

ROYAUME DU MAROC  
-----  
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)  
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE  
-----



المملكة المغربية  
-----  
المكتب المغربي  
للملكية الصناعية والتجارية  
-----

## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 34179 B1** (51) Cl. internationale : **C09K 5/12; F24J 2/46**  
(43) Date de publication : **03.04.2013**

---

(21) N° Dépôt : **35333**  
(22) Date de Dépôt : **29.10.2012**  
(30) Données de Priorité : **09.04.2010 EP 10159483.6**  
(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2011/054883 30.03.2011**  
(71) Demandeur(s) : **BASF SE, 67056 Ludwigshafen (DE)**  
(72) Inventeur(s) : **MAJOR, Felix ; SEELER, Fabian ; GARLICH, Florian ; GÄRTNER, Martin ; MAURER, Stephan ; WORTMANN, Jürgen ; LUTZ, Michael ; HUBER, Günther ; MACHHAMMER, Otto ; SCHIERLE-ARNDT, Kerstin**  
(74) Mandataire : **CABINET CHARDY**

---

(54) Titre : **SOUFRE LIQUIDE A VISCOSITE AMELIOREE, UTILISE COMME CALOPORTEUR**  
(57) Abrégé : Mélange contenant du soufre élémentaire et un additif contenant des anions.


PF 70131

Soufre liquide à viscosité améliorée, utilisé comme caloporteur

5

Résumé

Mélange comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions.



(P.V. 35 333)

VINGT TROISIÈME ET DERNIER FEUILLET  
RABAT. LE 29-10-2012

01 AVR 2013

PF 70131

Soufre liquide à viscosité améliorée, utilisé comme caloporteur

5

Description

La présente invention se rapporte à un mélange comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions, à un procédé de préparation d'un mélange comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions, à l'utilisation d'un mélange comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions comme un caloporteur et/ou un accumulateur de chaleur, et à des caloporteurs et/ou des accumulateurs de chaleur qui comprennent un mélange comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions, et à des centrales solaires thermiques électriques comprenant des canalisations, des échangeurs de chaleur et/ou des récipients remplis de mélanges comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions, chacun tel que défini dans les revendications.

Selon le domaine d'utilisation, le profil des exigences pour les fluides caloporteurs ou accumulateurs de chaleur varie à un degré très élevé, et une multitude de fluides sont donc utilisés dans la pratique. Les fluides doivent être liquides et avoir de faibles viscosités à la température ambiante ou même des températures plus basses. L'eau n'est plus une option pour les températures

30

d'utilisation relativement élevées; sa pression de vapeur serait trop grande. Par conséquent, les huiles minérales à base d'hydrocarbures sont utilisées jusqu'à environ 320°C, et des huiles contenant des aromatiques synthétiques ou des huiles de silicone pour des températures allant jusqu'à 400°C (Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), VDI Wärmeatlas, 10ème édition, Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2006).

Une application récente pour les fluides caloporteurs, est celle des centrales solaires thermiques électriques qui produisent de l'énergie électrique sur une grande échelle indirectement par le rayonnement solaire (Butscher, R., Bild der Wissenschaft 2009, 3, pages 84 à 92).

Cela implique la focalisation du rayonnement solaire, par exemple au moyen d'auges à miroir parabolique, dans la ligne focale des miroirs. À la ligne focale se trouve un tube métallique, qui peut être à l'intérieur d'un tube de verre pour empêcher les pertes de chaleur, l'espace entre les tubes concentriques ayant été mis sous vide. Un fluide caloporteur, qui est chauffé par le rayonnement solaire, s'écoule à travers le tube métallique. Un exemple d'un fluide caloporteur étant utilisé actuellement est un mélange de diphényléther et de diphényle.

De cette manière, le caloporteur est chauffé à un maximum de 400°C par le rayonnement solaire concentré. Le caloporteur chaud sert à chauffer l'eau pour produire de la

vapeur dans un générateur de vapeur. Cette vapeur fait marcher une turbine qui, à son tour actionne, comme dans une centrale électrique conventionnelle, le générateur pour la production d'énergie.

5

Ce processus peut atteindre un rendement moyen d'environ 16 pour cent basé sur la teneur en énergie du rayonnement solaire. Le rendement de la turbine à vapeur à cette température d'entrée est d'environ 37 pour cent.

10

À ce jour, ces centrales électriques ont été construites avec une puissance installée de plusieurs centaines de mégawatts, et bien d'autres sont prévues, notamment en Espagne, mais aussi en Afrique du Nord et aux Etats-Unis.

15

Les deux constituants du mélange de diphényléther et de diphényle utilisé en tant que caloporteur (ce mélange est désigné ci-après sous le terme de "huile thermique") entrent en ébullition à environ 256°C sous la pression normale. Le point de fusion du diphényle est 68-72°C, et celui du diphényléther est 26-39°C. Le mélange des deux substances abaisse le point de fusion à 12°C. Le mélange des deux substances peut être utilisé jusqu'à un maximum de 400°C; la décomposition se produit à des température plus élevées. La pression de vapeur est d'environ 10 bar à cette température, une pression qui est encore tolérable dans l'industrie.

20

25

30

Il est souhaitable d'obtenir des rendements de turbine plus élevés que 37 pour cent. Cependant, des températures

d'entrée de la vapeur supérieures à 400°C sont nécessaires à cet effet.

5 Le rendement d'une turbine à vapeur augmente avec la température d'entrée de la turbine. Des centrales thermiques modernes à combustibles fossiles fonctionnent avec des températures d'entrée de vapeur allant jusqu'à 650°C et ainsi obtiennent des rendements d'environ 45%.

10 Il serait également tout à fait possible techniquement dans les centrales solaires thermiques électriques de chauffer le fluide caloporteur à des températures d'environ 650°C dans la ligne focale des miroirs, et donc également d'atteindre ces rendements élevés comme dans les centrales  
15 thermiques à combustibles fossiles; toutefois, cela est empêché par la stabilité thermique limitée du fluide caloporteur utilisé actuellement.

20 Des températures plus élevées que dans les centrales cylindro-paraboliques peuvent être obtenues dans les centrales thermiques solaires à tour, dans lesquelles un tour est entouré de miroirs qui concentrent la lumière du soleil sur un récepteur dans la partie supérieure de la tour. Dans ce récepteur, un caloporteur est chauffé, et est  
25 ensuite utilisé, par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur, pour produire de la vapeur et actionner une turbine. Dans les centrales à tour (par exemple Solar II, Californie, USA), un mélange de nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) et de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) (60:40) a déjà été  
30 utilisé comme 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, c'est-à-dire le mélange se solidifie au-dessous de cette température, et peut donc ne plus circuler dans les lignes comme caloporteur.

5

Un autre caloporteur possible à haute température proposé était à base de soufre. Le soufre fond à 120°C sous la pression normale et bout à 440°C sous la pression normale. Le soufre liquide est, cependant, problématique en tant que caloporteur, car il est généralement très visqueux et non pompable dans la plage de températures allant de 160 à 220°C.

10

Il est donc souhaitable d'abaisser la viscosité du soufre fondu.

15

Pour réduire la viscosité des masses fondues de soufre, le document WO 2005/071037 décrit le mélange de soufre avec de petites portions de sélénium et/ou de tellure. Le document US 4 335 578 décrit la réduction de la viscosité de masses fondues de soufre par des additions de brome ou d'iode.

20

Cependant, tous ces additifs sont déjà fortement corrosifs à basses températures, et plus encore aux températures élevées de la masse fondue de soufre.

25

Il est avantageux d'exploiter une centrale solaire thermique électrique d'une manière continue. Ce résultat est obtenu, par exemple, en stockant de la chaleur pendant les périodes de rayonnement solaire élevé, qui peut être

30

utilisé pour la production d'électricité après le coucher du soleil ou pendant les périodes de mauvais temps.

5 La chaleur peut être stockée directement par le stockage du milieu caloporteur chauffé dans des réservoirs de stockage bien isolés ou indirectement par le transfert de la chaleur depuis le milieu caloporteur chauffé dans un autre milieu (accumulateur de chaleur), par exemple une masse fondue de sel de nitrate de sodium-nitrate de potassium.

10

Un procédé indirect a été mis en œuvre dans la centrale électrique Andasol I de 50 MW en Espagne, où environ 28 000 t d'une masse fondue de nitrate de sodium et de nitrate de potassium (60:40) sont utilisées comme un accumulateur de chaleur dans un réservoir bien isolé. Pendant les périodes de rayonnement solaire, la masse fondue est pompée à partir d'un réservoir plus froid (environ 280°C) à travers un échangeur de chaleur huile-sel thermique dans un réservoir plus chaud, et elle est chauffée à environ 380°C dans le processus. Par le moyen d'un échangeur de chaleur, l'énergie thermique est extraite de l'huile thermique et introduite dans la masse fondue de sel (échangeur de chaleur huile-sel thermique). Dans les périodes de faible rayonnement solaire et pendant la nuit, la centrale électrique peut être exploitée à pleine charge pendant environ 7,5 h avec un accumulateur chargé à fond.

15

20

25

Cependant, il serait également avantageux d'utiliser le milieu caloporteur comme un milieu accumulateur de chaleur,



puisque les échangeurs de chaleur huile-sel thermiques correspondants pourraient ainsi être rendus inutiles.

5 En outre, de cette manière, le contact éventuel de l'huile thermique ayant des propriétés de réduction avec la masse fondue de nitrate fortement oxydante pourrait être évité. En raison du coût beaucoup plus élevé de l'huile thermique par rapport à la masse fondue de nitrate de sodium-nitrate de potassium, l'huile thermique n'a pas été considérée  
10 jusqu'à présent comme un accumulateur de chaleur.

C'est un objet de l'invention de fournir une substance caloporteuse et accumulatrice de chaleur améliorée, facilement disponible, de préférence un fluide caloporteur et  
15 un fluide accumulateur de chaleur. Le fluide doit être utilisable à des températures supérieures à 400°C, de préférence supérieures à 500°C. En même temps, le point de fusion devrait être inférieur à celui de masses fondues de sel inorganique connu déjà utilisé dans l'industrie, par  
20 exemple au-dessous de 130°C. Le fluide doit en outre avoir une très faible pression de vapeur industriellement acceptable, de préférence inférieure à 10 bar.

En principe, n'importe quel genre de soufre élémentaire  
25 convient bien pour la présente invention. Le soufre élémentaire est connu depuis l'antiquité et il est décrit, par exemple, dans Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie [Gmelin Manuel de Chimie Minérale] (8è édition, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1953). Il peut être obtenu à partir  
30 de sources natives, de minerais sulfurés ou par le procédé

Frasch, mais il est également obtenu en grande quantité dans la désulfuration du pétrole et du gaz naturel.

5 Le soufre présentant une bonne aptitude a une pureté de l'ordre de 98 à 100% en poids, de préférence dans la plage de 99,5 à 100% en poids. La différence de 100% en poids est, selon la méthode par laquelle il est obtenu, typiquement de l'eau, des minéraux inorganiques ou des hydrocarbures.

10

Les additifs comprenant des anions dans le contexte de la présente application sont des composés d'un métal du Tableau Périodique des Eléments ayant quant à la formule des anions monoatomiques ou polyatomiques à une seule ou  
15 plusieurs charges négatives, de préférence des anions formés à partir d'atomes non métalliques.

15

Des exemples de tels métaux sont: des métaux alcalins, de préférence le sodium, le potassium; des métaux alcalino-  
20 terreux, de préférence le magnésium, le calcium, le baryum; des métaux du groupe 13 du Tableau Périodique des Eléments, de préférence l'aluminium; des métaux de transition, de préférence le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc.

20

25

Des exemples de tels anions sont: les halogénures et les polyhalogénures, par exemple le fluorure, le chlorure, le bromure, l'iodure, le triiodure; les chalcogénures et les polychalcogénures, par exemple l'oxyde, l'hydroxyde, le  
30 sulfure, le sulfure d'hydrogène, le disulfure, le tri-

30

sulfure, le tétrasulfure, le pentasulfure, l'hexasulfure, le sélénure, le tellure; les pnictogénures, par exemple l'amide, l'imide, le nitrure, le phosphore, l'arsénure; les pseudo-halogénures, par exemple le cyanure, le cyanate, le thiocyanate; les anions complexes, par exemple, le phosphate, le phosphate d'hydrogène, le phosphate de dihydrogène, le sulfate, le sulfate d'hydrogène, le sulfite, le sulfite d'hydrogène, le thiosulfate, l'hexacyanoferrate, le tétrachloroaluminate, le tétrachloroferrate.

10

Des exemples d'additifs contenant des anions sont les suivants: le chlorure d'aluminium(III), le chlorure de fer(III), le sulfure de fer(II), le bromure de sodium, le bromure de potassium, l'iodure de sodium, l'iodure de potassium, le thiocyanate de potassium, le thiocyanate de sodium, le sulfure de disodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), le tétrasulfure de disodium ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ), le pentasulfure de disodium ( $\text{Na}_2\text{S}_5$ ), le pentasulfure de dipotassium ( $\text{K}_2\text{S}_5$ ), l'hexasulfure de dipotassium ( $\text{K}_2\text{S}_6$ ), le tétrasulfure de calcium ( $\text{CaS}_4$ ), le trisulfure de baryum ( $\text{BaS}_3$ ), le sélénure de dipotassium ( $\text{K}_2\text{Se}$ ), le phosphore de tripotassium ( $\text{K}_3\text{P}$ ), l'hexacyanoferrate (II) de potassium, l'hexacyanoferrate (III) de potassium, le thiocyanate de cuivre(I), le triiodure de potassium, le triiodure de césium, l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de césium, l'oxyde de sodium, l'oxyde de potassium, l'oxyde de césium, le cyanure de potassium, le cyanate de potassium, le tétraaluminate de sodium, le sulfure de manganèse(II), le sulfure de cobalt(II), le sulfure de nickel(II), le sulfure de cuivre(II), le sulfure de zinc, le phosphate trisodique,

30

l'hydrogénophosphate de disodium, le dihydrogénophosphate de sodium, le sulfate disodique, l'hydrogénosulfate de sodium, le sulfite de disodium, l'hydrogénosulfite de sodium, le thiosulfate de sodium, le phosphate de tripotassium, l'hydrogénophosphate de dipotassium, le dihydrogénophosphate de potassium, le sulfate dipotassique, l'hydrogénosulfate de potassium, le sulfite dipotassique, l'hydrogénosulfite de potassium, le thiosulfate de potassium.

10

Les additifs comprenant des anions dans le contexte de la présente application sont également des mélanges de deux ou plusieurs composés d'un métal du Tableau Périodique des Éléments ayant quant à la formule des anions monoatomiques ou polyatomiques à une seule ou plusieurs charges négatives, de préférence des anions formés à partir d'atomes non métalliques. Selon l'état actuel des connaissances, le rapport des quantités des différents composants n'est pas critique dans ce contexte.

20

Les additifs particulièrement préférés contenant des anions sont les chalcogénures de métaux alcalins, par exemple les composés binaires entre un métal alcalin, à savoir le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium ou le césium, et un chalcogène, à savoir l'oxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure.

25

On notera que les mélanges de ces composés binaires sont également possibles, et les rapports de mélange ne sont pas critiques selon les connaissances actuelles.

30

Des additifs tout particulièrement préférés comprenant des anions sont le tétrasulfure de disodium ( $\text{Na}_2\text{S}_4$ ), le pentasulfure de disodium ( $\text{Na}_2\text{S}_5$ ), le pentasulfure de dipotassium ( $\text{K}_2\text{S}_5$ ), l'hexasulfure de dipotassium ( $\text{K}_2\text{S}_6$ ), le thiocyanate de sodium ( $\text{NaSCN}$ ), le thiocyanate de potassium ( $\text{KSCN}$ ), l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) ou l'hydroxyde de potassium ( $\text{KOH}$ ), et les mélanges d'au moins deux de ces composants.

Des procédés de préparation des additifs mentionnés ci-dessus comprenant des anions sont en principe connus et sont décrits dans la littérature.

Par exemple, il est possible de préparer des polysulfures de métaux alcalins de la formule  $\text{M}_2\text{S}_x$  ( $x = 2, 3, 4, 5, 6$ ) directement à partir des sulfures de métaux alcalins et de la quantité appropriée de soufre par co-fusion à des températures de 400 à 500°C. Les sulfures de métaux alcalins correspondants ( $\text{M}_2\text{S}$ ) peuvent être préparés, par exemple, en réduisant les sulfates de métaux alcalins correspondants avec du carbone. Un autre procédé très approprié pour la préparation de polysulfures de métaux alcalins est la réaction directe de métaux alcalins avec du soufre, tel que décrit, par exemple, dans le document US 4,640,832. D'autres procédés appropriés de préparation de polysulfures de métaux alcalins sont la réaction de carbonates de métaux alcalins ou d'hydroxydes de métaux alcalins avec du soufre, la réaction de sulfures de métaux alcalins avec du soufre, la réaction de sulfures de métaux alcalins ou d'hydrogénosulfures de métaux alcalins en

solution aqueuse ou alcoolique avec du soufre, ou la réaction de métaux alcalins avec du soufre dans de l'ammoniaque liquide.

5 Le mélange inventif comprend de préférence du soufre élémentaire dans l'intervalle de 50 à 99,999% en poids, de préférence dans la gamme de 80 à 99,99% en poids, plus préférentiellement de 90 à 99,9% en poids, basé dans chaque cas sur la masse totale du mélange de l'invention.

10 Le mélange inventif comprend de préférence des additifs comprenant des anions dans la plage de 0,001 à 50% en poids, de préférence dans la plage de 0,01 à 20% en poids, plus préférentiellement de 0,1 à 10% en poids, basé dans  
15 chaque cas sur la masse totale du mélange de l'invention.

Le mélange inventif peut comprendre d'autres additifs, par exemple des additifs qui abaissent le point de fusion du mélange. En général, la quantité totale de ces additifs est  
20 dans l'intervalle de 0,01 à 50% en poids, basée sur la masse totale du mélange de l'invention.

La somme des constituants du mélange inventif s'élève à  
25 100%.

Le mélange inventif comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions, éventuellement un mélange inventif fluide (tels que définis ci-dessous), peut être préparés comme suit.  
30

Tous les composants (du soufre et un additif comprenant des anions ou une pluralité d'additifs comprenant des anions) sont mélangés entre eux dans le rapport de masse approprié à l'état solide, et ensuite éventuellement fondus afin  
5 d'obtenir le mélange liquide final.

En variante, le soufre élémentaire est d'abord fondu, et un additif comprenant des anions ou une pluralité d'additifs comprenant des anions sont ajoutés au cours du mélange, et  
10 le mélange résultant est éventuellement converti à l'état solide par refroidissement. L'additif comprenant des anions ou les additifs comprenant des anions est/sont de préférence pratiquement dissous totalement dans la masse fondue de soufre.

15 La présente application concerne également les mélanges inventifs décrits ci-dessus comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions sous forme liquide. Ces mélanges sont désignés ci-après par "mélanges  
20 inventifs fluides".

Le terme "mélange inventif fluide" signifie ici que le soufre contenu dans ce mélange est présent au moins partiellement, de préférence complètement, à l'état fluide  
25 à la pression 101325 Pa (abs.) ou une pression encore plus élevée.

Le mélange inventif fluide a de préférence une température située dans la plage allant de 120°C à 450°C à une pression  
30 de 101325 Pa (abs). Sous une pression supérieure à 101325

Pa (abs.), le mélange inventif fluide a de préférence une température située dans la plage allant de 120°C à 600°C.

5 En termes de composition, le mélange inventif fluide correspond aux mélanges inventifs décrits ci-dessus en principe ou comme préférés, particulièrement préférés ou très particulièrement préférés, comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions.

10 La viscosité maximale du mélange inventif fluide est généralement dans la plage de 0,005 Pa·s à 50 Pa·s, de préférence de 0,005 Pa·s à 30 Pa·s, plus préférentiellement de 0,005 Pa·s à 5 Pa·s, dans la plage de température de 120°C à 195°C, mesurée à une pression de 101325 Pa (abs.),  
15 comme indiqué dans les exemples.

L'application se rapporte en outre à l'utilisation d'un mélange comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions, de préférence un mélange inventif  
20 fluide, dans chaque cas comme décrit ci-dessus, en tant que caloporteur et/ou accumulateur de chaleur.

L'application se rapporte en outre à l'utilisation d'un mélange comprenant du soufre élémentaire et un additif  
25 comprenant des anions, de préférence un mélange inventif fluide, dans chaque cas comme décrit ci-dessus, en tant que caloporteur et/ou accumulateur de chaleur dans des centrales électriques, par exemple des centrales solaires thermiques électriques.  
30



L'application se rapporte en outre à l'utilisation d'un mélange comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions, de préférence un mélange inventif fluide, dans chaque cas comme décrit ci-dessus, en tant que caloporteur et/ou accumulateur de chaleur dans des centrales électriques, par exemple des centrales solaires thermiques électriques, à une température comprise dans la plage allant de 120°C à 600°C.

L'utilisation décrite ci-dessus des mélanges inventifs fluides, en particulier ceux en tant que caloporteur, se fait de préférence à l'abri de l'air et de l'humidité, de préférence dans un système clos constitué, par exemple, de canalisations, pompes, échangeurs de chaleur, dispositifs de contrôle et récipients.

La présente application concerne également des caloporteurs ou des accumulateurs de chaleur qui comprennent un mélange, de préférence sous forme liquide, comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions.

Les caloporteurs sont des milieux qui sont chauffés par une source de chaleur, par exemple le soleil dans des centrales solaires thermiques électriques, et transportent la quantité de chaleur qui y est présente sur une distance donnée. Ils peuvent ensuite transférer cette chaleur à un autre fluide, par exemple l'eau ou un gaz, de préférence au moyen d'échangeurs de chaleur, auquel cas cet autre milieu peut alors, par exemple, actionner une turbine. Les caloporteurs peuvent également transférer la quantité de

chaleur qu'ils renferment à un autre milieu présent dans un récipient formant réservoir (par exemple masse fondue de sel de nitrate de potassium-nitrate de sodium), et transmettent ainsi la chaleur vers le stockage. Les caloporteurs peuvent être eux-mêmes également introduits dans un récipient formant réservoir et y rester; dans ce cas, ils sont eux-mêmes aussi bien caloporteurs qu'accumulateurs de chaleur.

Les accumulateurs de chaleur sont des milieux, typiquement des compositions de matériaux, par exemple les mélanges inventifs, qui peuvent accumuler une quantité de chaleur pendant un certain temps et sont généralement à l'intérieur d'un récipient immobile, de préférence isolés contre les pertes de chaleur.

La présente application concerne en outre des centrales solaires thermiques électriques comprenant des canalisations, des échangeurs de chaleur et/ou des récipients remplis de mélanges contenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions.

#### Exemples

Les propriétés physiques ont été mesurées comme suit:

La viscosité dynamique des mélanges a été déterminée dans une gamme de températures allant de 120 à 195°C au moyen d'un viscosimètre rotatif selon un procédé en interne, comme suit. La configuration de test est constituée d'un

réceptacle cylindrique immobile dans lequel se trouve un cylindre solide monté de manière à pouvoir tourner. Le fluide à analyser est introduit dans la fente annulaire. Par la suite, le couple nécessaire pour permettre au cylindre plein de tourner à une vitesse donnée est déterminé. Le couple nécessaire, en fonction du gradient de vitesse qui se produit, peut être utilisé pour calculer la viscosité dynamique du fluide.

5

10

Exemple 1 (procédé général)

Le mélange particulier tel que décrit dans les exemples 2 à 6 a été chauffé à partir de la température ambiante à 250°C sous une atmosphère d'azote tout en agitant. À partir d'environ 120°C, le mélange est devenu liquide. Au cours de chauffage supplémentaire, à partir d'environ 159°C, la viscosité de départ a augmenté de façon significative, a atteint un maximum à environ 190°C puis elle est retombée à une température encore plus élevée, comme il a été constaté par le changement du couple agitateur. On a laissé le mélange refroidir de 250°C à 150°C.

15

20

Cette opération de chauffage et de refroidissement a été effectuée neuf fois de plus. Puis un échantillon du mélange a été pris à la température ambiante, et la viscosité dynamique de l'échantillon a été déterminée de la manière décrite ci-dessus.

25

Exemple 2

30

L'exemple 1 a été réalisé avec un mélange de 3 g de pentasulfure de dipotassium ( $K_2S_5$ ) et 297 g de soufre, et la viscosité dynamique d'un échantillon a été mesurée. La viscosité maximale était à 195°C et était 5 Pa.s.

5

## Exemple 3

L'exemple 1 a été réalisé avec un mélange de 5 g d'hydroxyde de potassium (KOH) et 295 g de soufre, et la viscosité dynamique d'un échantillon a été mesurée. La viscosité maximale était à 195°C et était 5 Pa.s.

10

## Exemple 4

L'exemple 1 a été réalisé avec un mélange de 5 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) et 295 g de soufre, et la viscosité dynamique d'un échantillon a été mesurée. La viscosité maximale était à 195°C et était 30 Pa.s.

15

## Exemple 5

L'exemple 1 a été réalisé avec un mélange de 3 g de pentasulfure de disodium ( $Na_2S_5$ ) et 297 g de soufre, et la viscosité dynamique d'un échantillon a été mesurée. La viscosité maximale était à 195°C et était 10 Pa.s.

20

## Exemple 6

L'exemple 1 a été réalisé avec un mélange de 15 g de chlorure de fer(III) ( $FeCl_3$ ) et 285 g de soufre, et la

30

viscosité dynamique d'un échantillon a été mesurée. La viscosité maximale était à 195°C et était 38 Pa.s.

Exemple 7 (pour comparaison)

5

L'exemple 1 a été répété avec 300 g de soufre, et aucun additif comprenant des anions n'a été ajouté.

10

Comme décrit dans l'exemple 1, le soufre a été chauffé et refroidi dix fois au total.

15

Puis un échantillon du mélange a été pris à la température ambiante, et la viscosité dynamique a été déterminée comme décrit ci-dessus. La viscosité maximale était à 190°C et était 90 Pa.s.

PF 70131

re Communication du 20.03.2012

## Revendications

- 5 1. Un mélange comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions, dans lequel l'additif comprenant des anions est choisi parmi le groupe consistant en composés d'un métal du Tableau Périodique des Eléments ayant quant à la formule des anions monoatomiques ou polyatomiques à une seule ou
- 10 plusieurs charges négatives.
2. Le mélange selon la revendication 1, dans lequel l'additif comprenant des anions, comprend des composés ioniques d'un métal du Tableau Périodique des Eléments ayant des anions monoatomiques ou polyatomiques à une seule ou plusieurs charges négatives.
- 15
3. Le mélange selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2 sous forme fluide.
- 20
4. Le mélange selon la revendication 3 ayant une viscosité maximale dans la gamme allant de 0,005 Pa·s à 50 Pa·s dans la plage de températures allant de
- 25 120°C à 195°C à une pression de 101326 Pa (abs.).

30

FEUILLE MODIFIÉE

5. L'utilisation d'un mélange tel que défini dans les revendications 1 à 4 en tant que caloporteur et/ou accumulateur de chaleur.
- 5 6. L'utilisation d'un mélange sous forme liquide tel que défini dans la revendication 3 ou 4 comme en tant que caloporteur et/ou accumulateur de chaleur.
- 10 7. L'utilisation telle que définie dans la revendication 5 ou 6 en tant que caloporteur et/ou accumulateur de chaleur dans des centrales électriques.
- 15 8. Un caloporteur et/ou accumulateur de chaleur, qui comprend un mélange tel que défini dans les revendications 1 à 4.
- 20 9. Un caloporteur et/ou accumulateur de chaleur, qui comprend un mélange sous forme fluide tel que défini dans la revendication 3 ou 4.
- 25 10. Une centrale solaire thermique électrique comprenant des canalisations, des échangeurs de chaleur et/ou des récipients remplis de mélanges comme définis dans les revendications 1 à 4.

11. Un procédé de préparation d'un mélange comprenant du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions, dans lequel i) du soufre élémentaire et un additif comprenant des anions ou une pluralité d'additifs comprenant des anions sont mélangés entre eux dans le rapport de masse désiré à l'état solide, et le mélange est éventuellement par la suite converti en une masse fondue par chauffage, ou ii) dans lequel le soufre élémentaire est d'abord fondu, et un additif comprenant des anions ou une pluralité d'additifs comprenant des anions y sont ajoutés au cours du mélange, et le mélange résultant est éventuellement converti à l'état solide par refroidissement l'additif comprenant des anions étant choisi parmi le groupe consistant en composés d'un métal du Tableau Périodique des Eléments ayant quant à la formule des anions monoatomiques ou polyatomiques à une seule ou plusieurs charges négatives dans i).

FEUILLE MODIFIÉE