baño de sales  
fundidas constituido por

60 mol-g % CaCl<sub>2</sub> - 20 mol-g % SrCl<sub>2</sub> - 20 mol-g % BaCl<sub>2</sub>  
previamente purificado por borbotado de cloruro de hidróge-  
30 no seco o de cloro. Se añade una pequeña cantidad de alú-

257371



mina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en polvo a fin de mejorar la estabilidad de la electrolisis.

La temperatura del baño se mantiene a  $676^\circ \text{C}$  y, en presencia de un cátodo de acero inoxidable girando a 5 50 revoluciones por minuto, se efectúa la electrolisis con una tensión de 5,33 voltios. La densidad de corriente catódica es de 2 amperios por  $\text{cm}^2$ .

Se recoge en el cátodo el calcio sólido en forma compacta y homogénea. Su aspecto es brillante y su grado de pureza es superior a 96 %. Las impurezas están constituidas, en orden principal, por estroncio y bario. 10

Se comprueba que operando de esta manera el rendimiento de corriente anódica es de 80 % y el consumo de energía es de 9 kilowatios-hora por kilogramo de calcio - en lugar de 50 kilowatios-hora por kilogramo de calcio del procedimiento a la zanahoria. 15

EJEMPLO 2.-

Se somete, a una temperatura de  $670^\circ \text{C}$ , un baño de sales fundidas constituido por 25 moles-g % de  $\text{CaCl}_2$ , 20 25 moles-g % de  $\text{SrCl}_2$ , 25 moles-g % de  $\text{BaCl}_2$  y 25 moles-g % de  $\text{KCl}$ , a la electrolisis con una tensión de 5,29 V, siendo la densidad de corriente anódica de 2 amperios por  $\text{cm}^2$ .

Se obtiene el calcio en estado sólido, homogéneo y compacto con un rendimiento de corriente anódica de 79 %. 25 El consumo de energía es de 9 kilowatios-hora por kilogramo de calcio.

EJEMPLO 3.-

Se repite el ejemplo 1, pero se opera a  $660^\circ \text{C}$  30 y con una densidad de corriente de 2,5 amperios por  $\text{cm}^2$ .



257371

Se obtiene el calcio con más de 96 % de pureza, con un consumo de energía de 9 kilowatios-hora por kilogramo de calcio.

EJEMPLO 4.-

5                    Se prepara un baño de sales fundidas constituido por 40 mol-g % de  $\text{SrCl}_2$ , 5 mol-g % de  $\text{BaCl}_2$ , 55 mol-g % de  $\text{KCl}$  y se mantiene la temperatura a 650° C. Se purifica el baño como en el ejemplo 1.

10                   Este baño se somete a la electrolisis con una tensión de 6,5 voltios, siendo la densidad de corriente de 2 amperios por  $\text{cm}^2$ . Sobre el cátodo de acero inoxidable, girando a 50 revoluciones por minuto, se recoge el estroncio directamente en estado sólido, compacto y brillante, con un rendimiento de corriente de 80 %. El estroncio obtenido es de más de 96 % de pureza. El consumo de energía es de 5 kilowatios-hora por kilogramo de estroncio.

EJEMPLO 5.-

20                   Se prepara un baño de sales fundidas constituido por 47 mol-g % de  $\text{SrCl}_2$ , 20 mol-g % de  $\text{BaCl}_2$  y 33 mol-g % de  $\text{KCl}$  y se mantiene la temperatura a 700° C. Se purifica el baño como en el ejemplo 1.

25                   Este baño se somete a la electrolisis con una tensión de 6,5 voltios, siendo la densidad de corriente de 2 amperios por  $\text{cm}^2$ . Sobre el cátodo de acero inoxidable, girando a 50 revoluciones por minuto, se recoge el estroncio directamente en estado sólido, compacto y brillante, con un rendimiento de corriente del orden de 75 %. El estroncio posee un grado de pureza de 96 %. El consumo de energía es de 5 kilowatios-hora por kilogramo de estron-

30



257371

cio.

EJEMPLO 6.-

Se prepara un baño de sales fundidas constituido por 47 mol-g % de  $\text{SrCl}_2$ , 20 mol-g % de  $\text{BaCl}_2$  y 33 mol-g % de  $\text{RbCl}$  y se mantiene la temperatura en  $690^\circ \text{C}$ . Se purifica el baño como en el ejemplo 1.

Este baño se somete a la electrolisis con una tensión de 6,5 voltios, siendo la densidad de corriente de 2 amperios por  $\text{cm}^2$ . Sobre el cátodo de acero inoxidable, girando a 50 revoluciones por minuto, se recoge el estroncio directamente en estado sólido, compacto y brillante, con un rendimiento de corriente de 80 %. El estroncio tiene una pureza de más de 96 %. El consumo de energía es de 5 kilowatios-hora por kilogramo de estroncio.

EJEMPLO 7.-

Se prepara un baño de sales fundidas constituido por 60 mol-g % de  $\text{BaCl}_2$ , 35 mol-g % de  $\text{CaCl}_2$  y 5 mol-g % de  $\text{BaF}_2$  y se mantiene la temperatura a  $700^\circ \text{C}$ . Se purifica el baño como en el ejemplo 1, luego se le somete a la electrolisis con una tensión de 6,5 voltios, siendo la densidad de corriente de 2 amperios por  $\text{cm}^2$ . Sobre el cátodo de acero inoxidable, girando a 50 revoluciones por minuto, se recoge el bario directamente en estado sólido, brillante y compacto, con un rendimiento de corriente del orden de 70 %. La pureza del bario es superior a 96%. El consumo de energía es de 3,5 kilowatios-hora por kilogramo de bario.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Bélgica el 13 de Mayo de 1.959 y se acoge a los beneficios

257371



del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Procedimiento para la preparación de un metal alcalino-térreo por electrolisis de baños de cloruros fundidos, caracterizado porque un baño de sales fundidas conteniendo, además del cloruro del metal alcalino-térreo a preparar, por lo menos dos sales elegidas entre cloruro  
15 cálcico, cloruro de estroncio, cloruro bórico, cloruro potásico, cloruro sódico, cloruro de litio, cloruro de rubidio, cloruro de cesio, fluoruro cálcico, fluoruro de estroncio, fluoruro bórico, se somete a la electrolisis a una temperatura comprendida entre 600 y 700° C. y con una  
20 tensión de 5-7 voltios, obteniéndose así el metal alcalino-térreo directamente en estado sólido y compacto, sobre un cátodo de metal no aleable con el metal alcalino-térreo, de preferencia giratorio.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un baño de sales fundidas conteniendo cloruro cálcico, cloruro bórico, cloruro de estroncio y, eventualmente, cloruro potásico y fluoruro cálcico, se



257371

somete a la electrolisis a una temperatura comprendida entre 600 y 700° C. y con una tensión de 5-7 voltios, obteniéndose el calcio directamente en estado sólido y compacto, sobre un cátodo de metal no aleable con el calcio, de preferencia giratorio.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque un baño de sales fundidas conteniendo 60 mol-g % de cloruro cálcico, 20 mol-g % de cloruro de estroncio y 20 mol-g % de cloruro bórico, se somete a la electrolisis a una temperatura comprendida entre 660 y 680° C. y con una tensión de 5-7 voltios, obteniéndose el calcio directamente en estado sólido y compacto, sobre un cátodo de metal no aleable con el calcio, de preferencia giratorio.

4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque un baño de sales fundidas conteniendo 25 mol-g % de cloruro cálcico, 25 mol-g % de cloruro de estroncio, 25 mol-g % de cloruro bórico y 25 mol-g % de cloruro potásico, se somete a la electrolisis a una temperatura comprendida entre 660 y 680° C. y con una tensión de 5-7 voltios, obteniéndose el calcio directamente en estado sólido y compacto, sobre un cátodo de metal no aleable con el calcio, de preferencia giratorio.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un baño de sales fundidas conteniendo, además de cloruro de estroncio, por lo menos dos sales elegidas entre cloruro bórico, cloruro potásico, cloruro de rubidio, cloruro de cesio, fluoruro de estroncio y fluoruro bórico, se somete a la electrolisis a una temperatura comprendida entre 600 y 700° C. y con una tensión



de 5-7 voltios, obteniéndose el estroncio directamente en estado sólido y compacto, sobre un cátodo de metal no aleable con el estroncio, de preferencia giratorio.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque un baño de sales fundidas conteniendo 40 mol-g % de cloruro de estroncio, 5 mol-g % de cloruro bórico y 55 mol-g % de cloruro potásico, se somete a la electrolisis a una temperatura comprendida entre 640 y 680° C. y con una tensión de 5-7 voltios, obteniéndose el estroncio directamente en estado sólido y compacto, sobre un cátodo de metal no aleable con el estroncio, de preferencia giratorio.

15 7.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque un baño de sales fundidas conteniendo 47 mol-g % de cloruro de estroncio, 20 mol-g % de cloruro bórico y 33 mol-g % de cloruro potásico, se somete a la electrolisis a una temperatura comprendida entre 670 y 700° C. y con una tensión de 5-7 voltios, obteniéndose el estroncio directamente en estado sólido y compacto sobre un cátodo de metal no aleable con el estroncio, de preferencia giratorio.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque un baño de sales fundidas conteniendo 47 mol-g % de cloruro de estroncio, 20 mol-g % de cloruro bórico y 33 mol-g % de cloruro de rubidio, se somete a la electrolisis a una temperatura comprendida entre 670 y 700° C. y con una tensión de 5-7 voltios, obteniéndose el estroncio directamente en estado sólido y compacto sobre un cátodo de metal no aleable con el estroncio, de preferencia giratorio.

30

257371



9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un baño de sales fundidas, conteniendo, además de cloruro bórico, por lo menos dos sales elegidas entre cloruro de estroncio, cloruro de cesio y fluoruro bórico, se somete a la electrolisis a una temperatura comprendida entre 600 y 700° C. y con una tensión de 5-7 voltios, obteniéndose el bario directamente en estado sólido y compacto sobre un cátodo de metal no aleable con el bario, de preferencia giratorio.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque un baño de sales fundidas conteniendo 60 mol-g % de cloruro bórico, 35 mol-g % de cloruro de cesio y 5 mol-g % de fluoruro bórico, se somete a la electrolisis a una temperatura comprendida entre 670 y 700° C. y con una tensión de 5-7 voltios, obteniéndose el bario directamente en estado sólido y compacto sobre un cátodo de metal no aleable con el bario, de preferencia giratorio.

11.- Procedimiento para la preparación de un metal alcalino-térreo por electrolisis de baños de cloruros fundidos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid, 30 JUN 1960

P.A.

Atestado de Elizabeth  
Por Poderes

SV