

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 33949 B1** (51) Cl. internationale : **C01B 17/22; C09K 5/00; C09K 5/12**
(43) Date de publication : **02.01.2013**

(21) N° Dépôt : **35098**

(22) Date de Dépôt : **24.07.2012**

(30) Données de Priorité : **05.01.2010 DE 102010004063.0 ; 23.02.2010 EP 10154392.4**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2010/070617 23.12.2010**

(71) Demandeur(s) : **BASF SE, 67056 LUDWIGSHAFEN (DE)**

(72) Inventeur(s) : **SEELER, Fabian ; MAJOR, Felix ; SCHIERLE-ARNDT, Kerstin ; WORTMANN, Jürgen ; GÄRTNER, Martin ; LUTZ, Michael ; MAURER, Stephan ; MACHHAMMER, Otto ; HUBER, Günther ; STERZEL, Hans-Josef**

(74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

(54) Titre : **MELANGES DE POLYSULFURES ALCALINS**

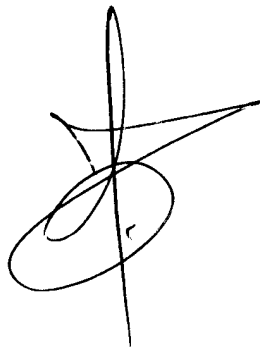
(57) Abrégé : La présente invention concerne des mélanges de polysulfures alcalins ainsi que des mélanges de polysulfures alcalins et de thiocyanates alcalins, un procédé permettant de les fabriquer, leur utilisation comme liquides caloporteurs ou accumulateurs de chaleur, ainsi que liquides caloporteurs ou accumulateurs de chaleur qui comprennent les mélanges de polysulfures alcalins ou les mélanges de polysulfures alcalins et de thiocyanates alcalins.

PF 70328

Mélanges de polysulfures alcalins

5 Résumé

10 La présente invention concerne des mélanges de polysulfures
de métaux alcalins et des mélanges de polysulfures de
métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins, des
procédés pour leur préparation, leur utilisation comme
15 fluides de transfert de chaleur ou de stockage de chaleur,
et les fluides de transfert de chaleur ou de stockage de
chaleur qui comprennent les mélanges de polysulfures de
métaux alcalins ou les mélanges de polysulfures de métaux
alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins.



(N° 35096)

VINGT NEUFIÈME ET DERNIÈRE FEUILLE
PARAIT. LE 24.07.1972

02 JAN 2013

PF 70328

Mélanges de polysulfures alcalins

5 Description

La présente invention concerne des mélanges de polysulfures de métaux alcalins et des mélanges de polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins, des procédés pour leur préparation, leur utilisation comme fluides de transfert de chaleur ou de stockage de chaleur, et les fluides de transfert de chaleur ou de stockage de chaleur qui comprennent les mélanges de polysulfures de métaux alcalins ou les mélanges de polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins.

Les fluides pour le transfert de l'énergie thermique sont utilisés dans différents domaines de l'industrie. Dans les moteurs à combustion interne, des mélanges d'eau et d'éthylène glycol transmettent la chaleur de combustion dans le radiateur. Des mélanges similaires transmettent la chaleur à partir de capteurs solaires de toiture dans des accumulateurs de chaleur. Dans l'industrie chimique, ils transmettent la chaleur à partir de systèmes de chauffage électrique ou à combustibles fossiles à des réacteurs chimiques ou à l'extérieur de ceux-ci vers des appareils de refroidissement.

Selon le domaine d'utilisation, le profil des exigences pour les fluides de transfert de chaleur ou de stockage de

chaleur varie très considérablement, et par conséquent une multitude de fluides sont utilisés dans la pratique. Les fluides devraient être liquides et avoir de faibles viscosités à la température ambiante ou même des températures plus basses. Pour des températures d'utilisation plus élevées, l'eau n'est plus une option; sa pression de vapeur deviendrait trop grande. Par conséquent, les huiles minérales à base d'hydrocarbures sont utilisées jusqu'à environ 320°C, et les huiles contenant des aromatiques synthétiques et les huiles de silicone pour des températures jusqu'à 400°C (VDI Wärmeatlas, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2006).

Un nouveau défi pour les fluides de transfert de chaleur est celui des centrales solaires thermiques, qui produisent de l'énergie électrique à grande échelle (Butscher, R., Bild der Wissenschaft 2009, 3, pages 84 à 92). À ce jour, ces centrales électriques ont été construites avec une puissance installée de quelques centaines de MW, et bien d'autres sont prévues, surtout en Espagne, mais aussi en Afrique du Nord et aux Etats-Unis. Le rayonnement solaire est concentré, par exemple, au moyen d'auges à miroirs paraboliques dans la ligne focale des miroirs. À la ligne focale se trouve un tube métallique présent à l'intérieur d'un tube de verre pour empêcher les pertes de chaleur, l'espace entre les tubes concentriques étant sous vide. Un fluide de transfert de chaleur circule à travers le tube métallique. À l'heure actuelle, un mélange de diphényl'éther et de diphényle est utilisé ici. L'agent de transfert de

chaleur est chauffé jusqu'à un maximum de 400°C, et est utilisé pour faire fonctionner un générateur de vapeur dans lequel l'eau est évaporée. Cette vapeur actionne une turbine et celle-ci à son tour entraîne le générateur comme dans une centrale conventionnelle. Ainsi, des rendements optimaux de l'ordre de 30 pour cent sont atteints, sur la base de la teneur en énergie de l'irradiation solaire. Le rendement des turbines à vapeur à cette température d'entrée est d'environ 37 pour cent.

Les deux constituants du mélange de diphényléther et de diphényle utilisé comme agent de transfert de chaleur bouillent à environ 256°C sous la pression normale. Le point de fusion du diphényle est 68-72°C, et celui du diphényléther 26-39°C. Le mélange des deux substances réduit le point de fusion à 12°C. Le mélange des deux substances peut être utilisé jusqu'à un maximum de 400°C; à des températures plus élevées, la décomposition se produit. La pression de vapeur est d'environ 10 bar à cette température, une pression qui est encore tolérable en industrie

Afin d'obtenir des rendements de turbine plus élevés que 37 pour cent, des températures plus élevées d'entrée de vapeur sont nécessaires. Le rendement d'une turbine à vapeur augmente avec la température d'entrée de la turbine. Des centrales modernes brûlant des combustibles fossiles fonctionnent à des températures d'entrée de vapeur allant jusqu'à 650°C et obtiennent ainsi des rendements autour de 45%. Il serait techniquement tout à fait possible de

chauffer le fluide de transfert de chaleur dans la ligne focale des miroirs à des températures autour de 650°C et atteindre ainsi également ces rendements élevés; ce qui est, cependant, empêché par la stabilité thermique limitée du fluide de transfert de chaleur utilisé actuellement.

Des températures plus élevées que dans les centrales cylindro-paraboliques peuvent être obtenues dans des centrales solaires à tour, dans lesquelles une tour est entourée de miroirs qui concentrent la lumière du soleil sur un récepteur dans la partie supérieure de la tour. Dans ce récepteur, un agent de transfert de chaleur est chauffé, lequel est utilisé pour produire de la vapeur par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur et faire fonctionner une turbine. Dans des centrales à tour (Solar II, en Californie), un mélange de nitrate de sodium (NaNO_3) et de nitrate de potassium (KNO_3) (60:40) a déjà été utilisé comme un caloporteur. Ce mélange peut être utilisé jusqu'à 550°C sans aucun problème, mais il a un point de fusion très élevé de 240°C.

A ce jour, il n'existe pas de substances organiques connues qui résistent de façon permanente à des températures supérieures à 400°C sans décomposition. Certaines huiles à base de diméthylsilicone ou de diphenylsilicone peuvent également être utilisées jusqu'à des températures de 400°C ou même à des températures un peu plus élevées. Cependant, le coût très élevé de celles-ci s'oppose à leur utilisation dans les centrales solaires thermiques.

Une autre option est l'utilisation, connue de la technologie nucléaire, de sodium liquide ou d'alliage de sodium-potassium comme agent de transfert de chaleur. Cependant, la préparation de ces métaux est très chère, et ils réagissent avec des traces d'eau pour donner de l'hydrogène gazeux, ce qui constitue un défi de sécurité.

En outre, les métaux d'apport de bas point de fusion, par exemple le métal de Wood (alliage Bi-Pb-Cd-Sn, point de fusion à approximativement 75°C), sont connus. Cependant, le poids spécifique très élevé s'oppose à l'utilisation comme fluide de transfert de chaleur.

D'autres agents de transfert de chaleur à haute température possibles à base de soufre ont été proposés, qui est utilisé, par exemple, dans un mélange avec de plus petites quantités de sélénium et/ou du tellurium (WO 2005/071037). Le soufre liquide est problématique comme agent de transfert de chaleur, car il a une viscosité élevée dans les marges de 150 à 200°C et ne peut pas être pompé sous cette forme. La viscosité peut être réduite par des additifs tels que le brome ou l'iode (US 4 335 578), mais ils sont très corrosifs.

Il est techniquement possible également d'utiliser l'eau sous pression élevée de façon correspondante. Cela est opposé, cependant, par la pression de vapeur extrêmement élevée supérieure à 270 bars à des températures de plus de 500°C, ce qui rendrait les nombreux kilomètres de canalisations dans une centrale solaire thermique coûteux et non

rentables. La vapeur elle-même, en tant qu'agent de transfert de chaleur, est désavantageuse en raison de sa conductivité thermique relativement faible et la faible capacité calorifique par unité de volume par rapport à un liquide.

Une autre option est l'utilisation de masses fondues de sel inorganique comme fluide de transfert de chaleur. De telles masses fondues de sel sont état de la technique dans des processus qui fonctionnent à des températures élevées. Le mélange eutectique de nitrate de potassium, nitrate de sodium et nitrite de sodium a un point de fusion de 146°C et est disponible dans le commerce. Cependant, la température supérieure d'utilisation est limitée à 450°C, étant donné qu'une décomposition importante du nitrite en gaz nitreux, oxydes métalliques alcalins et azote élémentaire se produit au-dessus de cette température. Le mélange eutectique de nitrate de sodium et de nitrate de potassium peut être utilisé jusqu'à des températures de 600°C. Toutefois, l'utilisation de ce mélange comme fluide de transfert de chaleur dans des centrales solaires est problématique à cause de la haute température de fusion d'environ 220°C. L'abaissement de la température au-dessous du point de fusion, par exemple pendant la nuit ou pendant des périodes de faible irradiation solaire, conduirait à la solidification du sel dans les canalisations. Ceci doit être évité parce des contraintes locales se poseraient au cours de la refusion, ce qui causerait des dommages à l'installation. La protection anti-gel sous la forme de réchauffage des tracés serait envisageable, mais elle est

techniquement très difficile à mettre en œuvre et de plus très chère pour ces températures élevées. Le point de fusion du mélange de nitrate de sodium et de nitrate de potassium peut être abaissé par addition de nitrate de lithium ou de nitrate de calcium (Bradshaw, R.W., Meeker, D.E., Solar Energy Materials 1990, Vol. 21, pages 51 à 60).
5 Toutefois, les mélanges avec du nitrate de lithium sont peu économiques en raison du coût élevé, tandis que la présence de calcium favorise la décomposition du nitrate en nitrite et oxygène, et par conséquent la température supérieure
10 d'application est abaissée encore davantage avec une teneur en calcium qui monte.

En outre, l'utilisation d'halogénures métalliques en tant que fluide de transfert de chaleur serait possible. Le problème se pose ici du fait que les fluides halogénés, surtout à des températures élevées, causent souvent des problèmes de corrosion pour des matériaux métalliques à
15 utiliser.

Des mélanges de polysulfures de métaux alcalins, en particulier de polysulfures de sodium et de potassium, devraient théoriquement avoir des points de fusion bas et pourraient être utilisables à des températures allant jusqu'à 500°C et plus. Le diagramme de phase du système ternaire sodium sulfure-potassium sulfure-soufre devrait, selon les
25 calculs, avoir des points invariants de températures de fusion basse pour les compositions $K_{0,84}Na_{0,26}S_{3,61}$ (78°C), $K_{0,77}Na_{0,23}S_{3,75}$ (73°C) et $K_{0,79}Na_{0,21}S_{3,95}$ (83°C) (Lindberg, D., Backman, R., Hupa, M. Chartrand, P., J. Chem. Therm. 2006,
30

vol. 38, pages 900 à 915). Il n'y a pas de données expérimentales pour ce système ternaire. Dans le système de potassium sulfure-soufre, le point de fusion peut être abaissé à environ 120°C (Sangster, J., Pelton, A.D., J. Phase Equil. 1997, vol. 18, page 82). Un inconvénient des polysulfures de métaux alcalins est leur viscosité relativement élevée à l'état fondu, en particulier celle des polysulfures de sodium (Cleaver, B., Davis, A. J., Electrochimica Acta 1973, vol. 18, pages 727 à 731).

DE 3824517 décrit l'utilisation de mélanges de thiocyanates de métaux alcalins comme fluides de transfert de chaleur, en particulier de thiocyanate de potassium et thiocyanate de sodium. Le thiocyanate de potassium fond à 173°C, le thiocyanate de sodium à 310°C. Le mélange eutectique des deux sels avec un rapport de 73% en moles de thiocyanate de potassium à 27% en moles de thiocyanate de sodium a un point de fusion d'environ 130°C. La masse fondue est de faible viscosité et donc pompable sans dépense accrue d'énergie.

Un inconvénient des thiocyanates de métaux alcalins, c'est qu'ils commencent déjà à se décomposer à des températures supérieures à 450°C. À l'exclusion du soufre, les cyanures de métaux alcalins de point de fusion élevé sont formés (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 1938, vol. 22, page 899).

Le point de fusion des thiocyanates de métaux alcalins peut être abaissé davantage par adjonction d'autres sels. En

particulier l'ajout de nitrites ou de nitrates abaisse le point de fusion. Cependant, l'ajout des nitrites ou nitrates oxydants à température élevée produit une décomposition explosive, qui peut en outre être accélérée par toutes traces de métaux lourds dissous. L'utilisation de ces mélanges à usage industriel est par conséquent écartée.

Un autre problème vient du fait que le but est d'exploiter une centrale solaire en permanence. Ceci peut être réalisé en accumulant la chaleur pendant les périodes de forte irradiation solaire, qui peut être utilisée pour la production d'électricité après le coucher du soleil ou pendant les phases de mauvaises conditions météorologiques. La chaleur peut être stockée directement en stockant le fluide caloporteur chauffé dans des réservoirs de stockage bien isolés, ou indirectement par le transfert de la chaleur vers un autre milieu de stockage.

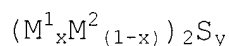
Le procédé indirect est mis en œuvre dans la centrale électrique 50 MW Andasol I en Espagne, où environ 28 000 t d'une masse fondue de nitrate de sodium et de nitrate de potassium (60:40; % en poids) sont utilisées. La masse fondue est pompée pendant les périodes d'irradiation solaire à partir d'un réservoir plus froid (environ 280°C) par un échangeur de chaleur huile-sel dans un réservoir plus chaud, au cours desquelles elle est chauffée à environ 380°C. Dans les périodes de faible irradiation solaire et pendant la nuit, la centrale électrique peut fonctionner à pleine charge avec l'entrepôt complètement chargé pour

environ 7,5 h (www.solarmillennium.de/upload/Download/Technologie/Andasol1-3deutsch.pdf). Cependant, il serait également avantageux d'utiliser le fluide de transfert de chaleur comme un fluide de stockage, car il serait ainsi possible de se passer des échangeurs de chaleur huile-sel correspondants. Ce n'est pas envisagé à ce jour en raison de la haute pression de la vapeur d'huile et du coût élevé par rapport aux sels de nitrate.

C'est un objet de l'invention de fournir un fluide de transfert et de stockage de chaleur amélioré et facilement disponible. Le fluide doit être utilisable à des températures plus élevées que 400°C, de préférence au-dessus de 500°C. En même temps, le point de fusion devrait être à tout le moins, de préférence au-dessous de 200°C. Le liquide devrait en outre avoir une pression de vapeur minimale techniquement contrôlable, de préférence inférieure à 10 bar.

L'objet est atteint selon l'invention par des mélanges de polysulfures de métaux alcalins.

L'invention fournit par conséquent des mélanges de polysulfures de métaux alcalins de la formule générale



dans laquelle $M^1, M^2 = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$, et M^1 n'est pas le même que M^2 , et $0,05 \leq x \leq 0,95$ et $2,0 \leq y \leq 6,0$.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, $M^1 = K$
et $M^2 = Na$.

5 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention,
 $0,20 \leq x \leq 0,95$. Dans un mode de réalisation
particulièrement préféré de l'invention, $0,50 \leq x \leq 0,90$.

10 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention,
 $3,0 \leq y \leq 6,0$. Dans un mode de réalisation particulièrement
préférée de l'invention, $y = 4,0, 5,0$ ou $6,0$.

15 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de
l'invention, $M^1 = K$, $M^2 = Na$, $0,20 \leq x \leq 0,95$ et $3,0 \leq y \leq$
 $6,0$.

20 Dans un mode de réalisation très particulièrement préféré
de l'invention, $M^1 = K$, $M^2 = Na$, $0,50 \leq x \leq 0,90$ et $y = 4,0,$
 $5,0$ ou $6,0$.

25 Un autre mode de réalisation concerne des polysulfures de
métaux alcalins de la composition $(K_{(1-x)}Na_x)_2 S_z$, avec $x = 0$
jusqu'à 1 et $z = 2,3$ jusqu'à 3,5, de préférence $x = 0,5$
jusqu'à 0,7 et $z = 2,4$ jusqu'à 2,9.

30 Un autre mode de réalisation concerne des polysulfures de
métaux alcalins $(Na_{0,5-0,65}K_{0,5-0,35})_2 S_{2,4-2,8}$ ou celui-ci ayant la
composition $(Na_{0,6}K_{0,4})_2 S_{2,6}$.

Les mélanges inventifs sont remarquables pour des points de
fusion particulièrement peu élevés. Dans un mode réalisa-

tion préféré de l'invention, le point de fusion du mélange inventif est au-dessous de 200°C, et dans un mode de réalisation particulièrement préféré au-dessous de 160°C.

5 Les mélanges inventifs ont une stabilité thermique élevée. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les mélanges inventifs sont stables jusqu'à une température de 450°C, dans un mode de réalisation particulièrement préféré jusqu'à une température de 500°C, et dans un mode de réalisation
10 sation particulièrement préféré même à des températures supérieures à 500°C.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les mélanges inventifs à 500°C ont une pression de vapeur
15 inférieure à 5 bar, de préférence inférieure à 2 bar.

La préparation de polysulfures de métaux alcalins est connue et peut être réalisée, par exemple, par la réaction de sulfures de métaux alcalins avec du soufre. Une variante
20 est la réaction directe de métaux alcalins avec du soufre, comme décrit dans le document US 4 640 832 pour le sodium. La réaction des métaux alcalins dans l'ammoniaque liquide avec du soufre a également été décrite. Une autre option de
25 synthèse est la réaction de sulfures d'hydrogène de métaux alcalins ou de sulfures de métaux alcalins avec du soufre en solution alcoolique.

L'invention fournit également un procédé de préparation des mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins, qui
30 comprend le chauffage de sulfures de métaux alcalins

correspondants avec du soufre ou de polysulfures de métaux alcalins correspondants avec ou sans soufre, sous gaz protecteur ou sous pression réduite.

5 Dans un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, les produits de départ sont chauffés à au moins 400°C pendant au moins 0,5 heure.

10 Les gaz protecteurs convenables sont des gaz nobles, de préférence l'argon ou l'azote.

15 L'invention concerne également un procédé de préparation des mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins, qui comprend la réaction d'une solution de métaux alcalins correspondants dans l'ammoniaque liquide avec du soufre sous gaz protecteur.

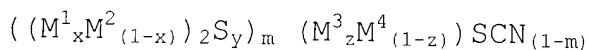
20 L'invention prévoit en outre l'utilisation des mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins comme fluides de transfert ou de stockage de chaleur.

25 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins sont utilisés à l'abri de l'air et de l'humidité, de préférence dans un système fermé de, par exemple, canalisations, pompes, unités de commande et contenants, afin de prévenir les réactions d'hydrolyse ou l'oxydation du fluide de transfert ou de stockage de chaleur au cours de l'opération.

L'invention fournit en outre des fluides de transfert ou de stockage de chaleur qui comprennent les mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins.

5 Le domaine d'application des mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins peut être étendu davantage quand ils sont mélangés avec des thiocyanates de métaux alcalins.

10 L'invention concerne également des mélanges de polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins de la formule générale



15 dans laquelle $M^1, M^2, M^3, M^4 = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$, et M^1 n'est pas le même que M^2 , M^3 n'est le même que M^4 , et $0,05 \leq x \leq 1$, $0,05 \leq z \leq 1$, $2,0 \leq y \leq 6,0$, et m est la proportion molaire, dans laquelle $0,05 \leq m \leq 0,95$.

20 Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, M^1 et $M^3 = \text{K}$ et M^2 et $M^4 = \text{Na}$.

25 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, $0,20 \leq x \leq 1$. Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, $0,50 \leq x \leq 1$.

30 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, $3,0 \leq y \leq 6,0$. Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, $y = 4,0, 5,0$ ou $6,0$.

Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, $0,20 \leq z \leq 1$. Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, $0,50 \leq z \leq 1$.

5 Dans un autre mode de réalisation préféré de l'invention, $0,20 \leq m \leq 0,80$. Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, $0,33 \leq m \leq 0,80$.

10 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, M^1 et $M^3 = K$, M^2 et $M^4 = Na$, $0,20 \leq x \leq 1$, $0,20 \leq z \leq 0,95$, $3,0 \leq y \leq 6,0$, et $0,20 \leq m \leq 0,95$.

15 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, M^1 et $M^3 = K$, M^2 et $M^4 = Na$, $0,50 \leq x \leq 1$, $0,50 \leq z \leq 0,95$, $y = 4,0, 5,0$ ou $6,0$, et $0,33 \leq m \leq 0,80$.

20 Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, M^1 et $M^3 = K$, $x = 1$, $z = 1$, $y = 4,0, 5,0$ ou $6,0$, et $0,33 \leq m \leq 0,80$.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, M^1 et $M^3 = K$, $x = 1$, $z = 1$, $y = 4$ et $m = 0,5$.

25 Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, M^1 et $M^3 = K$, $x = 1$, $z = 1$, $y = 5$ et $m = 0,5$.

Dans un autre mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, M^1 et $M^3 = K$, $x = 1$, $z = 1$, $y = 6$ et $m = 0,5$.

5 Il a été constaté que, de manière surprenante, les mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins sont thermiquement plus stables que les thiocyanates de métaux alcalins seuls. En outre, la viscosité des mélanges inventifs de polysulfures
10 de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins est inférieure à celle des mélanges de polysulfures de métaux alcalins sans thiocyanates de métaux alcalins.

15 La préparation des thiocyanates de métaux alcalins est connue et est réalisée à l'échelle industrielle.

L'invention concerne également un procédé de préparation des mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins par co-fusion de
20 polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins. Le procédé peut également être effectué en agitant la masse fondue.

25 Les mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins sont généralement appropriés pour les applications à haute température qui nécessitent un agent de transfert de chaleur ayant une large gamme de températures de liquides.

L'invention prévoit également l'utilisation des mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins comme fluides de transfert ou de stockage de chaleur.

5

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, les mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins sont utilisés à l'abri de l'air et de l'humidité, de préférence dans un système fermé de, par exemple, canalisations, pompes, unités de commande et contenants, afin de prévenir les réactions d'hydrolyse ou l'oxydation du fluide de transfert ou de stockage de chaleur au cours de l'opération.

10

L'invention concerne également des fluides de transfert ou de stockage de chaleur qui comprennent les mélanges inventifs de polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins.

15

Exemples:

20

1. Synthèse des polysulfures de sodium-potassium $(K_xNa_{1-x})_2S_y$

25

a) Par fusion de mélanges de polysulfures de métaux alcalins et de soufre

Les produits de départ K_2S_3 et Na_2S_4 ont été préparés par des procédés de la littérature.

30

Synthèse de $\text{Na}_{0,464}\text{K}_{1,536}\text{S}_{3,745}$

3,51 g de K_2S_3 , 0,43 g de soufre et 1,06 g de Na_2S_4 ont été chauffés à 400°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide, fermée pendant 30 minutes, et la masse fondue a été ensuite refroidie à la température ambiante. L'ampoule a été ouverte dans une boîte à gants sous argon et le solide rouge à jaune-rougeâtre a été pulvérisé par pilonnage (rendement quantitatif). Le solide fond dans les marges de 151-157°C.

Synthèse de $\text{Na}_{0,42}\text{K}_{1,58}\text{S}_{3,80}$

3,65 g de K_2S_3 , 0,49 g de soufre et 0,95 g de Na_2S_4 ont été chauffés à 400°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide, fermée pendant 30 minutes, et la masse fondue a été ensuite refroidie à la température ambiante. L'ampoule a été ouverte dans une boîte à gants sous argon et le solide rouge à jaune-rougeâtre a été pulvérisé par pilonnage (rendement quantitatif). Le solide fond dans les marges de 158-167°C.

Synthèse de $\text{Na}_{0,325}\text{K}_{1,675}\text{S}_{3,61}$

3,87 g de K_2S_3 , 0,38 g de soufre et 0,75 g de Na_2S_4 ont été chauffés à 400°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide, fermée pendant 30 minutes, et la masse fondue a été ensuite refroidie à la température ambiante. L'ampoule a été ouverte dans une boîte à gants sous argon et le solide rouge à jaune-rougeâtre a été pulvérisé par pilonnage (rendement quantitatif). Le solide fond dans les marges de 157-163°C.

b) Par réaction de métaux alcalins avec du soufre dans l'ammoniaque liquide

Synthèse de $\text{Na}_{0,46}\text{K}_{1,54}\text{S}_{3,75}$

5 La synthèse a été effectuée sous une atmosphère d'argon à l'aide des techniques de Schlenk et de la boîte à gants. 63,6 g (1,98 mole) de soufre ont été initialement chargés dans de l'ammoniaque liquide à -30°C dans un ballon en verre. Par la suite, une solution de bleu de 5,50 g (0,24 mole) de métal de sodium et 32,0 g (0,81 mole) de métal de potassium dans environ 800 ml d'ammoniaque liquide (-30°C) ont été ajoutés goutte à goutte, tout en agitant. Le mélange résultant a été réchauffé à la température ambiante et agité jusqu'à ce que l'ammoniaque soit évaporée. Le solide orange résultant a ensuite été débarrassé des résidus d'ammoniaque à 150°C sous pression réduite (environ 1 mbar). Le solide se dissout dans les marges de $166-169^{\circ}\text{C}$.

Synthèse de $\text{Na}_{0,23}\text{K}_{1,77}\text{S}_{3,75}$

20 La synthèse a été effectuée sous une atmosphère d'argon à l'aide des techniques de Schlenk et de la boîte à gants. 43,0 g (1,34 mole) de soufre ont été initialement chargés dans de l'ammoniaque liquide à -30°C dans un ballon en verre. Par la suite, une solution de bleu de 1,82 g (0,079 mole) de métal de sodium et 24,9 g (0,63 mole) de métal de potassium dans environ 800 ml d'ammoniaque liquide (-30°C) ont été ajoutés goutte à goutte, tout en agitant. Le mélange résultant a été réchauffé à la température ambiante et agité jusqu'à ce que l'ammoniaque soit évaporée. Le solide orange résultant a ensuite été débarrassé des

résidus d'ammoniaque à 150°C sous pression réduite (environ 1 mbar). Le solide se dissout dans les marges de 165-166°C.

5 2. Synthèse et propriétés des mélanges de $(K_xNa_{1-x})_2S_y$ avec des thiocyanates de métaux alcalins

a) Synthèse

Procédé 1:

10 Des quantités correspondantes de polysulfure de potassium (K_2S_x) ou de polysulfure de potassium et de sodium ($(K_xNa_{1-x})_2S_y$) et de thiocyanate de potassium (KSCN) ont été chauffées à 400°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide, fermée pendant 30 minutes, et la masse fondue a été
15 ensuite refroidie à la température ambiante. L'ampoule a été ouverte dans une boîte à gants sous argon et le produit de la fusion a été pulvérisé par pilonnage. Ceci a fourni des solides oranges dont les marges de fusion sont montrées au tab. 1.

20

Procédé 2:

25 Des quantités correspondantes de polysulfure de potassium (K_2S_x) ou de polysulfure de potassium et de sodium ($(K_xNa_{1-x})_2S_y$) et de thiocyanate de potassium (KSCN) ont été mélangées et chauffées à 180°C dans un ballon en verre sous une atmosphère d'argon. Le mélange a été agité jusqu'à ce qu'une masse fondue homogène ait été formée, puis refroidi à la température ambiante. On a ainsi obtenu des solides oranges dont les marges de fusion étaient identiques à celles des solides préparés selon le procédé 1 (cf. tab. 1).
30

Tab. 1

Composition	Marges de fusion [°C]
$(K_2S_4)_{0,67} (KSCN)_{0,33}$	123-125
$(K_2S_4)_{0,50} (KSCN)_{0,50}$	110-112
$(K_2S_4)_{0,33} (KSCN)_{0,67}$	128-130
$(K_2S_5)_{0,50} (KSCN)_{0,50}$	150-158
$(K_2S_6)_{0,50} (KSCN)_{0,50}$	146-153
$(Na_{0,46}K_{1,54}S_{3,75})_{0,50} (KSCN)_{0,50}$	92-100
$(Na_{0,46}K_{1,54}S_{3,75})_{0,45} (KSCN)_{0,55}$	94-110
$(Na_{0,23}K_{1,77}S_{3,75})_{0,67} (KSCN)_{0,33}$	100-108
$(Na_{0,23}K_{1,77}S_{3,75})_{0,53} (KSCN)_{0,47}$	98-102
$(Na_{0,23}K_{1,77}S_{3,75})_{0,50} (KSCN)_{0,50}$	82-96
$(Na_{0,23}K_{1,77}S_{3,75})_{0,48} (KSCN)_{0,52}$	80-90
$(Na_{0,23}K_{1,77}S_{3,75})_{0,33} (KSCN)_{0,67}$	80-96

b) Viscosité

5

La viscosité des masses fondues a été déterminée au moyen de viscosimètre rotatif.

Tab. 2

Composition	Viscosité [mPa*s]	
	160°C	180°C
K_2S_4	1000	390
$(K_2S_4)_{0,50} (KSCN)_{0,50}$	235	113
$(K_2S_4)_{0,33} (KSCN)_{0,67}$	93	46
$Na_{0,46}K_{1,54}S_{3,75}$	8400	780
$(Na_{0,46}K_{1,54}S_{3,75})_{0,47} (KSCN)_{0,53}$	229	110

$(\text{Na}_{0,46}\text{K}_{1,54}\text{S}_{3,75})_{0,33}(\text{KSCN})_{0,67}$	103	59
$\text{Na}_{0,23}\text{K}_{1,77}\text{S}_{3,75}$	2388	752
$(\text{Na}_{0,23}\text{K}_{1,77}\text{S}_{3,75})_{0,53}(\text{KSCN})_{0,47}$	106	57
$(\text{Na}_{0,23}\text{K}_{1,77}\text{S}_{3,75})_{0,50}(\text{KSCN})_{0,50}$	109	59
$(\text{Na}_{0,23}\text{K}_{1,77}\text{S}_{3,75})_{0,48}(\text{KSCN})_{0,52}$	96	55
$(\text{Na}_{0,23}\text{K}_{1,77}\text{S}_{3,75})_{0,33}(\text{KSCN})_{0,67}$	47	28

c) Stabilité thermique

5 L'examen de la stabilité thermique a été effectué en utilisant les mélanges $(\text{K}_2\text{S}_4)_{0,5}(\text{KSCN})_{0,5}$ (marge de fusion 110-112°C), $(\text{K}_2\text{S}_5)_{0,5}(\text{KSCN})_{0,5}$ (marge de fusion 150-158°C) et $(\text{K}_2\text{S}_6)_{0,5}(\text{KSCN})_{0,5}$ (marge de fusion 146-153°C).

10 Stabilité à 400°C:

15 3 g d'un mélange de la composition $(\text{K}_2\text{S}_4)_{0,5}(\text{KSCN})_{0,5}$ ont été conservés à 400°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

20 3 g d'un mélange de la composition $(\text{K}_2\text{S}_5)_{0,5}(\text{KSCN})_{0,5}$ ont été conservés à 400°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

3 g d'un mélange de la composition $(\text{K}_2\text{S}_6)_{0,5}(\text{KSCN})_{0,5}$ ont été conservés à 400°C dans une ampoule de verre de quartz sous

vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

Stabilité à 450°C:

5

3 g d'un mélange de la composition $(K_2S_4)_{0,5}(KSCN)_{0,5}$ ont été conservés à 450°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

10

3 g d'un mélange de la composition $(K_2S_5)_{0,5}(KSCN)_{0,5}$ ont été conservés à 450°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

15

3 g d'un mélange de la composition $(K_2S_6)_{0,5}(KSCN)_{0,5}$ ont été conservés à 450°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

20

Stabilité à 500°C:

25

3 g d'un mélange de la composition $(K_2S_4)_{0,5}(KSCN)_{0,5}$ ont été conservés à 500°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

3 g d'un mélange de la composition $(K_2S_5)_{0,5}(KSCN)_{0,5}$ ont été conservés à 500°C dans une ampoule de verre de quartz sous

vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

5 3 g d'un mélange de la composition $(K_2S_6)_{0,5}(KSCN)_{0,5}$ ont été conservés à 500°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

Stabilité à 600°C:

10 3 g d'un mélange de la composition $(K_2S_4)_{0,5}(KSCN)_{0,5}$ ont été conservés à 600°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

15 3 g d'un mélange de la composition $(K_2S_5)_{0,5}(KSCN)_{0,5}$ ont été conservés à 600°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

20 3 g d'un mélange de la composition $(K_2S_6)_{0,5}(KSCN)_{0,5}$ ont été conservés à 600°C dans une ampoule de verre de quartz sous vide pendant 28 jours. La marge de fusion du mélange était inchangée.

PF 70328

par rapport à la décision du 02.08.2012

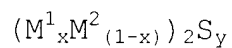
5 Revendications

1. Un mélange de polysulfures de métaux alcalins de la formule générale



dans laquelle $M^1 = K$, $M^2 = Na$, $0,50 \leq x \leq 0,90$ et $y = 4,0, 5,0$ ou $6,0$.

- 15 2. L'utilisation de mélanges de polysulfures de métaux alcalins de la formule générale



20 dans laquelle $M^1, M^2 = Li, Na, K$, et M^1 n'est pas le même que M^2 , et $0,05 \leq x \leq 0,95$ et $2,0 \leq y \leq 6,0$, comme fluides de transfert ou de stockage de chaleur.

- 25 3. L'utilisation de mélanges selon la revendication 2, dans lesquels $M^1 = K$ et $M^2 = Na$.

30

Feuille modifiée

4. L'utilisation de mélanges selon l'une ou l'autre des revendications 2 et 3, dans lesquels $0,20 \leq x \leq 0,95$.
- 5 5. L'utilisation de mélanges selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, dans lesquels $3,0 \leq y \leq 6,0$.
6. L'utilisation de mélanges selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lesquels $M^1 = K$, $M^2 = Na$,
10 $0,20 \leq x \leq 0,95$ et $3,0 \leq y \leq 6,0$.
7. L'utilisation de mélanges selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, dans lesquels $M^1 = K$, $M^2 = Na$,
15 $0,50 \leq x \leq 0,90$ et $y = 4,0, 5,0$ ou $6,0$.
8. Un mélange de polysulfures de métaux alcalins et de thiocyanates de métaux alcalins de la formule générale
20
$$((M^1_x M^2_{(1-x)})_2 S_y)_m (M^3_z M^4_{(1-z)}) SCN_{(1-m)}$$
 dans laquelle $0,05 \leq x \leq 1$, $0,05 \leq z \leq 1$, $3,0 \leq y \leq 6,0$, et m est la proportion molaire, dans laquelle $0,05 \leq m \leq 0,95$, et dans laquelle M^1 et $M^3 = K$, et M^2 et $M^4 = Na$.
25
9. Le mélange selon la revendication 8, dans lequel $0,20 \leq x \leq 1$.

10. Le mélange selon l'une ou l'autre des revendications 8 et 9, dans lequel $0,20 \leq z \leq 1$.
- 5 11. Le mélange selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel $0,20 \leq m \leq 0,80$.
- 10 12. Le mélange selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel M^1 et $M^3 = K$, M^2 et $M^4 = Na$, $0,20 \leq x \leq 1$, $0,20 \leq z \leq 0,95$, $3,0 \leq y \leq 6,0$ et $0,20 \leq m \leq 0,95$.
- 15 13. Le mélange selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans lequel M^1 et $M^3 = K$, M^2 et $M^4 = Na$, $0,50 \leq x \leq 1$, $0,50 \leq z \leq 0,95$, $y = 4,0, 5,0$ ou $6,0$ et $0,33 \leq m \leq 0,80$.
- 20 14. L'utilisation de mélanges tels que définis dans l'une quelconque des revendications 8 à 13 en tant que fluides de transfert ou de stockage de chaleur.
- 25 15. Un fluide de transfert ou de stockage de chaleur qui comprend un mélange tel que défini dans l'une quelconque des revendications 8 à 13.
- 30 16. Un mélange de polysulfures de métaux alcalins de la composition $(K_{(1-x)}Na_x)_2 S_z$, avec $x = 0,5$ jusqu'à $0,7$ et $z = 2,4$ jusqu'à $2,9$.

17. L'utilisation des mélanges selon la revendication 16 en tant que fluides de transfert ou de stockage de chaleur.

5 18. Un fluide de transfert ou de stockage de chaleur qui comprend un mélange selon la revendication 16.

10

Feuille modifiée