

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

| | | | | | | |
|----|----|----|-----------------------|---------|----|----|
| 19 | ES | 11 | 21 | 444665 | 10 | AI |
| | | 22 | FECHA DE PRESENTACION | | | |
| | | | | 27-1-76 | | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 30 PRIORIDADES: | | |
| 31 NUMERO | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 567.464 | 14-4-75 | Estados Unidos |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | H01M | |
| 64 TITULO DE LA INVENCION | | |
| "UN PROCEDIMIENTO PARA RECARGAR UN ACUMULADOR O UNA BATERIA" | | |
| 71 SOLICITANTE (S) | | |
| FORD MOTOR COMPANY | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| Box 2053, DEARBORN, Michigan 48121 - ESTADOS UNIDOS. | | |
| 72 INVENTOR (ES) | | |
| ROBERT WILLIAM MINCK; NEILL WEBER; y YU-CHIEH CHANG | | |
| 73 TITULAR (ES) | | |
| | | |
| 74 REPRESENTANTE | | |
| D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU | | |

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

Se describe un procedimiento mejorado para recargar elementos de acumulador o baterías del tipo que incluyen en estado des cargado:

- 5 (A) Una zona de reacción anódica que contiene un ánodo reactivo de metal alcalino fundido en contacto eléctrico con un circuito externo;
- 10 (B) Una zona de reacción catódica que contiene (1) reactivos catódicos elegidos entre el grupo que consiste en (i) una composición de una sola fase que incluye sales polisulfuros fundidos de dicho reactivo anódico y (ii) una composición en dos fases que incluye azufre fundido y sales polisulfuros saturados con azufre fundido de dicho reactivo anódico y (2) un electrodo de material poroso, electrónicamente conductor, que está sumergido por lo menos parcialmente en dichos reactivos catódicos; y
- 15 (C) Una barrera permeable a los cationes que se opone al desplazamiento de los líquidos y que está interpuesta entre dichas zonas de reacción anódica y catódica y en contacto con ellas, estando dicho material electrónicamente conductor en contacto eléctrico a la vez con dicha barrera permeable a los cationes y con un circuito externo.
- 20

La mejora según el invento consiste en mantener un gradiente de temperatura en el interior de la zona de reacción catódica durante la recarga de modo que la temperatura de los reactivos catódicos en una primera región adyacente a dicho electrolito sólido sea suficientemente superior a la temperatura de dichos reactivos en una segunda región no adyacente a dicho electrolito sólido para que el azufre situado en dicha primera región se vaporice y sea conducido hasta dicha segunda región donde se condensa.

25

30

1 reactivo catódico; y (3) un electrólito sólido constituido por una
barrera permeable a los cationes que se opone al paso de los líqu
dos y que está interpuesto entre dichas zonas de reacción anódica
y catódica y en contacto con ellas. El término "reactivo" tal co
5 mo se utiliza aquí se aplica a la vez a los reactivos y a los pro
ductos de reacción.

Durante el ciclo de descarga de un dispositivo de este
tipo, los átomos de metal alcalino tal como sodio suministran un
electrón a un circuito externo y el catión resultante atraviesa
10 la barrera de electrólito sólido y penetra en el electrólito lí
quido para unirse con los iones de sulfuro. Los iones de sulfuro
se forman por medio de transferencia de carga en la superficie del
electrodo poroso mediante reacción del reactivo catódico con los
electrones conducidos a partir del circuito externo a través del
15 electrodo poroso. Debido a que la conductividad iónica del elec
trólito líquido es inferior a la conductividad electrónica del ma
terial del electrodo poroso, es conveniente que durante la descar
ga los electrones y el azufre sean aplicados y distribuidos a lo
largo de la superficie del material conductor poroso en la proxi
20 midad del electrólito sólido permeable a los cationes. Cuando se
suministran de esta manera el azufre y los electrones, unos iones
de sulfuro pueden formarse cerca del electrólito sólido y por tan
to los cationes del metal alcalino pueden salir del electrólito
sólido y penetrar en el electrólito líquido, combinándose para
25 formar un polisulfuro de metal alcalino cerca del electrólito só
lido.

Durante el ciclo de carga de un dispositivo de este ti
po, cuando se aplica al ánodo un potencial negativo superior a la
tensión del elemento en circuito abierto, se produce la operación
30 opuesta. Por tanto unos electrones son extraídos del polisulfuro

1 de metal alcalino por transferencia de cargas en la superficie del
electrodo poroso y son conducidos a través del material del elec-
trodo hasta el circuito externo, y el catión de metal alcalino es
conducido a través del electrólito líquido y del electrólito sólido
5 do hasta el ánodo donde recibe un electrón procedente del circuito
externo. En razón de las conductividades relativas mencionadas
más arriba de las fases iónicas y electrónicas, este procedimiento
de carga ocurre preferentemente en la proximidad del electrólito
sólido y deja azufre elemental fundido. Como puede verse facilmen-
10 te, la producción de grandes cantidades de azufre cerca de la su-
perficie de la membrana permeable a los cationes tiene un efecto
de limitación sobre la capacidad de recarga. Esto se debe a que
el azufre no es conductor y cuando cubre las superficies del elec-
trodo poroso la transferencia de cargas se ve inhibida y la opera-
15 ción de carga es mermada en grado importante o se interrumpe. Por
consiguiente, con el objeto de mejorar la capacidad de recarga de
un elemento de este tipo, es necesario, no solamente suministrar
polisulfuro a la superficie del electrodo poroso en la proximidad
de la membrana permeable a los cationes, sino también eliminar el
20 azufre de esta superficie.

En la Patente de los Estados Unidos No. 3.811.493 y en
la solicitud de Patente de los Estados Unidos No. de Serie 545.048
del 29 de enero de 1.975 se describen unos dispositivos de trans-
formación de energía eléctrica que permiten o facilitan una trans-
25 ferencia mejorada de grandes cantidades de agente reactivo y de
productos de reacción hacia y a partir de la proximidad del elec-
trólito sólido y del electrodo poroso tanto durante la descarga
como durante la carga. En el dispositivo descrito en la Patente,
un electrólito conductor iónicamente, está situado entre un primer
30 agente reactivo en un recipiente y un segundo agente reactivo en

1 otro recipiente. Un electrodo para uno de los reactivos incluye
una capa de material poroso, electrónicamente conductor, que tie
ne una superficie en contacto con un lado del electrólito conduc
tor iónicamente, mientras que su otra superficie está en contacto
5 con un elemento electrónicamente conductor, realizado en una sola
pieza, permeable a la circulación másica de su reactivo y que es
tá conectado eléctricamente con el circuito externo. Un volumen
abierto existe entre el elemento construido de una sola pieza y
la pared del recipiente para facilitar la libre circulación y el
10 mezclado del reactivo. Los reactivos fluyen también fácilmente a
través del elemento conductor para penetrar en la capa poroso elec
trónicamente conductora. El elemento conductor distribuye los elec
trones al material conductor poroso, el cual a su vez transfiere
los electrones hacia o a partir de los reactivos.

15 La mejora descrita en la presente solicitud de Patente
consiste en diseñar la zona de reacción catódica del dispositivo
de tal manera que se forme en dicha zona una multiplicidad de ca
nales y/o espacios exentos de electrodos conductores porosos y que
están adaptados para facilitar la libre circulación de los reacti
20 vos catódicos durante el funcionamiento del aparato. Esta circu
lación se obtiene por libre convección en el interior de los cana
les y/o de los espacios, y por efecto capilar del material poroso
conductor sobre los reactivos catódicos.

Ambos modelos de la técnica anterior son eficaces para
25 facilitar la distribución de los reactivos tanto durante la descar
ga como durante la carga. Sin embargo, incluso con estos modelos
mejorados resulta difícil recargar los elementos o las baterías a
gran velocidad. El invento descrito aquí soluciona estos proble
mas de recarga y aumenta la capacidad en amperios-horas de dichos
30 dispositivos recargados, facilitando la transferencia de los vapo-

1 res de azufre en el interior de la zona de reacción catódica durante la recarga.

BREVE DESCRIPCION DEL INVENTO

5 El procedimiento mejorado según el invento que permite obtener estos resultados consiste en mantener un gradiente de temperatura en el interior de dicha zona de reacción catódica de tal manera que la temperatura de los reactivos catódicos situados en una primera región adyacente a dicho electrólito sólido sea suficientemente superior a la temperatura de los reactivos catódicos situados en una segunda región no adyacente a dicho electrólito para que el azufre se vaporice en dicha primera región y sea conducido a dicha segunda región donde se condensa. La mejora según el invento puede ser utilizada con cualquier modelo de elemento o batería del tipo descrito más arriba y naturalmente puede ser utilizado con modelos de la Patente y de la solicitud de Patente mencionadas más arriba para mejorar todavía los resultados conseguidos con ellas.

15 El invento se entenderá más claramente leyendo la siguiente descripción detallada tomada conjuntamente con los dibujos en los cuales:

20 La figura 1 representa una vista en sección vertical de un elemento adaptado para ser recargado de acuerdo con el procedimiento del invento;

25 La figura 2 es un gráfico de la tensión en circuito abierto del elemento del tipo descrito más arriba en función de la fracción molar de azufre en los reactivos catódicos; y

30 La figura 3 es un gráfico que representa las diferenciales de temperatura necesarias para conseguir el gradiente de temperatura deseado para dos elementos diferentes de acuerdo con el invento.

1 DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

Descripción del Dispositivo

Los dispositivos de transformación de energía eléctrica del tipo de acumulador o recargables a los cuales el procedimiento del invento se aplica, y varios componentes de los mismos, se describen en las siguientes Patentes de los Estados Unidos cuyas descripciones se incorporan aquí a título de referencia: 3.404.035; 3.404.036; 3.413.150; 3.446.677; 3.458.356; 3.468.709; 3.468.719; 3.475.220; 3.475.223; 3.475.225; 3.535.163; 3.719.531 y 3.811.493.

10 Como se ha mencionado más arriba, los dispositivos de transformación de energía eléctrica del tipo de acumulador, a los cuales se aplica el procedimiento según el invento incluyen generalmente: (1) una zona de reacción anódica que contiene un ánodo reactivo de metal alcalino fundido en contacto eléctrico con el
15 circuito externo; (2) una zona de reacción catódica que contiene (a) un reactivo catódico que incluye un electrólito líquido elegido entre azufre o una mezcla de azufre y de polisulfuro saturado con azufre de dicho reactivo metal alcalino fundido que puede reaccionar electroquímicamente de manera reversible con dicho reactivo
20 anódico y (b) un electrodo de material conductor poroso que está sumergido por lo menos parcialmente en dicho reactivo catódico y
 (3) una barrera permeable a los cationes que se opone al desplazamiento del líquido y que está interpuesta entre dichas zonas de reacción anódica y catódica y está en contacto con ellas, estando dicho material poroso en contacto eléctrico con dicha barrera
25 permeable a los cationes y con el circuito externo.

 El reactivo anódico utilizado en dichos dispositivos es un metal alcalino que se mantiene a una temperatura superior a su punto de fusión cuando el dispositivo está funcionando. El reactivo anódico se calienta por cualquier medio convencional por ejem
30

1 plo, sin carácter limitativo, calentamiento por efecto Joule, ca-
lentamiento por inducción. El reactivo anódico puede ser consi-
derado también como ánodo propiamente dicho o conductor a través
del cual se efectúa la circulación de los electrones hacia el cir-
5 cuito externo. Un componente de acumulador de este tipo se llama
convencionalmente electrodo sacrificial porque además de su papel
de conductor está sometido igualmente a la reacción electroquími-
ca. Se utiliza sodio fundido como reactivo anódico en la mayoría
de los modos de realización preferidos de dichos aparatos. Sin
10 embargo, pueden emplearse potasio, litio, otros metales alcalinos,
mezclas de estos metales alcalinos, o aleaciones que contiene di-
chos metales alcalinos.

El reactivo catódico es un material fundido que puede
reaccionar electroquímicamente de manera reversible con el reac-
15 tivo anódico. La figura 2 representa la relación que existe en-
tre la tensión en circuito abierto y la fracción molar del azufre
contenido en el reactivo catódico. Este gráfico facilita la des-
cripción de la descomposición de los reactivos catódicos durante
la carga y la descarga. En el estado de carga teóricamente com-
20 pleta, el reactivo catódico incluye 100% de azufre elemental.
Cuando el dispositivo empieza a descargarse, la fracción molar del
azufre elemental disminuye mientras que la tensión en circuito a-
bierto permanece constante. Durante esta parte del ciclo de des-
carga, cuando la fracción molar del azufre disminuye desde 1,0
25 hasta aproximadamente 0,72, el reactivo catódico presenta dos fa-
ses, una que está constituida por azufre esencialmente puro y la
otra por un polisulfuro de metal alcalino saturado con azufre con
una relación molar de 5,2:2 entre azufre y metal alcalino. Cuan-
do el dispositivo se ha descargado hasta el punto en el cual la
30 fracción molar del azufre es aproximadamente de 0,72, el reacti-

1 vo catódico pasa a presentar una naturaleza esencialmente monofásica ya que todo el azufre elemental ha formado sales polisulfuros. Cuando el dispositivo se descarga más completamente, los reactivos catódicos permanecen de naturaleza monofásica y cuando
5 la fracción molar del azufre disminuye, la tensión en circuito abierto disminuye también de acuerdo con el cambio en la reacción que determina el potencial. De este modo el aparato continúa descargándose a partir de un punto en el cual las sales de polisulfuro contienen azufre y metal alcalino con una relación molar de aproximadamente 5,2:2 hasta el punto en el cual las sales de polisulfuro contienen azufre y metal alcalino con una relación de aproximadamente 3:2. En este punto el aparato está completamente descargado. Mientras se carga o se descarga el aparato, las concentraciones relativas de azufre y de metal alcalino varían considerablemente. Esta relación determina el punto de fusión de los reactivos catódicos y por tanto depende de la temperatura de funcionamiento del elemento y viceversa.
15

El reactivo anódico está separado del reactivo catódico por una barrera sólida que se opone al paso de los líquidos y que es selectivamente conductora de los iones con relación a los cationes del reactivo anódico y por tanto es sustancialmente impermeable a otros iones que pueden formarse en el reactivo catódico. Por tanto el separador de zonas de reacción o electrólito sólido es un material que permite la transferencia de los iones del reactivo catódico a través del separador hasta el reactivo catódico durante el funcionamiento del aparato. El reactivo catódico conjuntamente con el separador, constituye una barrera suficiente a la libre circulación de los electrones en la porción interna del circuito eléctrico para permitir que se forme una diferencia de potencial en los electrodos respectivos del aparato
20
25
30

1 durante su funcionamiento. Es preferible que el separador sea
lo más delgado posible sin sacrificar indebidamente su resis-
tencia mecánica. Aunque el espesor óptimo pueda variar con la uti-
lización prevista, se ha comprobado que son eficaces separadores
5 que tienen un espesor incluido entre 20 y 2.000 micrones, aproxima-
damente y preferentemente entre 100 y 1.000 micrones aproxima-
damente.

Se ha comprobado que los materiales vidriosos y los ma-
teriales cerámicos policristalinos son adecuados para ser emplea-
dos en estos aparatos como electrólitos sólidos o separadores de
10 zona de reacción. Entre los vidrios que pueden ser empleados con
dichos aparatos y que presentan una resistencia anormalmente ele-
vada al ataque por metales alcalinos fundidos se hallan los que
tienen la siguiente composición: (1) óxido de sodio con un por-
centaje molar incluido entre 47 y 53 aproximadamente, óxido de a-
luminio con un porcentaje molar incluido entre 0 y 15 aproxima-
15 damente y preferentemente entre 3 y 12 aproximadamente, dióxido de
silicio con un porcentaje molar incluido entre 34 y 50 aproxima-
damente; y (2) óxido de sodio con un porcentaje molar incluido en-
20 tre 35 y 65 aproximadamente y preferentemente entre 47 y 58 apro-
ximadamente, óxido de aluminio con un porcentaje molar incluido
entre 0 y 30 aproximadamente, y preferentemente entre 20 y 30 a-
proximadamente, y óxido de boro con un porcentaje molar incluido
entre 20 y 50 aproximadamente, y preferentemente entre 20 y 30 a-
25 proximadamente. Estos vidrios pueden ser preparados por procedi-
miento convencionales de fabricación de vidrio utilizando los in-
gredientes enumerados y sometidos a la acción del fuego a una
temperatura de aproximadamente 1.482°C (2.700°F).

Los materiales cerámicos policristalinos útiles como se-
30 paradores de zonas de reacción o electrólitos sólidos son óxidos

1 bi o multimetálicos. Entre los óxidos policristalinos bi o mul-
timetálicos más útiles para los aparatos en los cuales se aplica
el procedimiento del invento están los de la familia del Beta-alu-
mina que presentan todos una estructura cristalina genérica que
5 puede ser identificada fácilmente mediante difracción por rayos
X. En efecto, la alúmina tipo Beta o la alúmina tipo Beta sodio
es un material que puede ser considerado como una serie de capas
de óxido de aluminio mantenidas separadas por columnas de cadenas
de enlace lineales Al-O con unos iones de sodio que ocupan empla-
10 zamientos situados entre las capas y las columnas mencionadas más
arriba. Entre los numerosos materiales a base de alúmina tipo Be-
ta tipo cristalino útiles como separadores de zonas de reacción o
electrólito sólido se hallan los siguientes:

(1) Alúmina tipo Beta normal que presenta la estructura
15 cristalina mencionada más arriba, que incluye una serie de capas
de óxido de aluminio mantenidas separadas por unas capas de cade-
nas de enlace lineales de Al-O con sodio ocupando emplazamientos
entre las capas y las columnas en cuestión. La alúmina Beta se
forma a partir de composición que incluye óxido de aluminio a razón
20 de por lo menos el 80% del peso total y preferentemente por lo me-
nos el 85% aproximadamente del peso total y óxido de sodio que re-
presenta de 5 a 15% del peso total y preferentemente de 8 a 11%
del peso total aproximadamente. Existen dos formas cristalinas
bien conocidas de la alúmina tipo Beta que presentan ambas la es-
25 tructura cristalina genérica de la alúmina tipo Beta descrita más
arriba y que pueden ser identificadas ambas por su propia caracte-
rística de difracción por rayos X. La alúmina Beta es una forma
cristalina que puede ser representada por la fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$.
La segunda forma cristalina es la B "-alúmina que puede ser re-
30 presentada por la fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Se observará que la forma

1 cristalina B" de la alúmina tipo Beta contiene aproximadamente el
doble de sosa (óxido de sodio) por unidad de peso del material,
con relación a la Beta-alúmina. La estructura cristalina B"-alú
5 mina es la que se prefiere para la formación del electrólito só-
lido o de los separadores de zonas de reacción para el aparato al
cual se aplica el procedimiento del invento. De hecho, si la for
ma Beta menos conveniente está presente en cantidades apreciables
en la cerámica final, ciertas propiedades eléctricas del invento
se ven perjudicadas.

10 (2) Alúmina tipo Beta modificada con óxido de boro B_2O_3
que se obtiene añadiendo a la composición óxido de boro a razón
de 0,1 - 1% del peso.

(3) Alúmina tipo Beta substituída en la cual los iones
de sodio de la composición han sido substituídos parcial o total
15 mente por otros iones positivos los cuales son preferentemente io
nes metálicos.

(4) Alúmina tipo Beta modificada mediante adición de una
pequeña proporción en peso de iones metálicos con una Valencia no
superior a 2 de tal manera que la composición de alúmina tipo Be-
20 ta modificada incluya una mayor proporción en peso de iones de a-
luminio y oxígeno y una menor proporción en peso de un ión metá-
lico en combinación reticular cristalina con cationes que migran
respecto al retículo cristalino como resultado de un campo eléc-
trico, siendo el modo de realización preferido para ser empleado
25 en dichos aparatos de conversión de energía eléctrica, el modo de
realización en el cual el ión metálico que tiene una valencia no
superior a 2 es, ya sea litio, ya sea magnesio, o bien una combina
ción de litio y de magnesio. Estos metales pueden estar incluí-
dos en la composición bajo la forma de óxido de litio o de óxido
30 de magnesio o de mezclas de estos en cantidades que representa de

1 0,1 a 5% del peso aproximadamente.

El electrodo catódico o material conductor poroso está en contacto eléctrico, y preferentemente en contacto físico, a la vez con la barrera permeable a los cationes o electrólito sólido y el recipiente en el cual está contenido el aparato de conversión de energía eléctrica. El material conductor tiene una superficie notablemente superior a la del cátodo sólido y puede estar constituido por cualquier material poroso electrónicamente conductor y resistente al ataque por los reactivos contenidos en la zona de reacción catódica. Entre los materiales que pueden ser empleados se hallan los fieltros o las espumas de grafito o de carbonos vídriosos.

Aunque los acumuladores o las baterías a las cuales se aplica el procedimiento del invento pueden presentar un cierto número de configuraciones diferentes, varias de las cuales se describen en las Patentes incorporadas más arriba, una configuración preferida que es particularmente adecuada para la recarga, de acuerdo con el procedimiento del invento, incluye: (1) un recipiente tubular que está en contacto eléctrico con el circuito eléctrico externo; (2) una barrera tubular permeable a los cationes que se opone al desplazamiento de los líquidos y que está dispuesta en el interior de dicho recipiente tubular para crear una zona de reacción anódica en el interior de dicha barrera tubular y una zona de reacción catódica entre dicha barrera tubular y dicho recipiente tubular; (3) un reactivo anódico de metal alcalino fundido en el interior de dicha zona de reacción, en contacto eléctrico con dicho circuito eléctrico externo; (4) un reactivo catódico que incluye un electrólito líquido que puede reaccionar electroquímicamente de manera reversible con dicho reactivo anódico y que, en estado descargado, se elige entre el grupo que consiste

1 en (a) una composición monofásica que incluye sales de polisulfu
ro fundido de dicho reactivo anódico y (b) una composición bifá-
sica que incluye azufre fundido y sales de polisulfuro saturado
con azufre de dicho reactivo anódico; y (5) un electrodo de mate-
5 rial conductor poroso que está dispuesto en el interior de dicha
zona de reacción catódica, sumergido por lo menos parcialmente en
un reactivo catódico y que está en contacto tanto eléctrico como
físico a la vez con la barrera tubular y el recipiente tubular.
Dichos acumuladores tubulares o cilíndricos incluyen por tanto
10 unas zonas de reacción catódica que rodean completamente el elec-
trólito sólido o separador de zonas de reacción.

Procedimiento de Recarga Según el Invento

Los acumuladores o las baterías descritas más arriba se
recargan de manera convencional como las demás baterías o los de-
15 más acumuladores recargables, es decir mediante aplicación de un
potencial negativo al ánodo del dispositivo. Como se ha indicado
más arriba, durante el ciclo de carga se produce una reacción elec-
troquímica opuesta a la que ocurre durante la descarga. De este
modo unos electrones son extraídos del polisulfuro metálico alca-
20 lino mediante transferencia de cargas en la superficie del elec-
trodo poroso y son conducidos a través del material del electrodo
hasta el circuito externo. El catión de metal alcalino es con-
ducido a través del electrólito líquido y del electrólito sólido
hasta el ánodo donde recibe un electrón procedente del circuito
25 externo.

El examen de la figura 2, que representa gráficamente
la relación entre la tensión de circuito abierto y la fracción
molar de azufre en el reactivo catódico del dispositivo facilita-
rá la siguiente descripción de las reacciones electroquímicas que
30 se producen en el interior del elemento durante la carga. En el

1 estado de descarga completa, la relación molar del azufre respec
to al metal alcalino en el polisulfuro fundido es aproximadamen
te de 3:2. Ya que en este estado el polisulfuro fundido es de
naturaleza monofásica, la actividad del azufre en el metal fundi-
5 do es sustancialmente inferior a la unidad cuando la fracción mo
lar del azufre es de aproximadamente de 0,60, y se acerca a la uni
dad cuando la fracción molar se acerca a 0,72, punto en el cual
el polisulfuro se satura con azufre. Cuando se recarga el elemen
to, se forma azufre elemental de manera momentánea sobre las su-
10 perfcies del electrodo poroso, en la proximidad del electrólito
cerámico sólido. Ya que el azufre no es conductor, la presencia
de azufre elemental sobre el electrodo poroso podría crear difi-
cultades para continuar la operación de recarga. Sin embargo,
cuando la fracción molar de azufre en el baño fundido está inclui
15 da entre 0,60 y 0,72 aproximadamente, es decir en la región mono
fásica, el azufre que se forma en la superficie del electrodo po
roso tiende a reaccionar inmediatamente con el polisulfuro fundi-
do en la proximidad del mismo para formar un segundo polisulfuro
en el cual la relación molar entre azufre y metal alcalino es su
20 perior a 3:2. Este fenómeno se produce cuando la relación molar
entre azufre y metal alcalino es aproximadamente de 5,2:2. Este
es el punto del grafico de la figura 2 en el cual la fracción mo
lar del azufre es de aproximadamente de 0,72 y la tensión en cir
cuito abierto pasa a ser constante.

25 Cuando se continúa la carga del elemento de la batería,
el polisulfuro saturado con azufre deja de reaccionar con el azu
fre elemental depositado en el electrodo poroso para formar un
polisulfuro que tiene una relación molar más elevada entre azufre
y metal alcalino. Por tanto, cuando el ciclo de carga continúa,
30 el reactivo catódico pasa a tener una naturaleza bifásica. Una

1 fase está constituida por azufre elemental y la otra está consti-
tuída por polisulfuro de metal alcalino saturado con azufre en el
cual la relación molar entre azufre y metal alcalino es aproxima-
damente de 5,2:2, aumentando continuamente la fracción molar del
5 azufre contenido en la zona de reacción catódica mientras el ci-
clo de recarga va progresando. Esta región del ciclo de recarga
es en la cual se presentan dificultades importantes debido a la
formación de grandes cantidades de azufre elemental no conductor
sobre las superficies del electrodo poroso. De hecho, resulta ex
10 tremadamente difícil recargar dichos acumuladores o dichas bate-
rias en un grado apreciable más allá del punto en el cual el po-
lisulfuro empieza a saturarse con azufre y por tanto el depósito
de azufre elemental tiene un efecto de limitación sobre la capa-
cidad de recarga.

15 El procedimiento mejorado según el invento sirve para
superar la dificultad producida por azufre elemental en la super-
ficie del electrodo poroso cerca del electrodo de cerámica sólido.
El invento consiste en mantener un gradiente de temperatura
en el interior de la zona de reacción durante el ciclo de recar-
20 ga de tal manera que la temperatura de los reactivos catódicos en
la región adyacente al electrólito sólido sea suficientemente su-
perior a la temperatura de los reactivos catódicos en una segun-
da región separada del electrólito sólido, para que el azufre ele-
25 mental situado en la primera región se vaporice y sea transporta-
do a la segunda región donde se condensa. Manteniendo este gra-
diente de temperatura se obtiene una circulación de agentes reac-
tivos en el interior de la zona de reacción catódica, desplazando
así el azufre elemental aislante de la región adyacente al
electrólito y permitiendo que los polisulfuros que no han reac-
30 cionado se desplacen hasta la proximidad del electrólito sólido

1 para que la reacción de recarga pueda continuar. Es evidente que
la mejora según el invento tiene su ventaja máxima en aquella par
te del ciclo de recarga en la cual se forman dos fases, una fase
de azufre y una fase de sales de polisulfuro saturado con azufre,
5 ya que el azufre elemental tiende a acumularse en grandes cantida
des y no puede reaccionar más allá con el polisulfuro. Sin embar
go, el invento presenta también ventajas en la región monofásica
del ciclo de recarga ya que facilita la eliminación del azufre
elemental que se ha depositado cerca del electrólito de cerámica
10 y sobre el electrodo poroso. Por tanto, en este estado monofási
co, el gradiente de temperatura no solamente ayudará a transpor
tar el azufre a partir de la región próxima al electrólito de ce
rámica sólida sino que ayudará a distribuir el azufre elemental
de tal manera que pueda reaccionar más rápidamente con las sales
15 de polisulfuros en su proximidad inmediata.

Los peritos en la materia conocen varios métodos para
obtener la necesaria diferencia de temperatura en el interior del
elemento, entre la primera región próxima al electrólito cerámi
co sólido y la segunda región donde se desea que se condense el
20 azufre vaporizado. Sin embargo, alguno de los posibles método pa
ra obtener esta adecuada diferencia de temperatura o gradiente de
temperatura en el interior del elemento consiste en: (1) utilizar
las pérdidas internas asociadas con el funcionamiento del elemen
to; (2) aumentar las pérdidas normales del elemento cargando es
25 te con una corriente eléctrica que consiste en una elevada compo
nente de corriente alterna además de la componente de corriente
continua; (3) Añadir calor al reactivo anódico de metal alcalino
haciendo circular un fluido caliente a través de unos tubos situa
dos en el reactivo de metal alcalino; (4) calentar el ánodo de
30 metal alcalino por efecto Joule producido en un calentador eléc

1 trico introducido en el metal alcalino pero eléctricamente aisla
do del mismo; (5) reducir la cantidad de calor extraída del vo-
lumen reactivo del elemento por conducción a lo largo de la co-
luna de metal alcalino y mediante ulterior transferencia de ca-
5 lor a través de las paredes del recipiente de sodio, haciendo va-
riar el diseño del elemento por ejemplo (a) aumentando la relación
longitud/superficie de sección transversal de la columna de metal
alcalino o (b) aislando térmicamente el depósito de metal alcalino
respecto al medio ambiente; y combinaciones de estos procedimien-
10 tos.

La figura 1 representa una vista esquemática en sección
transversal vertical de un acumulador o elemento recargable adap-
tado para ser recargado y que utiliza la mejora según el invento.
El elemento ilustrado tiene la configuración tubular descrita más
15 arriba que incluye un recipiente de cátodo tubular 2 por ejemplo
de acero inoxidable revestido, y un tubo 4 de cerámica conductora
de los cationes, dispuesto en su interior. El sodio líquido 6,
es decir el reactivo anódico, está representado en el interior
del tubo 4. Este sodio líquido se suministra a la zona de reac-
20 ción anódica a partir de un depósito de sodio 8 formado con un ma-
terial adecuado tal como acero inoxidable. En 10 se representa
un conducto de llenado obturable que sirve para introducir el so-
dio en el depósito. El terminal negativo 12 está conectado por
un hilo no representado a un circuito externo. Los reactivos ca-
25 tódicos 14 que incluyen azufre líquido y polisulfuro de sodio es-
tán contenidos en la zona de reacción catódica formada entre el
recipiente tubular 2 y el electrólito sólido tubular 4. El elec-
trodo poroso 16 está dispuesto en el interior de la zona de reac-
ción catódica y está sumergido por lo menos parcialmente en el
30 reactivo catódico 14. Los conductores electrónicos 18 unen ese

1 electrodo poroso 16 con el recipiente conductor 2. Esto comple-
ta el circuito desde el electrodo poroso hasta el recipiente el
cual, a su vez, está conectado a través del terminal positivo 20
al circuito externo. El conducto de llenado obturable 22 puede
5 ser utilizado para llenar la zona de reacción catódica con azufre.
La zona de reacción catódica que contiene reactivo catódico 14
está herméticamente aislada de la zona de reacción anódica y del
depósito de sodio 8 por un material aislante 24 tal como alfa-
alúmina. El elemento aislante está mantenido herméticamente se-
10 parado del recipiente 2 y del electrólito sólido 4 por una jun-
tas de estanqueidad 26. El calentador eléctrico 28 conectado con
una fuente de energía separada está dispuesto en el interior de
la zona de reacción anódica. Este calentador se emplea para ca-
lentar el sodio situado en la zona de reacción anódica a una tem-
15 peratura superior a la temperatura de los agentes reactivos en
la zona de reacción catódica. A continuación el calor es trans-
ferido a través del electrólito sólido 4 hasta los reactivos ca-
tódicos constituidos por azufre y polisulfuro de sodio en la pro-
ximidad del electrólito sólido 4 y alrededor del mismo. Esta
20 transferencia de calor hace que aquella parte del reactivo cató-
dico situada en la proximidad inmediata del tubo de cerámica só-
lida se caliente a una temperatura superior a la de aquellas par-
tes del reactivo catódico que están más alejadas del electrólito
sólido. Se obtiene así el gradiente de temperatura descrito más
25 arriba en el interior de la zona de reacción catódica. La canti-
dad de calor aplicada a la cámara anódica por medio del calenta-
dor 28 debe ser suficiente para que se produzca la transferencia
a la zona de reacción catódica de un calor suficiente para vapo-
rizar el azufre en la zona inmediatamente adyacente al electróli-
30 to sólido 4, particularmente en el interior de la región en la

1 cual está sumergido el electrodo poroso. En resumen, la tempe-
ratura debe ser bastante elevada para que el azufre hierva en la
región adyacente al electrólito sólido. Al respecto se observa-
rá que los gases residuales y el vapor de azufre estarán presen-
5 ten en la región 30 encima de los reactivos catódicos 14 de la zo-
na de reacción catódica. La presión residual de los gases 30 se
mantendrá a un nivel adecuadamente bajo para no inhibir la vapo-
rización de azufre a partir del reactivo catódico 14. La presión
residual es preferentemente inferior a la presión de vapor del a-
10 zufre a la temperatura de funcionamiento del elemento y de mane-
ra todavía más preferida será inferior a aproximadamente 1/10 la
presión de vapor de azufre a la temperatura de funcionamiento.

El material aislante 32 que se representa situado alre-
dedor del depósito de sodio 8 puede emplearse para reducir las
15 pérdidas térmicas a partir del sodio y por tanto contribuye a la
producción del gradiente de temperatura deseado. Este material
aislante puede utilizarse solo o con medios de calentamiento adi-
cionales.

Los ejemplos particulares que siguen son ejemplos de
20 las numerosas aplicaciones posibles del procedimiento mejorado
según el invento y no tienen ningún carácter limitativo.

EJEMPLO 1

Se construye un elemento de sodio-azufre similar al que
se representa en los dibujos esquemáticos, que emplea un tubo de
25 cerámica conductora de los iones de sodio, por ejemplo una cerá-
mica tipo beta-alúmina con dimensiones de 20 cm en el sentido de
la longitud, 1 cm de diámetro exterior y 0,8 cm de diámetro in-
terno. El tubo de cerámica conductora de los iones está hermé-
ticamente cerrado por un vidrio de boro silicato respecto a un
30 elemento de alfa-alúmina que separa eléctricamente el polo nega-

1 tivo del polo positivo del elemento. El recipiente de sodio:
se fabrica dándole un tamaño adecuado con un metal o una alea-
ción resistente al ataque corrosivo del sodio a 400°C (por ejem-
plo níquel, acero inoxidable) y se obtura herméticamente respec-
5 to a la alfa-alúmina con una soldadura metálica activa. A con-
tinuación se llena el compartimiento con la cantidad adecuada de
sodio y se aplica una pequeña presión de gas inerte a través del
conducto de llenado que se cierra a continuación de manera hermé-
tica. El recipiente para la zona o compartimiento de reacción
10 catódica consiste en un material metálico revestido en su inte-
rior con una película electrónicamente conductora, teniendo es-
te material una resistencia adecuada a la corrosión producida
por el azufre y el polisulfuro de sodio, estando cerrado hermé-
ticamente respecto al aislador de alfa-alúmina y haciendo contac-
15 to electrónico con una de las estructuras de electrodo poroso que
se describen en la solicitud de Patente de los Estados Unidos
No. de serie 545.048. El recipiente mide aproximadamente 21 cm
de longitud, 3 cm de diámetro interno y 1 mm de espesor de pared.
La zona de reacción catódica se llena con cantidades adecuadas de
20 azufre, se hace en ella el vacío hasta una presión interior a un
Torr, y se cierra herméticamente. Para facilitar la dilatación
de 30% aproximadamente del volumen de cátodo que se produce
cuando el elemento se descarga hasta Na_2S_3 , el azufre se introdu-
ce en el elemento hasta una altura de aproximadamente 14 cm. La
25 longitud de la región de fase gaseosa varía entre 6 cm y 2 cm
aproximadamente, valor que presenta cuando el elemento pasa del
estado de carga completa hasta el estado de descarga completa.
En este ejemplo no se suministra calor suplementario al sodio y
por tanto no se utilizan el calentador eléctrico y el receptácu-
30 lo de calentador que se ilustran en la figura 1. El gradiente de

1 temperatura estará producido por las pérdidas internas del ele-
mento durante su funcionamiento. La temperatura del azufre o del
polisulfuro de sodio saturado con azufre que es necesaria para
efectuar la ebullición en la proximidad de la cerámica puede ser
5 prevista calculando la presión total local en el líquido. La
presión total es la suma de la presión en la superficie de sepa-
ración gas-líquido más la presión hidrostática debida al peso del
reactivo catódico, y esta presión varía con la profundidad deba-
jo de la superficie de separación gas-líquido. En este ejemplo,
10 ya que la presión de los gases residuales es sustancialmente in-
ferior a la presión de vapor de azufre a la temperatura de funcio-
namiento, se produce una situación análoga a un tubo de calor, va-
porizándose el azufre desde una zona caliente y condensándose en
las superficies frías. Se produce una pérdida de carga insigni-
ficante en la fase vapor porque la circulación del vapor se hace
15 libremente y por tanto la presión en cualquier punto de la fase
vapor es aproximadamente la que corresponde a la presión de va-
por a la temperatura de la película de azufre condensada en el in-
terior de la pared de recipiente. La presión hidrostática máxi-
ma se produce en el fondo del elemento y tiene un valor $P = pgh$,
20 en el cual p y h representan la densidad y el peso del líquido y
 g es la constante de gravitación. En este ejemplo p es inferior
a 1,9 g/cc y h_{max} es igual a aproximadamente 16 cm. Por tanto p
es inferior a 23 Torr. La diferencial de temperatura del azufre
25 cerca de la cerámica y cerca del recipiente, necesaria para pro-
porcionar la diferencia de 23 Torr de modo que se produzca la e-
bullición en el fondo del elemento, se representa en la figura 3,
curva A, en función de la temperatura de la pared. A 350°C, el
flujo de calor necesario para mantener una temperatura diferencial
30 de 7°C es aproximadamente de 0,04 watio/cm² de cerámica, basándo

1 se en un valor estimado de conductividad térmica ($K = 0,005 \text{ w/}^{\circ}\text{cm}$)
de polisulfuro estacionario. Con una densidad de corriente de
carga de 150 mA/cm^2 de cerámica, una pérdida de tensión en el ele
5 mento de aproximadamente 0,25 voltio es suficiente para producir
el calor necesario. Para suministrar el calor de vaporización,
se necesita una caída de tensión equivalente suplementaria de a
proximadamente 0,25 voltio. Esta pérdida de tensión de 0,5 vol
tio es un valor razonable y puede ser conservado en la mayoría
de las aplicaciones.

10

EJEMPLO 2

Se prepara un elemento de sodio-azufre de mayores dimen
siones, aunque similar al que se describe en el ejemplo 1, y que
tiene un tubo de cerámica que mide aproximadamente 50 cm de lon
gitud, 1,5 cm de diámetro externo y 1,3 cm de diámetro interno.
15 Las dimensiones aproximadas del recipiente de cátodo son 51 cm de
longitud, 5 cm de diámetro externo y 1 mm de espesor de pared.
El recipiente de sodio tiene dimensiones adecuadas para contener
la cantidad de agentes reactivos necesarios. La diferencial de
tensión necesaria para asegurar la ebullición en la parte inferior
20 de este elemento de mayores dimensiones es de aproximadamente 56
Torr. La diferencial de temperatura correspondiente se represen
ta en función de la temperatura del recipiente en la figura 3,
curva B. A 350°C , se ha calculado que el flujo de calor neces
ario a través del polisulfuro estacionario para mantener la dife
25 rencial deseada de 17°C a través de la distancia de 1,65 cm, es
de $0,06 \text{ watio/cm}^2$ de superficie de cerámica. Con una densidad
de carga de 150 mA/cm^2 de la superficie de cerámica, una pérdida
de tensión de aproximadamente 0,4 es necesaria para mantener la
diferencial de 17°C además de la pérdida de 0,25 voltio necesaria
30 para suministrar el calor de vaporización.

1 Si la pérdida de tensión en el interior del elemento es inferior a 0,65 voltio y si no se suministra ningún calor suplementario, entonces la diferencia de temperatura será inferior a la que se necesita a la presión hidrostática máxima, es decir que no se producirá ebullición en la posición inferior del elemento. Sin embargo, se observará que esta diferencia de temperatura más baja permitirá conseguir los resultados interesantes deseados produciendo por lo menos un cierto grado de transferencia másica del azufre.

5
10 Los peritos en la materia se darán cuenta que el procedimiento según el invento que ha sido descrito aquí de manera particular puede ser modificado sin alejarse del alcance del invento tal como viene reseñado en las siguientes reivindicaciones.

15 En resumen, la presente Patente de Invención que se solicita deberá recaer en las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 20 1. Un procedimiento para recargar un acumulador o una batería secundaria la cual en por lo menos un estado parcialmente descargado incluye:
- (A) Una o varias zonas de reacción anódica que contienen un ánodo reactivo de metal alcalino fundido en contacto eléctrico con el circuito externo,
- 25 (B) Una o varias zonas de reacción catódica que contienen (1) reactivos catódicos elegidos entre el grupo que consiste en (i) una composición monofásica constituida por la sal de polisulfuro fundida de dicho metal alcalino y (ii) una composición bifásica que incluye azufre fundido y sales de polisulfuro saturadas con azufre de dicho metal alcalino y (2) un electrodo de material conductor/poroso que
- 30

1 está sumergido por lo menos parcialmente en dichos reactivos catódicos, siendo la presión de vapor residual, dentro de dicha zona de reacción catódica, inferior que la presión de vapor de azufre a la temperatura de funcionamiento de dicho acumulador o batería, y

5 (C) Una barrera de electrolito sólido permeable a los cationes que se impone a la transferencia de los líquidos, — que está interpuesta entre dichas zonas de reacción anódica y catódica y en contacto con ellas, estando dicho material conductor poroso en contacto eléctrico a la vez con dicha barrera permeable a los cationes y con dicho —

10 circuito externo,

que consiste en aplicar un potencial negativo al ánodo de dicho acumulador o batería, mientras se mantiene un gradiente de temperatura en el interior de dicha zona de reacción catódica de modo que la temperatura de dichos reactivos catódicos en una primera región adyacente a dicho electrolito sólido, sea suficientemente superior a la temperatura de dichos reactivos catódicos en una segunda región no adyacente a dicho electrolito sólido para que el azufre elemental contenido en dicha primera región se vaporice y sea transportado hasta dicha segunda región donde se condensa.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos reactivos catódicos se eligen entre el grupo que consiste en (i) una composición monofásica que incluye sales de polisulfuros fundidos de dicho reactivo anódico, en la cual la relación molar entre azufre y — reactivo anódico es superior o igual a 3:2 aproximadamente, e inferior a 5,2:2 aproximadamente, y (ii) una composición bifásica que incluye azufre y sales de polisulfuros satura-

25

30

1 dos con azufre de dicho reactivo anódico en el cual la reac
ción molar entre azufre y reactivo anódico es de 5,2:2, —
aproximadamente.

5 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte
rizado porque la presión de vapor residual en dicha zona -
de reacción catódica es inferior a aproximadamente la décima
parte de la presión de vapor de azufre a la temperatura de -
funcionamiento de dicho acumulador o batería.

10 4. Procedimiento según la reivindicación 2, caracte
rizado porque dicho metal alcalino es sodio.

15 5. Procedimiento según la reivindicación 2, caracte
rizado porque dicho metal alcalino es sodio y dicho reacti
vo catódico es una composición bifásica que incluye azufre -
fundido y polisulfuro de sodio saturado con azufre fundido, -
en el cual la relación molar entre azufre y sodio es de 5,2:2,
aproximadamente.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte
rizado porque dicho acumulador o batería secundaria, en -
por lo menos un estado descargado, comprende:

- 20 A. Un recipiente tubular que es un contacto eléctrico con di
cho circuito externo,
- B. Dicha barrera electrolítica sólida permeable a los catio
nes, de forma tubular está dispuesta dentro de dicho reci
piente tubular para crear dicha zona de reacción anódica -
25 que contiene dicho reactivo anódico metálico alcalino fun
dido dentro de dicha barrera tubular, y dicha zona de —
reacción catódica entre dicha barrera tubular y dicho re
cipiente tubular, y en el que dicha primera región adyacen
te a dicho electrolito sólido es una región adyacente a -
30 dicha barrera tubular y donde dicha segunda región que no
es adyacente a dicho electrolito sólido es una región ad-

1 yacente a dicho recipiente tubular.

5 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dichos reactivos catódicos se eligen entre - el grupo que consiste en (1) una composición monofásica que incluye sales de polisulfuros fundidos de dicho reactivo anódico, en la cual la relación molar entre azufre y reactivo - anódico es superior o igual a 3:2 aproximadamente, pero inferior a 5,2:2 aproximadamente y, (2) una composición bifásica que incluye azufre y sales de polisulfuro saturados con azufre de dicho reactivo anódico, con la cual la relación - molar entre azufre y reactivo anódico es de 5,2:2, aproximadamente.

10 8. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho gradiente de temperatura se mantiene - mediante la reducción de la cantidad de calor que se extrae - de dicho acumulador o batería durante el funcionamiento.

15 9. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho gradiente de temperatura se mantiene - aumentando las pérdidas normales del acumulador mediante la - carga del acumulador o de la batería con una corriente eléctrica que consiste en una componente de corriente alterna de gran amplitud además de la componente de corriente continua - del mismo.

20 10. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho reactivo anódico es sodio.

25 11. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho reactivo anódico es sodio y dichos reactivos catódicos incluyen sales de polisulfuros de sodio saturados con azufre, en los cuales la relación molar entre azufre y sodio es de aproximadamente 5,2:2.

30

1 12. Procedimiento según la reivindicación 8, ca
racterizado porque la presión de vapor residual en dicha zona
de reacción catódica es inferior aproximadamente a la décima
parte de la presión de vapor del azufre a la temperatura de -
5 funcionamiento de dicho acumulador o batería.

 13. Procedimiento según la reivindicación 8, ca
racterizado porque dicho gradiente de temperatura se mantie-
ne aplicando calor desde el exterior a dichos productos de --
reacción catódica en dicha primera región pero no en dicha se
10 gunda región.

 14. Procedimiento según la reivindicación 13, ca
racterizado porque dicha zona de reacción anódica está aisla-
da para reducir las pérdidas térmicas a través de dicha zona -
de reacción durante la carga, manteniendo así una temperatura
15 elevada en la región de dicha zona de reacción catódica adya-
cente a dicha zona de reacción anódica.

 15. Procedimiento según la reivindicación 13, ca
racterizado porque dicho calor externo se aplica a dicho reac
tivo catódico en dicha primera región por medio de un elemen-
20 to de calentamiento que está situado en dicha zona de reacción
anódica.

 16. Procedimiento según la reivindicación 15, ca
racterizado porque dicho elemento de calentamiento incluye un
calentador eléctrico que está aislado eléctricamente del reac
25 tivo anódico.

 17. Procedimiento según la reivindicación 15, ca
racterizado porque dicho elemento de calentamiento incluye un
tubo a través del cual pasan fluidos calientes.

 18. Procedimiento según la reivindicación 8, ca-
30 racterizado porque dicho gradiente de temperatura se mantiene

1 aumentando la relación entre longitud y sección transversal
de la zona de reacción anódica.

5 19. Procedimiento según la reivindicación 8, ca-
racterizado porque dicho grado de temperatura se mantiene -
aislando térmicamente dicha zona de reacción anódica y el de-
pósito de metal alcalino que alimenta esta zona de reacción.

10 20. Procedimiento según la reivindicación 9, ca-
racterizado porque dicha zona de reacción anódica está ais-
lada para reducir las pérdidas térmicas a través de dicha -
zona de reacción.

21. Procedimiento según la reivindicación 9, ca-
racterizado porque dicho reactivo anódico se suministra a di-
cha zona de reacción anódica a partir de un depósito que es-
tá aislado térmicamente.

15 22. Se reivindica por último como objeto sobre -
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN PROCEDIMIENTO PARA RECARGAR UN ACUMULADOR O UNA BATERIA.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de treinta pági-
nas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 27 Enero 1.976
BERNARDO UNGRIA
P.P.

25

30

FIG.1

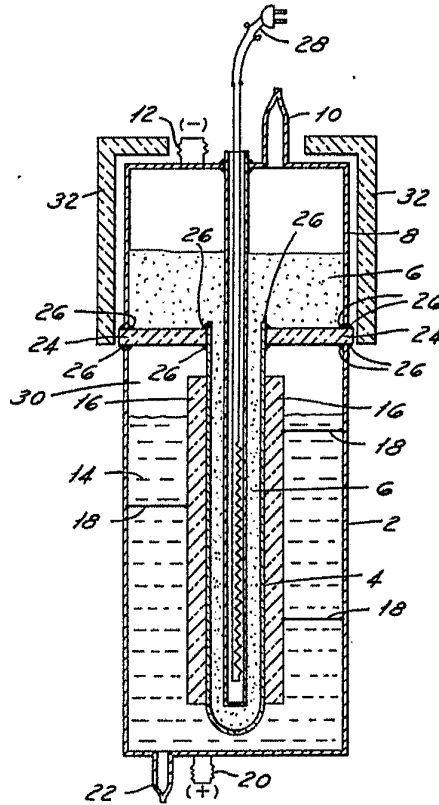
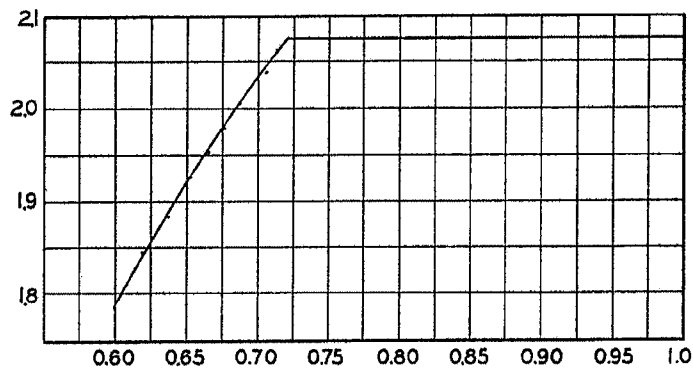
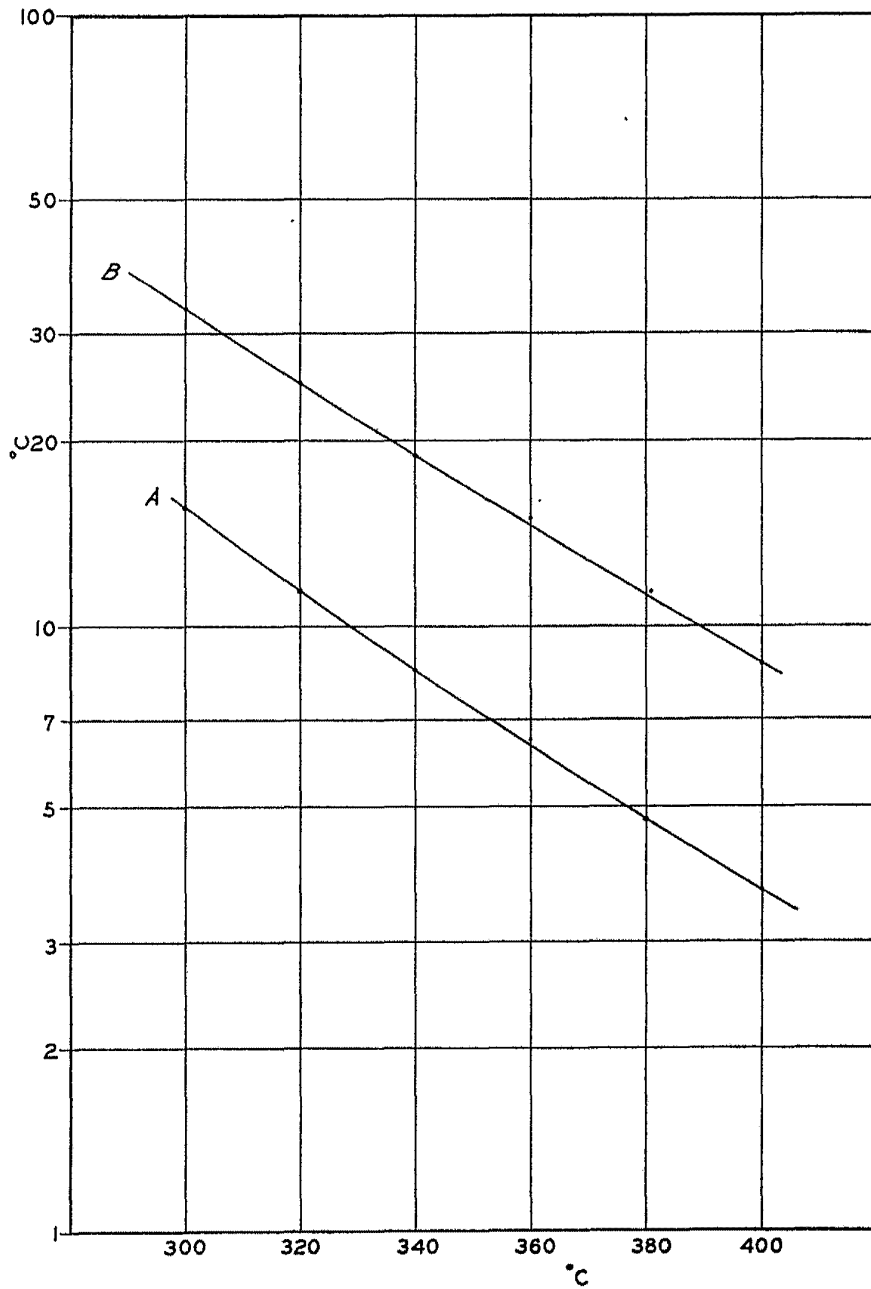


FIG.2



ESCALA VARIABLE
MADRID, 27 DE Enero DE 1976
BERNARDO UTEQUÍN
P. E.

FIG.3



ESCOMMUNICABLE
MAY 27 1976
BENIGNO AQUINO JR.
P. D.