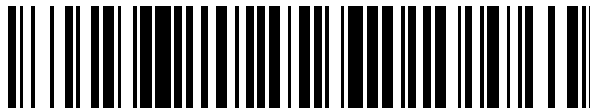


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 579**

51 Int. Cl.:

C25B 3/00 (2006.01)

C25B 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2007 PCT/US2007/025541**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008 WO08076327**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2007 E 07853372 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2092091**

54 Título: **Método electrolítico para obtener alcoholatos alcalinos mediante el uso de un separador/electrolito conductor de iones alcalinos**

30 Prioridad:

14.12.2006 US 611054

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.07.2017

73 Titular/es:

**CERAMATEC, INC. (100.0%)
2425 South 900 West
Salt Lake City, UT 84119, US**

72 Inventor/es:

**JOSHI, ASHOK;
BALAGOPAL, SHEKAR y
PENDELTON, JUSTIN**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 621 579 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método electrolítico para obtener alcoholatos alcalinos mediante el uso de un separador/electrolito conductor de iones alcalinos

5

Antecedentes de la invención

10

Esta invención se refiere a la producción electroquímica de alcoholatos alcalinos, denominados además alcóxidos alcalinos, y más particularmente a la producción electroquímica de alcoholatos alcalinos a partir de soluciones salinas de metales alcalinos y alcohol mediante el uso de una celda electrolítica que tiene un electrolito sólido de cerámica conductor de iones alcalinos y un separador.

15

Los alcoholatos alcalinos son compuestos químicos que se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones industriales. Se han propuesto sistemas electrolíticos para su uso en la producción de alcoholatos alcalinos a partir de soluciones salinas. En estos sistemas, diversos materiales del separador y el electrolito sólido conductor de iones pueden colocarse entre los compartimentos del anolito, el tampón y el catolito para el transporte de iones a través del conductor de iones alcalinos de un compartimento a otro. El electrolito sólido es un conductor de iones alcalinos específicos, fabricado de materiales poliméricos o materiales cerámicos o combinaciones de materiales cerámicos y poliméricos.

20

Los materiales poliméricos se usan frecuentemente como electrolitos en la electrólisis de soluciones salinas debido a su alta conductividad y resistencia a los ambientes ácidos y cáusticos. Una desventaja de los polímeros, sin embargo, es su baja selectividad para las especies iónicas. Ellos pueden permitir que los iones de metales alcalinos deseados pasen a través de la membrana, pero también permiten el transporte electroosmótico de agua, cuyo resultado es un funcionamiento ineficiente de la celda electrolítica.

25

30

Un alcoholato alcalino particularmente útil es el metilato de sodio, denominado además metóxido de sodio. El metóxido de sodio se obtiene industrialmente en un proceso a base de sodio en el que el sodio metálico se hace reaccionar con metanol para producir metóxido de sodio. Este método utiliza sodio metálico como materia prima. Sin embargo, el sodio metálico es caro y puede reaccionar violentamente con alcoholes inferiores, lo cual hace que el proceso sea difícil de controlar. El sodio metálico también reacciona violentamente con el agua por lo que se requieren equipos y sistemas complejos y costosos para el almacenamiento, manipulación y suministro del sodio metálico.

35

Otros métodos comerciales pueden incluir la producción de metóxido de sodio a partir de una amalgama de sodio producida a partir de la electrólisis de cloro-álcali en una celda de mercurio, al hacer reaccionar la amalgama con alcohol. El inconveniente de este proceso es que puede dar lugar a la contaminación del producto y el medio ambiente con mercurio, un carcinógeno bien conocido. Por esta razón, el uso de metóxido de sodio producido mediante este método es, en muchos casos, poco atractivo para la agricultura, los productos farmacéuticos, y las aplicaciones de biodiésel.

40

El documento US2006226022 describe un método para producir alcoholatos alcalinos con una celda electrolítica que comprende un compartimento del anolito, un compartimento del catolito y un electrolito sólido conductor de iones alcalinos.

45

El documento US-A-5389211 describe un proceso para preparar alcóxidos con una celda de electrólisis que comprende un compartimento del anolito, un compartimento del catolito y un compartimento del tampón entre los compartimentos del anolito y el catolito.

50

Por lo tanto, proporcionar métodos electrolíticos menos costosos y más eficientes para producir alcóxidos alcalinos a partir de soluciones salinas de metales alcalinos mediante el uso de un electrolito sólido de cerámica conductor de iones alcalinos o una membrana cerámica sería una mejora en la técnica. Otro avance en la técnica sería proporcionar que dicho método de obtención de alcóxidos alcalinos sea simple, seguro y no cause daños al ambiente. Dicho método se proporciona en la presente descripción.

55

Breve resumen de la invención

60

De acuerdo con la presente invención, en la presente descripción se proporciona un método electrolítico para obtener alcoholatos alcalinos, denominados además alcóxidos alcalinos de acuerdo con la reivindicación 1. El método utiliza una celda electrolítica que tiene al menos tres compartimentos, un compartimento del anolito configurado con un ánodo, un compartimento del tampón, y un compartimento del catolito configurado con un cátodo. Un electrolito sólido conductor de iones alcalinos configurado para transportar selectivamente iones alcalinos se coloca entre el compartimento del anolito y el compartimento del tampón. Un separador permeable a los iones alcalinos se coloca entre el compartimento del tampón y el compartimento del catolito.

65

En el método, una primera solución del catolito se introduce en el compartimento del catolito de manera que la primera solución esté en comunicación con el separador y el cátodo. La primera solución puede incluir un alcoholato alcalino y

alcohol. Una segunda solución del anolito se introduce en el compartimento del anolito de manera que la segunda solución esté en comunicación con el electrolito sólido conductor de iones alcalinos y el ánodo. La segunda solución puede incluir al menos una sal alcalina, y puede tener un pH mayor que aproximadamente 4. Una tercera solución se introduce en el compartimento del tampón de manera que esté en comunicación con el electrolito sólido conductor de iones alcalinos y el separador. La tercera solución puede incluir una sal alcalina soluble y un alcoholato alcalino en alcohol, y puede tener un pH mayor que aproximadamente 4.

Se aplica un potencial eléctrico a la celda electrolítica para provocar que el ion alcalino específico pase a través del electrolito sólido conductor de iones alcalinos desde el compartimento del anolito hacia el compartimento del tampón. Los iones alcalinos permanecen en solución en el compartimento del tampón y difunden a través del separador poroso para el compartimento del catolito donde reaccionan con el alcohol para formar el alcoholato alcalino. A medida que el alcoholato alcalino se forma en el compartimento del catolito, una cantidad de alcoholato alcalino se retira para mantener la concentración del alcoholato alcalino en el compartimento del catolito entre aproximadamente 2 % en peso y aproximadamente 28 % en peso de los contenidos del compartimento del catolito. En otras modalidades, la concentración de alcoholato alcalino en el compartimento del catolito puede variar de aproximadamente 3 % y 28 % en peso, de aproximadamente 2 % y 20 % en peso, y aproximadamente 5 % y 13 % en peso de la solución. La concentración de alcoholato alcalino afecta la conductividad iónica de la solución. Si la concentración de alcoholato alcalino es demasiado baja o demasiado alta, la alta resistencia iónica de la solución del catolito conducirá a altos voltajes de funcionamiento.

El electrolito sólido conductor de iones alcalinos se configura para transportar selectivamente los iones alcalinos. Puede ser un conductor de iones alcalinos específicos. Por ejemplo, el electrolito sólido conductor de iones alcalinos puede ser un material MSICON (superconductor de iones metálicos) sólido, donde M es Na, K, o Li. El electrolito sólido conductor de iones alcalinos puede comprender un material que tiene la fórmula $M_{1+x}Zr_2Si_xP_3-xO_{12}$ donde $0 \leq x \leq 3$, donde M es Na, K, o Li. Otros electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos pueden comprender un material que tiene la fórmula $M_5RESi_4O_{12}$ donde M es Na, K, o Li, donde RE es Y, Nd, Dy, o Sm, o cualquier mezcla de estos. El electrolito sólido conductor de iones alcalinos puede comprender un material deficiente de álcali no estequiométrico que tiene la fórmula $(M_5RESi_4O_{12})_{1-\delta}(RE_2O_3 \cdot 2SiO_2)_\delta$, donde M es Na, K, o Li, donde RE es Nd, Dy, o Sm, o cualquier mezcla de estos y donde δ es la medida de la desviación de la estequiometría. El electrolito sólido conductor de iones alcalinos puede ser beta-alúmina.

El electrolito sólido conductor de iones alcalinos puede configurarse en la forma de una placa monolítica plana, un tubo monolítico, un panel monolítico, o estructuras soportadas de los anteriores. El electrolito sólido conductor de iones alcalinos puede configurarse como una membrana en capas, compuesta de polímero y cerámica, conductora de iones alcalinos, que comprende polímeros selectivos a iones alcalinos estratificados sobre materiales de electrolito sólido de cerámica conductor de iones alcalinos.

El separador debe ser permeable a los iones alcalinos. Puede ser un material separador polimérico o cerámico poroso. El separador puede ser un polietileno, un polipropileno, un material de óxido cerámico u orgánico. El separador puede ser un electrolito sólido conductor de iones alcalinos similar al electrolito sólido que separa el compartimento del anolito y el compartimento del tampón.

El alcohol puede incluir, pero sin limitaciones, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, ter-butanol, alcohol amílico terciario y combinaciones de estos. El alcoholato alcalino puede incluir, pero sin limitaciones, un metóxido, etóxido, n-propóxido, isopropóxido, n-butóxido, ter-butóxido, ter-amóxido de un metal alcalino, en donde el metal alcalino es sodio, litio o potasio. La sal alcalina puede ser de la fórmula general MX, en donde M es un metal alcalino seleccionado de Na, K, Li, y mezclas de estos, y X es un anión, que incluye, pero sin limitaciones, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, H₃C₂O₂⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, HCOO⁻, PO₄³⁻, y C₆H₅O₇³⁻, y mezclas de estos.

El método electrolítico para obtener alcoholatos alcalinos puede llevarse a cabo en una operación continua o discontinua. En una operación continua, la primera solución puede introducirse de manera continua en el compartimento del catolito. Similarmente, la segunda y tercera soluciones pueden introducirse de manera continua en los compartimentos del anolito y del tampón, respectivamente. Para ser continua, las soluciones y/o los productos deben retirarse de manera continua de los compartimentos del catolito, del anolito, y del tampón. El método electrolítico puede llevarse a cabo de manera más eficiente mediante el reciclaje y la reintroducción de una parte de las soluciones retiradas de los compartimentos del catolito, el anolito, y el tampón de regreso a los respectivos compartimentos.

El método electrolítico, que incluye las reacciones anódica y catódica y el funcionamiento de la celda, puede realizarse a una temperatura de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 50 °C. En otras modalidades, el método electrolítico puede realizarse a una temperatura de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 70 °C.

En el método electrolítico, el electrolito sólido conductor de iones alcalinos puede funcionar a una densidad de corriente de entre aproximadamente 20 mA/cm² y aproximadamente 180 mA/cm². En una modalidad del método electrolítico, el electrolito sólido conductor de iones alcalinos funciona a una densidad de corriente de aproximadamente 100 mA/cm².

La referencia a lo largo de esta descripción a las características, ventajas o expresiones similares no implica que todas las características y ventajas que puedan obtenerse con la presente invención deban ser, o estén en cualquier modalidad individual de la invención. Más bien, se entiende que las expresiones que se refieren a las características y ventajas significan que una ventaja, característica o rasgo específicos descritos en relación con una modalidad se incluyen en al menos una modalidad de la presente invención. Por lo tanto, el análisis de las características y ventajas y expresiones similares, en toda esta descripción puede, aunque no necesariamente, referirse a la misma modalidad, pero puede referirse a cada modalidad.

Además, los rasgos, ventajas, y características descritos de la invención pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más modalidades. Un experto en la técnica pertinente reconocerá que la invención puede llevarse a la práctica sin una o más de las características o ventajas específicas de una modalidad particular. En otros casos, pueden reconocerse características y ventajas adicionales en algunas modalidades que pueden no estar presentes en todas las modalidades de la invención.

Estas características y ventajas de la presente invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas, o pueden aprenderse mediante la práctica de la invención como se expone más adelante.

Breve descripción de las distintas vistas de los dibujos

Para que se comprenda fácilmente la manera en que se obtienen las características y ventajas citadas anteriormente entre otras de la invención, se representará una descripción más particular de la invención descrita brevemente más arriba mediante referencia a modalidades específicas de esta que se ilustran en los dibujos adjuntos. Dado que estos dibujos solo representan modalidades típicas de la invención y por lo tanto no deben considerarse como limitantes de su alcance, la invención se describirá y explicará con especificidad y detalles adicionales a través del uso de los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 es una vista esquemática de una celda electrolítica de tres compartimentos que comprende una membrana cerámica conductora de cationes alcalinos dentro del alcance de la presente invención.

La Figura 2 es un gráfico de Corriente-Voltaje-Tiempo a partir del funcionamiento de una celda electrolítica de tres compartimentos de acuerdo con la Figura 1 a 50 °C para obtener metóxido de sodio en solución de metanol en el compartimento del catolito/cátodo.

Descripción detallada de la invención

La referencia a lo largo de esta descripción a "una modalidad" o expresiones similares significan que un rasgo, estructura o característica particulares descritos en relación con la modalidad se incluyen en al menos una modalidad de la presente invención. Por lo tanto, las apariciones de las frases "en una modalidad" y expresiones similares a lo largo de esta descripción pueden referirse todas, aunque no necesariamente, a la misma modalidad.

Además, los rasgos, estructuras, o características descritos de la invención pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más modalidades. En la descripción siguiente, se proporcionan numerosos detalles específicos, tales como ejemplos de celdas, membranas, procesos, métodos, etcétera, para proporcionar una comprensión completa de las modalidades de la invención. Un experto en la técnica pertinente reconocerá, sin embargo, que la invención puede llevarse a la práctica sin uno o más de los detalles específicos o etapas del método, o con otros métodos, componentes, materiales, etcétera. En otros casos, estructuras, materiales u operaciones bien conocidos no se muestran o describen en detalle para evitar oscurecer aspectos de la invención.

Las modalidades de la presente invención se entenderán mejor mediante referencia a los dibujos, en donde las partes similares están designadas por números similares a lo largo del documento. Se entenderá fácilmente que los componentes de la presente invención, como se describen e ilustran en general en las figuras de la presente descripción, podrían disponerse y diseñarse en una amplia variedad de configuraciones diferentes. Por lo tanto, la siguiente descripción más detallada de las modalidades de la celda electrolítica de tres compartimentos mediante el uso de un electrolito sólido conductor de iones alcalinos y el separador de la presente invención, y los procesos que utilizan la celda electrolítica de tres compartimentos como se representa en las Figuras 1 y 2, no está destinada a limitar el alcance de la invención, según se reivindica, sino que es meramente representativa de las modalidades de la invención.

En la presente descripción se describen procesos o métodos para la producción de alcóxidos alcalinos no acuosos mediante electrólisis de una solución salina acuosa de un metal alcalino en una celda electrolítica. Los alcóxidos alcalinos se denominan algunas veces alcoholatos alcalinos. En una modalidad, el proceso incluye el uso de electrolitos sólidos de cerámica conductores del ion sodio. El método puede incluir obtener soluciones de metóxido de sodio en metanol en una celda electrolítica a partir de metanol y una solución acuosa de hidróxido de sodio. El proceso descrito en este documento puede usarse además para obtener otros alcóxidos alcalinos en el alcohol correspondiente en una celda electrolítica a partir de soluciones salinas acuosas de un metal alcalino y alcohol. Por ejemplo, en una modalidad, el grupo alquilo es un alquilo inferior. Los procesos y métodos de la presente invención podrían utilizarse además para

5 obtener otros alcóxidos, que incluyen, pero sin limitaciones, metóxido, etóxido, n-propóxido (propan-1-ol), isopropóxido (propan-2-ol), n-butóxido (butan-1-ol), ter-butóxido (2-metilpropan-2-ol), y ter-amóxido (2-metilbutan-2-ol). Los expertos en la técnica apreciarán que estos alcóxidos se comercializan comúnmente como polvos secos, como soluciones en el alcohol original, o muy frecuentemente como soluciones en otros disolventes tales como ciclohexano, tolueno y tetrahidrofurano. Los expertos en la técnica conocen otros alcóxidos y formas de alcóxidos y se incluyen dentro del alcance de la invención. Los alcoholes correspondientes utilizados para obtener alcóxidos pueden incluir sin limitación, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, ter-butanol, alcohol amílico terciario y combinaciones de estos.

10 Con referencia a la Figura 1, se proporciona una representación esquemática de una celda electrolítica 10 que puede utilizarse en los métodos para producir alcoholatos alcalinos de acuerdo con la presente invención descrita en el presente documento. En una modalidad, la celda electrolítica 10 se utiliza para obtener soluciones de alcoholatos alcalinos. La celda electrolítica 10 incluye un recipiente o carcasa 12, que puede ser resistente a la corrosión. Un separador 14 y un electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16, que puede colocarse en un andamio o soporte 18 o apoyarse en él, junto con el recipiente 12 definen un compartimento del catolito 20, un compartimento del anolito 22 y un compartimento central de tampón 24. El compartimento del anolito 22 se configura con un ánodo 26. El compartimento del catolito 20 se configura con un cátodo 28.

20 El recipiente 12, y otras partes de la celda electrolítica 10, pueden construirse de cualquier material adecuado, que incluye metal, vidrio, plásticos, materiales compuestos, cerámicas, otros materiales, o combinaciones de los anteriores. El material que forma cualquier parte de la celda electrolítica 10 preferentemente no es reactivo con las sustancias químicas y condiciones a las que se expone como parte del proceso electrolítico, o no se degrada sustancialmente por ellas.

25 La célula electrolítica 10 comprende además una entrada de anolito 32 para la introducción de productos químicos en el compartimento de anolito 22 y una salida de anolito 34 para retirar o recibir solución de anolito desde el compartimento de anolito 22. La celda 10 incluye además una entrada del compartimento central de tampón 38 para introducir productos químicos en el compartimento central 24 y una salida del compartimento central de tampón 38 para retirar la solución del compartimento central 24. La celda 10 incluye además una entrada del catolito 40 para introducir productos químicos en el compartimento del catolito 20 y una salida del catolito 42 para retirar o recibir solución del catolito del compartimento del catolito 20. Los expertos en la técnica apreciarán que la configuración de la celda y las posiciones relativas de las entradas y salidas pueden variar al mismo tiempo que se llevan a la práctica las enseñanzas de la invención.

35 Debido a que pueden desprenderse gases desde la celda durante la operación, se proporcionan medios de ventilación (44, 46) para ventilar, tratar y/o recoger los gases del compartimento del anolito 22 y/o el compartimento del catolito 20. Los medios pueden ser un sistema de ventilación simple, tal como aberturas, poros, agujeros, y similares. Los medios de ventilación también pueden incluir, sin limitación, un tubo, manguera o conducto de recogida en comunicación fluida con un espacio de aire o hueco encima del nivel de líquido en los compartimentos del anolito y/o el catolito. Los gases que se desprenden pueden recogerse, ventilarse hacia fuera de la celda electrolítica, pueden enviarse a través de un depurador u otro aparato de tratamiento o tratarse de cualquier otra manera adecuada.

45 Los materiales del ánodo 26 y el cátodo 28 pueden ser buenos conductores eléctricos estables en los medios a los que se exponen. Puede utilizarse cualquier material adecuado, y el material puede ser sólido, platinado, perforado, expandido, o similares. En una modalidad, el material del ánodo 26 y el cátodo 28 es un ánodo estable dimensionalmente (DSA) que se compone de titanio recubierto de óxido de rutenio (RuO_2/Ti). Los ánodos adecuados 26 pueden formarse, además, de níquel, cobalto, tungstato de níquel, titanato de níquel, platino y otros metales nobles para el ánodo, como sólidos platinados sobre un sustrato, tal como titanio platinado. El acero inoxidable, plomo, grafito, carburo de tungsteno y diboruro de titanio también son materiales útiles para el ánodo. Los cátodos adecuados 28 pueden formarse a partir de metales tales como níquel, cobalto, platino, plata y similares. Los cátodos 28 también pueden formarse a partir de aleaciones tales como carburo de titanio con pequeñas cantidades de níquel. En una modalidad, el cátodo se fabrica de carburo de titanio con menos de aproximadamente 3 % de níquel. Otras modalidades incluyen cátodos que incluyen FeAl^3 , NiAl^3 , acero inoxidable, cerámicas de perovskitas, y similares. El grafito también es un material útil para el cátodo. En algunas modalidades, los electrodos se escogen para maximizar la eficiencia de los costos, mediante el equilibrio de la eficiencia eléctrica con un bajo coste de los electrodos.

55 El material de los electrodos puede estar en cualquier forma adecuada dentro del alcance de la presente invención, tal como comprenderá un experto en la técnica. En algunas modalidades específicas, la forma de los materiales de electrodos puede incluir al menos una de las siguientes: una forma sólida densa o porosa, una capa densa o porosa en placas sobre un sustrato, una forma perforada, una forma expandida que incluye una malla, o cualquier combinación de estos.

60 En algunas modalidades, solo se producen reacciones electrolíticas en la celda y las reacciones galvánicas se eliminan o se reducen al mínimo en gran medida. En consecuencia, el electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 puede ser un conductor de ion alcalino específico que puede incluir los que eliminan o minimizan las reacciones galvánicas y promueven sólo reacciones electrolíticas. En una modalidad, el conductor de iones alcalinos tiene una conductividad

65

iónica alta con una conductividad electrónica mínima o insignificante. El conductor de iones alcalinos puede tener una alta selectividad para especies iónicas preferidas. El conductor de iones alcalinos también puede separar físicamente el compartimento del anolito del compartimento central del tampón. Esto puede lograrse mediante el uso de un conductor de iones alcalinos denso. En una modalidad, el electrolito alcalino sólido tiene una conductividad iónica alta con una conductividad electrónica mínima o insignificante.

En una modalidad, el separador 14 es un material separador polimérico. El separador 14 puede ser un material cerámico poroso o un polímero o un material orgánico que separa físicamente el compartimento del catolito del compartimento central del tampón. El separador 14 puede ser del tipo usado para separar compartimentos en las baterías. La porosidad del separador puede estar en el intervalo de 30 a 45 % de porosidad. El separador 14 puede estar en la forma de un electrolito sólido conductor de álcali, similar o idéntico al electrolito sólido 16.

En algunas modalidades, para la producción de alcóxido alcalino, la celda electrolítica puede funcionar a temperaturas de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 80 °C, que incluyen aproximadamente 25 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, y 70 °C, y los intervalos de temperaturas delimitados por estas temperaturas enumeradas. La temperatura se mantiene por debajo del punto de ebullición de las soluciones utilizadas en los compartimentos del catolito, anolito, y tampón. La celda electrolítica puede funcionar, además, a presión ambiental, donde la presión en los tres compartimentos es sustancialmente igual.

El electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 transporta selectivamente una especie de catión de metal alcalino deseado, particular, desde el compartimento del anolito 22 al compartimento del tampón 24, incluso en presencia de otras especies catiónicas. El electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 puede ser, además, impermeable al agua y/u otros cationes metálicos no deseados. En algunas modalidades específicas, el electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 tiene una densidad de corriente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1 amp/in² (aproximadamente 50 a aproximadamente 150 mA/cm²). En una modalidad, la corriente a través del electrolito sólido conductor de iones alcalinos es predominantemente una corriente iónica.

En algunas modalidades específicas, el electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 es sustancialmente impermeable a al menos los componentes del disolvente tanto de la segunda solución o solución del anolito y la tercera solución o solución del tampón. Estos electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos 16 pueden tener una conductividad electrónica baja o incluso insignificante, lo que elimina virtualmente la ocurrencia de cualquier reacción galvánica cuando se elimina una corriente o potencial aplicados desde la celda que contiene el electrolito sólido 16. En otra modalidad, estos electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos 16 son selectivos para un ion metálico alcalino específico y por lo tanto una gran transferencia de las especies preferidas, lo que implica una pérdida muy baja de la eficiencia debido a un transporte electroosmótico de moléculas de agua cercano a cero.

En la técnica se conoce una variedad de materiales de electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos y que serían adecuados para la construcción del electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 de la presente invención, como comprenderá un experto en la técnica. De acuerdo con la presente invención, en algunas modalidades específicas las composiciones del electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 que comprenden materiales superconductores de iones de metales alcalinos (MSICON, donde M es Na, K, o Li) se utilizan por sus características de alta conductividad iónica para los iones alcalinos a temperaturas bajas, selectividad para los iones alcalinos, eficiencia de la corriente y estabilidad química en agua, disolventes iónicos, y medios alcalinos corrosivos en condiciones estáticas y electroquímicas. Tales electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos 16 pueden tener una o más, o todas, de las siguientes características deseables que los hacen adecuados para aplicaciones electroquímicas acuosas y no acuosas. Una característica es que, al ser denso, el electrolito sólido 16 es al menos sustancialmente impermeable al transporte de agua, y no está influenciado por la escala o la precipitación de iones divalentes, iones trivalentes, e iones tetravalentes o sólidos disueltos presentes en las soluciones. El electrolito sólido 16 puede transportar selectivamente iones de sodio en presencia de otros iones a una eficiencia de transferencia que en algunos casos está por encima de 95 %. Aún en otra modalidad, el electrolito sólido 16 proporciona resistencia a la incrustación por los precipitados, y/o al transporte electroosmótico de agua, que es común con las membranas orgánicas o poliméricas.

Como se señaló anteriormente, en algunas modalidades específicas, el catión alcalino transportado por el electrolito sólido conductor de iones alcalinos es el ion sodio (Na⁺). En algunas modalidades específicas, las membranas cerámicas conductoras del ion sodio comprenden materiales de fórmula general Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂ donde 0 ≤ x ≤ 3, como se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 5,290,405. El electrolito sólido conductor de iones alcalinos puede incluir materiales de fórmula general Na₅RESi₄O₁₂ y materiales deficientes de sodio no estequiométricos de fórmula general (Na₅RESi₄O₁₂)_{1-δ}(RE₂O₃·2SiO₂)_δ, donde RE es Nd, Dy o Sm, o cualquier mezcla de estos y donde δ es la medida de la desviación de la estequiometría, como se describe en la patente de los Estados Unidos núm. 5,580,430. Los análogos de estos materiales de electrolitos sólidos conductores de sodio transportan otros iones alcalinos tales como Li y K. Tales análogos pueden utilizarse para producir otros alcóxidos alcalinos y se conocen por los expertos en la técnica. El ion alcalino renunciar a la realización de materiales de electrolito sólido son particularmente útiles en sistemas de electrolíticas para la producción simultánea de alcóxidos alcalinos por electrólisis de soluciones (por ejemplo, sodio, potasio, litio) sal alcalina.

- En métodos específicos, un material de electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 separa el compartimento del anolito 22 del compartimento central del tampón 24. Los iones alcalinos se transfieren a través del electrolito sólido desde el compartimento del anolito al compartimento central del tampón bajo la influencia del potencial eléctrico. Algunos electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos no permiten el transporte de agua a través de ellos, lo cual es útil en la obtención de los alcóxidos alcalinos libres de agua. Es conveniente limitar la cantidad de agua que entra en el compartimento central del tampón 24 como una forma de evitar que el agua entre en el compartimento del catolito 20. Además, estos materiales de electrolitos sólidos tienen una conductividad electrónica baja, superior resistencia a la corrosión, y un alto flujo de iones alcalinos específicos lo que proporciona una conductividad iónica alta.
- En algunas modalidades específicas, las composiciones de electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos pueden incluir al menos uno de los siguientes: materiales de fórmula general $M_{1+x}M^I_2SixP_{3-x}O_{12}$ donde $0 \leq x \leq 3$, donde M se selecciona del grupo que consiste en Li, Na, K, o mezcla de estos, y donde M^I se selecciona del grupo que consiste en Zr, Ge, Ti, Sn, o Hf, o mezclas de estos; materiales de fórmula general $Na_{1+z}L_zZr_{2-z}P_3O_{12}$ donde $0 \leq z \leq 2,0$, y donde L se selecciona del grupo que consiste en Cr, Yb, Er, Dy, Sc, Fe, In, o Y, o mezclas o combinaciones de estos; materiales de fórmula general $M^{II}_5RESi_4O_{12}$, donde M^{II} puede ser Li, Na, o cualquier mezcla o combinación de estos, y donde RE es Y o cualquier elemento de tierras raras. En algunas modalidades específicas, los materiales de electrolitos sólidos pueden incluir al menos uno de los siguientes: materiales no estequiométricos, materiales deficientes de circonio (o ricos en sodio) de fórmula general $Na_{1+x}Zr_{2-x/3}Si_xP_{3-x}O_{12-2x/3}$ donde $1,55 \leq x \leq 3$. En algunas modalidades específicas, los materiales de electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos pueden incluir al menos uno de los siguientes: materiales no estequiométricos, materiales deficientes de sodio de fórmula general $Na_{1+x}(A_yZr_{2-y})(Si_zP_{3-z})O_{12-\delta}$ donde A se selecciona del grupo que consiste en Yb, Er, Dy, Sc, In, o y, o mezclas o combinaciones de estos, $1,8 \leq x \leq 2,6$, $0 \leq y \leq 0,2$, $x < z$, y δ se selecciona para mantener la neutralidad de la carga. En algunas modalidades específicas, los materiales de electrolitos sólidos pueden incluir materiales deficientes de sodio de fórmula $Na_{3,1}Zr_2Si_{2,3}PAG_{0,7}O_{12-\delta}$.
- Otros materiales superconductores de iones de sodio ilustrativos (materiales de tipo NaSICON) se describen por H. Y-P. Hong en "Crystal structures and crystal chemistry in the system $Na_{1+x}Zr_2SixP_{3-x}O_{12}$ ", Materials Research Bulletin, Vol. 11, pp. 173-182, 1976; J. B. Goodenough y otros, en "Fast Na^+ -ion transport skeleton structures", Materials Research Bulletin, Vol. 11, pp. 203-220, 1976; J. J. Bentzen y otros, en "The preparation and characterization of dense, highly conductive $Na_5GdSi_4O_{12}$ NaSICON (NGS)", Materials Research Bulletin, Vol. 15, pp. 1737-1745, 1980; C. Delmas y otros, en "Crystal chemistry of the $Na_{1+x}Zr_{2-x}L_x(PO_4)_3$ (L = Cr, In, Yb) solid solutions", Materials Research Bulletin, Vol. 16, pp. 285-290, 1981; V. von Alpen y otros, en "Compositional dependence of the electrochemical and structural parameters in the NASICON system ($Na_{1+x}SixZr_2P_{3-x}O_{12}$)", Solid State Ionics, Vol. 3/4, pp. 215-218, 1981; S. Fujitsu y otros, en "Conduction paths in sintered ionic conductive material $Na_{1+x}Y_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ", Materials Research Bulletin, Vol. 16, pp. 1299-1309, 1981; Y. Saito y otros, en "Ionic conductivity of NASICON-type conductors $Na_{1,5}M_{0,5}Zr_{1,5}(PO_4)_3$ (M: Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+})", Solid State Ionics, Vol. 58, pp. 327-331, 1992; J. Alamo en "Chemistry and properties of solids with the [NZP] skeleton", Solid State Ionics, Vol. 63-65, pp. 547-561, 1993; K. Shimazu en "Electrical conductivity and Ti^{4+} ion substitution range in NASICON system", Solid State Ionics, Vol. 79, pp. 106-110, 1995; Y. Miyajima en "Ionic conductivity of NASICON-type $Na_{1+x}M_xZr_{2-x}P_3O_{12}$ (M: Yb, Er, Dy)", Solid State Ionics, Vol. 84, pp. 61-64, 1996.
- Aunque los materiales de electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos descritos en este documento abarcan o incluyen muchas formulaciones de materiales superconductores de iones alcalinos (MSICON, donde M es un metal alcalino), esta descripción incluye ejemplos específicos de membranas cerámicas que comprenden materiales NaSICON con propósitos de simplicidad. Sin embargo, el análisis centrado en los materiales NaSICON como un ejemplo de los materiales no tiene la intención de limitar el alcance de la invención. Por ejemplo, los materiales descritos en el presente documento por ser altamente conductores y tener una alta selectividad incluyen los materiales superconductores de iones alcalinos que son capaces de transportar o conducir cualquier catión alcalino, tal como iones sodio (Na), litio (Li), potasio (K), para producir alcóxidos alcalinos.
- Los materiales de electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos pueden usarse o producirse para su uso en los procesos y aparato de la presente invención en cualquier forma adecuada, como entenderá un experto en la técnica. En algunas modalidades específicas, la forma del electrolito sólido conductor de iones alcalinos puede incluir al menos una de las siguientes: geometrías de placa plana monolítica, estructuras soportadas en geometrías de placa plana, geometrías tubulares monolíticas, estructuras soportadas en geometrías tubulares, geometrías de panales monolíticos, o estructuras soportadas en geometrías de panales.
- En otra modalidad, el electrolito sólido 16 puede ser una membrana soportada conocida por los expertos en la técnica. Las estructuras o membranas soportadas pueden comprender capas densas del electrolito sólido de cerámica, conductor de iones, que están soportadas sobre soportes porosos. Una variedad de formas para las membranas soportadas se conocen en la técnica y serían adecuadas para proporcionar las membranas soportadas para las membranas de cerámica conductoras de iones alcalinos con estructuras soportadas, que incluyen: capas de cerámica sinterizadas a una densidad total menor con una porosidad abierta continua resultante, capas de forma ranurada, capas de forma perforada, capas de forma expandida, que incluyen una malla, o combinaciones de estos. En algunas modalidades, la porosidad de los soportes porosos es una porosidad abierta sustancialmente continua de manera que las soluciones líquidas de cada lado del electrolito sólido conductor de iones alcalinos puedan estar en contacto íntimo

5 con un área grande de las capas densas de los electrolitos sólidos de cerámica conductores de iones alcalinos, y en algunos, la porosidad abierta continua está en el intervalo de aproximadamente 30 % en volumen a aproximadamente 90 % en volumen. En algunas modalidades de la presente invención, los soportes porosos para las estructuras soportadas pueden estar presentes en un lado de la capa densa del electrolito de cerámica, sólido, conductor de iones alcalinos. En algunas modalidades de la presente invención, los soportes porosos para las estructuras soportadas pueden estar presentes en ambos lados de la capa densa del electrolito de cerámica, sólido, conductor de iones alcalinos.

10 Una variedad de materiales para los soportes porosos o las membranas soportadas se conocen en la técnica y serían adecuados para proporcionar los soportes porosos para los materiales de electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos, que incluyen: materiales de electrodos, materiales de tipo NaSICON, β^I -alúmina, β^{II} -alúmina, otros materiales de electrolitos de cerámica, sólidos, conductores de iones, y materiales no conductores tales como plásticos o materiales cerámicos, metales y aleaciones de metales. El espesor de la capa densa del material del electrolito sólido conductor de iones alcalinos en estructuras monolíticas es generalmente de aproximadamente 0,3 mm a 15 aproximadamente 5 mm, y en algunos casos de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 1,5 mm. El espesor de la capa densa de material del electrolito de cerámica, sólido, conductor de iones alcalinos, en estructuras soportadas es generalmente de aproximadamente 25 μ m a aproximadamente 2 mm, y frecuentemente de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 1,5 mm. Las capas tan delgadas como aproximadamente 25 μ m a aproximadamente 0,5 mm pueden producirse fácilmente, como entenderá un experto en la técnica.

20 En algunas modalidades específicas, el sustrato poroso tiene una expansión térmica similar y una buena unión con el electrolito sólido conductor de iones alcalinos, así como una buena resistencia mecánica. Un experto en la técnica entenderá que la cantidad y la configuración de las capas utilizadas para construir el electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 como estructuras soportadas podrían variar ampliamente dentro del alcance de la invención.

25 En algunas modalidades, los electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos pueden ser compuestos de materiales de electrolitos de cerámica, sólidos, conductores de iones alcalinos, con materiales no conductores, en donde los materiales no conductores son pobres conductores eléctricos iónicos y electrónicos, en las condiciones de uso. Una variedad de materiales no conductores aislantes también se conocen en la técnica, como entenderá un experto en la técnica. En algunas modalidades específicas, los materiales no conductores pueden incluir al menos uno de los siguientes: materiales cerámicos, polímeros, y/o plásticos que son sustancialmente estables en los medios a los que se exponen.

35 Las membranas en capas de materiales compuestos poliméricos y cerámicos, conductores de iones alcalinos, también son particularmente adecuadas para su uso como electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos en la presente invención. Las membranas en capas de materiales compuestos poliméricos y cerámicos, conductores de iones alcalinos, comprenden generalmente polímeros selectivos a iones en capas sobre materiales de electrolitos de cerámica, sólidos, conductores de iones alcalinos. En algunas modalidades específicas, los materiales de electrolitos de cerámica, sólidos, conductores de iones alcalinos de las membranas en capas de materiales compuestos poliméricos y 40 cerámicos conductores de iones alcalinos pueden incluir al menos uno de los siguientes: materiales de tipo superconductores de iones alcalinos o beta-alúmina. Los materiales poliméricos selectivos a iones tienen la desventaja de ser poco selectivos a los iones de sodio, sin embargo, demuestran la ventaja de una alta estabilidad química. Por lo tanto, las membranas en capas de materiales compuestos poliméricos y cerámicos, conductores de iones alcalinos de materiales cerámicos conductores de iones alcalinos con capas de polímeros con selectividad iónica y químicamente 45 estables pueden ser adecuadas para su uso en la presente invención. En algunas modalidades específicas, los tipos de materiales poliméricos selectivos a iones que pueden utilizarse en la estructura en capas de materiales compuestos poliméricos y cerámicos, conductores de iones alcalinos pueden incluir al menos uno de los siguientes: polímeros sulfónicos perfluorados de polielectrolitos, polímeros de ácidos carboxílicos de polielectrolitos, materiales Nafion® (de E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, DE) y cloruro de polivinilo (PVC), polímeros a base de matriz, copolímeros o 50 copolímeros de bloque.

En algunas modalidades específicas, los polímeros para las membranas en capas de materiales compuestos poliméricos y cerámicos conductores de iones alcalinos pueden incluir al menos uno de los siguientes rasgos y características de uso, como entenderá un experto en la técnica: alta estabilidad química; alta conductividad iónica; 55 buena adherencia a materiales cerámicos conductores de iones alcalinos; y/o falta de sensibilidad a la contaminación por impurezas.

En algunas modalidades específicas, el electrolito sólido conductor de iones alcalinos puede comprender dos o más 60 capas cunidas de diferentes materiales de electrolitos sólidos conductores de iones alcalinos. Tales capas cunidas del electrolito sólido conductor de iones alcalinos podrían incluir materiales superconductores de iones alcalinos unidos a otros materiales cerámicos conductores de iones alcalinos, tales como, pero sin limitaciones, beta-alúmina. Tales capas cunidas podrían unirse entre sí mediante un método tal como, pero sin limitaciones, proyección térmica, proyección por plasma, co-llamas, unión después de sinterización, etcétera. Otros métodos de unión adecuados se conocen por un experto en la técnica y se incluyen en la presente descripción.

65

Los materiales del electrolito de cerámica, sólido, conductor de iones alcalinos, descritos en este documento son particularmente adecuados para usar en la electrólisis de soluciones salinas de metal alcalino debido a que tienen una alta conductividad iónica para cationes de metales alcalinos a bajas temperaturas, alta selectividad para cationes de metales alcalinos, buena eficacia de corriente y estabilidad en agua y medios corrosivos en condiciones estáticas y electroquímicas. Comparativamente, la beta alúmina es un material cerámico con alta conductividad iónica a temperaturas superiores a 300 °C, pero tiene una baja conductividad a temperaturas inferiores a 100 °C, por lo que es menos práctica para aplicaciones por debajo de 100 °C.

La conductividad de iones de sodio en las estructuras de NaSICON tiene una dependencia de Arrhenius de la temperatura, generalmente aumenta como una función de la temperatura. La conductividad de iones de sodio de las membranas de cerámica que comprenden materiales NaSICON varía de aproximadamente 1×10^{-4} S/cm a aproximadamente 1×10^{-1} S/cm a partir de la temperatura ambiente a 85 °C.

Las membranas cerámicas conductoras de iones alcalinos que comprenden materiales NaSICON, especialmente del tipo descrito en la presente, tienen una conductividad electrónica baja o insignificante, y como tal ayudan en la eliminación de prácticamente la ocurrencia de cualquier reacción galvánica cuando se retira el potencial o corriente aplicados. Algunos análogos de NaSICON de acuerdo con la presente invención tienen cationes muy móviles, que incluyen, pero sin limitaciones iones de litio, sodio y potasio, que proporcionan una conductividad iónica alta, una conductividad electrónica baja y una resistencia a la corrosión comparativamente alta.

El electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 puede tener una geometría de placa plana, geometría tubular, o geometría soportada. El electrolito sólido 16 puede intercalarse entre dos bolsillos, que se fabrican de un plástico de HDPE químicamente resistente y sellado, por carga de compresión mediante el uso de una junta adecuada o junta tórica, tal como una junta de goma de EPDM (monómero de dieno de etileno y propileno) o junta tórica.

La frase "significativamente impermeable al agua", como se usa en la presente descripción, significa que una pequeña cantidad de agua puede pasar a través del electrolito sólido 16, pero que la cantidad que pasa no es una cantidad que disminuya la utilidad del producto de la solución de metóxido de sodio. La frase "esencialmente impermeable al agua", como se usa en la presente descripción, significa que el agua no pasa a través del electrolito sólido 16 o que si el agua pasa a través él, su paso es tan limitado que no puede detectarse por medios convencionales. Las palabras "significativamente" y "esencialmente" se utilizan de manera similar como intensificadores en otros lugares dentro de esta descripción.

El separador 14 dispuesto entre el compartimento del catolito 20 y el compartimento central del tampón 24 es permeable a los iones alcalinos. Separa físicamente la solución del catolito en el compartimento de la solución tampón en el compartimento del tampón. Puede ser un material separador polimérico o cerámico poroso. El separador 14 puede ser un electrolito sólido conductor de iones alcalinos similar o idéntico al electrolito sólido que separa el compartimento del anolito y el compartimento del tampón. El separador 14 puede ser una membrana polimérica conductora de cationes alcalinos.

En una modalidad de la presente invención puede ser ventajoso emplear membranas poliméricas conductoras de cationes alcalinos que son sustancialmente impermeables a al menos los componentes del disolvente de la solución tampón en el compartimento central del tampón y de la solución del catolito en el compartimento del catolito. Los materiales poliméricos de la membrana conductora de cationes son sustancialmente estables en los medios a los que se exponen. Una variedad de materiales poliméricos de la membrana conductora de cationes se conocen en la técnica y serían adecuados para la construcción de la membrana polimérica conductora de cationes de la presente invención, como entenderá un experto en la técnica. En algunas modalidades específicas, las membranas poliméricas conductoras de cationes pueden incluir al menos una de las siguientes: membranas de intercambio catiónico NEOSEPTA® (ASTOM Corporation, Japón, una empresa conjunta de Tokuyama Corporation y Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), tales como los grados de NEOSEPTA® CM-1, NEOSEPTA® CM-2, NEOSEPTA® CMX, NEOSEPTA® CMS, o NEOSEPTA® CMB; membrana catiónica MC-3470 Ionac® (Sybron Chemicals Inc, NJ); membrana catiónica CMI-7000 de ULTREX™ (Socada LLC, NJ); películas Nafion® de DuPont™ (E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, DE), tales como los grados de NAFION® N112, NAFION® N115, NAFION® N117, NAFION® N1110, NAFION® NE1035, NAFION® NE1135, NAFION® PFSA NRE-211, o NAFION® PFSA NRE-212; y membrana catiónica de PC-SK (PCA GmbH, Alemania).

Las membranas poliméricas conductoras de cationes pueden utilizarse o producirse para usar en los procesos y aparato de la presente invención en cualquier forma adecuada, como entenderá un experto en la técnica. En algunas modalidades específicas, la forma de las membranas poliméricas conductoras de cationes puede incluir al menos una de las siguientes: geometrías planas monolíticas, estructuras soportadas en geometrías planas, estructuras soportadas en geometrías tubulares, o estructuras soportadas en geometrías de panel. Las estructuras soportadas pueden comprender capas densas de materiales poliméricos conductores de cationes apoyadas en soportes porosos. Una variedad de formas de los soportes porosos se conocen en la técnica y serían adecuadas para proporcionar los soportes porosos para membranas poliméricas conductoras de cationes con estructuras soportadas, que incluyen: capas de cerámica sinterizadas a una densidad total menor con una porosidad abierta continua resultante, capas de forma ranurada, capas de forma perforada, capas de forma expandida, que incluyen una malla, o combinaciones de

5 estos. En algunas modalidades, la porosidad de los soportes porosos es una porosidad abierta sustancialmente continua de manera que las soluciones líquidas a cada lado de la membrana polimérica conductora de cationes pueden estar en contacto íntimo con un área grande de las densas capas de materiales poliméricos conductores de cationes, y en algunos, la porosidad abierta continua está en el intervalo de aproximadamente 30 % en volumen a aproximadamente 90 % en volumen. En algunas modalidades de la presente invención, los soportes porosos para las estructuras soportadas pueden estar presentes en un lado de la capa densa de material polimérico conductor de cationes. En algunas modalidades de la presente invención, los soportes porosos para las estructuras soportadas pueden estar presentes en ambos lados de la capa densa de material polimérico conductor de cationes. Un experto en la técnica entenderá que la cantidad y la configuración de las capas utilizadas para la construcción de la membrana polimérica conductora de cationes como estructuras soportadas podrían variar ampliamente dentro del alcance de la invención.

15 En modalidades de la celda electrolítica, la solución del catolito comprende uno o más alcóxidos alcalinos, conocidos además como alcoholatos alcalinos, en uno o más alcoholes, la solución del anolito comprende una o más sales alcalinas orgánicas y/o inorgánicas acuosas, y la solución tampón del centro comprende una sal alcalina y uno o más alcóxidos alcalinos en uno o más alcoholes. La sal alcalina en la solución tampón del centro es preferentemente soluble en el uno o más alcoholes. La sal alcalina en la solución del anolito puede ser la misma, o no, que la sal alcalina en la solución tampón del centro. La sal alcalina puede ser de la fórmula general MX, en donde M es un metal alcalino seleccionado de Na, K, Li, y mezclas de estos, y X es un anión, que incluye, pero sin limitaciones, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, NO³⁻, NO²⁻, SO₄²⁻, ClO³⁻, ClO⁴⁻, H₃C₂O₂⁻, HCO³⁻, CO₃²⁻, HCOO⁻, PO₄³⁻, y C₆H₅O₇³⁻, y mezclas de estos.

20 En una modalidad, la celda electrolítica 10 puede funcionar como una operación continua (en un modo continuo) o como una operación discontinua (en un modo discontinuo). Por ejemplo, en una operación o modo continuo, una primera solución o solución del catolito se introduce en el compartimento del catolito 20 de la celda electrolítica 10. Una segunda solución o solución del anolito se introduce en el compartimento del anolito 22. Una tercera solución o solución tampón se introduce en el compartimento central del tampón 24. Por lo tanto, el compartimento del anolito 22 se llena inicialmente con la solución del anolito que comprende una solución salina de metal alcalino, el compartimento del tampón 24 se llena inicialmente con una solución tampón que comprende una sal de metal alcalino en una solución de alcóxido alcalino en alcohol, y el compartimento del catolito 20 se llena inicialmente con la solución del catolito que comprende una solución de alcóxido alcalino en alcohol. La solución del catolito tiene preferentemente una composición de entre aproximadamente 2 % en peso de alcóxido alcalino y aproximadamente 28 % en peso de alcóxidos alcalinos en solución.

25 Se aplica un potencial eléctrico a través de la celda electrolítica por medio del ánodo 26 y el cátodo 28, y después, durante el funcionamiento, se introducen soluciones adicionales en la celda a través de las entradas 32, 36, 40 y los productos, subproductos, y/o soluciones diluidas se retiran de la celda a través de las salidas 34, 38, 42 y/o los medios de ventilación 44, 46 sin detener el funcionamiento de la celda, mientras que se mantiene la composición de la solución de alcóxido alcalino en alcohol en el compartimento del catolito 28 para comprender entre aproximadamente 2 % en peso del alcóxido alcalino y aproximadamente 28 % en peso del alcóxido alcalino.

30 En otra modalidad del funcionamiento continuo para la celda electrolítica 10, el compartimento del anolito 22 se llena inicialmente con una solución del anolito que comprende una solución salina de metal alcalino. El compartimento del catolito 20 se llena inicialmente con una solución del catolito que comprende una solución de alcóxido alcalino en alcohol con una composición de entre al menos aproximadamente 3 % en peso del alcóxido alcalino y como máximo aproximadamente 28 % en peso de los alcóxidos alcalinos. El compartimento central del tampón 24 se llena inicialmente con una solución tampón que comprende una sal de metal alcalino en una solución de alcóxido alcalino en alcohol. Se aplica un potencial eléctrico a través de la celda electrolítica por medio del ánodo 26 y el cátodo 28, y después, durante el funcionamiento, se introducen soluciones adicionales en la celda a través de las entradas 32, 36, 40 y los productos, subproductos, y/o soluciones diluidas se retiran de la celda a través de las salidas 34, 38, 42 y/o los medios de ventilación 44, 46 sin detener el funcionamiento de la celda, mientras se mantiene la composición de la solución de alcóxido alcalino en alcohol en el compartimento del catolito 20 para comprender entre al menos aproximadamente 3 % en peso de alcóxido alcalino y como máximo aproximadamente 28 % en peso del alcóxido alcalino.

35 En otra modalidad del funcionamiento continuo para la celda electrolítica 10, el compartimento del anolito 22 se llena inicialmente con una solución del anolito que comprende una solución salina de metal alcalino. El compartimento del catolito 20 se llena inicialmente con una solución del catolito que comprende una solución de alcóxido alcalino en alcohol con una composición de entre aproximadamente 5 % en peso del alcóxido alcalino y aproximadamente 13 % en peso del alcóxido alcalino. El compartimento central del tampón 24 se llena inicialmente con una solución tampón que comprende una sal de metal alcalino en una solución de alcóxido alcalino en alcohol. Se aplica un potencial eléctrico a través de la celda electrolítica por medio del ánodo 26 y el cátodo 28, y después, durante el funcionamiento, se introducen soluciones adicionales en la celda a través de las entradas 32, 36, 40 y los productos, subproductos, y/o soluciones diluidas se retiran de la celda a través de las salidas 34, 38, 42 y/o los medios de ventilación 44, 46 sin detener el funcionamiento de la celda, mientras se mantiene la composición de la solución de alcóxido alcalino en alcohol en el compartimento del catolito 20 para comprender entre aproximadamente 5 % en peso del alcóxido alcalino y aproximadamente 13 % en peso del alcóxido alcalino.

El funcionamiento continuo puede incluir la introducción o la alimentación de la primera solución o solución del catolito, la segunda solución o solución del anolito, o la tercera solución o solución del tampón de manera continua o intermitente de manera que el flujo de una solución dada se inicie o se detenga de acuerdo con la necesidad de la solución y/o para mantener las concentraciones deseadas de las soluciones en la celda, sin tener que vaciar uno o más compartimentos. Similarmente, el funcionamiento continuo puede incluir la retirada de las soluciones desde el compartimento del anolito y el compartimento del catolito de manera continua o intermitente. El control de la adición y/o la retirada de las soluciones de la celda puede realizarse por cualquier medio adecuado. Tales medios incluyen una operación manual, tal como por uno o más operadores humanos, y una operación automatizada, tal como mediante el uso de sensores, válvulas electrónicas, robots de laboratorio, etcétera, que funcionan bajo un control de ordenador o análogo. Durante el funcionamiento automático, una válvula o una llave de paso pueden abrirse o cerrarse de acuerdo con una señal recibida desde un ordenador o controlador electrónico sobre la base de un temporizador, la salida de un sensor, u otros medios. Los ejemplos de sistemas automatizados se conocen bien en la técnica. Puede utilizarse además una combinación de una operación manual y automatizada. Alternativamente, la cantidad de cada solución que se va a añadir o retirar por unidad de tiempo para mantener un estado de equilibrio puede determinarse experimentalmente para una celda dada, y el flujo de las soluciones dentro y fuera del sistema puede establecerse en consecuencia para lograr las condiciones de flujo en estado estacionario.

En algunas modalidades, la introducción de una primera solución en el compartimento del catolito incluye reciclar al menos una porción de la solución recibida desde el compartimento del catolito de regreso al compartimento del catolito. Además, la introducción de una segunda solución en el compartimento del anolito comprende reciclar al menos una porción de la solución recibida desde el compartimento del anolito de regreso al compartimento del anolito. Similarmente, la introducción de una tercera solución en el compartimento del tampón comprende reciclar al menos una porción de la solución recibida desde el compartimento del tampón de regreso al compartimento del tampón. De esta manera, las concentraciones de las soluciones y los niveles de pH en los compartimentos respectivos pueden controlarse o modificarse. Por ejemplo, en una modalidad, el pH de la solución en el compartimento del anolito es superior a aproximadamente pH 4. En otra modalidad, el pH de la solución en el compartimento del tampón es superior a aproximadamente pH 4. Diversos niveles de pH pueden mantenerse y/o controlarse en cualquier compartimento en la producción de alcóxidos alcalinos.

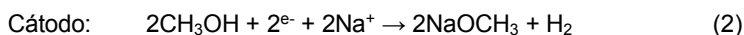
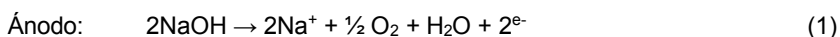
En otra modalidad, la celda electrolítica 10 puede funcionar como una operación discontinua en un modo discontinuo. En una modalidad del funcionamiento discontinuo para la celda electrolítica 10, el compartimento del anolito 22 se llena inicialmente con una solución del anolito que comprende una solución salina de metal alcalino. El compartimento del catolito 20 se llena inicialmente con una solución del catolito que comprende una solución de alcóxido alcalino en alcohol con una composición de entre aproximadamente 2 % en peso del alcóxido alcalino y aproximadamente 20 % en peso del alcóxido alcalino. El compartimento central del tampón 24 se llena inicialmente con una solución tampón que comprende una sal de metal alcalino en una solución de alcóxido alcalino en alcohol. Se aplica un potencial eléctrico a través de la celda electrolítica por medio del ánodo 26 y el cátodo 28, y la celda electrolítica funciona con retirada de los subproductos de la celda a través de los medios de ventilación 44, 46, hasta que se logra la concentración deseada de alcóxido alcalino en alcohol en el compartimento del catolito 20, mientras se mantiene la composición de la solución de alcóxido alcalino en alcohol en el compartimento del catolito 20 que comprende entre aproximadamente 2 % en peso del alcóxido alcalino y aproximadamente 28 % en peso del alcóxido alcalino. La celda electrolítica 10 se vacía después, el producto de alcóxido alcalino en alcohol se recoge o se recibe, y la celda electrolítica se vuelve a llenar para iniciar el proceso de nuevo. Un funcionamiento en modo discontinuo similar puede realizarse con diferentes concentraciones iniciales de las soluciones.

Debe tenerse en cuenta que tanto el funcionamiento continuo como el discontinuo pueden tener un flujo dinámico de las soluciones. En una modalidad para el funcionamiento en modo continuo, se añade solución de compensación del anolito a través de la entrada del anolito 32 para mantener la concentración de iones alcalinos a una concentración determinada en el compartimento del anolito 22. En una modalidad del funcionamiento en modo discontinuo, se retira una determinada cantidad de iones alcalinos del compartimento del anolito 22 debido a la transferencia de iones alcalinos a través del electrolito sólido conductor de iones alcalinos 16 en el compartimento del tampón 24. El compartimento del tampón está destinado a mantener una concentración de iones alcalinos sustancialmente constante, de manera que a medida que los iones alcalinos entren en el compartimento del tampón 24 desde el compartimento del anolito 22, una cantidad sustancialmente igual de iones alcalinos se transfiera a través del separador 14 hacia el compartimento del catolito 20. El funcionamiento en modo discontinuo se detiene cuando la concentración de iones alcalinos en el compartimento del anolito 22 se reduce a una determinada cantidad o cuando se alcanza la concentración apropiada de alcóxido alcalino en el compartimento del catolito 20, mientras se mantiene la composición de la solución de alcóxido alcalino en alcohol en el compartimento del catolito 20 que comprende entre aproximadamente 2 % en peso de alcóxido alcalino y aproximadamente 28 % en peso de alcóxido alcalino.

Los siguientes ejemplos son para ilustrar diversas modalidades dentro del alcance de la presente invención. Estos se dan solamente a manera de ejemplo, y se entiende que los siguientes ejemplos no son amplios o exhaustivos de los muchos tipos de modalidades de la presente invención que pueden prepararse de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 1

Una celda electrolítica de tres compartimentos, como se muestra en la Figura 1 se hizo funcionar a 50 °C en un modo discontinuo. La membrana de electrolito sólido 16 fue un electrolito de cerámica, sólido, conductor de iones de sodio y el separador 14 fue un separador polimérico poroso. La solución del anolito en el compartimento del anolito 22 incluyó hidróxido de sodio acuoso. La solución del catolito en el compartimento del catolito 20 incluyó metóxido de sodio en metanol. La solución tampón en el compartimento del tampón 24 incluyó yoduro de sodio y metóxido de sodio en metanol. El anolito, el catolito y la alimentación al compartimento central del tampón se circularon continuamente (reciclaron). En la prueba, la celda electrolítica se hizo funcionar en un modo galvanostático. Bajo la influencia de un campo eléctrico, se aplicó un voltaje y corriente directa a los electrodos del ánodo y el cátodo. El voltaje y la corriente directa se midieron y se informaron gráficamente en la Figura 2. Las reacciones en los electrodos provocaron que los iones Na⁺ se transportaran desde el anolito de hidróxido de sodio acuoso (compartimento del anolito) a través del electrolito sólido conductor de iones en el compartimento del tampón en el medio, donde los iones Na⁺ intercambiaron con la solución tampón (NaI + metóxido de sodio en metanol). Las reacciones en los electrodos se resumen a continuación:



Los iones Na⁺ pasaron a través del separador polimérico y hacia el tercer compartimento del catolito donde reaccionaron para formar el metóxido de sodio en metanol (alcoholato de metal alcalino).

El compartimento del tampón dentro del alcance de la presente invención ayuda a evitar que el agua se transporte desde el compartimento del anolito al compartimento del catolito. Se prefiere evitar la contaminación por agua del alcoholato alcalino en alcohol producido en el compartimento del catolito. El compartimento del tampón proporciona una zona tampón que capta el agua que pueda entrar en el compartimento del tampón desde el compartimento del anolito. De esta manera, el compartimento del tampón permite el uso de sales alcalinas acuosas de bajo coste en el compartimento del anolito.

Otro propósito del compartimento del tampón es proporcionar una alta conductividad de iones alcalinos. Las sales alcalinas utilizadas dentro del compartimento del tampón son preferentemente muy solubles en alcohol. Una amplia selección de sales alcalinas adecuadas pueden utilizarse en el compartimento del tampón.

Los métodos de la presente invención, que incluyen los descritos anteriormente, son limpios en el hecho de que esencialmente todos los materiales obtenidos del proceso son útiles, reciclables y/o no dañinos para el ambiente. Por ejemplo, la solución cáustica diluida descargada desde el compartimento del anolito 22 a través de la salida del anolito 34 puede concentrarse y después usarse de nuevo, lo que incluye reciclarse de nuevo en este proceso. Los gases de oxígeno e hidrógeno producidos en el compartimento del anolito y el compartimento del catolito, respectivamente, pueden recogerse, transportarse y/o presurizarse para su uso. El gas también puede correrse a través de un condensador o un depurador para eliminar las impurezas. El gas de hidrógeno producido puede utilizarse como un combustible o en una fuente de energía alternativa tales como celdas de combustible. En una modalidad, el gas de hidrógeno producido por la celda se usa, directa o indirectamente, para la alimentación energética de la celda y/o sus componentes. Alternativamente, la salida gaseosa puede ventilarse al medio ambiente, con o sin el uso de depuradores, supresores de fuego, u otras medidas de seguridad.

Los métodos que utilizan hidróxido de sodio como solución de partida también pueden ser generalmente rentables en comparación con otros métodos donde se hace reaccionar el sodio metálico directamente con metanol para formar metóxido de sodio. El hidróxido de sodio es más fácil y seguro de manipular que el sodio metálico, que requiere de un almacenamiento, manipulación, y sistemas de suministro especiales para evitar la autoignición del sodio metálico o su reacción exotérmica violenta con el agua en el ambiente. Además el hidróxido de sodio es generalmente menos costoso que el sodio metálico para una cantidad molar equivalente de átomos de sodio.

El alcóxido de alquilo producido en una modalidad tiene una alta pureza, donde la pureza se limita principalmente por la pureza del alcohol que se utiliza como material de partida. Las soluciones de alcóxido de alquilo también están sustancialmente libres de mercurio y/u otros metales pesados. Como se usa en la presente descripción, "sustancialmente libre" de mercurio es un término funcional amplio que incluye donde esencialmente no hay mercurio detectable dentro de los límites de la prueba ("esencialmente libre") y donde hay una pequeña cantidad de mercurio detectado, pero no en una cantidad que limite el uso del material en la producción de biodiésel. En una modalidad, la cantidad de mercurio en la solución no es detectable por los métodos de detección utilizados en la técnica. En otra modalidad, la solución del alcóxido de sodio es incolora o sustancialmente incolora.

Aunque se han ilustrado y descrito modalidades específicas de la presente invención, pueden realizarse numerosas modificaciones sin apartarse significativamente del espíritu de la invención, y el alcance de protección solo está limitado por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Reivindicaciones

1. Un método para producir alcoholato alcalino, que comprende:
 - (a) proporcionar una celda electrolítica (10) que comprende:
 - un electrolito sólido conductor de iones alcalinos (16) configurado para transportar selectivamente iones alcalinos, el electrolito sólido colocado entre un compartimento del anolito (22) configurado con un ánodo y un compartimento del tampón (24), y
 - un separador poroso (14) configurado para transportar iones alcalinos, el separador (14) se coloca entre el compartimento del tampón (24) y un compartimento del catolito (20) configurado con un cátodo;
 - (b) introducir una primera solución que comprende alcoholato alcalino y alcohol en el compartimento del catolito (20) de la celda electrolítica (10) de manera que dicha primera solución esté en comunicación con el separador poroso (14) y el cátodo (28);
 - (c) introducir una segunda solución que comprende al menos una sal alcalina en el compartimento del anolito (22) de la celda electrolítica (10) de manera que dicha segunda solución esté en comunicación con el electrolito sólido conductor de iones alcalinos (16) y el ánodo (26);
 - (d) introducir una tercera solución que comprende alcoholato alcalino, alcohol y sal alcalina en el compartimento del tampón (24);
 - (e) aplicar un potencial eléctrico a la celda electrolítica para provocar que los iones alcalinos pasen a través del electrolito sólido conductor de iones alcalinos (16) al compartimento del tampón (24) y provocar que los iones alcalinos del compartimento del tampón (24) difundan a través del separador poroso (14) al compartimento del catolito (20) y formen alcoholato alcalino en el compartimento del catolito (20), en donde la concentración de iones alcalinos en el compartimento del tampón (24) permanece sustancialmente constante; y
 - (f) mantener la concentración del alcoholato alcalino en el compartimento del catolito (20) de la celda electrolítica (10) entre 2 % en peso y 28 % en peso de los contenidos del compartimento del catolito.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el separador es un material separador polimérico o cerámico poroso.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el separador es un electrolito sólido conductor de iones alcalinos.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos es un conductor de iones alcalinos específicos.
5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el alcohol comprende uno del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, ter-butanol, alcohol amílico terciario y combinaciones de estos.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el alcoholato alcalino comprende uno del grupo que consiste en metóxido alcalino, etóxido alcalino, n-propóxido alcalino, isopropóxido alcalino, n-butóxido alcalino, ter-butóxido alcalino, ter-amóxido alcalino de sodio, litio y potasio.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la primera solución y la tercera solución contienen un alcoholato alcalino que comprende un metal alcalino seleccionado de Na, K y Li y mezclas de estos, en alcohol, preferentemente en donde el alcoholato alcalino se selecciona del grupo que consiste en metóxido alcalino, etóxido alcalino, n-propóxido alcalino, isopropóxido alcalino, n-butóxido alcalino, ter-butóxido alcalino, ter-amóxido alcalino de sodio, litio y potasio.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la tercera solución contiene una sal alcalina de MX, en donde M es un metal alcalino seleccionado de Na, K, Li, y mezclas de estos, y X es un anión que incluye, pero sin limitaciones, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, NO³⁻, NO²⁻, SO⁴⁻², ClO³⁻, ClO⁴⁻, H₃C₂O²⁻, HCO³⁻, CO₃²⁻, HCOO⁻, PO₄³⁻, y C₆H₅O⁷⁻³, y mezclas de estos.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la segunda solución contiene una sal alcalina de MX, donde M es un metal alcalino seleccionado de Na, K, Li, y mezclas de estos, y X es un anión, que incluye, pero sin limitaciones, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, NO³⁻, NO²⁻, SO⁴⁻², ClO³⁻, ClO⁴⁻, H₃C₂O²⁻, HCO³⁻, CO₃²⁻, HCOO⁻, PO₄³⁻, y C₆H₅O⁷⁻³, y mezclas de estos.
10. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la introducción de una segunda solución en el compartimento del catolito comprende un funcionamiento continuo.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la introducción de una primera solución en el compartimento del anolito comprende un funcionamiento continuo.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la introducción de una tercera solución en el compartimento del tampón comprende un funcionamiento continuo.
- 5 13. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la introducción de una primera solución en el compartimento del catolito comprende reciclar al menos una parte de la solución que se recibe desde el compartimento del catolito de regreso al compartimento del catolito.
- 10 14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la introducción de una segunda solución en el compartimento del anolito comprende reciclar al menos una parte de la solución que se recibe desde el compartimento del anolito de regreso al compartimento del anolito.
- 15 15. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la introducción de una tercera solución en el compartimento del tampón comprende reciclar al menos una parte de la solución que se recibe desde el compartimento del tampón de regreso al compartimento del tampón.
- 20 16. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la concentración del alcoholato alcalino en el compartimento de catolito de la celda electrolítica se mantiene entre 2 % en peso y 20 % en peso de los contenidos del compartimento del catolito, y preferentemente entre 5 % en peso y 13 % en peso de los contenidos del compartimento del catolito.
- 25 17. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la celda electrolítica funciona a una temperatura de 25 °C a 50 °C, preferentemente en donde la celda electrolítica funciona a una temperatura de 40 °C a 70 °C.
- 30 18. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el separador entre el compartimento del tampón y el compartimento del catolito es un separador de polietileno poroso, o en donde el separador entre el compartimento del tampón y el compartimento del catolito es un material poroso de polipropileno, de óxido de cerámica u orgánico, o en donde el separador entre el compartimento del tampón y el compartimento del catolito comprende un electrolito sólido conductor de iones alcalinos.
- 35 19. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos que separa el compartimento del tampón del compartimento del anolito es una membrana de intercambio iónico orgánica o polimérica.
- 40 20. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos que separa el compartimento del tampón del compartimento del anolito es un material sólido superconductor de iones metálicos alcalinos, en donde el metal alcalino es Na, K, o Li, preferentemente en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos que separa el compartimento del tampón del compartimento del anolito comprende un material que tiene la fórmula $M_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ donde $0 \leq x \leq 3$, donde M es Na, K, o Li.
- 45 21. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos comprende un material que tiene la fórmula $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ donde $0 \leq x \leq 3$, o en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos comprende un material que tiene la fórmula $M_5RESi_4O_{12}$ donde M es Na, K, o Li, donde RE es Y, Nd, Dy, o Sm, o cualquier mezcla de estos, o en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos comprende un material deficiente de álcali no estequiométrico que tiene la fórmula $(M_5RESi_4O_{12})_{1-\delta}(RE_2O_3-2SiO_2)_\delta$, donde M es Na, K, o Li, donde RE es Nd, Dy, o Sm, o cualquier mezcla de estos y donde δ es la medida de la desviación de la estequiometría, o en donde dicho electrolito sólido conductor de iones alcalinos es beta-alúmina.
- 50 22. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la solución del anolito comprende un pH mayor que 4.
23. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la solución del compartimento del tampón comprende un pH mayor que 4.
- 55 24. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos funciona a una densidad de corriente de entre 20 mA/cm² y 180 mA/cm², preferentemente en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos funciona a una densidad de corriente de 100 mA/cm².
- 60 25. El método de acuerdo con la reivindicación 3 en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos comprende una placa plana monolítica, un tubo monolítico, un panel monolítico, o estructuras soportadas de lo anterior, o en donde el electrolito sólido conductor de iones alcalinos comprende una membrana en capas de material compuesto polimérico y cerámico, conductor de iones alcalinos, que comprende polímeros selectivos a iones de sodio en capas sobre materiales del electrolito de cerámica, sólido, conductor de iones alcalinos.

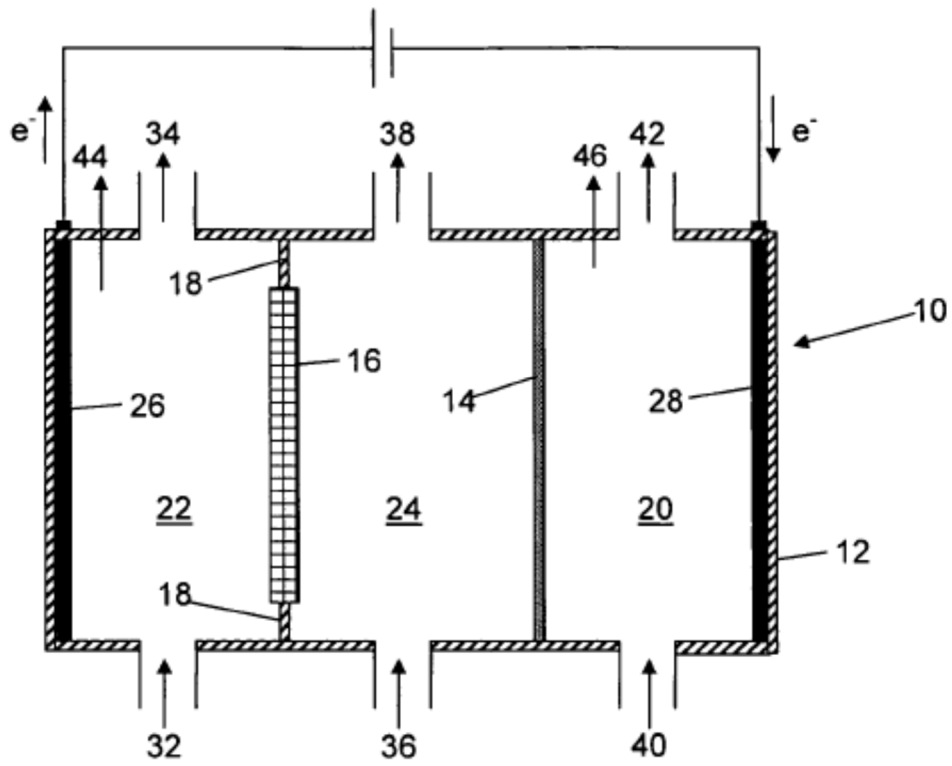


FIGURA 1

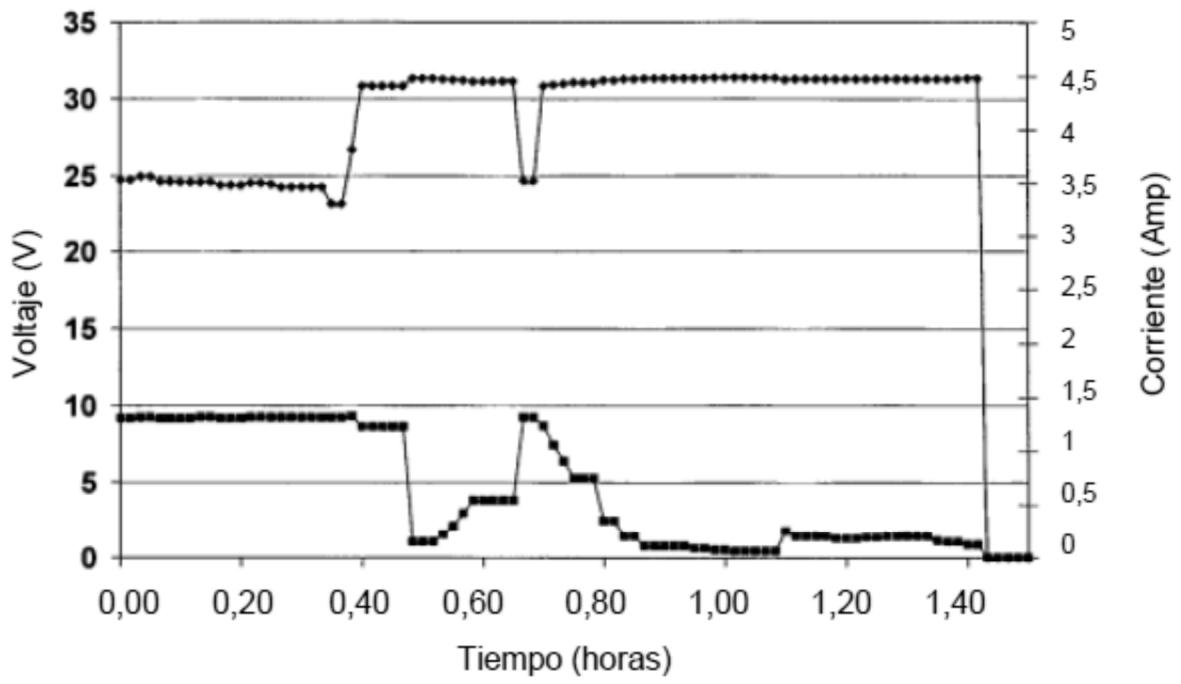


FIGURA 2