

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 962**

51 Int. Cl.:

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 10/39 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2017 PCT/EP2017/055067**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017 WO17153292**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2017 E 17708521 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3427327**

54 Título: **Dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica y procedimiento para hacer funcionar el dispositivo**

30 Prioridad:

08.03.2016 EP 16159091

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

04.12.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HEIDEBRECHT, PETER;
BAYER, DOMNIK;
JABCZYNSKI, WOLFGANG;
ZERPA UNDA, JESUS ENRIQUE y
DUERR, ANNA KATHARINA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 797 962 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

Dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica y procedimiento para hacer funcionar el dispositivo

5 La invención parte de un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, que comprende al menos una celda electroquímica con un espacio anódico y un espacio catódico, que están separados por un electrolito sólido, así como un primer acumulador para material de ánodo, que está unido con el espacio anódico y un segundo acumulador para material de cátodo, que está unido con el espacio catódico. La invención se refiere, además, a un procedimiento para hacer funcionar el dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica.

10 Las celdas electroquímicas que se usan para el almacenamiento de energía eléctrica se denominan en general batería o acumulador. Otros dispositivos electroquímicos son, por ejemplo, celdas de electrólisis. Estas se pueden usar, por ejemplo, para producir metales alcalinos a partir de sales que contienen metales alcalinos adecuados.

15 Además de baterías, que funcionan a temperatura ambiente, también existen aquellas que requieren una temperatura de funcionamiento por encima de la temperatura ambiente. En este sentido, se trata en general de celdas electroquímicas, que funcionan con electrolitos fundidos, situándose la temperatura de fusión de al menos un electrolito por encima de la temperatura ambiente. Las baterías correspondientes son, por ejemplo, aquellas a base de metal alcalino y azufre, usándose tanto azufre como metal alcalino en estado fundido.

20 Las baterías correspondientes que funcionan a base de un metal alcalino fundido como ánodo y de un compañero de reacción catódico, en general azufre, se conocen por ejemplo por los documentos DE-A 26 35 900, WO2010/112466 o DE-A 26 10 222. En este sentido, el metal alcalino fundido y el compañero de reacción catódico se separan mediante un electrolito sólido permeable a los cationes. En el cátodo se efectúa una reacción del metal alcalino con el compañero de reacción catódico. Esta es la reacción por ejemplo en el caso del uso de sodio como metal alcalino y azufre como compañero de reacción catódico de sodio y azufre hasta dar polisulfuro de sodio. Para la carga de la batería se separa el polisulfuro de sodio en el electrodo mediante la aplicación de energía eléctrica de nuevo en sodio y azufre.

25 Para aumentar la capacidad de acumulación de baterías a base de un metal alcalino fundido y de un compañero de reacción catódico se usan baterías en las que se aumenta mediante recipientes de almacenamiento adicionales la cantidad de los reactores usados. Para la descarga se suministra el sodio líquido al electrolito sólido. El sodio líquido sirve al mismo tiempo como ánodo y forma cationes, que se transportan mediante el electrolito sólido de conducción de cationes hacia el cátodo. En el cátodo se reduce el azufre que fluye hacia el cátodo hasta dar polisulfuro, es decir, se convierte con los iones de sodio en polisulfuro de sodio.

30 El polisulfuro de sodio correspondiente se puede acumular en un contenedor adicional. Como alternativa es también posible acumular el polisulfuro de sodio con el azufre en conjunto en el contenedor alrededor del espacio catódico. Debido a la diferencia de densidad, el azufre aumenta y el polisulfuro de sodio se deposita. Esta diferencia de densidad se puede usar también para causar un flujo a lo largo del cátodo. Un diseño de batería correspondiente se describe, por ejemplo, en el documento WO 2011/161072.

35 Por el documento DE-A 10 2011 110 843 se conoce una batería a base de sodio fundido y azufre fundido, en la que están previstos acumuladores separados para sodio, azufre y polisulfuro de sodio y durante el funcionamiento fluyen los materiales necesarios en cada caso a través de las celdas de la batería. En el conducto de sodio y en el conducto de polisulfuro están dispuestos los electrodos para la extracción de corriente.

40 En el documento WO-A 2010/135283 se describe una batería de sodio y azufre adicional, en la que para ampliar el alcance se usan recipientes separados para sodio y azufre. En este sentido, se conducen sodio y azufre en cada caso con ayuda de bombas a través de los respectivos espacios electrolíticos de una celda electroquímica. En este sentido resulta un flujo continuo, de modo que el polisulfuro de sodio, que se forma sobre el lado del azufre, se descarga continuamente del espacio electrolítico.

45 Dado que todos los reactantes electroquímicos están presentes fundidos y el rango óptimo de conductividad de la membrana cerámica que conduce iones se alcanza solo a temperaturas más elevadas, la temperatura de funcionamiento de una batería de este tipo se sitúa habitualmente en un intervalo de 300 °C a 370 °C. La máxima temperatura resulta, a este respecto, en general de la degradación de la cerámica usada como electrolito sólido.

Para el atemperado de las celdas se sabe, por ejemplo, por los documentos JP-A 2010-212099 o DE-A 40 29 901 cómo usar un medio de atemperado que fluye alrededor de las celdas electroquímicas.

50 En todos estos sistemas es desventajoso, no obstante, que al unir varias celdas hasta dar una batería no se pueda evacuar calor desde las celdas electroquímicas situadas en el interior hacia fuera, por lo que las celdas situadas en el interior serán significativamente más calientes que las situadas en el exterior. Esto puede requerir a menudo el

apagado o la aceleración de la potencia durante el funcionamiento, lo que perjudica la eficiencia de la batería. Además, el calentamiento y el enfriamiento de una batería de este tipo, por ejemplo para apagarla o volverla a encender, solo es posible con gradientes de temperatura muy moderados a lo largo del tiempo y, con ello, con mucho tiempo.

5 Una desventaja adicional de las baterías conocidas por el estado de la técnica es que para el transporte del azufre y del metal alcalino se tienen que usar módulos de transporte, por regla general bombas, que están en contacto directo con el azufre líquido o el metal alcalino líquido. Esto conduce a índices de corrosión altos y, con ello, a un apagado frecuente de la batería como consecuencia de los trabajos de mantenimiento y de reparación necesarios.

10 El objetivo de la presente invención es, por tanto, proporcionar un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica con al menos una celda electroquímica así como un procedimiento para hacer funcionar un dispositivo de este tipo, que no presenten las desventajas conocidas por el estado de la técnica.

15 El objetivo se soluciona mediante un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, que comprende al menos una celda electroquímica con un espacio anódico y un espacio catódico, que están separados por un electrolito sólido, así como un primer acumulador para material de ánodo, que está unido con el espacio anódico y un segundo acumulador para material de cátodo, que está unido con el espacio catódico, estando unido el espacio catódico, además, con un tercer acumulador, estando unidos entre sí el segundo acumulador y el tercer acumulador a través de un conducto de gas, desembocando el conducto de gas en cada caso en la zona superior del segundo y del tercer acumulador y estando alojado un dispositivo de transporte para gas con dirección de transporte reversible en el conducto de gas, y además

20 (i) presentando el segundo acumulador un punto de extracción en la zona inferior del acumulador, que está unido con un conducto, que desemboca en la zona superior del espacio catódico y presentando el tercer acumulador un punto de extracción en la superficie del líquido contenido en el tercer acumulador, que está unido con un conducto, que desemboca en la zona inferior del espacio catódico,

25 o
(ii) presentando el segundo acumulador y el tercer acumulador en cada caso un punto de extracción en la zona inferior del acumulador, que están unidos con un conducto, que desemboca en la zona inferior del espacio catódico, y presentando en cada caso un punto de extracción en la superficie del líquido contenido en el acumulador, que están unidos con un conducto, que desemboca en la zona superior del espacio catódico.

30 Mediante el uso del segundo y del tercer acumulador, que están unidos con el conducto de gas, es posible en caso de descarga transportar el material de cátodo hacia el espacio catódico y el producto de reacción que se origina en el espacio catódico del espacio catódico hacia el respectivo acumulador o en caso de carga de la batería el producto de reacción hacia el espacio catódico y el material de cátodo que se origina en el espacio catódico hacia el respectivo acumulador, sin usar adicionalmente una bomba que entre en contacto con el material de cátodo o el producto de reacción. En este sentido, se pueden evitar en particular interrupciones del funcionamiento debido a trabajos de mantenimiento, que se requieren por la corrosión de las bombas debido al contacto con material de cátodo o al producto de reacción que se origina. El transporte de material de cátodo y producto de reacción a través del espacio catódico se efectúa únicamente mediante el apoyo gravitacional y una diferencia de presión, que se genera mediante el transporte del gas de un acumulador a otro.

40 En una forma de realización especialmente preferente se usa como material de cátodo azufre y como material de ánodo un metal alcalino, en particular sodio. El producto de reacción que se origina es un polisulfuro de metal alcalino, denominado a continuación también polisulfuro.

45 Además del uso de azufre y metal alcalino se pueden usar el dispositivo de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención también para otros materiales de cátodo y materiales de ánodo siempre y cuando el material de ánodo, material de cátodo y producto de reacción estén líquidos a temperatura de funcionamiento y además el material de cátodo y el producto de reacción formen dos fases que no se pueden mezclar de diferente densidad. Por razones de simplificación se describen tanto el dispositivo como el procedimiento a continuación en el ejemplo de azufre como material de cátodo y metal alcalino como material de ánodo.

50 Un apoyo del transporte de azufre o polisulfuro de metal alcalino a través del espacio catódico con ayuda de la fuerza de gravedad se puede realizar, por ejemplo, cuando el segundo acumulador está posicionado por encima de la celda electroquímica y del tercer acumulador por debajo de la celda electroquímica. En este caso, el azufre puede fluir solo accionado por la fuerza de la gravedad del segundo acumulador a través de la celda electroquímica hacia el tercer acumulador. Dado que el polisulfuro de metal alcalino tiene una mayor densidad que el azufre, el polisulfuro de metal alcalino disminuye en la formación en el espacio catódico hacia abajo y también puede ser retirado solamente por la fuerza de gravedad y se puede conducir al interior del tercer acumulador.

55 Cuando la velocidad de flujo del azufre y polisulfuro de metal alcalino se debe aumentar del segundo acumulador

superior a través del espacio catódico al tercer acumulador inferior, también se puede ayudar en este caso al transporte del azufre mediante la conducción de gas al interior del segundo acumulador y la correspondiente acumulación de presión asociada a ello en el segundo acumulador.

5 Una ventaja adicional del posicionamiento del segundo acumulador por encima de la celda electroquímica y del tercer acumulador por debajo de la celda electroquímica es que es posible una ventilación continua. Eventualmente las burbujas de gas que se originan en el espacio catódico o en los conductos aumentan hacia arriba hacia el segundo acumulador y no pueden perturbar, por tanto, el transporte del azufre en los tubos o bloquear partes de los electrodos.

10 Además, es posible, mediante el aumento de la presión, es decir, mediante la conducción de gas al interior del segundo acumulador superior, presionar todo el líquido, es decir, azufre y polisulfuro de metal alcalino, tanto desde el segundo acumulador como desde el espacio catódico de la celda electroquímica hacia el tercer acumulador, de modo que también la celda electroquímica está vaciada en su mayor parte. En este sentido, al enfriar la batería hasta una temperatura por debajo de la temperatura solidificación del azufre o del polisulfuro de metal alcalino, por ejemplo con fines de revisión, se disminuye claramente el riesgo de una rotura del electrolito sólido. También es posible un calentamiento sin riesgo con la nueva puesta en marcha, dado que el calentamiento del azufre y del polisulfuro se efectúa en el acumulador inferior y solo se tiene que calentar la celda vacía.

15 Dado que para la carga de la batería se tiene que invertir la dirección de flujo y el polisulfuro de metal alcalino se tiene que conducir al interior del espacio catódico, se requiere, para este estado de funcionamiento, conducir el gas al interior del tercer acumulador, de modo que debido a la presión aumentada se conduce el polisulfuro de metal alcalino al interior del espacio catódico y el azufre se puede extraer arriba del espacio catódico. Para ello es necesario el dispositivo de transporte para gas con dirección de transporte reversible.

20 Como dispositivo de transporte para el gas con dirección de transporte reversible se puede usar, por ejemplo, una unidad de compresor con dirección de flujo reversible. Mediante el uso de una unidad de compresor correspondiente se puede transportar unido con correspondientes dispositivos de bloqueo, en particular válvulas o grifos, gas o bien del segundo al tercer acumulador o bien en dirección opuesta del tercer al segundo acumulador. En este sentido se aumenta en cada caso la presión en el acumulador, al interior del cual se transporta el gas, y la presión en el otro acumulador, del cual se extrae el gas. Como alternativa a una unidad de compresor con dirección de flujo reversible se puede realizar la dirección de transporte reversible, no obstante, también de cualquier otra manera que sea conocida para el experto en la materia. Así es posible, por ejemplo, prever dos conductos paralelos, que presentan en cada caso un dispositivo de transporte, transportando un dispositivo de transporte hacia el uno y el segundo dispositivo de transporte en la dirección opuesta y el gas por medio de válvulas en cada caso en función de la dirección deseada a través de uno de los dos conductos. Como dispositivo de transporte se puede usar, a este respecto, cualquier dispositivo con el que se pueda realizar un transporte de gas. Los dispositivos de transporte habituales son compresores.

25 30 Para evitar que se condense el azufre en los compresores usados para el transporte de gas está posicionado en una forma de realización preferente entre el segundo acumulador y el dispositivo de transporte para gas y/o entre el tercer acumulador y el dispositivo de transporte para gas un separador de condensado. El separador de condensado funciona con preferencia a una temperatura en la que el azufre contenido en el gas se puede condensar y separar. La separación del azufre contenido en el gas es necesaria en particular cuando el dispositivo de transporte para el gas se hace funcionar a una temperatura que se sitúa por debajo de la temperatura de condensación del azufre. En este caso, el azufre contenido en el gas se puede condensar en el dispositivo de transporte y puede conducir a daños, en particular por corrosión. Para que no llegue azufre al dispositivo de transporte, el separador de condensado está posicionado con preferencia en dirección de flujo del gas delante del dispositivo de transporte.

35 40 La temperatura más baja deseada para la separación del azufre se puede alcanzar, por un lado, mediante enfriamiento del separador de condensado, pero como alternativa también es posible emplazar el separador de condensado en un lugar en el que la temperatura sea menor que la temperatura de funcionamiento de la batería. Un lugar de este tipo está, por ejemplo, fuera del aislamiento necesario para el funcionamiento de la batería.

45 50 Como alternativa o adicionalmente a un separador de condensado también es posible prever entre el segundo acumulador y el dispositivo de transporte para el gas y entre el tercer acumulador y el dispositivo de transporte para el gas un fuelle. Mediante el uso del fuelle es posible desacoplar gas transportado mediante el dispositivo de transporte completamente de la atmósfera de gas contenida en cada caso en el segundo y tercer acumulador.

Dado que no se puede impedir que al menos en una parte de los conductos usados para el transporte de gas estén contenidos azufre o polisulfuro y tanto el azufre como el polisulfuro tengan un efecto corrosivo, se prefiere prever los conductos con una protección anticorrosiva adecuada. Para ello es posible, por ejemplo, cromar los conductos.

55 En una forma de realización de la invención, el segundo acumulador y el tercer acumulador presentan en cada caso

un punto de extracción en la zona inferior del acumulador, los cuales están unidos con un conducto, que desemboca en la zona inferior del espacio catódico, y en cada caso un punto de extracción en la superficie del líquido contenido en el acumulador, los cuales están unidos con un conducto, que desemboca en la zona superior del espacio catódico, y el segundo y tercer acumulador están unidos entre sí de tal modo que se puede conducir líquido del segundo acumulador directamente al tercer acumulador. Esta unión del segundo y tercer acumulador permite suministrar en caso de carga de la batería polisulfuro sin convertir, o en caso de descarga de la batería azufre sin convertir directamente de vuelta al acumulador, desde el cual se conduce el polisulfuro o el azufre al interior del espacio catódico para posibilitar un funcionamiento continuo de la batería hasta que haya reaccionado todo el azufre o todo el polisulfuro o se haya logrado una conversión predefinida o una duración del funcionamiento predefinida. Cuando no está previsto un conducto correspondiente mediante el que se puedan transportar el azufre o polisulfuro directamente del segundo al tercer acumulador o del tercer al segundo acumulador, es necesario suministrar después del vaciado del segundo o tercer acumulador el polisulfuro sin reaccionar o el azufre sin reaccionar a través del espacio catódico. Una interrupción de la operación de carga o de la operación de descarga no se requiere de este modo, dado que además está disponible polisulfuro durante la carga y azufre durante la descarga en el espacio catódico.

La construcción de acuerdo con la invención del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica posibilita atemperar las celdas electroquímicas mediante una velocidad de flujo del azufre o del polisulfuro lo suficientemente alta a través del espacio catódico. Para un control de temperatura adecuado es ventajoso en este sentido que el segundo acumulador y el tercer acumulador comprendan en cada caso un dispositivo para la regulación de la temperatura. Con el dispositivo para la regulación de la temperatura se puede regular la temperatura en el segundo y tercer acumulador hasta un valor teórico. En este sentido es posible, por ejemplo, evacuar o suministrar calor que el azufre o el polisulfuro ha absorbido o disipado al pasar a través del espacio catódico, por medio del dispositivo para la regulación de la temperatura a continuación en el acumulador, de modo que el azufre y/o el polisulfuro se puede mantener en el segundo o en el tercer acumulador, con preferencia en el segundo y tercer acumulador a una temperatura teórica predefinida. Como dispositivo para la regulación de la temperatura es adecuado cualquier dispositivo conocido por el experto en la materia. Por tanto, es por ejemplo posible prever un sensor de temperatura para captar la temperatura y una unidad de calentamiento adecuada y una unidad de enfriamiento o como alternativa una unidad de calentamiento y enfriamiento combinada. Para calentar o enfriar pueden estar previstos, por ejemplo, tuberías atravesadas por un medio de atemperado en el acumulador o como alternativa un doble revestimiento del acumulador atravesado por un medio de atemperado. Como alternativa se pueden usar en particular para calentar también elementos de calentamiento eléctricos. Dado que el dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica se hace funcionar a una temperatura elevada, se podría realizar un enfriamiento también mediante la disipación de calor al entorno.

El número de celdas electroquímicas, que están unidas en cada caso con un segundo acumulador y un tercer acumulador, se puede elegir de manera discrecional. Así puede estar prevista dado el caso solo una celda electroquímica, aunque también es posible prever hasta varios miles de celdas electroquímicas. El número de celdas electroquímicas depende, en este sentido, de la potencia eléctrica deseada del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica. Las celdas individuales pueden estar unidas entre sí, a este respecto, en serie o en paralelo eléctricamente. También es posible conmutar en cada caso varias celdas electroquímicas en serie y varias de estas series en paralelo o varias celdas electroquímicas en paralelo a módulos y los módulos, conmutados en cada caso en paralelo, en serie.

Para poder ajustar la temperatura de las celdas electroquímicas individuales de un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, en el que como material de ánodo se usa metal alcalino fundido y como material de cátodo azufre, se hace funcionar el dispositivo con preferencia de acuerdo con un procedimiento con las siguientes etapas:

(a) atravesar el espacio catódico con polisulfuro de metal alcalino para la carga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica o con azufre para la descarga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, conduciéndose el polisulfuro de metal alcalino del tercer acumulador desde abajo al interior del espacio catódico, pasando a través del espacio catódico de abajo a arriba, convirtiéndose una parte del polisulfuro de metal alcalino en azufre y extrayéndose el polisulfuro de metal alcalino y el azufre arriba desde el espacio catódico y conduciéndose al interior del segundo acumulador, o conduciéndose el azufre del segundo acumulador desde arriba al interior del espacio catódico, pasando a través del espacio catódico de arriba abajo, convirtiéndose una parte del azufre en polisulfuro de metal alcalino y extrayéndose el azufre y el polisulfuro de metal alcalino en la zona inferior del espacio catódico y conduciéndose al interior del tercer acumulador,

(b) invertir la dirección de flujo y conducir el polisulfuro de metal alcalino desde el segundo acumulador de vuelta al tercer acumulador en caso de proceso de carga y conducir el azufre desde el tercer acumulador de vuelta al segundo acumulador en caso de proceso de descarga,

(c) repetir las etapas (a) y (b).

Mediante la conducción del sulfuro de metal alcalino desde abajo al interior del espacio catódico y la extracción del azufre formado al pasar a través del espacio catódico así como del polisulfuro de metal alcalino sin convertir arriba del espacio catódico o la conducción del azufre arriba al interior del espacio catódico y la extracción del polisulfuro de metal alcalino formado en el espacio catódico así como del azufre sin convertir abajo del espacio catódico se usa como apoyo la diferencia de densidad entre el azufre y el polisulfuro de metal alcalino. El polisulfuro de metal alcalino tiene una densidad mayor que el azufre y con ello se hunde hacia abajo y el azufre producido durante la carga del dispositivo tiene una menor densidad y, por tanto, se eleva. Dado que se efectúa la extracción en caso de descarga abajo y en caso de carga arriba se elimina en el proceso de descarga en particular también el polisulfuro de metal alcalino del espacio catódico, de modo que este no bloquea la reacción adicional en el electrodo. El procedimiento permite que en caso de descarga se suministre azufre siempre fresco y fluya hacia el electrodo. Correspondientemente, en caso de carga del dispositivo en particular también el azufre originado se elimina del espacio catódico, de modo que el polisulfuro de metal alcalino entra en contacto con el electrodo y se convierte en metal alcalino, que se conduce mediante el electrolito sólido, y azufre. Esta guía de flujo, a diferencia de las baterías conocidas por el estado de la técnica, a base de metal alcalino y azufre, posibilita el uso de un electrodo plano y simple, dado que este no tiene que presentar una función de almacenamiento. Además, el espacio alrededor del electrodo debe ser lo suficientemente grande como para que no se queden atrapadas gotitas. Tampoco en este caso se requiere un volumen de almacenamiento adicional. Dado que el espacio catódico no tiene una función de almacenamiento y se puede diseñar además el electrodo plano y sin función de almacenamiento, es posible con el mismo volumen del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica alojar un mayor número de celdas que en los diseños de celda conocidos por el estado de la técnica.

Cuando el segundo acumulador y el tercer acumulador están unidos entre sí de tal modo que se puede conducir líquido directamente del segundo acumulador al tercer acumulador o, al revés, líquido del tercer acumulador directamente al segundo acumulador, es posible abrir antes de la ejecución de la etapa (b) la unión correspondiente, de modo que en caso de una inversión de la dirección de flujo el polisulfuro de metal alcalino o el azufre se conducen a través de la unión directa hacia el otro acumulador. No obstante, cuando no está previsto un conducto correspondiente, también es posible, después de la inversión de la dirección de flujo, devolver el polisulfuro de metal alcalino o el azufre a través del espacio catódico respectivamente al otro acumulador, pudiendo seguir guiándose en este caso el funcionamiento del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, es decir, o bien la carga o bien la descarga, hasta que se haya convertido el polisulfuro presente en el espacio catódico durante la carga o el azufre presente en el espacio catódico durante la descarga en el electrodo.

Para evitar la interrupción en la operación de carga o en la operación de descarga, cuando en la etapa (b) se conduce de vuelta el metal alcalino o el azufre, se prefiere que en cada caso antes de la ejecución de la etapa (a) en caso de carga del dispositivo se conduzcan el azufre del tercer acumulador a través del espacio catódico al segundo acumulador y en caso de descarga del dispositivo el polisulfuro de metal alcalino del segundo acumulador a través del espacio catódico al tercer acumulador en cada caso con una velocidad que es mayor que la velocidad con la que se conducen el polisulfuro de metal alcalino durante la carga y el azufre durante la descarga a través del espacio catódico.

El procedimiento descrito anteriormente, en el que en caso de descarga se transporta el azufre de vuelta al segundo acumulador o en caso de carga el metal alcalino de vuelta al tercer acumulador, es adecuado en particular en el caso de una construcción del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, en el que el segundo acumulador está posicionado por encima de la celda electroquímica y el tercer acumulador por debajo de la celda electroquímica. Esta construcción tiene la ventaja adicional de que la celda electroquímica se puede vaciar completamente incluso en el caso de un corte de energía solamente debido a la fuerza de la gravedad, de modo que ningún material puede solidificarse alrededor del electrolito sólido y, por tanto, causar daños al electrolito sólido o al electrodo.

Cuando como segundo y tercer acumulador en cada caso se usan aquellos en los que están previstos puntos de extracción tanto para azufre como para polisulfuro, pudiendo realizarse la extracción para azufre por ejemplo con un flotador, que se apoya sobre la superficie del líquido, y el punto de extracción para polisulfuro en el lado inferior del acumulador, es posible, tanto para la carga como para la descarga conducir el polisulfuro o como alternativa el azufre en primer lugar del segundo acumulador al tercer acumulador y, en cuanto se haya alcanzado un estado predefinido, en dirección invertida del tercero al segundo acumulador. El procedimiento correspondiente comprende, por tanto, las siguientes etapas:

(i) atravesar el espacio catódico con polisulfuro de metal alcalino para la carga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica o con azufre para la descarga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, fluyendo el polisulfuro de metal alcalino o el azufre del segundo acumulador al tercer acumulador y convirtiéndose al pasar a través del espacio a través del espacio catódico en caso de descarga una parte del azufre en polisulfuro de metal alcalino y en caso de carga una parte del polisulfuro de metal alcalino en azufre, de modo que tras el paso a través del espacio catódico en el tercer acumulador está contenida una fase líquida superior de azufre y una fase líquida inferior de polisulfuro de metal alcalino;

(ii) invertir la dirección de flujo después de que se haya extraído al menos una parte del azufre o al menos una parte del polisulfuro de metal alcalino del segundo acumulador;

(iii) atravesar el espacio catódico con polisulfuro de metal alcalino para la carga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica o con azufre para la descarga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, fluyendo el polisulfuro de metal alcalino o el azufre del tercer acumulador al segundo acumulador y convirtiéndose al pasar a través del espacio catódico en caso de descarga una parte del azufre en polisulfuro de metal alcalino y en caso de carga una parte del polisulfuro de metal alcalino en azufre, de modo que tras el paso a través del espacio catódico en el segundo acumulador está contenida una fase líquida superior de azufre y una fase líquida inferior de polisulfuro de metal alcalino, o conducir directamente el contenido del tercer acumulador de vuelta al segundo acumulador;

(iv) invertir la dirección de flujo después de que se haya extraído al menos una parte del azufre o una parte del polisulfuro de metal alcalino del tercer acumulador;

(v) repetir las etapas (i) a (iv),

suministrándose el polisulfuro de metal alcalino en caso de carga de tal modo que este fluye de abajo arriba a través del espacio catódico y suministrándose el azufre en caso de descarga de tal modo que este fluye de arriba abajo a través del espacio catódico.

El estado predefinido, con cuya consecución se invierte la dirección de transporte, es por ejemplo una cantidad predefinida o un tiempo predefinido, pudiendo elegirse la cantidad o el tiempo de manera discrecional. No obstante, a más tardar cuando todo el azufre o todo el polisulfuro haya sido extraído de un acumulador, se tiene que invertir la dirección de flujo.

Tanto en la variante de procedimiento, en la que tras el paso a través del espacio catódico se revierte la dirección de flujo y el contenido de uno de los acumuladores se conduce de vuelta al otro, efectuándose la conducción de vuelta con velocidad más alta por el espacio catódico o como alternativa a través de un conducto separado, así como en la variante de procedimiento en la que el espacio catódico se atraviesa alternativamente del segundo al tercer acumulador y del tercero al segundo acumulador, es posible usar mediante el uso de acumuladores separados cantidades mucho más grandes de metal alcalino y azufre y aumentar así el alcance de la batería.

En una forma de realización posible, el tercer acumulador está diseñado como acumulador intermedio y puede presentar un volumen menor que el segundo acumulador. En particular en este caso se realiza el procedimiento, descrito anteriormente, en la etapa (iii) de tal modo que, tras la inversión de la dirección de flujo, el contenido del tercer acumulador se suministra directamente al segundo acumulador.

Tanto el procedimiento descrito anteriormente con las etapas (a) a (c) como el procedimiento con las etapas (i) a (v) se hace funcionar en cada caso de tal modo que la velocidad de flujo a través del espacio catódico en caso de carga o descarga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica es tan grande que solo se convierte una parte del azufre suministrado o del polisulfuro suministrado. Esto significa que, en caso de carga, el polisulfuro en exceso se conduce a través del espacio catódico y, en caso de descarga, el azufre. Con preferencia, el exceso de polisulfuro en caso de carga y el exceso de azufre en caso de descarga ascienden al menos a una vez y media la cantidad estequiométrica requerida. El exceso máximo de polisulfuro o azufre es con preferencia la cantidad que se puede transportar con una diferencia de presión de 10 bar entre el segundo y tercer acumulador. La cantidad máxima que se transporta resulta, a este respecto, también del diseño del espacio catódico. Es necesario que la cantidad requerida para el funcionamiento de la celda electroquímica se convierta en el espacio catódico y además el espacio catódico, en particular el electrodo alojado dentro y el electrolito sólido no se dañen por el flujo.

Para evitar que módulos de transporte entren en contacto con el azufre o el polisulfuro, se prefiere que el transporte del azufre o del polisulfuro de metal alcalino se efectúe mediante el transporte del gas del acumulador que se llena al acumulador que se vacía. Dado que los acumuladores presentan un volumen constante, estos contienen siempre, adicionalmente al azufre y/o polisulfuro, también gas. El gas contenido en los acumuladores es, a este respecto, con preferencia inerte a los materiales usados. Como gas son adecuados, por ejemplo, el nitrógeno, el helio, el argón u otros gases inertes al azufre y al polisulfuro.

El transporte del polisulfuro o del azufre se efectúa, a este respecto, conduciéndose gas al interior del acumulador que va a vaciarse, de modo que se aumenta en este la presión. El gas se extrae, a este respecto, del acumulador que va a llenarse. El transporte del azufre o del polisulfuro se efectúa de este modo con control de presión sin que se tenga que prever un módulo de transporte en los conductos atravesados por el azufre y/o polisulfuro. Están presentes únicamente compresores que transportan el gas de un acumulador al otro.

Dado que en caso de carga del dispositivo se absorbe calor y en caso de descarga se libera calor, es necesario atemperar las celdas. El procedimiento de acuerdo con la invención permite, a este respecto, atemperar las celdas atravesando el espacio catódico con el azufre o polisulfuro. Para ello se ajusta con preferencia la velocidad de flujo del polisulfuro de metal alcalino o del azufre de tal modo que el valor del cambio de temperatura del metal alcalino o del azufre al pasar a través del espacio catódico durante el funcionamiento regular de las celdas asciende a menos de 40 °C. El calor absorbido o emitido por el azufre o polisulfuro se puede evacuar o absorber, por tanto, de manera correspondiente en el segundo o tercer acumulador regulándose la temperatura del segundo y tercer acumulador y enfriándose en caso de un aumento de la temperatura correspondientemente y calentándose en caso de un descenso de la temperatura.

10 A continuación se explica en más detalle la invención mediante ejemplos de realización representados en las figuras.

Muestran:

la Figura 1 una celda electroquímica,

la Figura 2 un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica en una primera forma de realización,

la Figura 3 un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica en una segunda forma de realización,

15 la Figura 4 un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica en una tercera forma de realización,

la Figura 5 un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica en una cuarta forma de realización.

En la Figura 1 se representa una celda electroquímica.

Una celda electroquímica 1 comprende un electrolito sólido 3, que encierra un espacio anódico 5. El espacio anódico 5 está llenado durante el funcionamiento de la celda electroquímica 1 con material de ánodo. El espacio anódico 5 encerrado por el electrolito sólido 3 está unido para aumentar la capacidad de la celda electroquímica 1 con un primer acumulador 7 para material de ánodo.

El electrolito sólido 3 está alojado en una carcasa 9, encerrando un espacio catódico 11 el electrolito sólido 3 y limitándose por la carcasa 9. El espacio catódico 11 que encierra el electrolito sólido 3 se atraviesa durante el funcionamiento de la celda electroquímica o bien por el material de cátodo o por el producto de reacción de material de cátodo con material de ánodo. El tamaño del espacio catódico 11 que encierra el electrolito sólido 3 se selecciona, a este respecto, de tal modo que se alcanza la capacidad deseada de la celda electroquímica 1.

Para garantizar la función de la celda electroquímica 1, el electrolito sólido 3 está encerrado por un electrodo poroso 13. La celda electroquímica 1 sirve en particular como acumulador para energía eléctrica. Para obtener energía eléctrica, el material de ánodo reacciona con el material de cátodo. Esta reacción se efectúa en el electrodo poroso 13. Para que pueda tener lugar la reacción, es necesario, a este respecto, que el electrolito sólido sea permeable a iones del material de ánodo, preferentemente iones de metal alcalino y en particular iones de sodio. El metal alcalino usado como material de ánodo reacciona con el azufre usado con preferencia como material de cátodo con la formación de polisulfuro de metal alcalino, en el marco de la presente invención también denominado polisulfuro.

La conexión eléctrica de la celda electroquímica 1 se efectúa, a este respecto, como conoce el experto de la técnica, a través de colectores no representados en este caso, estando unido un colector habitualmente con el electrodo poroso 13 y un segundo colector con el material de ánodo eléctricamente conductor.

En una forma de realización preferente, en el espacio anódico 5 encerrado por el electrolito sólido 3 está alojado un empujador 15. Mediante el empujador 15 se reduce el volumen del espacio anódico 5. Esto tiene como consecuencia una mejora de la seguridad de funcionamiento de la celda electroquímica 1, dado que la proporción de material de ánodo, que puede reaccionar de manera descontrolada en el caso de la rotura del electrolito sólido, está fuertemente reducida.

El empujador 15 puede estar realizado como elemento macizo o como cuerpo hueco. Cuando el empujador 15 está diseñado como cuerpo hueco, existe la posibilidad de atravesar este con un medio de atemperado para obtener un atemperado adicional de la celda electroquímica.

45 Para poder hacer funcionar la celda electroquímica 1, están comprendidos un primer conducto 17 y un segundo conducto 19, desembocando el primer conducto 17 arriba en el espacio catódico 11 y el segundo conducto 19 abajo. En el caso de descarga, se suministra azufre a través del primer conducto 17 y polisulfuro de metal alcalino originado así como azufre sin convertir se extrae a través del segundo conducto 19. Para la carga se invierte la

dirección de flujo, de modo que en este caso se suministra polisulfuro de metal alcalino a través del segundo conducto 19 y el azufre que se origina en el espacio catódico 11 así como polisulfuro de metal alcalino sin convertir se extrae a través del primer conducto 17.

5 En la Figura 2 se representa un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica en una primera forma de realización.

Un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica 21 comprende en general varias celdas electroquímicas 1. En este caso se representan a modo de ejemplo dos celdas electroquímicas 1. Habitualmente, el número de celdas electroquímicas se puede situar en el intervalo de 1 a varios cientos de miles.

10 Para obtener una duración de funcionamiento lo más grande posible del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, están comprendidos un segundo acumulador 23 y un tercer acumulador 25. El segundo acumulador 23 presenta un punto de extracción 27 en la zona inferior, estando unido el punto de extracción 27 con el primer conducto 17, que desemboca en la zona superior del espacio catódico 11. El tercer acumulador 25 presenta un punto de extracción 29 en la superficie 31 del líquido contenido en el tercer acumulador 25. El punto de extracción 29 está unido con el segundo conducto 19, que desemboca en la zona inferior del espacio catódico 11. El punto de extracción 29 en la superficie 31 del líquido en el tercer acumulador 25 se puede realizar, por ejemplo, a través de un flotador, que flota sobre el líquido.

15 El segundo acumulador 23 y el tercer acumulador 25 están unidos entre sí adicionalmente a través de un conducto de gas 33. El conducto de gas 33 desemboca, a este respecto, en cada caso en la zona superior del segundo acumulador 23 y del tercer acumulador 25. De esta manera se unen entre sí las zonas que contienen gas del segundo acumulador 23 y del tercer acumulador 25, que se encuentran en cada caso por encima del líquido. El conducto de gas desemboca, a este respecto, de manera especialmente preferente, como se representa en este caso, en la cubierta del segundo acumulador 23 y del tercer acumulador 25.

20 En el conducto de gas 33 está alojado un dispositivo de transporte con dirección de transporte reversible 35, con el que se puede conducir gas o bien del segundo acumulador 23 al tercer acumulador 25 o de manera invertida del tercer acumulador 25 al segundo acumulador 23. Como dispositivo de transporte con dirección de transporte reversible se puede usar, a este respecto, cualquier dispositivo de transporte conocido para el experto en la materia, que posibilita una dirección de transporte reversible. Por tanto, es posible por ejemplo usar un compresor cuya dirección de transporte sea reversible. Como alternativa también es posible prever dos conductos, estando alojado en cada conducto un compresor y transportándose mediante un conducto del segundo acumulador 23 al tercer acumulador 25 y mediante el segundo conducto del tercer acumulador 25 al segundo acumulador 23. Para ello se libera en cada caso el conducto que se corresponde con la dirección en la que se debe transportar. Para ello se pueden usar, por ejemplo, válvulas correspondientes.

25 Para la carga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica 21 se conduce con ayuda del equipo de transporte 35 gas del segundo acumulador 23 a través del conducto de gas 33 al tercer acumulador 25. En este sentido se origina una sobrepresión en el tercer acumulador 25. Debido a la sobrepresión se presiona en primer lugar azufre, que forma una fase líquida superior 37, hacia el punto de extracción 29 en el tercer acumulador y se conduce a través del espacio catódico 11 de las celdas electroquímicas 1 hacia el segundo acumulador 23. En cuanto el azufre esté extraído del tercer acumulador 25, el punto de extracción 29 descansa sobre el polisulfuro de metal alcalino contenido en el tercer acumulador como fase líquida inferior 39, de modo que este se extrae a través del punto de extracción 29 y se conduce a través del espacio catódico 11 de la celda electroquímica 1. En la celda electroquímica está aplicada una tensión, de modo que una parte del polisulfuro de metal alcalino, que entra en contacto con el electrodo 13, reacciona hasta dar metal alcalino y azufre. El metal alcalino se evacúa a través del electrolito sólido 3 hacia el espacio anódico 5 y desde ahí al primer acumulador 7 y el azufre originado se presiona junto con el polisulfuro de metal alcalino sin convertir del espacio catódico 11 a través del primer conducto 17 al segundo acumulador 23. En el segundo acumulador se forman, por tanto, una fase líquida superior de azufre y una fase líquida inferior de polisulfuro de metal alcalino.

35 En cuanto se haya transportado una cierta cantidad de polisulfuro hacia fuera del tercer acumulador 25, se invierte la dirección de transporte del dispositivo de transporte 35 con dirección de transporte reversible. Se transporta gas ahora del tercer acumulador 25 al segundo acumulador 23, de modo que aumenta la presión en el segundo acumulador 23 y el polisulfuro contenido en el segundo acumulador 23 se extrae a través del punto de extracción 27 abajo en el segundo acumulador 23 y se conduce a través del espacio catódico 11 de vuelta al segundo acumulador 23. El transporte del segundo acumulador 23 al tercer acumulador 25 se termina en cuanto todo el polisulfuro está extraído del segundo acumulador 23. Este tiempo se establece mediante equipos de medición adecuados, por ejemplo mediante la medición de la conductividad térmica o eléctrica, la densidad o la viscosidad del líquido que se encuentra en la base del segundo acumulador 23 o en el conducto 17. A continuación se efectúa de nuevo una inversión de la dirección de transporte del gas.

Mediante la conducción del gas del segundo acumulador 23 al tercer acumulador 25 se guía por tanto de nuevo el polisulfuro a través del espacio catódico 11, convirtiéndose una parte del polisulfuro en metal alcalino y azufre.

5 En el transporte del polisulfuro del segundo acumulador 23 al tercer acumulador 25 es posible también que una parte del polisulfuro se convierta en azufre y metal alcalino. El azufre así generado permanece en primer lugar en el espacio catódico 11. Con una nueva inversión de la dirección de transporte, en la que se conduce de nuevo polisulfuro del tercer acumulador 25 a través del conducto 19 al espacio catódico 11, este azufre se conduce de nuevo al segundo acumulador 23.

10 Las etapas anteriores se repiten como máximo hasta que todo el polisulfuro se ha convertido en azufre. En cuanto todo el polisulfuro se haya convertido, la batería está cargada y la energía eléctrica almacenada se puede usar. Para ello se conducen en una primera etapa los restos de polisulfuro y después el azufre del segundo acumulador 23 a través del espacio catódico 11 hacia el tercer acumulador 25 conduciéndose gas del tercer acumulador 25 al segundo acumulador 23. Después de que el polisulfuro contenido aún en el segundo acumulador 23 se ha conducido a través del espacio catódico 11, el azufre llega al espacio catódico 11, convirtiéndose una parte del azufre con el metal alcalino del espacio anódico 5 en polisulfuro de metal alcalino al electrodo 13. El polisulfuro originado así como el azufre sin convertir se conducen a través del segundo conducto 19 hacia el tercer acumulador 15 25. Después de un cierto tiempo, no obstante a más tardar cuando el segundo acumulador 23 esté vaciado, se efectúa una inversión de la dirección de transporte en el dispositivo de transporte 35, de modo que se conduce el gas del segundo acumulador 23 al tercer acumulador 25. Esto hace que el azufre se conduzca del tercer acumulador 20 25 al segundo acumulador 23. En cuanto el azufre se haya extraído del tercer acumulador 25 y en este caso esté contenido solo polisulfuro, se invierte de nuevo la dirección de transporte del gas y se inicia el proceso de nuevo. Este momento se fija mediante equipos de medición adecuados, por ejemplo mediante la medición de la conductividad térmica o eléctrica, la densidad, la viscosidad del líquido que se encuentra en el dispositivo de extracción 29 en el tercer acumulador 25 o en el conducto 19. Esto se repite hasta que todo el azufre esté convertido y con ello el dispositivo esté cargado.

25 También en este caso es posible que en la conducción de vuelta del azufre se convierta azufre en el espacio catódico 11 en polisulfuro de metal alcalino. En este caso, el polisulfuro formado permanece en el espacio catódico 11. Cuando se invierte de nuevo la dirección de transporte, en la que el azufre se conduce del segundo acumulador 23 al espacio catódico 11, fluye en primer lugar el polisulfuro contenido en el espacio catódico 11 hacia el tercer acumulador 25.

30 Una construcción alternativa para un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, que se hace funcionar de la misma manera que el dispositivo representado en la Figura 2, se muestra en la Figura 3.

La forma de realización representada en la Figura 3 se diferencia de la mostrada en la Figura 2 por la ubicación del segundo acumulador 23 y del tercer acumulador 25.

35 En la forma de realización representada en la Figura 3 está posicionado el segundo acumulador 23 por encima de las celdas electroquímicas 1 y el tercer acumulador 25 por debajo de las celdas electroquímicas 1. Esto tiene la ventaja de que también en caso de un corte de energía es posible un vaciado en su mayor parte de las celdas electroquímicas. El contenido de las celdas electroquímicas 1 puede escurrir solo debido a la fuerza de la gravedad hacia el tercer acumulador 25. De esta manera se puede evitar que el azufre o el polisulfuro se solidifiquen en la celda electroquímica después del apagado y puedan dañar el electrodo 13 o en particular el electrolito sólido 3.

40 En la forma de realización representada en la Figura 3 se requiere, no obstante, debido a la posición del segundo acumulador 23 una presión de gas mayor que en la forma de realización representada en la Figura 2 para guiar el contenido del tercer acumulador 25 de vuelta al segundo acumulador 23.

La Figura 4 muestra un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica en una tercera forma de realización.

45 La forma de realización representada en la Figura 4 se diferencia de la representada en la Figura 2 por la disposición de los puntos de extracción en el segundo acumulador 23 y tercer acumulador 25, así como los conductos 17, 19 unidos con los respectivos puntos de extracción a través de los que están unidos el segundo acumulador 23 y tercer acumulador 25 con el espacio catódico 11.

50 En la forma de realización representada en la Figura 4, tanto el segundo acumulador 23 como el tercer acumulador 25 presentan un punto de extracción 41 en la zona inferior, estando unidos los puntos de extracción 41 en cada caso con el segundo conducto 19, que termina en la zona inferior del espacio catódico 11. Además, el segundo acumulador 23 y el tercer acumulador 25 presentan en cada caso un punto de extracción 43, que está dispuesto en la superficie del líquido en el respectivo acumulador 23, 25. Los puntos de extracción 43, que están dispuestos en la superficie del líquido en el respectivo acumulador 23, 25, están unidos en cada caso con el primer conducto 17, que termina en la zona superior del espacio catódico 11.

Tanto los puntos de extracción 41, que están dispuestos en la zona inferior de los acumuladores 23, 25 como los puntos de extracción 43, que están dispuestos en la superficie del líquido en los acumuladores 23, 25, se pueden cerrar con elementos de cierre 45 adecuados. En este sentido, se pueden usar como elemento de cierre 45 por ejemplo correderas, válvulas de bola giratoria u otros dispositivos conocidos para el experto en la materia.

5 Después de la descarga o durante la puesta en marcha del dispositivo, como se representa en la Figura 4, el polisulfuro de metal alcalino se encuentra en el segundo acumulador 23 y el tercer acumulador 25 está vacío. No obstante, también es posible que en ambos acumuladores 23, 25 se encuentre en cada caso polisulfuro. Para la carga, se extrae el polisulfuro de metal alcalino a través del conducto de extracción 41 del segundo acumulador 23 y a través del segundo conducto 19 se conduce hacia el espacio catódico 11. En el espacio catódico 11 se convierte una parte del polisulfuro de metal alcalino en el electrodo 13 en azufre y metal alcalino y el metal alcalino se transporta a través del electrolito sólido 3 en el espacio anódico 5. Dado que sigue llegando cada vez más metal alcalino al espacio anódico 5, aumenta en este caso la presión y el metal alcalino se transporta en este sentido hacia el acumulador 7.

15 El azufre y el polisulfuro sin convertir se extraen a través del primer conducto 17 arriba del espacio catódico 11 y se conducen al interior del tercer acumulador 25. Para ello, en el segundo acumulador 23, del cual se extrae el polisulfuro, el elemento de cierre se abre en el punto de extracción 41 abajo en el acumulador y el elemento de cierre se cierra en el punto de extracción 43, que está dispuesto en la superficie del líquido. Correspondientemente, en el tercer acumulador 25, al interior del cual se conducen el azufre y el polisulfuro sin convertir, el elemento de cierre 45 está dispuesto en el punto de extracción 41, que está dispuesto abajo en el acumulador, y el elemento de cierre 45 está abierto en el punto de extracción, que está dispuesto en la superficie del líquido. Para extraer el polisulfuro del segundo acumulador 23, se conduce también en la forma de realización representada en este caso del tercer acumulador 25 a través del conducto de gas 33 al interior del segundo acumulador 23, de modo que la presión en el segundo acumulador 23 aumenta y el polisulfuro se presiona hacia fuera del acumulador a través del punto de extracción 41.

25 Al alcanzar una cantidad predefinida o cuando todo el polisulfuro se haya extraído, es decir, el límite de fase entre polisulfuro y azufre haya alcanzado el punto de extracción 41, se cierran los elementos de cierre en el conducto de extracción 41 del segundo acumulador 23 y en el conducto de extracción 43 en el tercer acumulador 25 y en cada caso se abre el otro elemento de cierre 45, de modo que ahora se puede extraer del tercer acumulador 25, al interior del cual se condujeron antes el azufre y el polisulfuro sin convertir y después del paso a través del espacio catódico 11 se puede conducir el polisulfuro y el azufre originado y el polisulfuro sin convertir al interior del segundo acumulador 23. Para el transporte correspondiente se revierte al mismo tiempo la dirección de transporte del elemento de transporte 35 con dirección de transporte reversible, de modo que se conduce gas del segundo acumulador 23 al interior del tercer acumulador 25 para realizar el transporte de líquido accionado por presión. Tras alcanzarse una cantidad predefinida se invierte de nuevo la dirección de transporte y se cierran los respectivos elementos de cierre que estaban abiertos y se abren los elementos de cierre que estaban cerrados. Este proceso se repite como máximo hasta que todo el polisulfuro se haya convertido en azufre.

La descarga del dispositivo para la utilización de la energía eléctrica se efectúa de manera análoga al proceso de carga con la diferencia de que para la extracción del azufre se abre el elemento de cierre 45 en el punto de extracción 43, que está dispuesto en la superficie del líquido, y para la conducción del polisulfuro y del azufre sin convertir al interior del acumulador está abierto el elemento de cierre 45 en el punto de extracción 41 abajo en el acumulador y el elemento de cierre 45 está cerrado en el punto de extracción 43 en la superficie del líquido. Tras alcanzarse un tiempo predefinido o una cantidad extraída predefinida de azufre o cuando todo el azufre se ha extraído, se efectúa la inversión de la dirección de transporte.

45 Una forma de realización adicional para un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica se representa en la Figura 5.

A diferencia de la forma de realización representada en la Figura 4, en este caso el segundo acumulador 23 es un acumulador grande y, el tercer acumulador 25, un acumulador intermedio pequeño. El tercer acumulador 25 está unido a través de un conducto 47 directo con el segundo acumulador 23. A diferencia del funcionamiento de la forma de realización representada en la Figura 4, en este caso tras alcanzarse la cantidad en la que se invierte la dirección de transporte, todo el contenido se conduce del tercer acumulador 25 a través del conducto 47 directo al segundo acumulador 23. Una ejecución correspondiente del procedimiento, en el que se suministra el líquido del tercer acumulador 25 al segundo acumulador 23 a través de un conducto directo, es posible también con la forma de realización representada en la Figura 4 con acumuladores del mismo tamaño.

55 En todas las formas de realización, el segundo conducto 19, que termina en la zona inferior del espacio catódico, está diseñado por ejemplo como tubo de inmersión, que se adentra en el espacio catódico 11. Como alternativa, es evidentemente también posible cerrar el segundo conducto 19 desde abajo a través de una conexión adecuada en el espacio catódico. Preferentemente, no obstante, el segundo conducto, como se representa en este caso, es un tubo de inmersión.

5 En todas las formas de realización se efectúa el transporte del líquido, es decir, del azufre y del polisulfuro, extrayéndose gas del acumulador al interior del cual se conduce el líquido, y a través del conducto de gas 33 se conduce al interior del acumulador del cual se extrae el líquido. En este sentido es posible realizar el transporte de azufre y polisulfuro sin que un módulo de transporte, por ejemplo una bomba, entre en contacto con azufre o polisulfuro.

Para impedir que los vapores de azufre que están contenidos en el gas dañen el dispositivo de transporte 35 con dirección de transporte reversible, se prefiere prever separadores de condensado no representados en este caso. En el separador de condensado se enfría el gas para que el azufre se condense. El azufre condensado puede retirarse del gas, de modo que el dispositivo de transporte 35 no entre en contacto con el azufre.

10 Para atemperar las celdas electroquímicas 1, la velocidad de flujo con la que se conduce el polisulfuro o el azufre a través del espacio catódico 11 es tan grande que solo se convierte una parte del azufre en caso de descarga o una parte del polisulfuro en caso de carga. La velocidad de flujo se selecciona, a este respecto, con preferencia tan grande que la temperatura del polisulfuro o del azufre en caso de conducción al interior del espacio catódico 11 difiere menos de 40 °C, preferentemente menos de 10 °C, de la temperatura que presentan el azufre y el polisulfuro sin convertir o el polisulfuro y el azufre sin convertir en caso de extracción del espacio catódico 11. En este sentido, para mantener constante la temperatura en la celda electroquímica 1 durante múltiples pasos a través de la cámara catódica 11, el segundo acumulador 23 y el tercer acumulador 25 se atemperan con preferencia.

20 Además, se prefiere que todos los componentes excepto el dispositivo de transporte 35 para el gas estén encerrados por un aislamiento, que en este caso no está representado en las figuras. En este sentido, se pueden prever los componentes en cada caso por separado con un aislamiento o se utiliza un aislamiento conjunto para todos los componentes. En este sentido, además es posible que todo el dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica esté alojado en un contenedor externo y el contenedor externo se dote del aislamiento.

Lista de referencias

1	celda electroquímica
3	electrolito sólido
5	espacio anódico
7	primer acumulador
9	carcasa
11	espacio catódico
13	electrodo poroso
15	empujador
17	primer conducto
19	segundo conducto
21	dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica
23	segundo acumulador
25	tercer acumulador
27	punto de extracción abajo en el segundo acumulador 23
29	punto de extracción en el tercer acumulador 25
31	superficie del líquido en el tercer acumulador 25
33	conducto de gas
35	dispositivo de transporte con dirección de transporte reversible
37	fase líquida superior
39	fase líquida inferior
41	punto de extracción abajo en el acumulador
43	punto de extracción en la superficie del líquido
45	elemento de cierre
47	conducto directo

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, que comprende al menos una celda electroquímica (1) con un espacio anódico (5) y un espacio catódico (11), que están separados por un electrolito sólido (3), así como un primer acumulador (7) para material de ánodo, que está unido con el espacio anódico (5) y un segundo acumulador (23) para material de cátodo, que está unido con el espacio catódico (11), **caracterizado por que** el material de ánodo, el material de cátodo y producto de reacción que se origina en el espacio catódico son líquidos a temperatura de funcionamiento y el material de cátodo y el producto de reacción forman dos fases que no se pueden mezclar de diferente densidad y el espacio catódico (11) está unido, además, con un tercer acumulador (25), el segundo acumulador (23) y el tercer acumulador (25) están unidos entre sí a través de un conducto de gas (33), desembocando el conducto de gas (33) en cada caso en la zona superior del segundo acumulador (23) y del tercer acumulador (25) y estando alojado un dispositivo de transporte (35) para gas con dirección de transporte reversible en el conducto de gas (33), y además
- (i) presentando el segundo acumulador (23) un punto de extracción (27) en la zona inferior del acumulador (23), que está unido con un conducto (17), que desemboca en la zona superior del espacio catódico (11) y presentando el tercer acumulador (25) un punto de extracción (29) en la superficie (31) del líquido contenido en el tercer acumulador (25), que está unido con un conducto (19), que desemboca en la zona inferior del espacio catódico (11),
o
(ii) presentando el segundo acumulador (23) y el tercer acumulador (25) en cada caso un punto de extracción (41) en la zona inferior del acumulador, que están unidos con un conducto (19), que desemboca en la zona inferior del espacio catódico (11), y presentando en cada caso un punto de extracción (43) en la superficie (31) del líquido contenido en el acumulador (23, 25), que están unidos con un conducto (17), que desemboca en la zona superior del espacio catódico (11).
2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el segundo acumulador (23) está posicionado por encima de la celda electroquímica (1) y el tercer acumulador (25) por debajo de la celda electroquímica (1).
3. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el dispositivo de transporte (35) para el gas con dirección de transporte reversible es una unidad de compresor con dirección de flujo reversible.
4. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** entre el segundo acumulador (23) y el dispositivo de transporte (35) para gas y/o entre el tercer acumulador (25) y el dispositivo de transporte (35) para gas está posicionado un separador de condensado.
5. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 3 o 4, **caracterizado por que** el segundo acumulador (23) y el tercer acumulador (25) presentan en cada caso un punto de extracción (41) en la zona inferior del acumulador (23, 25), que están unidos con un conducto (19), que desemboca en la zona inferior del espacio catódico (11), y presentan en cada caso un punto de extracción (43) en la superficie (31) del líquido contenido en el acumulador (23, 25), que están unidos con un conducto (17), que desemboca en la zona superior del espacio catódico (11), y el segundo acumulador (23) y tercer acumulador (25) están unidos entre sí de tal modo que se puede conducir líquido del segundo acumulador (23) directamente al tercer acumulador (25).
6. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el segundo acumulador (23) o el tercer acumulador (25) o el segundo acumulador (23) y el tercer acumulador (25) comprenden en cada caso un dispositivo para la regulación de la temperatura.
7. Procedimiento para hacer funcionar un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica (1) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, usándose como material de ánodo un metal alcalino fundido y como material de cátodo azufre, que comprende las siguientes etapas:
- (a) atravesar el espacio catódico (11) con polisulfuro de metal alcalino para la carga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica (1) o con azufre para la descarga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica (1), conduciéndose el polisulfuro de metal alcalino del tercer acumulador (25) desde abajo al interior del espacio catódico (11), pasando a través del espacio catódico (11) de abajo a arriba, convirtiéndose una parte del polisulfuro de metal alcalino en azufre y extrayéndose el polisulfuro de metal alcalino y el azufre arriba del espacio catódico (11) y conduciéndose al interior del segundo acumulador (23), o conduciéndose el azufre del segundo acumulador (23) desde arriba al interior del espacio catódico (11), pasando a través del espacio catódico (11) de arriba abajo, convirtiéndose una parte del azufre en polisulfuro de metal alcalino y extrayéndose el azufre y el polisulfuro de metal alcalino en la zona inferior del espacio catódico (11) y conduciéndose al interior del tercer acumulador (25),
(b) invertir la dirección de flujo y conducir el polisulfuro de metal alcalino desde el segundo acumulador (23) de

vuelta al tercer acumulador (25) en caso de proceso de carga y conducir el azufre desde el tercer acumulador (25) de vuelta al segundo acumulador (23) en caso de proceso de descarga,
(c) repetir las etapas (a) y (b).

5 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizado por que** en cada caso antes de la ejecución de la etapa (a) en caso de carga del dispositivo se conducen el azufre del tercer acumulador (25) a través del espacio catódico (11) al segundo acumulador (23) y en caso de descarga del dispositivo el polisulfuro de metal alcalino del segundo acumulador (23) a través del espacio catódico (11) al tercer acumulador (25) en cada caso con una velocidad que es mayor que la velocidad con la que se conducen el polisulfuro de metal alcalino durante la carga y el azufre durante la descarga a través del espacio catódico (11).

10 9. Procedimiento para hacer funcionar un dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica de acuerdo con la reivindicación 5, usándose como material de ánodo un metal alcalino fundido y como material de cátodo azufre, que comprende las siguientes etapas:

15 (i) atravesar el espacio catódico (11) con polisulfuro de metal alcalino para la carga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica o con azufre para la descarga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, fluyendo el polisulfuro de metal alcalino o el azufre del segundo acumulador (23) al tercer acumulador (25) y convirtiéndose al pasar a través del espacio catódico (11) en caso de descarga una parte del azufre en polisulfuro de metal alcalino y en caso de carga una parte del polisulfuro de metal alcalino en azufre, de modo que tras el paso a través del espacio catódico (11) en el tercer acumulador (25) está contenida una fase líquida superior (37) de azufre y una fase líquida inferior (39) de polisulfuro de metal alcalino;

20 (ii) invertir la dirección de flujo después de que se haya extraído al menos una parte del azufre o al menos una parte del polisulfuro de metal alcalino del segundo acumulador (23);

25 (iii) atravesar el espacio catódico (11) con polisulfuro de metal alcalino para la carga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica o con azufre para la descarga del dispositivo para el almacenamiento de energía eléctrica, fluyendo el polisulfuro de metal alcalino o el azufre del tercer acumulador (25) al segundo acumulador (23) y convirtiéndose al pasar a través del espacio catódico (11) en caso de descarga una parte del azufre en polisulfuro de metal alcalino y en caso de carga una parte del polisulfuro de metal alcalino en azufre, de modo que tras el paso a través del espacio catódico (11) en el segundo acumulador (23) está contenida una fase líquida superior (37) de azufre y una fase líquida inferior (39) de polisulfuro de metal alcalino, o conducir directamente el contenido del tercer acumulador (25) de vuelta al segundo acumulador (23);

30 (iv) invertir la dirección de flujo después de que se haya extraído al menos una parte del azufre o una parte del polisulfuro de metal alcalino del tercer acumulador (25);

(v) repetir las etapas (i) a (iv),

35 suministrándose el polisulfuro de metal alcalino en caso de carga de tal modo que este fluye de abajo arriba a través del espacio catódico (11) y suministrándose el azufre en caso de descarga de tal modo que este fluye de arriba abajo a través del espacio catódico (11).

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado por que** el transporte del azufre o del polisulfuro de metal alcalino se efectúa mediante el transporte del gas del acumulador (23, 25) que se llena al acumulador (25, 23) que se vacía.

40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizado por que** la velocidad de flujo del polisulfuro de metal alcalino o del azufre se ajusta de tal modo que el valor del cambio de temperatura del metal alcalino o del azufre al pasar a través del espacio catódico (11) en caso de funcionamiento regular de las celdas asciende a menos de 40 °C.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11, **caracterizado por que** el metal alcalino es sodio.

FIG.1

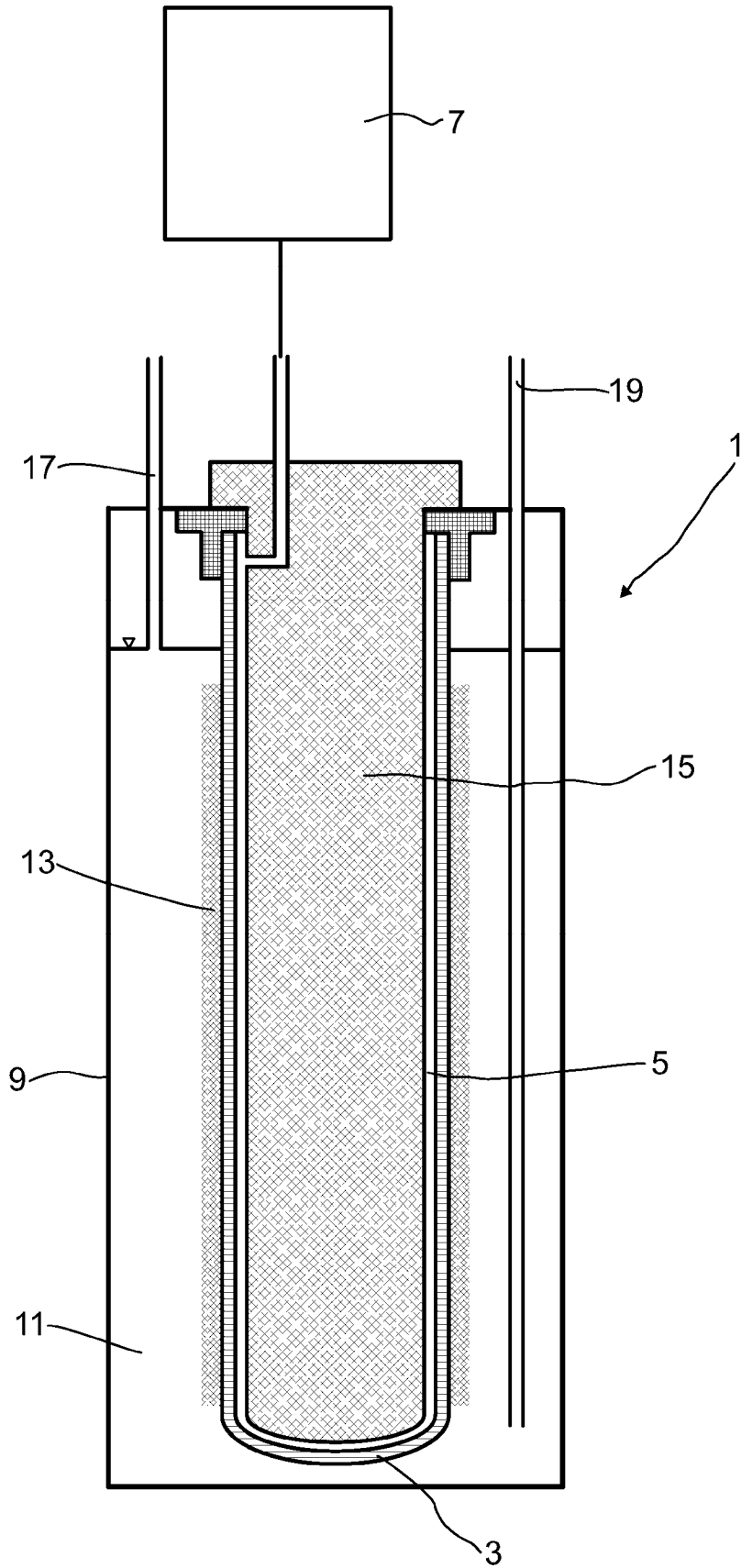


FIG.2

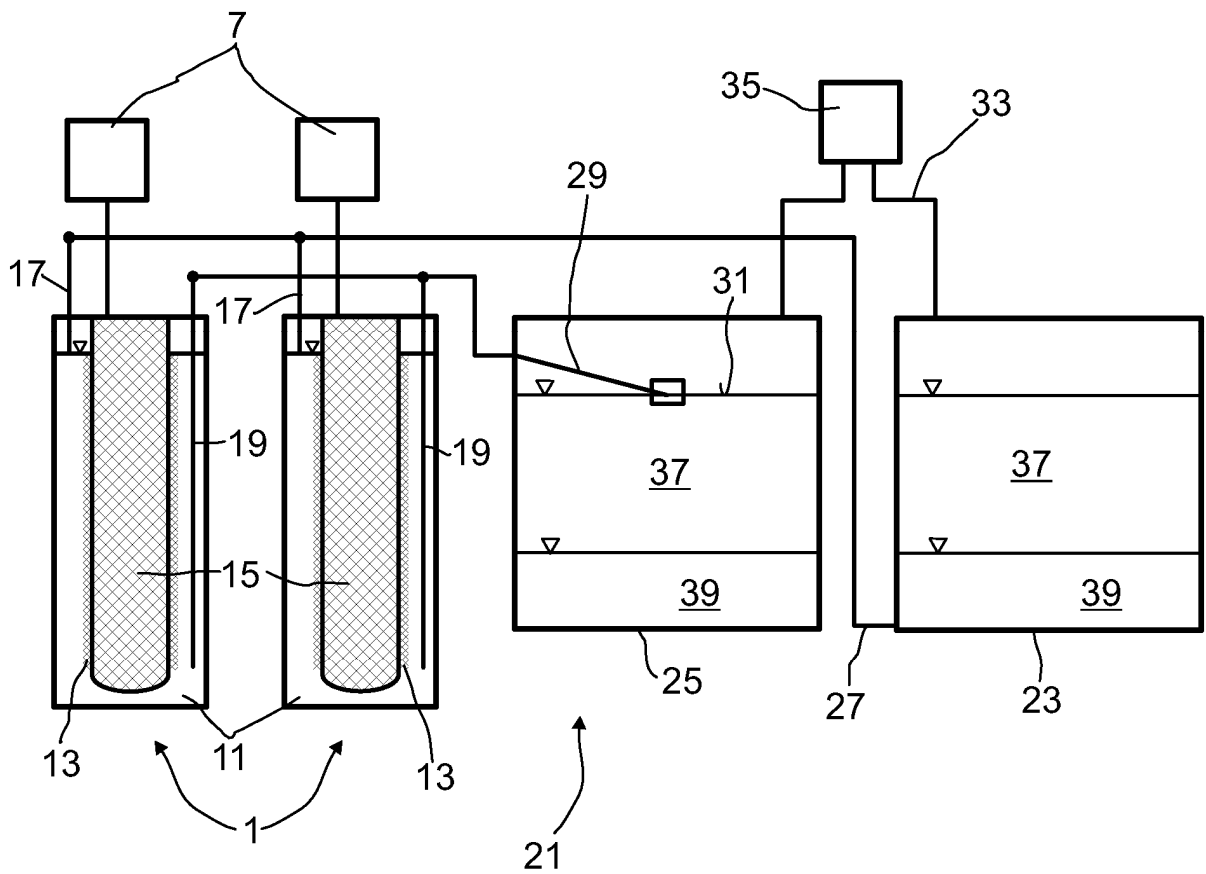


FIG.3

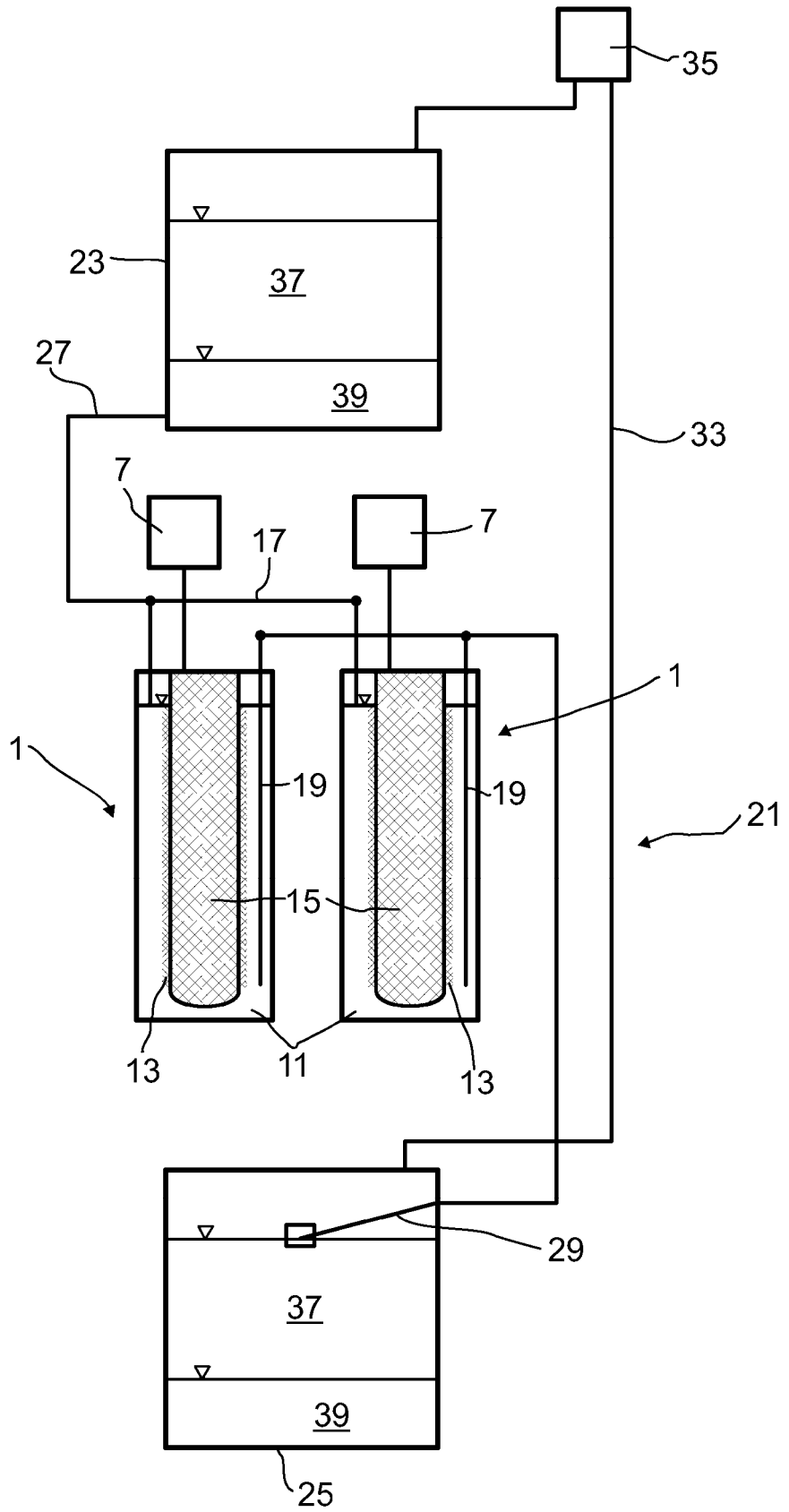


FIG.4

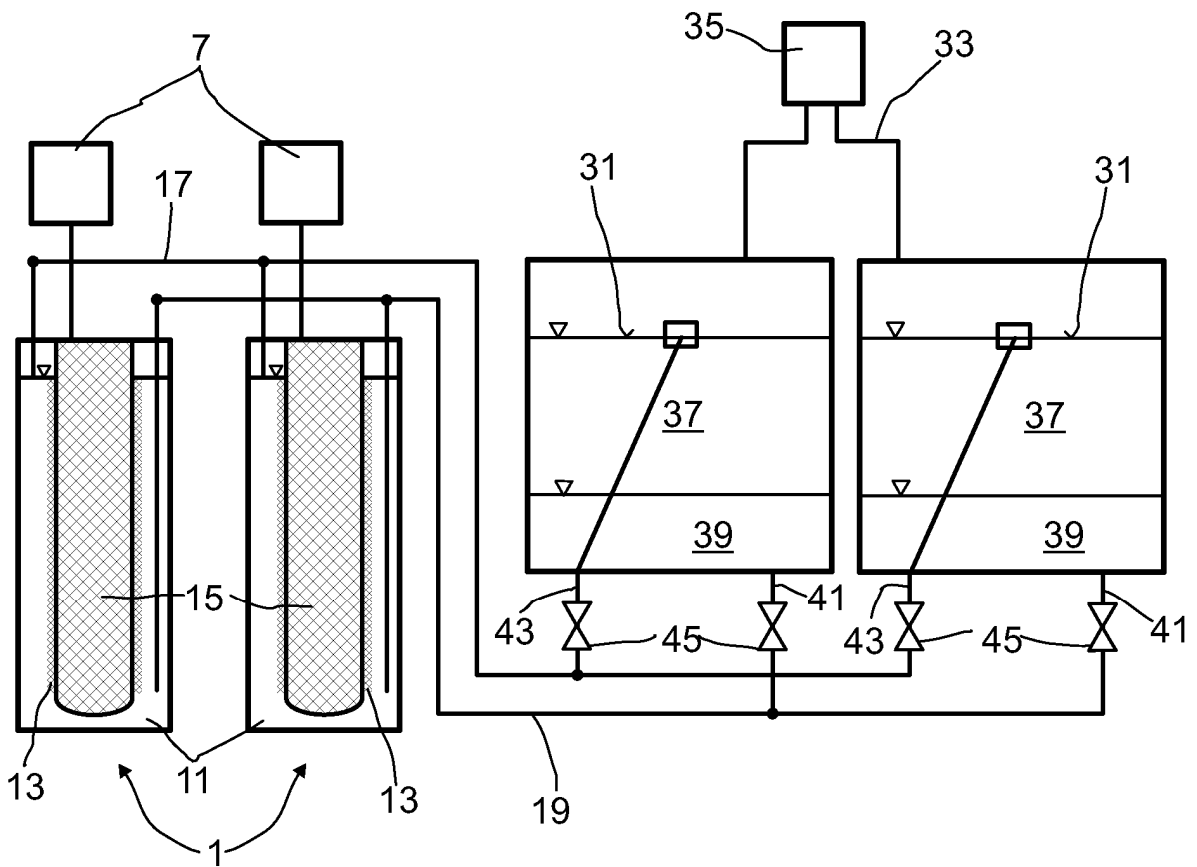


FIG.5

