



408312

Int. Cl.². H01M

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: OMF CALIFORNIA INC.

Domicilio: 21441 HOOVER ROAD.-WARREN.- MICHIGAN.-
ESTADOS UNIDOS.

Enunciado: "UN SISTEMA ACUMULADOR DE ENERGIA ELEC
TRICA SECUNDARIO".

Prioridad: De la solicitud de patente estadounidense
se No. 199.966 del 18-11-71 y de la n^o.
200.066 del 18.11.71.

RJ.

408502



1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

10

Un dispositivo acumulador de energía eléctrica que comprende por lo menos una célula que contiene un electrodo normalmente positivo en el que es reducido un halógeno y un electrodo normalmente negativo en el que es oxidado un metal durante la descarga eléctrica del dispositivo acumulador. Los componentes halógeno y metal oxidable consumidos durante la descarga eléctrica del dispositivo son regenerados durante una recarga eléctrica del dispositivo acumulador y el componente halógeno es recuperado y convertido en un hidrato de halógeno para su almacenamiento en el sistema.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

20

25

Esta invención se refiere a baterías de acumulación eléctrica que han sido clasificadas como del tipo llamado de alta densidad de energía (A.D.E.) que son capaces de proporcionar hasta 50 watios-hora de energía eléctrica por libra de peso (110 watios-hora/kg). La alta capacidad de energía y la compacidad de estas baterías A.D.E. les hace especialmente satisfactorias para uso en una variedad de sistemas de energía estacionarios y móviles, ya sea como fuente principal de energía eléctrica o como suministro de apoyo. Un factor de disuasión continuo a una adopción más extendida de los dispositivos secundarios acumuladores de energía eléctrica de los tipos hasta ahora conocidos ha sido la dificultad de efectuar la recarga de estos dispositivos acumuladores así

408302



1 como la posible toxicidad y riesgo asociados con los consti-
tuyentes químicos empleados en la generación electroquímica
de corriente. Otros factores adicionales que también han im-
pedido un uso más extendido de estos dispositivos acumulado-
5 res secundarios de la técnica anterior ha sido el coste rela-
tivamente alto de los materiales utilizados en estos sistemas
acumuladores de energía eléctrica y la velocidad relativamen-
te pequeña a la que pueden ser recargados estos sistemas acu-
muladores hasta su capacidad total.

10 El sistema acumulador secundario de energía eléc-
trica que constituye esta invención resuelve los problemas
y deficiencias asociados con los dispositivos de la técnica
anterior empleando un sistema de metal/hidrato de halógeno
que facilita la regeneración y acumulación de los componentes
15 químicos haciendo al sistema especialmente atractivo para
uso en equipos propulsados móviles.

Un problema continuamente asociado con las bate-
rías acumuladoras de tipo secundario conocidas antes de ahora
es la dificultad encontrada para efectuar el reaprovisiona-
20 miento o recarga de estos dispositivos acumuladores eléctri-
cos hasta un estado de carga total. Esta invención también
proporciona un depósito acumulador que incorpora un sistema
de filtración para almacenar una provisión de hidrato de ha-
lógeno para uso durante la descarga de la batería y para fa-
25 cilitar la reposición del mismo durante la recarga de la ba-

408302



1 tería o por reposición física directa desde una fuente exte-
rior al sistema de la batería.

COMPENDIO DE LA INVENCION

5 Los beneficios y ventajas de esta invención se
consiguen mediante un sistema acumulador de energía eléctri-
ca, recargable, que, preferible pero no necesariamente, se
emplea para suministrar energía eléctrica a vehículos eléc-
tricamente propulsados, tales como automóviles, vehículos re-
creativos y equipos móviles de construcción y para herramien-
10 tas agrícolas para todo terreno. El sistema acumulador de
energía eléctrica comprende por lo menos una y habitualmente
varias células, conteniendo cada una de ellas un electrodo
normalmente positivo para reducir un halógeno dispuesto en
contacto eléctrico con aquél y un electrodo normalmente nega-
15 tivo para oxidar un metal oxidable dispuesto en contacto elec-
trico con él, durante la descarga eléctrica de dichas células.
En el sistema se dispone un depósito de almacenamiento que
contiene una cantidad de hidrato de halógeno a través de la
cual se hace circular un electrolito acuoso que contiene
20 iones disueltos del metal y halógeno, electrolito que des-
pués es devuelto a la célula. Durante la descarga normal
del sistema acumulador eléctrico, el hidrato de halógeno se
descompone progresivamente, reponiendo la cantidad de halo-
geno reducida en el electrodo normalmente positivo; mientras
25 que el metal en el electrodo normalmente negativo es progre-

408302

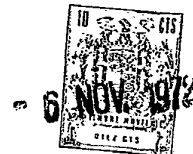


1 sivamente oxidado y pasa a la solución en forma de ión metá-
lico soluble.

5 La reposición del metal oxidable y del hidrato
de halógeno se consigue mediante la recarga eléctrica del
sistema, durante la cual se aplica un potencial inverso a
los terminales de las células, efectuando con ello la re-
ducción de los iones metálicos en el electrodo normalmente
negativo y la redeposición sobre el mismo y una oxidación
correspondiente del ión haluro en el electrodo normalmente
10 positivo para producir el correspondiente halógeno elemental.
El halógeno regenerado es extraído y reprocesado en un for-
mador de hidrato para producir el correspondiente hidrato de
halógeno que es separado y devuelto al depósito de almacena-
miento. Al sistema de recarga se incorpora un dispositivo
15 adecuado de transferencia de calor para mantener la mezcla
de halógeno y de agua a una temperatura apropiada para fa-
cilitar la formación del hidrato.

20 De acuerdo con una realización de esta inven-
ción, todo el sistema es incorporado a un vehículo y la re-
carga del mismo se efectúa conectando el sistema a una fuen-
te externa de energía eléctrica. De acuerdo con otras reali-
zaciones satisfactorias, el dispositivo formador de hidrato
y/o el dispositivo de transferencia de calor se incorporan
25 a un sistema de recarga que se encuentra remoto al sistema
acumulador eléctrico y es conectable al mismo durante el ci-

408302



1 clo de recarga. De acuerdo con estas últimas realizaciones,
la sección de recarga puede ser utilizada sucesivamente pa-
ra recargar sistemas acumuladores de energía eléctrica indi-
viduales, repartiendo con ello su coste entre una pluralidad
5 de dichos dispositivos acumuladores, al mismo tiempo que re-
duce el peso total del sistema acumulador incorporado al
vehículo.

Un aspecto de la operación de recarga se consi-
gue mediante un tanque o receptáculo que define una cámara
10 de almacenamiento provista de una entrada y de una salida que
están adaptadas para ser conectadas a un sistema de condu-
ción a través del cual se hace circular un electrolito acuo-
so que contiene un haluro metálico. El sistema de recircula-
ción de electrolito está dispuesto en comunicación con una
15 célula electrolítica que incorpora un electrodo normalmente
positivo para reducir un halógeno, adaptado para ser dispues-
to en contacto eléctrico con el electrodo y un electrodo nor-
malmente negativo para oxidar un metal oxidable, adaptado pa-
ra ser dispuesto en contacto eléctrico con el electrodo duran-
20 te la descarga normal de dicha célula. La reposición del abas-
tecimiento de halógeno elemental en el electrodo normalmente
positivo se realiza por la descomposición progresiva del hi-
drato de halógeno en la cámara de almacenamiento, que es
transportado por el electrolito a la célula. La cámara de
25 almacenamiento va provista además de un filtro dispuesto en-

408502



1 tre la entrada y la salida de la misma, que permite el paso
del electrolito a través de la cámara pero retiene dentro
de la cámara las partículas de hidrato de halógeno superio
res a un intervalo de tamaño previamente seleccionado.

5 En otra realización de esta invención, la cáma
ra de almacenamiento funciona extrayendo partículas de hi
drato de halógeno suspendidas en forma de suspensión en el
electrolito acuoso, que es formado durante el ciclo de re
carga del dispositivo acumulador de energía eléctrica. De
10 acuerdo con otra realización posible, la cámara de almace
namiento está conectada de forma desmontable al dispositivo
acumulador y puede ser sustituida por una cámara de almace
namiento llena, que ha sido llenada con hidrato de halógeno
15 en una estación de formación de hidrato de halógeno situada
en un lugar remoto del dispositivo acumulador eléctrico.
Otra realización implica la provisión de un sistema de trans
ferencia de calor dentro de la cámara de almacenamiento para
proporcionar calor al hidrato de halógeno y facilitar la des
20 composición del mismo durante la descarga del dispositivo acu
mulador eléctrico o, alternativamente, para extraer calor de
la cámara de almacenamiento y facilitar la formación del hi
drato de halógeno a partir del halógeno elemental y del
agua presentes en ella, cuyo hidrato es posteriormente ex
25 traído por el medio de filtración situado dentro de la cá
mara.

405392



1 Todavía otras ventajas y beneficios de esta inven-
ción resultarán evidentes en la lectura de la descripción
de las realizaciones preferidas en combinación con los di-
bujos que acompañan a la memoria.

5 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un diagrama que ilustra los componen-
tes de un sistema acumulador de energía eléctrica de esta
invención;

La Figura 2 es un diagrama de un sistema acumulador
de energía eléctrica, recargable, aplicado a un vehículo, en
10 el que todos los componentes del sistema a excepción de un
rectificador están incorporados al vehículo;

La Figura 3 es un diagrama de un sistema acumulador
de energía eléctrica, recargable, aplicado a un vehículo de
15 acuerdo con otra realización de esta invención, en la que
el rectificador y el dispositivo de transferencia de calor
están situados fuera del vehículo;

La Figura 4 es un diagrama de un sistema acumulador
de energía eléctrica, recargable, de acuerdo con otra reali-
20 zación satisfactoria de esta invención en la que el rectifi-
cador, el dispositivo de transferencia de calor y el forma-
dor de hidrato están dispuestos en un sistema remoto del ve-
hículo y conectable al mismo durante un ciclo de carga;

La Figura 5 es un diagrama de un sistema acumulador
25 de energía eléctrica, recargable, aplicado a un vehículo, que

409302



1 comprende además una turbina adaptada para ser acoplada al sistema de propulsión del vehículo o a un generador situado en el mismo para suplementar la energía proporcionada por el sistema acumulador;

5 La Figura 6 es una sección vertical longitudinal de una cámara de almacenamiento construída de acuerdo con una de las realizaciones de esta invención;

10 La Figura 7 es una sección vertical transversal a través de la cámara de almacenamiento mostrada en la Figura 6 y tomada sustancialmente a lo largo de la línea 7-7 de la misma;

La Figura 8 es una sección vertical longitudinal tomada a través de una cámara de almacenamiento construída de acuerdo con otra realización de esta invención;

15 La Figura 9 es una sección vertical transversal de la cámara de almacenamiento mostrada en la Figura 8 y tomada sustancialmente a lo largo de la línea 9-9 de la misma y

20 La Figura 10 es un diagrama esquemático del sistema acumulador de energía eléctrica que comprende una cámara de almacenamiento de hidrato de halógeno, de acuerdo con una práctica preferida de esta invención.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

25 Un sistema acumulador de energía eléctrica del tipo al que es aplicable esta invención utiliza un hidrato de halógeno como fuente de halógeno para su reducción en el electrodo normalmente positivo, un metal oxidable apto para



1 ser oxidado en un electrodo normalmente negativo y un electro-
trolito acuoso que contiene iones disueltos del metal y el
haluro. El sistema acumulador de energía eléctrica anterior
está descrito con detalle en la solicitud de patente esta-
5 dounidense copendiente nº 50.054, presentada el 26 de Junio
de 1970 y titulada "Hidratos de halógeno", que es propiedad
del mismo solicitante de esta invención. Remitimos a la men-
cionada solicitud de patente estadounidense para más detalles
de estos dispositivos acumuladores aparte de los descritos
10 aquí en la adaptación del sistema de almacenamiento a un sis-
tema recargable para uso en aparatos móviles como vehículos
y similares.

En esencia, el sistema acumulador de energía eléctrica
ca formado por un metal oxidable y un hidrato de halógeno
15 comprende un electrolito constituido por una solución que con-
tiene un haluro metálico disuelto y un halógeno gaseoso di-
suelto y/o arrastrado, apto para ser reducido al ponerse en
contacto con el electrodo normalmente positivo de una célula,
durante el ciclo normal de descarga del dispositivo. El
20 electrolito puede contener además diversos aditivos e ingre-
dientes para introducir modificaciones y/o variaciones con-
troladas en las propiedades físicas y químicas del mismo,
con objeto de conseguir una eficiencia de funcionamiento
óptima del dispositivo acumulador de energía eléctrica bajo
25 diferentes circunstancias de operación.

De acuerdo con una práctica preferida de esta inven

403302



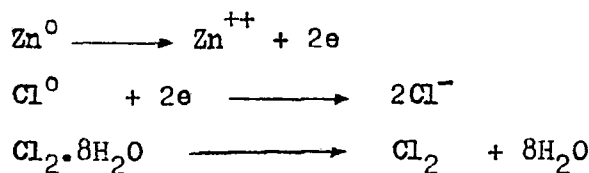
1 ción, el electrolito está constituido por una solución acuosa que puede contener desde solamente alrededor del 0,1 % en peso hasta la concentración de saturación de un haluro metálico constituido por metales seleccionados entre los
5 del Grupo VIII del Sistema Periódico (a saber: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt), metales de la serie del lantano (a saber: Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Ib y Lu) y de la serie del actinio (a saber: Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk y Cf), además de Zn, Sc, Ti, V, Cr, Mn,
10 Cu, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ag, Cd, In, Sn, Hf, Ta, W, Re, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Li, K, Na, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr y Ba. Los metales que reaccionan con el agua pueden formar aleaciones para aumentar la estabilidad, como amalgamas (soluciones en mercurio). De los metales anteriores, el cinc constituye
15 el metal más preferido mientras que el hierro, cobalto y níquel se prefieren a los metales restantes enumerados. De los diversos constituyentes halogenados, se prefieren el cloro y el bromo y las sales de cloro de los metales preferidos antes mencionados son especialmente satisfactorias en la práctica de esta invención y constituyen una realización preferida de la misma. Se obtienen resultados especialmente satisfactorios empleando un electrolito acuoso que incorpora cloruro de cinc como haluro metálico.

25 Aunque, como se ha indicado previamente, pueden emplearse concentraciones del haluro metálico en el electrolito



1 tan bajas como el 0,1 %, se prefiere que el haluro metálico
 se encuentre a concentraciones de por lo menos alrededor
 del 5 al 50 % y más habitualmente a concentraciones de alre
 5 dedor del 10 al 35 % en peso. En los casos en que se utiliza
 cloruro de cinc como haluro metálico, se obtiene la máxima
 conductividad del electrolito cuando se emplea una concentra
 ción del orden del 25 % en peso de cloruro de cinc. Por con-
 siguiente, cuando el cloruro de cinc es el haluro metálico
 en un electrolito acuoso, han resultado especialmente satie-
 10 factorias unas concentraciones comprendidas entre 10 % y 35 %
 en peso aproximadamente.

La reacción electroquímica que transcurre en la ba-
 tería acumuladora está representada por las siguientes ecua-
 ciones, que son representativas de la situación en la que el
 15 metal oxidable es cinc, el halógeno es cloro y el hidrato es
 hidrato de cloro.



20 Como se observará en las ecuaciones anteriores, la
 oxidación progresiva del cinc a ión cinc que se disuelve en
 el electrolito y la correspondiente reducción del cloro ele-
 mental a ión cloruro, que también se disuelve en el electro-
 lito, produciría un aumento de la concentración del haluro
 25 metálico en el electrolito si no fuera por el hecho de que la

408302



1 descomposición progresiva del hidrato de halógeno produce
una liberación progresiva de agua que sirve como diluyente,
manteniendo con ello la concentración de la sal haluro metá-
lico en el electrolito razonablemente constante durante el
5 ciclo de descarga de la batería acumuladora. Aunque la concen-
tración del electrolito permanece sustancialmente constante,
el volumen total del mismo aumenta progresivamente y se pro-
veen los medios adecuados en el sistema para acomodar este
mayor volumen de electrolito durante el funcionamiento del
10 dispositivo acumulador. A medida que se descompone el hidra-
to de halógeno, queda más espacio disponible en la zona de
almacenamiento para manipular el electrolito. Una reducción
correspondiente en el volumen del electrolito se produce du-
rante la recarga del sistema acumulador eléctrico, en la que
15 una cantidad correspondiente del haluro metálico disuelto es
separada del electrolito y el halógeno resultante, en combina-
ción con una parte del agua, forma el correspondiente hidrato
de halógeno que es almacenado.

Refiriéndonos ahora con detalle a las figuras y, co-
mo puede verse mejor en la Figura 1, una disposición de flujo
20 típica de un sistema acumulador de energía eléctrica recarga-
ble es ilustrada de acuerdo con la práctica preferida de es-
ta invención. Como se ve en la figura, el sistema comprende
una zona o pila de electrodos, indicada en S, constituida
25 por una y más habitualmente varias células individuales, con

413012

- 6 NOV 1974

1 teniendo cada una de ellas un electrodo normalmente positi-
vo y un electrodo normalmente negativo. La pila va conecta-
da mediante un conducto de salida 10 y un conducto de retor-
no 12 a una zona o receptáculo de almacenamiento de hidrato
5 de halógeno, indicado en H y a través de cuyos conductos el
electrolito es recirculado continuamente, por ejemplo median-
te la bomba P. El paso del electrolito a través del depósi-
to de almacenamiento de hidrato H durante un ciclo de descar-
ga normal del dispositivo acumulador produce la descomposi-
10 ción progresiva del hidrato de halógeno en su seno, con lo
que el halógeno gaseoso liberado se disuelve y/o es arrastra-
do en el electrolito y transportado a través del conducto de
retorno 12 a la pila S para la reposición del abastecimiento
de halógeno elemental a los electrodos normalmente positivos
15 de la misma. Como la descomposición del hidrato de halógeno
es una reacción endotérmica, el depósito de almacenamiento H
debe estar provisto adecuadamente de un cambiador de calor
indicado en 14, para mantener el hidrato de halógeno y el
electrolito que contiene a una temperatura a la que se alcan-
20 ce el comportamiento óptimo de la batería acumuladora duran-
te el ciclo de descarga.

 La pila S, indicada en la Figura 1, está provista
de un terminal positivo 16 y un terminal negativo 18, adap-
tados para ser conectados eléctricamente a una carga, por
25 ejemplo un motor propulsor M, que es selectivamente operable

40 85 32



1 en respuesta a un conmutador 20 dispuesto en serie en el
circuito. En el momento en que los constituyentes reactivos
dentro del dispositivo acumulador de energía eléctrica son
agotados o se aproximan al agotamiento, se efectúa una recar-
5 ga eléctrica del sistema acumulador mediante la aplicación
de una corriente eléctrica de polaridad opuesta a través
de los terminales 16 y 18, por ejemplo por los cables 22 y
24, respectivamente, que son aptos para ser eléctricamente
conectados a una fuente de energía externa tal como una co-
10 rriente alterna generada comercialmente que ha sido sometida
a rectificación para uso en el ciclo de recarga.

Durante el ciclo de recarga, se efectúa una inver-
sión de la reacción química en la cual el metal oxidado pre-
sente en forma de ión disuelto en el electrolito es reducido
15 en el electrodo normalmente negativo y se deposita mientras
que el ión haluro es oxidado en el electrodo normalmente po-
sitivo, volviendo al estado elemental en forma disuelta o de
diminutas burbujas gaseosas en el electrolito. El halógeno
gaseoso así formado es sacado continuamente de la célula
20 por el electrolito a través del conducto de salida 10 y el
electrolito es derivado, por ejemplo por una válvula seleo-
tora 26, a través de un circuito lateral 28 con un disposi-
tivo de enfriamiento o refrigeración R y un dispositivo forma-
dor de hidrato F para efectuar la regeneración del hidrato de
25 halógeno. El hidrato de halógeno así regenerado es devuelto
por el electrolito en circulación al depósito de almacenamien

408302



1 to H, donde es separado y retenido en disponibilidad para el próximo ciclo de descarga del dispositivo acumulador.

De acuerdo con una realización de esta invención, el sistema completo ilustrado esquemáticamente en la Figura 1 es incorporado a un vehículo u otro aparato móvil, efectuándose la recarga conectando el sistema del vehículo a una fuente externa de corriente eléctrica. Esta disposición es ilustrada en la Figura 2. Como indica la figura, la corriente alterna, como la adquirida en una instalación local, es rectificada en un rectificador 30 a corriente continua que se adapta para ser conectada a los terminales de una pila de electrodos 32 en un vehículo 34. Dentro del vehículo, se monta un depósito de almacenamiento de hidrato 36, una unidad de refrigeración 38 y un formador de hidrato 40, proporcionando una unidad incorporada para efectuar la regeneración del hidrato de halógeno y su almacenamiento dentro del depósito. La unidad de refrigeración 38 puede ser accionada apropiadamente por la fuente externa de corriente alterna recibida de la instalación junto con cualquier otro componente operante en el formador de hidrato, incluidos los sistemas de bombeo auxiliares. El vehículo 34 está provisto además de un motor 42, acoplado a transmisión a las ruedas o a otro dispositivo de propulsión dispuesto en una relación de transmisión respecto al suelo.

25 La disposición ilustrada en la Figura 2 es típica

40 97 02



1 de aquellas en las que el dispositivo acumulador de energía
eléctrica es de capacidad suficiente para proporcionar ener-
gía eléctrica para el funcionamiento normal de un día del
vehículo y en el que el sistema acumulador de energía eléc-
5 trica puede ser recargado durante los periodos de no uso,
por ejemplo durante la noche cuando el vehículo está en el
garage. De acuerdo con esta última disposición, pueden efe-
tuarse más economías adquiriendo la energía eléctrica a las
bajas tarifas que prevalecen durante las horas no punta.

10 Otra realización del sistema acumulador de energía
eléctrica aplicado a un vehículo es la ilustrada en la Fi-
gura 3, en la que un vehículo 44 está provisto de un depósi-
to de almacenamiento de hidrato 46, una pila de electrodos
48, un formador de hidrato 50 y un motor de propulsión 52
15 eléctricamente conectado al sistema acumulador y acoplado
por transmisión a las ruedas del vehículo. Lejos del siste-
ma montado en el vehículo se encuentra un rectificador 54
apto para rectificar la corriente alterna adquirida generada
remotamente o adquirida de una instalación y una unidad de
20 enfriamiento o refrigeración 56, que es eléctricamente accio-
nada por la misma fuente de corriente alterna. La producción
del rectificador y de la unidad de refrigeración están adap-
tadas para ser conectadas al sistema del vehículo durante
un ciclo de recarga, en los periodos de no uso del vehículo,
25 como en el caso del vehículo 34 anteriormente descrito. De

409302



1 acuerdo con esta disposición, se efectúa una reducción del pe-
so del sistema en el vehículo mediante la eliminación de la
unidad de refrigeración y el coste de funcionamiento de la
unidad de refrigeración puede ser repartido entre una multi-
5 plicidad de vehículos que son eléctricamente recargados con
la misma.

Todavía otra realización satisfactoria de un sis-
tema de acumulación de energía eléctrica en un vehículo es la
mostrada en la Figura 4. El vehículo 58 va provisto de una pi-
10 la de electrodos 60 incorporada y una zona de almacenamiento
de hidrato 62 que sirve para proporcionar energía eléctrica
a un motor de propulsión 64 para impulsar al vehículo. En es-
te sistema, puede conseguirse otra nueva reducción del peso
o el correspondiente aumento del tamaño de las pilas y del
15 almacenamiento de hidrato mediante el traslado del formador
de hidrato 66, junto con un rectificador 68 y la unidad de
refrigeración 70, a una posición exterior al vehículo en la
que son utilizados solamente durante los periodos de recarga
de ese vehículo o de otros vehículos equipados de forma simi-
lar. Las disposiciones ilustradas en las Figuras 2, 3 y 4
20 pueden ser adaptadas análogamente a los sistemas acumuladores
de energía eléctrica estacionarios en los que las secciones
del sistema de recarga son móviles y pueden ser transportadas
para su conexión al sistema acumulador para efectuar la re-
carga del mismo, que puede ser necesaria de vez en cuando.
25

Todavía otra realización que es algo similar a la

20-302



1 mostrada en la Figura 2 es la ilustrada por un vehículo 72
en la Figura 5. El vehículo 72, además de incorporar un sis-
tema acumulador de energía eléctrica que comprende una pila
de electrodos 74, un depósito de almacenamiento de hidrato
5 de halógeno 76, una unidad de refrigeración 78, un formador
de hidrato 80 y un motor de propulsión 82 para impulsar al
vehículo, contiene además un motor de combustión interna de
combustible fósil, por ejemplo una turbina 84, que recibe
combustible de un tanque 86. La turbina 84 está adaptada pa-
10 ra ser conectada a transmisión a un generador eléctrico 88,
por ejemplo mediante el acoplamiento 90. La turbina 84 puede
girar a una velocidad sustancialmente constante correspondien-
te a las condiciones óptimas de comportamiento de la misma y
puede ser acoplada eléctrica o mecánicamente al dispositivo
15 de propulsión del vehículo para aplicar una fuerza propulsora
suficiente para mantener una velocidad constante moderada del
vehículo sobre un terreno normal. La potencia adicional pa-
ra realizar una aceleración del vehículo y para facilitar la
ascensión de pendientes puede ser suministrada por el dispo-
20 sitivo acumulador de energía eléctrica que contiene, lo mis-
mo que la potencia adicional necesaria para aumentar la velo-
cidad del vehículo. La disposición de energía citada es espe-
cialmente satisfactoria para la conducción prolongada a cam-
po través que aumenta considerablemente el radio de acción del
25 vehículo y también reduce el número de ciclos de recarga del

403302



1 sistema acumulador eléctrico que contiene.

La relación de transmisión del generador 88 mediante el acoplamiento 90 de acuerdo con la disposición citada sirve además para efectuar la regeneración o recarga del sistema acumulador eléctrico del vehículo durante la conducción a baja velocidad constante del mismo, en el que la turbina 84 es de una capacidad adecuada para propulsar al vehículo en estas condiciones así como para proporcionar el exceso de potencia necesaria para generar la corriente de recarga. En esta última disposición, las aceleraciones breves del vehículo, la ascensión de pendientes y/o los aumentos de velocidad son efectuados mediante un abastecimiento suplementario de energía procedente del dispositivo acumulador al motor de propulsión 82 del vehículo.

En cada una de las disposiciones citadas, los formadores de hidrato F pueden estar constituidos por uno cualquiera de los diversos dispositivos satisfactorios que, en combinación con una unidad de refrigeración, son eficaces para transformar una mezcla del halógeno regenerado, por ejemplo cloro y agua, y producir el correspondiente hidrato de halógeno. El hidrato de halógeno formado se separa de la solución acuosa o del electrolito acuoso y se devuelve al depósito H.

Un tipo preferido de dispositivo acumulador de energía eléctrica es aquél donde el hidrato de halógeno puede ser separado por filtración del electrolito retenido en el

40502



1 compartimiento de almacenamiento. Este sistema es descrito
a continuación.

5 Un sistema cerrado preferido de un dispositivo acu-
mulador de energía eléctrica mostrado en la Figura 10 com-
prende una zona o pila de electrodos, indicada en S, cons-
tituida por una y más convenientemente por varias células
electrolíticas individuales, cada una de las cuales compren-
de un electrodo normalmente positivo y un electrodo normal-
mente negativo. El interior de la célula está dispuesto en co-
10 municación con una zona de almacenamiento de hidrato, indica-
da en H, mediante un conducto de entrada 110 y un conducto
de salida 112, incluyendo este último una bomba P para faci-
litar la circulación del electrolito a través de la pila de
electrodos S y después de nuevo a la zona de almacenamiento
15 H para efectuar la reposición del halógeno gaseoso consumido
en la célula.

La reposición del halógeno en el electrolito como
resultado de su reducción en el electrodo normalmente positi-
vo durante la descarga normal del dispositivo acumulador eléc-
20 trico se consigue por la descomposición progresiva de un hi-
drato de halógeno, almacenado en la zona de almacenamiento H,
en halógeno elemental y agua, que es transportado por el elec-
trolito recirculado a la zona de pilas de electrodos S. Como
la descomposición del hidrato de halógeno es endotérmica, ha-
25 bitualmente es conveniente, como muestra la Figura 10, utili-

403502



1 zar un cambiador de calor, indicado en 114, que está conecta
do a la zona de almacenamiento de hidrato H mediante un con-
ducto 116 a través del cual puede circular un fluido cambia-
dor de calor adecuado, por ejemplo mediante una bomba 118.

5 El cambiador de calor 114 también puede servir para extraer
calor de la zona de almacenamiento H durante el ciclo de car
ga del dispositivo acumulador eléctrico, durante el cual se
produce la formación de hidrato de halógeno, lo que constitu-
ye una reacción exotérmica. Como se observará también en la

10 Figura 10, un terminal positivo 120 y un terminal negativo
122 de la pila S están adaptados para ser conectados eléctri-
camente a una carga adecuada, por ejemplo un motor M, median-
te un circuito que incorpora un interruptor selectivamente ac-
cionable 124.

15 El sistema citado es representativo de los que pueden
ser empleados con éxito en un dispositivo acumulador de ener-
gía eléctrica que comprende un metal oxidable y un hidrato
de halógeno, del tipo al que es aplicable esta invención.

20 Como se observará en las ecuaciones anteriores, la
reposición del cloro elemental a medida que es reducido a
ión cloruro en el electrodo normalmente positivo es realiza-
da mediante la descomposición progresiva del hidrato de clo-
ro. Al mismo tiempo, el cinc metálico oxidable es progresiva-
mente oxidado en el electrodo normalmente negativo y pasa al

25 electrolito en forma soluble como ión de cinc. Como se obser-

47302



1 vará, la descomposición del hidrato de cloro, que es algo
similar a la "fusión" del hielo, da lugar a la liberación
de ocho moléculas de agua que también se agregan al electro-
lito y esta dilución del electrolito sirve para compensar la
5 mayor cantidad de haluro metálico agregada al mismo, de mane-
ra que la concentración de la sal haluro metálico en el elec-
trolito permanece razonablemente constante durante la fase
de descarga eléctrica de la batería acumuladora.

La descarga progresiva del dispositivo acumulador
10 acompañada de la descomposición progresiva del hidrato de ha-
lógeno, sin embargo, produce un aumento progresivo del volu-
men del electrolito. Este volumen incrementado más allá de
una cantidad predeterminada, que depende del sistema acumula-
dor específico empleado, puede ser sacado periódicamente y
15 sometido a reprocesado para recuperar y extraer el metal oxi-
dable elemental y el correspondiente hidrato de halógeno.
Alternativamente, al recargar la batería in situ, la conver-
sión progresiva de los haluros metálicos disueltos en los
correspondientes metal y halógeno elementales da lugar a una
20 reducción progresiva del volumen del electrolito ya que en la
formación del hidrato de halógeno se consume agua.

Independientemente del metal oxidable específico
utilizado y del número de células en la pila de electrodos,
25 el factor crucial de la operación de los dispositivos acumu-
ladores de energía eléctrica reside en la reposición del cons

403302



1 tituyente halógeno utilizando un hidrato de halógeno normal-
mente sólido almacenado en la cámara de almacenamiento H
(Figura 10) que, por descomposición, también agrega agua al
electrolito, manteniendo con ello la concentración del halu-
5 ro metálico sustancialmente constante. La velocidad de descom-
posición del hidrato de halógeno está gobernada en parte por
la cantidad de calor aplicada para desplazar el equilibrio
de la reacción hacia la descomposición del hidrato, que es
una reacción endotérmica. También es deseable durante la des-
10 composición del hidrato de halógeno que las partículas con un
tamaño superior a un valor previamente seleccionado no puedan
ser arrastradas por el electrolito a medida que este circula
a través de las células electrolíticas, ya que en algunos ca-
sos la presencia de estas grandes partículas interfiere con
15 la consecución de diagramas de flujo óptimos y la correspon-
diente reducción en la eficiencia de la célula.

La cámara o tanque de almacenamiento, que será des-
crita posteriormente, constituye un medio eficiente para re-
poner continuamente el halógeno de un electrolito que la atra-
20 viesa y además sirve para retener las partículas sólidas de
hidrato de halógeno superiores a un tamaño preseleccionado
dentro de la cámara, evitando su paso a la zona de pilas de
electrodos. La cámara de almacenamiento además proporciona
un medio para separar y extraer las partículas de hidrato de
25 halógeno introducidas en el sistema en forma de suspensión en



1 el electrolito acuoso durante la regeneración del electrolito o durante un ciclo de recarga del dispositivo acumulador, con lo que se consigue la acumulación progresiva del hidrato de halógeno regenerado en la cámara de almacenamiento. Esta
5 reposición del abastecimiento de hidrato de halógeno en la cámara de almacenamiento puede ser conseguida in situ o sacando la cámara de almacenamiento y conectándola a un sistema de regeneración de hidrato de halógeno dispuesto remotamente del dispositivo acumulador de energía eléctrica.

10 Refiriéndonos ahora con detalle a las Figuras 6 y 7, se muestra una cámara de almacenamiento 126 que comprende una pared longitudinal de una sección generalmente circular, con paredes terminales en general convexas que definen un tanque cilíndrico 128 provisto de un conducto de entrada 130 y un
15 conducto de salida 132 en extremos opuestos del mismo. Una rejilla 134 u otro material separador sustancialmente poroso se encuentra superpuesto prácticamente a la totalidad de la superficie interna de la pared del tanque cilíndrico formando un canal poroso a través del cual puede fluir el electrolito que entra por el conducto de entrada y salir por el
20 conducto de salida 132. Sobre la rejilla 134 se dispone una capa generalmente flexible 136 de un medio filtrante y su porosidad es tal que permite el paso del electrolito a su través pero retiene cualquier partícula sólida de hidrato de halógeno cuyo tamaño de partícula es superior a uno previamente
25

403302



1 seleccionado. Como se observará, la capa filtrante 136 puede
adoptar convenientemente la configuración de una bolsa con
un tamaño correspondiente sustancialmente al del interior
del tanque cilíndrico 128, suficientemente flexible para
5 adaptarse a la configuración general interior del mismo. El
extremo de salida de la bolsa filtrante puede estar provisto
convenientemente de una apertura correspondiente al tamaño
del extremo interno del conducto de entrada 130 y puede es-
tar adherido o encolado de otra forma al mismo mediante un
10 adhesivo adecuado que sea resistente al electrolito que lo
atraviesa.

Entre los materiales especialmente satisfactorios pa
ra uso en la fabricación de la capa filtrante 136 se encuentran
los géneros tejidos o tricotados constituidos por materiales
15 resinosos sintéticos como poliolefinas, entre las cuales re-
sulta especialmente satisfactorio el polietileno, politetra-
fluoretileno y plásticos polivinílicos plastificados. El di-
bujo del género y la profundidad del mismo se controlan de
manera que formen una matriz de hilos de filamentos que defi-
20 nen un laberinto poroso que actúa como medio filtrante rete-
niendo las partículas sólidas de un tamaño superior a unas
5 micras y preferiblemente de un tamaño superior a unas 100
micras, al mismo tiempo que permiten el paso no restringido
del electrolito líquido a su través.
25

408302



1 El montaje de la cámara de almacenamiento 126 es
facilitado por la provisión de una pestaña circular 138
fijada en un punto situado a mitad de la longitud del con-
ducto de entrada 130, como se observa mejor en la Figura 6.
5 La pestaña 138 está fijada, de forma que se puede desmontar,
a un extremo del tanque cilíndrico 128 mediante una multipli-
cidad de tornillos 140, colocados a distancias iguales alre-
dedor de la pestaña y con los vástagos roscados de los mis-
mos adecuadamente enroscados en unas aperturas apropiadas
10 dispuestas en el extremo de la pared del tanque 128. Como se
observará además en la Figura 6, el acoplamiento de la cáma-
ra de almacenamiento 126 a un sistema de circulación de eleo-
trolito puede conseguirse fácilmente mediante unas mangueras
flexibles deslizantes 142 colocadas a los extremos de los con-
15 ductos de entrada y salida 130 y 132 y sujetando las manguere-
ras alrededor de los mismos de forma hermética a los líquidos,
por ejemplo mediante las mordazas para mangueras 144.

La cámara de almacenamiento 126, una vez instalada
totalmente llena, es adecuada para proporcionar una descompo-
20 sición controlada del hidrato de halógeno que contiene en res-
puesta al paso del electrolito a su través y el arrastre del
halógeno gaseoso producido como resultado de la reacción de
descomposición. Todo el abastecimiento de hidrato de halóge-
25 no está adaptado para ser consumido durante el curso de una
descarga normal de la batería acumuladora eléctrica y su re-

408302

- 6



1 posición puede conseguirse simplemente desconectando la cá-
mara de almacenamiento del sistema y sustituyéndola por una
segunda cámara de almacenamiento llena con un abastecimien-
to nuevo de hidrato de halógeno o, alternativamente, median
5 te la recarga de la cámara de almacenamiento in situ, por
ejemplo introduciendo una suspensión constituida por electro
lito conteniendo partículas de hidrato de halógeno suspendi-
das en el mismo. A medida que la suspensión atraviesa la cáma-
ra de almacenamiento, la capa filtrante actúa efectuando la
10 separación y la retención de las partículas sólidas de hidra-
to dentro del interior de la cámara, hasta que esta última es-
tá sustancialmente llena por completo con un abastecimiento
nuevo de hidrato de halógeno.

15 Otra posible construcción satisfactoria de una cá-
mara de almacenamiento, es la mostrada en las Figuras 8 y 9.
Se presenta un depósito de almacenamiento 146 que también
comprende un tanque alargado 148 de sección generalmente cir-
cular y con una pareja de paredes terminales convexas dis-
20 puestas una frente a otra. La pared cilíndrica circular del
tanque 148 está formada por una preja de pestañas 150 que
se extienden radialmente y están unidas entre sí, de manera
que se pueden desmontar, mediante diversos afianzadores 152
que se extienden alrededor de las mismas. Retirando los afian-
zadores 152 se tiene acceso al interior del depósito de alma-
25 cenamiento para los fines y en la forma que se describirán

408302

- 6



1 más adelante.

Una de las paredes extremas del tanque está provista de un conducto de entrada 154 para introducir un electrolito o una suspensión de electrolito conteniendo partículas de hidrato de halógeno en el interior del depósito. La pared extrema opuesta va provista de un conducto de salida 156 dispuesto en comunicación con el interior de un filtro tubular 158 que se extiende hacia el interior del tanque 148 hasta un punto separado del conducto de entrada 154 opuesto al mismo. El filtro tubular y la pared interna del tanque 148 definen una cámara anular 160 que es apta para ser llenada con un abastecimiento de hidrato de halógeno y una cámara interna 162 para recibir el electrolito que atraviesa el filtro tubular y para enviarlo a través del conducto de salida 156. El filtro tubular 158 puede comprender un medio filtrante poroso unitario, adecuado, de resistencia estructural suficiente y, alternativamente, puede comprender un soporte cilíndrico adecuado como una tela metálica (no mostrada) sobre el que se dispone un medio filtrante adecuado, actuando la tela metálica de soporte. En este último aspecto, el filtro tubular 158 puede estar formado por los mismos materiales utilizados para la rejilla 134 y la capa filtrante 136 de la cámara de almacenamiento 126 mostradas en las Figuras 6 y 7.

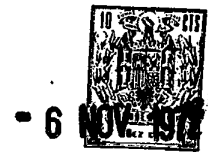
El depósito de almacenamiento 146, mostrado en las Figuras 8 y 9, también está provisto de un serpentín cambiador



1 de calor 164 que se extiende a lo largo de la cámara anular
160 y es sustancialmente concéntrico con el filtro tubular
158. El serpentín cambiador de calor 164 termina en un tubo
5 de entrada 166 y un tubo de salida 168 aptos para ser conec-
tados a una fuente adecuada de un fluido cambiador de calor
que circula a través del serpentín, efectuando con ello la
extracción o adición apropiadas de calor a la mezcla de hidra-
to de halógeno/electrolito dentro del depósito de almacena-
10 cimiento. En las instalaciones en las que el depósito de alma-
cenamiento 146 está conectado de forma desmontable al sistema
de recirculación de electrolito de una batería acumuladora de
energía eléctrica, los conductos de entrada y salida 154 y
156 pueden estar adecuadamente provistos de accesorios de des-
conexión rápida 170 para facilitar su sustitución de vez en
15 cuando. Son ejemplos de dichos accesorios de desconexión rápi-
da las uniones, con un tapajuntas para gases adecuado como,
por ejemplo, un tornillo con un tapajuntas hermético a los
gases a juego, una pestaña con un tapajuntas hermético a los
gases a juego o una junta con cierre de resorte.

20 Independientemente de la forma de la cámara de alma-
cenamiento, puede ser capaz de resistir una presión compren-
dida entre unas 5 y 100 psig (0,35 y 7 kg/cm² manométricos).
A una presión de 5-10 psig (0,35-0,7 kg/cm²), el hidrato de
cloro producido y almacenado contiene 15-13 % de cloro. A
25 30-80 psig (2,1-5,6 kg/cm² manométricos), la concentración
de cloro del hidrato de cloro almacenado oscila aproxima-

408302



1 mente entre 17 y 20 % en peso.

Habiendo descrito la invención, se considera como una novedad y, por lo tanto, reclamamos como de nuestra propiedad lo contenido en las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

1. Un sistema acumulador de energía eléctrica secundario, que comprende por lo menos una célula constituida por un electrodo normalmente positivo para reducir un halógeno dispuesto en contacto eléctrico con el mismo y un electrodo normalmente negativo para oxidar un metal oxidable dispuesto en contacto eléctrico con el mismo, durante la descarga eléctrica de dichas células; un depósito de almacenamiento adaptado para contener una cantidad de hidrato de halógeno; un electrolito acuoso conteniendo iones de dicho metal y de dicho halógeno; medios de comunicación para conectar dicha célula a dicho depósito; medios de circulación para hacer circular dicho electrolito a través de dichos medios de comunicación entre la célula y el depósito citados para oxidar progresivamente dicho metal oxidable y descomponer dicho hidrato de halógeno durante la descarga de la citada célula; medios de carga que comprenden una fuente de energía eléctrica adaptada para ser conectada a dicho sistema acumulador de manera que se invierte la polaridad normal de los electrodos en la citada célula para efectuar la reducción de los iones del metal oxidable en el electrodo normalmente negativo y la oxidación de los iones del halógeno al estado elemental en el electrodo nor

408302



- 6

1 malmente positivo; medios para recuperar el halógeno oxidado
citado; medios de formación de hidrato para transformar una
mezcla del halógeno recuperado y agua, en una proporción ade-
cuada, en el correspondiente hidrato de halógeno; medios de
5 transferencia de calor conectables a dicho sistema durante
su recarga para mantener dicha mezcla dentro de un interva-
lo de temperatura prescrito para facilitar la formación y rege-
neración de dicho hidrato de halógeno y desconectables del mis-
mo después de la recarga y medios de retorno para devolver el
10 hidrato de halógeno regenerado citado a dicho depósito.

2. Un sistema acumulador como el definido en la
Reivindi. 1, montado sobre un vehículo y eléctricamente conec-
tado a un motor que está acoplado a transmisión a unos medios
propulsores dispuestos en posición de propulsión con respec-
15 to al suelo.

3. Un sistema acumulador como el definido en la
Reivindi. 1, en el que dicha fuente de energía eléctrica com-
prende una fuente rectificadora generada desde el exterior de
dicho sistema.

20 4. Un sistema acumulador como el definido en la
Reivindi. 1, en el que dicho medio formador de hidrato está
adaptado para ser conectado, de forma que se pueda desmontar, a
dicho sistema durante la recarga del mismo y desconectable de
aquél después de la recarga.

25 5. Un sistema acumulador como el definido en la

408302

- 6



1 Reivindi. 2, en el que dicha fuente de energía eléctrica
comprende una fuente rectificadora generada desde el exte-
rior de dicho vehículo.

5 6. Un sistema acumulador como el definido en la
Reivindi. 2, en el que dicho medio de transferencia está
dispuesto exteriormente a dicho vehículo.

10 7. Un sistema acumulador como el definido en la
Reivindi. 2, en el que dicho medio formador de hidrato está
dispuesto exteriormente a dicho vehículo y está adaptado
para ser conectado, de forma que se pueda desmontar, a dicho
sistema durante la recarga del mismo y desconectable del
sistema después de la recarga.

15 8. Un sistema acumulador como el definido en
la Reivindi. 2, que comprende además un motor auxiliar adap-
tado para ser acoplado a transmisión a dichos medios propul-
sores para actuar como suplemento de dicho motor.

20 9. Un sistema acumulador como el definido en la rei-
vind. 2, que comprende además un motor auxiliar adaptado pa-
ra ser acoplado a propulsión a un generador para suplemen-
tar la corriente eléctrica proporcionada por dicho sistema.

25 10. Un sistema acumulador como el definido en la rei-
vind. 8, en el que dicho motor auxiliar comprende una turbi-
na de gas combustible fósil adaptada para operar a veloci-
dad sustancialmente constante.



408302

1 11. Un sistema según la Reivindi. 1, que comprende
además un dispositivo de entrada y de salida de dicho de-
pósito de almacenamiento, medios de circulación para hacer
5 circular dicho electrolito entre la célula y a través del
citado depósito de almacenamiento para efectuar la descompo-
sición progresiva del hidrato de halógeno que contiene y
reponer la cantidad de halógeno reducida en el citado elec-
trodo positivo durante la descarga normal de dicha célula,
comprendiendo el citado depósito un medio filtrante poroso
10 interpuesto entre la entrada y la salida que permite el pa-
so a su través del electrolito y retiene dentro de la citada
cámara las partículas de hidrato de halógeno cuyo tamaño es
superior a un límite previamente seleccionado.

15 12. Un sistema acumulador de energía eléctrica co-
mo el definido en la Reivindi. 11, en el que el citado depó-
sito de almacenamiento es de configuración alargada y de
sección sustancialmente circular y en el que la entrada y
la salida citadas están dispuestas en extremos opuestos del
mismo.

20 13. Un sistema acumulador de energía eléctrica co-
mo el definido en la Reivindi. 11, en el que dicho medio
filtrante comprende una capa porosa flexible superpuesta so-
bre la superficie interior de dicho depósito y unos medios
25 separadores interpuestos entre la citada capa y la citada
superficie para mantener una distancia previamente seleccio

408302

- 6 -



1 nada entre ellas que define un canal de paso para el electro-
trolito hacia la citada salida.

5 14. Un sistema acumulador de energía eléctrica como el definido en la Reivindi. 11, en el que el medio filtrante citado está dispuesto en forma de envoltura porosa tridimensional que se extiende en el interior de dicha cámara y en el que el interior de la citada envoltura está dispuesto en comunicación con la salida mencionada.

10 15. Un sistema acumulador de energía eléctrica como el definido en la Reivindi. 11, en el que dicho depósito de almacenamiento está provisto de medios de conexión en la entrada y la salida citadas para conectar dicha cámara a los medios de circulación citados de manera que puedan desmontarse.

15 16. Un sistema acumulador de energía eléctrica como el definido en la Reivindi. 11, en el que dicho medio filtrante comprende un tejido flexible constituido por un material químicamente resistente al electrolito y al hidrato de halógeno mencionados.

20 17. Un sistema acumulador de energía eléctrica como el definido en la Reivindi. 11, en el que dicho medio filtrante comprende un tejido constituido por filamentos seleccionados entre el grupo formado por poliolefinas, politetrafluoretileno y plásticos polivinílicos.

408302

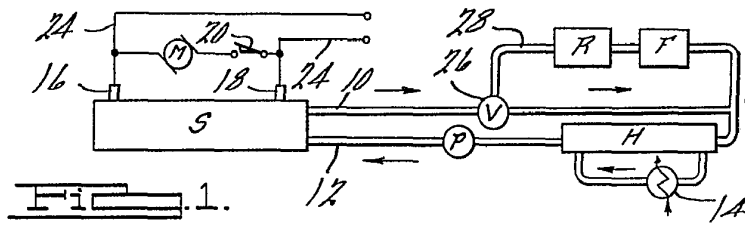


FIG. 1.

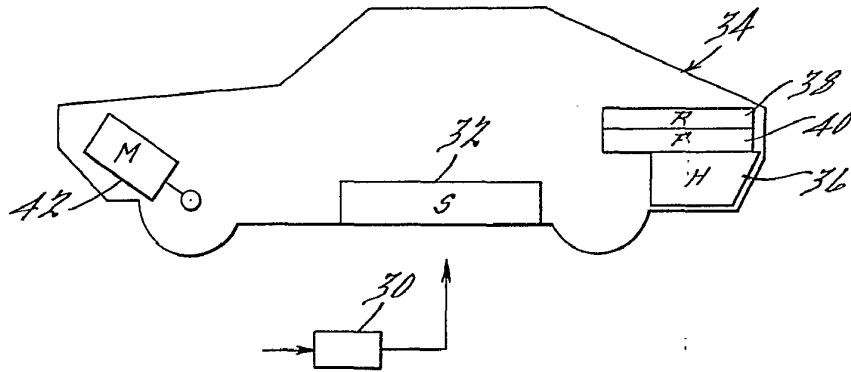


FIG. 2.

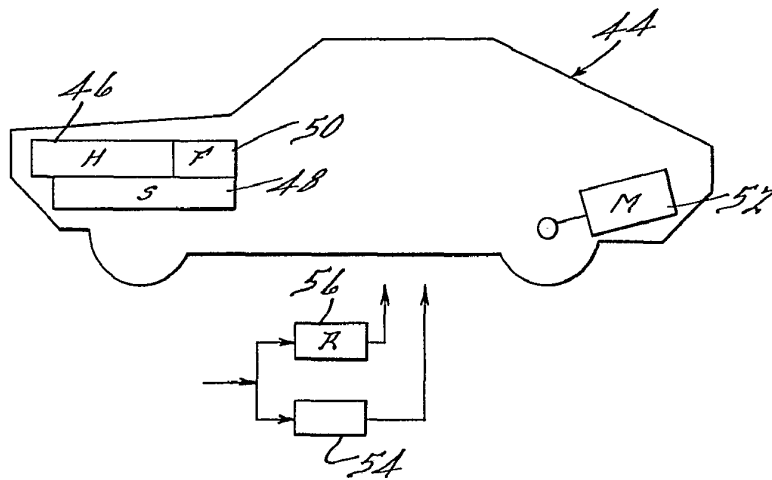


FIG. 3.

ESCALA VARIABLE
 MADRID 6 DE Noviembre DE 1972
 BERNARDO UNGRÍA
 P. P.

408302

- 6 NOV 1972

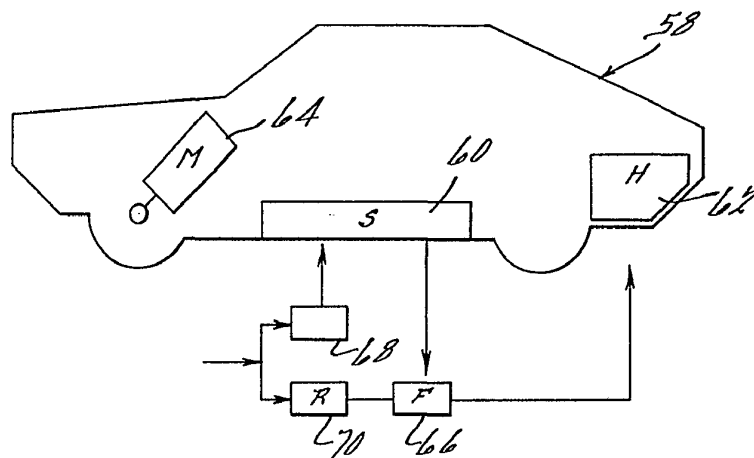


Fig. 4.

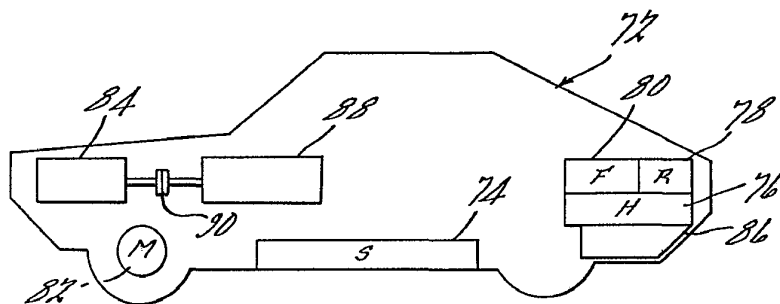


Fig. 5.

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 6 DE Noviembre DE 1972
 BERNARDO UNGRÍA
 P. P.

408302

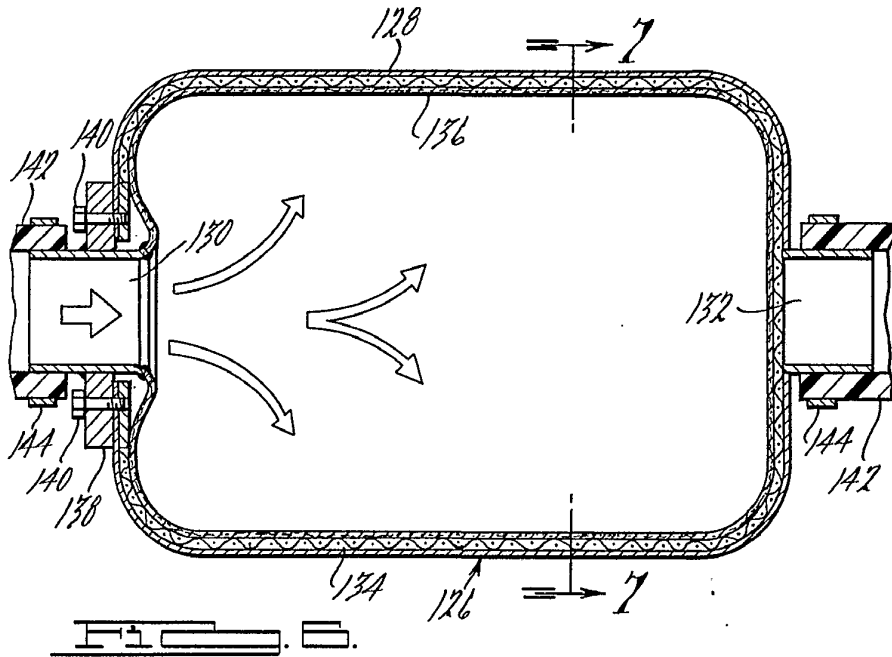


FIG. 6.

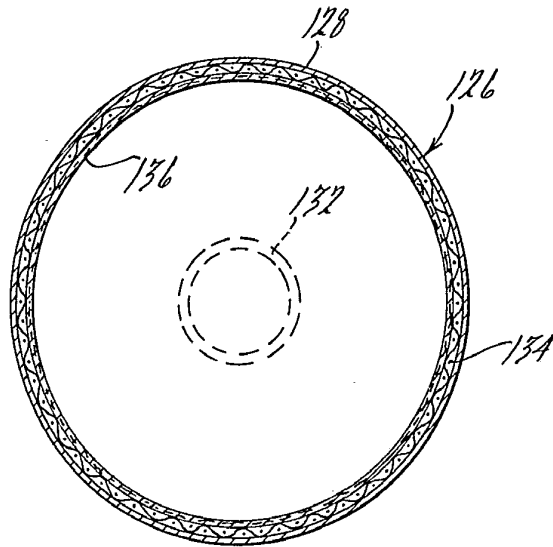
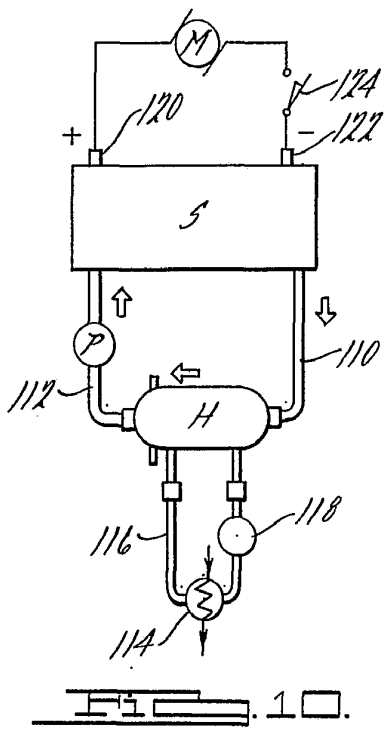
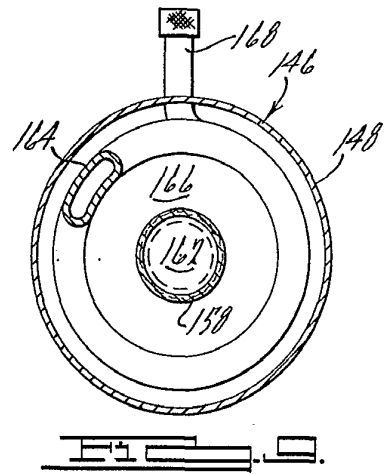
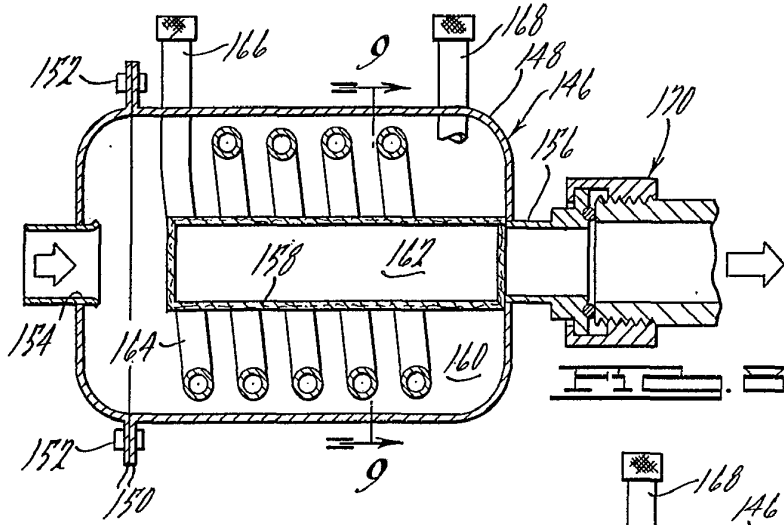


FIG. 7.

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 6 DE Noviembre DE 19 72
 BERNARDO UNGRÍA
 P. P.

408302



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 6 DE Noviembre DE 19 72
 BERNARDO UNERIA
 P. P.