

27 MAY. 1960

258268



258268

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SOLVAY & CIE., entidad belga, establecida en 33 Prin
ce Albert, Ixelles, Bruselas, Bélgica, por:

" PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE SODIO ".

El presente invento se refiere a un procedimiento nuevo pa
ra la preparación de sodio, en estado muy puro, por electrolisis
de baños de sales fundidas.

5 Los procedimientos clásicos de preparación de sodio por
electrolisis de baños de sales fundidas recurren a composiciones
de baños, generalmente mezclas de cloruro de sodio y de cloruro
de calcio, que exigen consumos de energía elevados a causa del he
cho de que los rendimientos de corriente son bajos.

El procedimiento que constituye el objeto del invento per-



mite evitar estos inconvenientes y obtener sodio muy puro por electrolisis de baños de sales fundidas con un rendimiento de corriente muy elevado.

5 La solicitante ha descubierto que es posible fabricar so
dio en estado muy puro sometiendo a la electrolisis, a una tem
peratura inferior a la de los procedimientos clásicos y bajo una
tensión de aproximadamente 25% inferior a la de dichos procedi-
mientos, es decir, bajo una tensión comprendida entre 5 y 7 vol
tios, un baño de sales fundidas constituidas por el cloruro de
10 sodio, el cloruro de litio y por lo menos una sal elegida entre
el cloruro de potasio, el cloruro de rubidio y el cloruro de ce
sio. La solicitante ha comprobado el hecho sorprendente de que
electrolizando un baño constituido por las sales citadas más arri
ba, el litio, en las condiciones de temperatura de la electrolisi-
15 sis, se comporta como un metal menos noble, desde el punto de
vista electroquímico, que el sodio. La solicitante ha descubier-
to todavía que, regulando de modo apropiado la proporción de io-
nes de sodio y litio del baño, se puede obtener toda una gama de
aleaciones litio-sodio.

20 Todos los baños compuestos por las sales citadas más arri
ba convienen para la preparación del sodio y ofrecen la ventaja
de que se puede elegir, en función de la elección de la composi
ción del baño, la temperatura a la cual conviene realizar la elec
trolisis para alcanzar un rendimiento de corriente máximo, y de-
25 terminar previamente la pureza del metal o la composición preci
sa de la aleación que se desea obtener. La solicitante ha descu-
bier^{to} así que para los baños propuestos, la temperatura de mar-
cha óptima de la electrolisis era de 1,05 a 1,15 veces la tempe-
ratura de solidificación de la mezcla sometida a la electrolisis.

30 El procedimiento de fabricación de sodio en estado puro que

258268



constituye el objeto del invento, se caracteriza por consiguien-
te porque se somete a la electrolisis, a una temperatura inferior
a 700^o C y bajo una tensión de 5-7 voltios, un baño de sales fun-
didas constituido por x molécula gramos % de cloruro de sodio,
5 y molécula gramo % de cloruro de litio y z molécula gramo % de por
lo menos una sal elegida entre el cloruro de potasio, el cloruro
de rubidio y el cloruro de cesio, estando comprendida la propor-
ción x : y entre 0,7 y 4,0 y la proporción z : y entre 0,1 y 2.

De preferencia se opera con cantidades de sales tales que la
10 proporción x:y esté comprendida entre 1 y 3 y la proporción z:y
entre 1 y 2.

El invento es explicado en detalle con referencia a la figu-
ra única del dibujo anejo.

Esta figura representa el diagrama ternario NaCl-LiCl-KCl
15 establecido según el método clásico. En este diagrama, los tra-
zos continuos indicados con 400, 450,.....750 representan las iso-
termas de fusión. En los tres vértices se han indicado las tempe-
raturas de fusión respectivas de NaCl, KCl, y LiCl: 800^oC, 773^oC
y 614^oC.

20 En los lados NaCl-LiCl y NaCl-KCl del diagrama ternario, se
han indicado los puntos D y E, G y H, J y K y L y M que representan
la composición molecular de las mezclas binarias NaCl-LiCl y
NaCl-KCl que conviene utilizar para preparar sodio respectivamen-
te de 99,95,90 y 50 % de pureza. Así, el punto D que correspon-
25 de a una mezcla binaria NaCl 90 mol gr %- LiCl 10 mol gr % permi-
te preparar sodio de 99% de pureza, pero a una temperatura supe-
rior a 750^oC. Igualmente el punto E corresponde a una mezcla bi-
naria NaCl 86 mol gr % KCl 14 mol gr % que permite igualmente pre-
parar sodio de 99% de pureza, pero siempre a una temperatura su-
30 perior a 750^oC. Cuando se desea trabajar a una temperatura más



baja con mezclas binarias, se obtiene un metal cuya pureza disminuye en función de la temperatura, puesto que conviene añadir cantidades crecientes de LiCl o de KCl al NaCl, para poder disminuir precisamente la temperatura de fusión de las mezclas binarias.

Podía esperarse normalmente, al añadir una tercera sal a las mezclas binarias, que fuera todavía posible preparar sodio, por ejemplo de 99% de pureza, pero a una temperatura muy ligeramente inferior a la observada en el caso de mezclas binarias.

Esta previsión está representada en el diagrama por el trazo punteado que une los puntos D-E, los puntos G-H (95% de pureza), J-K (90% de pureza) y L-M (50% de pureza). Ahora bien, la solicitante ha comprobado el hecho sorprendente y muy inesperado, de que las curvas que unen los puntos que representan las composiciones de las mezclas binarias NaCl-LiCl y NaCl-KCl, a partir de las cuales se puede preparar sodio con un grado de pureza superior o igual a 96%, se inclinan muy fuertemente hacia zonas de temperaturas muy inferiores a 700°C. Estas curvas se designan por P, R y S en el gráfico. Por consiguiente, eligiendo composiciones ternarias convenientes, se puede preparar sodio muy puro a temperaturas muy bajas. Así las zonas rayadas, A, B y C representan zonas de composición que combinan una buena pureza del metal depositado en el cátodo con una baja temperatura del baño.

La tabla siguiente ilustra claramente las ventajas de estos baños.

| NaCl mol% | KCl mol% | LiCl mol% | Tª fusión | Tª trabajo | Composición del metal | | |
|--------------|-------------|--------------|-----------|------------|-----------------------|-----------|------------|
| | | | | | Na mol% | K mol% | Li mol% |
| 50 | 25-30 | 20-25 | 590 | 650 | 99 | - | 1 |
| 40 | 30-40 | 20-30 | 560 | 615 | 98 | 0,5 | 1,5 |
| 30-35 | 30-40 | 25-35 | 525 | 580 | 96 | 1 | 3 |

30

En estos baños se puede sustituir el KCl en todo o en parte por el cloruro de rubidio y/o el cloruro de cesio. Se consigue de esta manera una disminución de la temperatura de trabajo del orden de 50 a 100°C.

5 El procedimiento que constituye el objeto del invento puede ser realizado en cualquier dispositivo de electrolisis ígnea conocido; sin embargo, se utiliza de preferencia un dispositivo tal como el descrito en la patente belga nº 578.670 en que el ánodo es de forma anular y en que una pantalla de materia aislante e impermeable impone una trayectoria no rectilínea a las líneas de corriente entre los electrodos.

Los ejemplos siguientes, dados a título ilustrativo, permiten comprender el invento en detalle; ha de entenderse bien que no limitan en absoluto el alcance del invento.

15 EJEMPLO 1

En la celula de electrolisis, se dispone un baño constituido por

- NaCl: 48 mol gr%
- KCl : 28 mol gr%
- 20 LiCl: 24 mol gr%

La temperatura de trabajo, para un baño semejante, se fija en 650°C. Antes de emprender la electrolisis, el baño es depurado por un burbujeo de cloro o de cloruro de hidrógeno seco. Se puede combinar eventualmente una pre-electrolisis a 2 ó 3 voltios con este tratamiento de depuración.

Después de la depuración, se somete el baño se sales fundidas a la electrolisis a una tensión de 5,5 voltios, siendo la densidad de corriente catódica de 2 amperios /cm². Se recoge sodio de 99% de pureza, que contiene menos de 0,5% de potasio y menos de 1% de litio, con un rendimiento de corriente de 81%, siendo el

consumo de energía inferior a 10 kilowatios hora/kilogramo de sodio fabricado.

EJEMPLO 2

5 Se depura el baño como en el ejemplo 1. El baño está
constituído por

NaCl : 35 mol gr %

KCl : 35 mol gr %

LiCl : 30 mol gr %

10 La temperatura de trabajo se fija en 580°C. El baño es
sometido a la electrolisis a una tensión de 5,7 voltios, siendo
la densidad de corriente catódica de 2 amperios/cm². Se recoge
sodio de 97% de pureza, que contiene menos de 0,5% de potasio y
menos de 3% de litio, con un rendimiento de corriente de 83%;
el consumo de energía es netamente inferior a 10 kilowatios hora:
15 kilogramo de sodio fabricado.

EJEMPLO 3

El baño está constituído por

NaCl : 30 mol gr %

LiCl : 30 mol gr %

20 CsCl : 40 mol gr %

Se depura el baño como en el ejemplo 1 y se fija la tempe-
ratura de trabajo en 490°C. El baño es sometido a la electroli-
sis a una tensión de 6 voltios, siendo la densidad de corriente
catódica de 2 amperios/cm². Se recoge sodio de 97% de pureza,
25 que contiene menos de 0,5% de cesio y menos de 3% de litio, con
un rendimiento de corriente de 83%, siendo el consumo de energía
del orden de 10 kilowatios hora : kilogramo de sodio fabricado.

Se pueden preparar igualmente aleaciones sodio-litio a par-
tir de los baños ternarios indicados más arriba. Para hacer es-
30 to, conviene determinar juiciosamente las proporciones de iones

de sodio y de litio en el baño de sales fundidas. Así, un baño
constituído por:

5 NaCl : 2 mol gr %
KCl : 54 mol gr %
LiCl : 44 mol gr %

permite preparar, a una temperatura de 400°C, una aleación que
contiene 54% de sodio y 46% de litio.

Igualmente, un baño constituído por:

10 NaCl : 3 mol gr %
LiCl : 56 mol gr %
RbCl : 41 mol gr %

permite preparar, a una temperatura de 350°C, una aleación que
contiene 56% de sodio y 44% de litio.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica,
el 17 de Junio de 1959, se acoge a los beneficios del artículo
51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

1.- Procedimiento de fabricación de sodio en estado muy
puro por electrolisis de baños de sales fundidas, caracterizado
25 porque se somete a la electrolisis, a una temperatura inferior a
700°C y a una tensión de 5-7 voltios, un baño de sales fundidas
constituído por x molécula gramo % de cloruro de sodio, y molé-
cula gramo % de cloruro de litio y z molécula gramo % de por lo
menos una sal elegida entre el cloruro de potasio, el cloruro de
30 rubidio y el cloruro de cesio, estando comprendida la proporción

258268

20 MAY



x:y entre 0,7 y 4,0 y la proporción z:y entre 0,1 y 2.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las proporciones de cloruro de sodio, de cloruro de litio y de cloruro de potasio y/o de cloruro de cesio y/o de cloruro de rubidio, en los baños de sales fundidas son tales que la proporción x:y está comprendida de preferencia entre 1-3 y la proporción z:y está comprendida de preferencia entre 1 y 2.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de trabajo está fijada en 1,05-1,15 veces la temperatura de solidificación de la mezcla de sales sometidas a la electrolisis.

4.- Procedimiento de fabricación de sodio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

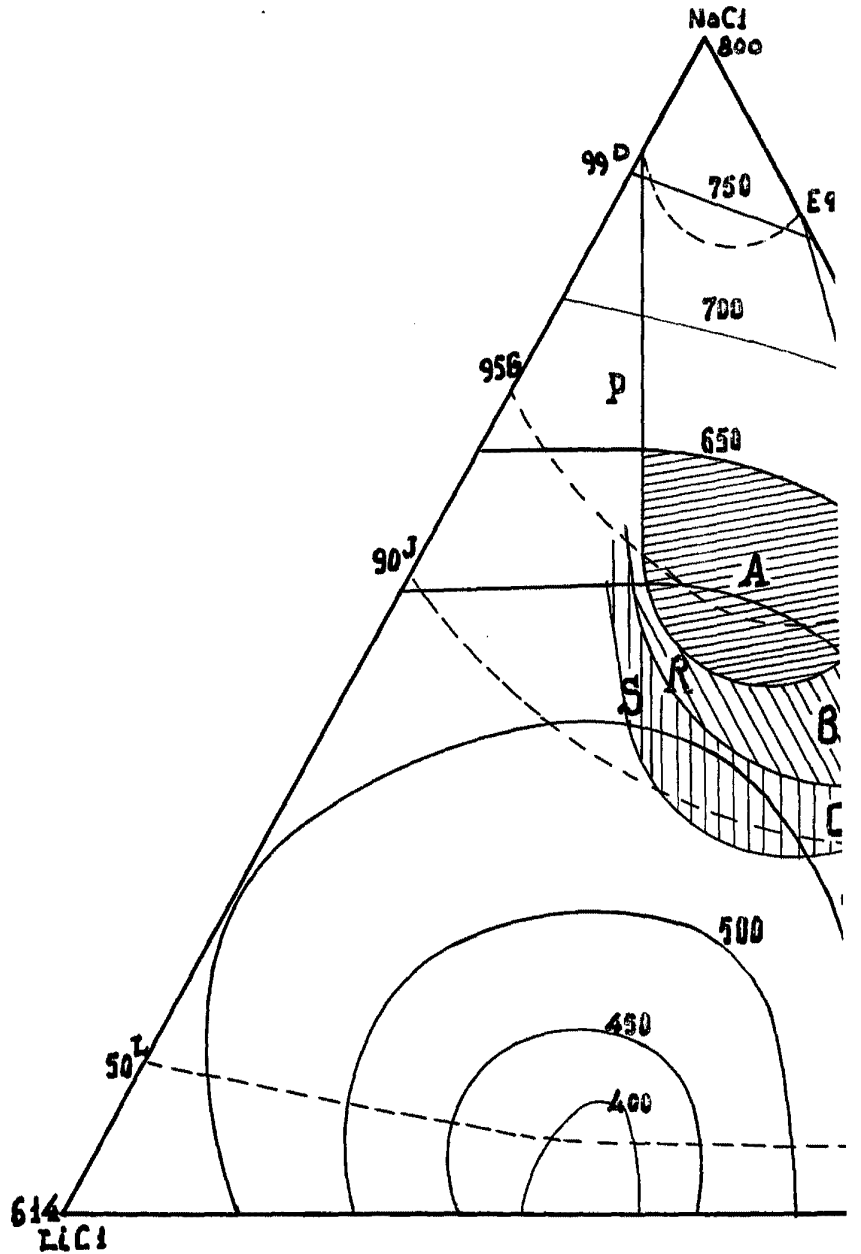
20 MAY. 1960

Madrid,

P.A.

Alberto de Ezaburo
Escriba

SOLVAY & C



i A.

I/S



253268

