	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0104423 (43) 공개일자 2012년09월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C01B 17/22 (2006.01) C09K 5/00 (2006.01) C09K 5/12 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7020658 (22) 출원일자(국제) 2010년12월23일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년08월06일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/070617 (87) 국제공개번호 WO 2011/083054 국제공개일자 2011년07월14일 (30) 우선권주장 10154392.4 2010년02월23일 유럽특허청(EPO)(EP) 102010004063.0 2010년01월05일 독일(DE)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 루트비히스하임, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056) (72) 발명자 펠러 파비안 독일 69221 도센하임 부헨백 3 마요르 펠릭스 독일 67251 프라인스하임 힌터 덴 뤼스텐 15 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 알칼리 금속 다황화물의 혼합물

(57) 요약

본 발명은 알칼리 금속 다황화물의 혼합물 및 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물, 이들의 제조 방법, 열 전달 또는 열 저장 유체로서의 이들의 용도, 및 알칼리 금속 다황화물의 혼합물 또는 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물을 포함하는 열 전달 또는 열 저장 유체에 관한 것이다.

(72) 발명자

쉬를-아른트 커스틴

독일 64673 츠빙엔베르크 슈투커트슈트라쎄 23a

보르트만 위르겐

독일 67117 림부르거호프 알버트-슈바이처-슈트라쎄 23

개르트너 마르틴

독일 67549 보름스 리젠필가쎄 20C

루츠 미카엘

독일 67346 슈파이어 트랭크가쎄 5

마우리 슈테판

독일 67435 노이슈타트-김멜딩엔 알트바흐슈트라쎄 15

마흐하머 오토

독일 68163 만하임 슈바르츠발트슈트라쎄 25

후버 귄터

독일 67071 루트비히스하펜 오토가르트슈트라쎄 33

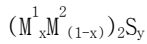
슈터첼 한스-요셉

독일 67125 단슈타트-샤우어른하임 바스가우링 3

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식의 알칼리 금속 다황화물의 혼합물:



상기 식에서, M^1 , M^2 는 Li, Na, K, Rb, Cs이고, M^1 은 M^2 와 동일하지 않으며, $0.05 \leq x \leq 0.95$ 이고, $2.0 \leq y \leq 6.0$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서, M^1 이 K이고, M^2 가 Na인 혼합물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, $0.20 \leq x \leq 0.95$ 인 혼합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, $3.0 \leq y \leq 6.0$ 인 혼합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, M^1 이 K이고, M^2 가 Na이며, $0.20 \leq x \leq 0.95$ 이고, $3.0 \leq y \leq 6.0$ 인 혼합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, M^1 이 K이고, M^2 가 Na이며, $0.50 \leq x \leq 0.90$ 이고, y 가 4.0, 5.0 또는 6.0인 혼합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 혼합물의 제조 방법으로서, 보호 가스 하에 또는 감압 하에, 상응하는 알칼리 금속 황화물을 황과 함께 또는 상응하는 알칼리 금속 다황화물을 황과 함께 또는 황 없이 가열하는 것을 포함하는 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 혼합물의 제조 방법으로서, 보호 가스 하에 액체 암모니아 중의 상응하는 알칼리 금속의 용액을 황과 반응시키는 것을 포함하는 제조 방법.

청구항 9

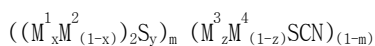
열 전달 또는 열 저장 유체로서의 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 혼합물의 용도.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 포함하는 열 전달 또는 열 저장 유체.

청구항 11

하기 일반식의 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시아나염의 혼합물:



상기 식에서, M^1 , M^2 , M^3 , M^4 는 Li, Na, K, Rb, Cs이고, M^1 은 M^2 와 동일하지 않고, M^3 은 M^4 와 동일하지 않으며,

$0.05 \leq x \leq 1$ 이고, $0.05 \leq z \leq 1$ 이며, $2.0 \leq y \leq 6.0$ 이고, m 은 몰 비율이며, 여기서 $0.05 \leq m \leq 0.95$ 이다.

청구항 12

제11항에 있어서, M^1 및 M^3 이 K이고, M^2 및 M^4 가 Na인 혼합물.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, $0.20 \leq x \leq 1$ 인 혼합물.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, $3.0 \leq y \leq 6.0$ 인 혼합물.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, $0.20 \leq z \leq 1$ 인 혼합물.

청구항 16

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, $0.20 \leq m \leq 0.80$ 인 혼합물.

청구항 17

제11항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, M^1 및 M^3 이 K이고, M^2 및 M^4 가 Na이며, $0.20 \leq x \leq 1$ 이고, $0.20 \leq z \leq 0.95$ 이며, $3.0 \leq y \leq 6.0$ 이고, $0.20 \leq m \leq 0.95$ 인 혼합물.

청구항 18

제11항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, M^1 및 M^3 이 K이고, M^2 및 M^4 가 Na이며, $0.50 \leq x \leq 1$ 이고, $0.50 \leq z \leq 0.95$ 이며, y 가 4.0, 5.0 또는 6.0이고, $0.33 \leq m \leq 0.80$ 인 혼합물.

청구항 19

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 혼합물의 제조 방법으로서, 상응하는 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염을 공융시키는 것을 포함하는 제조 방법.

청구항 20

열 전달 또는 열 저장 유체로서의 제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 혼합물의 용도.

청구항 21

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 혼합물을 포함하는 열 전달 또는 열 저장 유체.

청구항 22

$(K_{(1-x)}Na_x)_2S_z$ (여기서, x 는 0?1이고, z 는 2.3?3.5임)의 조성을 갖는 알칼리 금속 다황화물의 혼합물.

청구항 23

열 전달 또는 열 저장 유체로서의 제22항에 따른 혼합물의 용도.

청구항 24

제22항에 따른 혼합물을 포함하는 열 전달 또는 열 저장 유체.

명세서

기술 분야

본 발명은 알칼리 금속 다황화물의 혼합물 및 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물, 이

들의 제조 방법, 열 전달 또는 열 저장 유체로서의 이들의 용도, 및 알칼리 금속 다황화물의 혼합물 또는 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물을 포함하는 열 전달 또는 열 저장 유체에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 열 에너지를 전달하는 유체는 많은 산업 분야에서 사용되고 있다. 내연 엔진에서는, 물과 에틸렌 글리콜의 혼합물이 라디에이터로 연소 폐열을 전달한다. 유사한 혼합물이 태양열 지붕 집열기(solar roof collector)로부터의 열을 축열기로 전달한다. 화학 산업에서, 이것은 전기적 또는 화학 연료 난방 장치로부터의 열을 화학 반응기로 전달하거나 화학 반응기로부터의 열을 냉각 장치로 전달한다.
- [0003] 사용 분야에 따라, 열 전달 또는 열 저장 유체의 요구사항 프로파일이 크게 달라지며, 따라서 수많은 유체가 실제 사용되고 있다. 이들 유체는 실온에서, 또는 저온에서도 액체여야 하고 점도가 낮아야 한다. 더 높은 사용 온도에서는 물이 사용될 수 없다; 물의 증기압이 너무 높아지기 때문이다. 따라서, 탄화수소계 광유가 약 320℃ 이하의 온도에서 사용되고, 합성 방향족 함유 오일 또는 실리콘 오일이 400℃ 이하의 온도에서 사용된다(VDI Waermeatlas, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Springer Verlag Berlin Heidelberg 2006).
- [0004] 열 전달 유체의 새로운 도전과제는 전기 에너지를 대규모로 생산하는 태양열 발전소이다(Butscher, R., Bild der Wissenschaft 2009, 3, p. 84-92). 지금까지 이러한 발전소는 몇 백 메가와트의 설치 전력량으로 건설되었고, 다른 많은 것들이, 특히 스페인에서, 또 북아프리카 및 미국에서 계획되고 있다. 태양 복사는, 예를 들어 포물선 모양의 거울 홈에 의해 거울의 초점선으로 집중된다. 초점선에서 열 손실을 막기 위해 유리관 내에 금속관이 배치되며, 중심이 같은 이들 관 사이의 공간은 배기된다. 열 전달 유체는 금속관을 통해 흘러간다. 현재, 여기에 디페닐 에테르와 디페닐의 혼합물이 사용된다. 열 전달 매체는 최고 400℃까지 가열되어, 물을 증발시키는 증기 발생 장치를 작동시키는 데 사용된다. 이 증기는 터빈을 가동시키고, 이 터빈은 통상적인 발전소와 같이 발전기를 가동시킨다. 따라서, 태양 복사의 에너지 함량에 기초하여 약 30%의 최고 효율이 달성된다. 이 입구 온도에서의 증기 터빈의 효율은 약 37%이다.
- [0005] 열 전달 매체로서 사용되는 디페닐 에테르와 디페닐의 혼합물의 두 성분은 표준 압력 하에 약 256℃에서 비등한다. 디페닐의 융점은 68?72℃이고, 디페닐 에테르의 융점은 26?39℃이다. 두 물질을 혼합하면 융점이 12℃로 낮아진다. 두 물질의 혼합물은 최고 400℃까지 사용될 수 있으며; 더 높은 온도에서는 분해가 발생한다. 이 온도에서의 증기압은 산업에서 아직 허용될 수 있는 압력인 약 10 bar이다.
- [0006] 37%보다 높은 터빈 효율을 달성하기 위해서는, 더 높은 증기 입구 온도가 필요하다. 증기 터빈의 효율은 터빈 입구 온도에 따라 증가한다. 현대의 화학 연료 연소 발전소는 650℃ 이하의 증기 입구 온도에서 작동하며, 따라서 약 45%의 효율을 달성한다. 거울의 초점선에서 열 전달 유체를 약 650℃의 온도까지 가열함으로써 역시 그러한 높은 효율을 달성하는 것은 기술적으로는 전적으로 가능하지만, 이것은 현재 사용되는 열 전달 유체의 제한된 내열성에 의해 막혀 있다.
- [0007] 파라볼릭 트로프 발전소(parabolic trough power plant)에서보다 더 높은 온도가 탑형 태양열 발전소에서 달성될 수 있는데, 탑형 태양열 발전소에서는 하나의 탑이 탑의 상부의 리시버로 태양광을 집중하는 거울에 의해 둘러싸여 있다. 이 리시버에서 열 전달 유체가 가열되고, 이것은 열 교환기에 의해 증기를 발생시키고 터빈을 가동시키는 데 이용된다. 탑형 발전소(Solar II, California)에서는, 질산나트륨(NaNO_3)과 질산칼륨(KNO_3)의 혼합물(60:40)이 열 전달 매체로서 이미 사용되었다. 이 혼합물은 550℃까지 문제 없이 사용될 수 있으나, 융점이 240℃로서 매우 높다.
- [0008] 지금까지, 분해되지 않고 400℃가 넘는 온도를 영구적으로 견디는 것으로 알려진 유기 물질은 없다. 몇몇 디메틸실리콘 또는 디페닐실리콘에 기초한 오일 역시 400℃의 온도 또는 다소 더 높은 온도까지 사용될 수 있다. 그러나, 이들 오일의 매우 높은 단가는 태양열 발전소에서의 사용을 막고 있다.
- [0009] 또 다른 선택사항은 핵 기술로부터 알려진 액체 나트륨 또는 나트륨-칼륨 합금을 열 전달 매체로서 사용하는 것이다. 그러나, 이들 금속의 제조 비용이 매우 높고, 이들 금속은 미량의 물과 반응하여 수소 가스를 발생시켜 안전성 문제를 야기한다.
- [0010] 또한, 저융점 솔더 금속, 예를 들어 우드 금속(Wood's metal)(Bi-Pb-Cd-Sn 합금, 융점 약 75℃)이 공지되어 있다. 그러나, 매우 높은 비중량이 열 전달 유체로서의 사용을 방해한다.
- [0011] 황에 기초한 추가적인 가능한 고온 열 전달 매체가 제안되었으며, 이것은 예를 들어 소량의 셀레늄 및/또는 텔

루르를 함유한 혼합물로 사용된다(WO 2005/071037). 액체 황은 열 전달 매체로서 문제점이 있는데, 그 이유는 황은 150?200℃의 범위에서 높은 점도를 가지며, 이 형태로 펌핑될 수 없기 때문이다. 점도는 브롬 또는 요오드와 같은 첨가제를 사용하여 감소시킬 수 있으나(US 4 335 578), 이들 첨가제는 부식성이 매우 크다.

[0012] 기술적으로는 상응하는 고압 하에 물을 사용하는 것도 가능하다. 그러나, 이것은, 태양열 발전소의 수킬로미터의 파이프라인을 비경제적으로 비싸게 만드는, 500℃ 초과 온도에서 270 bar를 초과하는 매우 높은 증기압에 의해 저지된다. 증기 그 자체는 액체에 비해 비교적 낮은 열 전도율과 단위 용적당 낮은 열 용량으로 인해 열 전달 매체로서 불리하다.

[0013] 또 다른 선택사항은 무기 염 용융물을 열 전달 유체로서 사용하는 것이다. 이러한 염 용융물은 고온에서 운전되는 공정에서 현재 이용되고 있는 기술이다. 질산칼륨, 질산나트륨 및 아질산나트륨의 공용 혼합물은 융점이 146℃이고 상업적으로 입수가 가능하다. 그러나, 사용 온도 상한은 450℃로 제한되는데, 그 이유는 이 온도보다 높은 온도에서 질산염에서 질소 가스, 알칼리 금속 산화물 및 원소 질소로의 상당한 분해가 발생하기 때문이다. 질산나트륨과 질산칼륨의 공용 혼합물은 600℃의 온도까지 사용될 수 있다. 그러나, 태양열 발전소에서 열 전달 유체로서 이 혼합물을 사용하는 것은 약 220℃의 높은 융점으로 인해 문제가 될 수 있다. 예를 들어, 야간에 또는 태양 복사가 적은 기간 동안, 온도를 융점 아래로 낮추는 것은 파이프라인 내의 염의 고화를 초래한다. 이것은 재용융 과정에서 국부적 응력이 발생하여 플랜트에 손상을 주기 때문에 방지해야 한다. 열선 형태의 동결 방지 보호가 고려될 수 있으나, 이는 기술적으로 실사가 매우 어렵고 그러한 고온에 있어서는 더 비용이 많이 든다. 질산나트륨과 질산칼륨의 혼합물의 융점은 질산리튬 또는 질산칼슘을 첨가함으로써 낮출 수 있다(Bradshaw, R. W., Meeker, D. E., Solar Energy Materials 1990, Vol. 21, p. 51-60). 그러나, 질산리튬을 함유한 혼합물은 높은 단가로 인해 비경제적이며, 칼슘의 존재는 질산염에서 아질산염 및 산화물로의 분해를 촉진하여, 칼슘 함량이 높아져도 사용 온도 상한이 추가로 낮아진다.

[0014] 또한, 열 전달 유체로서의 금속 할로겐화물의 사용도 가능하다. 이때, 할로겐화 유체는 종종, 특히 고온에서, 사용되는 금속 재료에 부식 문제를 유발한다는 문제가 발생한다.

[0015] 알칼리 금속 다황화물의 혼합물, 특히 다황화나트륨과 다황화칼륨의 혼합물은 이론적으로는 낮은 융점을 가지며, 500℃ 및 그 보다 높은 온도까지 사용될 수 있다. 계산에 따르면, 삼성분계 황화나트륨-황화칼륨-황의 상 다이어그램은 조성 $K_{0.84}Na_{0.26}S_{3.61}$ (78℃), $K_{0.77}Na_{0.23}S_{3.75}$ (73℃) 및 $K_{0.79}Na_{0.21}S_{3.95}$ (83℃)에 대해 저융점을 갖는 불변점을 가져야 한다(Lindberg, D., Backman, R., Hupa, M., Chartrand, P., J. Chem. Therm. 2006, vol. 38, p. 900-915). 이 삼성분계에 대한 실험 데이터는 없다. 황화칼륨-황 계에서는, 융점이 약 120℃까지 낮춰질 수 있다(Sangster, J., Pelton, A. D., J. Phase Equil. 1997, vol. 18, p. 82). 알칼리 금속 다황화물의 한 가지 단점은 용융 상태에서 점도가 비교적 높다는 것이며, 특히 다황화나트륨의 경우 그러하다(Cleaver, B., Davis, A. J., Electrochimica Acta 1973, vol. 18, p. 727-731).

[0016] DE 3824517은 열 전달 유체로서 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물, 특히 티오시안산칼륨과 티오시안산나트륨의 혼합물을 개시한다. 티오시안산칼륨은 173℃에서 용융하고, 티오시안산나트륨은 310℃에서 용융한다. 73 mol%의 티오시안산칼륨 대 27 mol%의 티오시안산나트륨의 비를 갖는 두 염의 공용 혼합물은 융점이 약 130℃이다. 이 용융물은 점도가 낮고, 따라서 에너지 비용을 증가시키지 않고 펌핑이 가능하다.

[0017] 알칼리 금속 티오시안산염의 한 가지 단점은 이것이 450℃보다 높은 온도에서 이미 분해되기 시작한다는 것이다. 황을 배제하면, 더 높은 융점의 알칼리 금속 시안화물이 형성된다(Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 1938, vol. 22, p. 899).

[0018] 알칼리 금속 티오시안산염의 융점은 추가의 염을 첨가함으로써 더 낮출 수 있다. 특히 아질산염 또는 질산염의 첨가는 융점을 낮춘다. 그러나, 고온에서의 산화성 아질산염 또는 질산염의 첨가는 폭발성 분해를 유발하며, 이것은 임의의 미량의 용해된 중금속에 의해 추가로 촉진될 수 있다. 따라서, 이러한 혼합물을 산업적 용도에 사용하는 것은 배제되고 있다.

[0019] 또 다른 문제는, 태양열 발전소를 연속적으로 가동하는 것이 목표인 사실로부터 발생한다. 이것은 태양 복사가 많은 기간 동안 열을 저장하여, 이 열을 일몰 후 또는 기후가 나쁜 기간 동안 발전소에 이용함으로써 달성할 수 있다. 열은 가열된 열 저장 매체를 적절한 단열 저장 탱크에 저장함으로써 직접적으로 또는 열을 다른 저장 매체로 전달함으로써 간접적으로 저장될 수 있다.

[0020] 간접적 방법은 스페인에서 50 MW Andasol I 발전소에서 실시되고 있는데, 여기에서는 28,000 t의 질산나트륨 및 질산칼륨의 용융물(60:40; wt%)이 사용된다. 이 용융물은 태양 복사 기간 동안 더 저온의 탱크로부터(약 280℃)

오일-염 열 교환기를 통해 더 고온의 탱크로 펌핑되며, 이 과정에서 이 용융물은 약 380℃로 가열된다. 태양 복사가 적은 기간과 야간에는, 발전소가 약 7.5 h 동안 완전 충전된 저장 상태로 전부하로 가동될 수 있다 (www.solarmillennium.de/upload/Download/Technologie/Andasol1-3deutsch.pdf). 그러나, 열 전달 유체를 저장 유체로서 사용하는 것이 유익한데, 그 이유는 이렇게 하면 상응하는 오일-염 열 교환기를 사용하지 않을 수 있기 때문이다. 이것은 질산염에 비해 높은 오일의 증기압과 높은 비용으로 인해 지금까지 고려되고 있지 않다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 목적은 쉽게 입수 가능하고 개선된 전달 및 열 저장 유체를 제공하는 것이다. 이 유체는 400℃보다 높은 온도에서, 바람직하게는 500℃보다 높은 온도에서 사용될 수 있어야 한다. 동시에, 융점이 최저로, 바람직하게는 200℃보다 낮아야 한다. 이 액체는 또한 기술적으로 제어 가능한 최소 증기압, 바람직하게는 10 bar 미만의 증기압을 가져야 한다.
- [0022] 본 발명에 따르면 상기 목적은 알칼리 금속 다황화물의 혼합물에 의해 달성된다.
- [0023] 따라서, 본 발명은 하기 일반식의 알칼리 금속 다황화물의 혼합물을 제공한다:
- [0024] $(M^1_x M^2_{(1-x)})_2 S_y$
- [0025] 상기 식에서, M^1 , M^2 는 Li, Na, K, Rb, Cs이고, M^1 은 M^2 와 동일하지 않으며, $0.05 \leq x \leq 0.95$ 이고, $2.0 \leq y \leq 6.0$ 이다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, M^1 은 K이고, M^2 는 Na이다.
- [0027] 본 발명의 추가적인 바람직한 실시형태에서, $0.20 \leq x \leq 0.95$ 이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, $0.50 \leq x \leq 0.90$ 이다.
- [0028] 본 발명의 추가적인 바람직한 실시형태에서, $3.0 \leq y \leq 6.0$ 이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, y는 4.0, 5.0 또는 6.0이다.
- [0029] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, M^1 은 K이고, M^2 는 Na이며, $0.20 \leq x \leq 0.95$ 이고, $3.0 \leq y \leq 6.0$ 이다.
- [0030] 본 발명의 매우 특히 바람직한 실시형태에서, M^1 은 K이고, M^2 는 Na이며, $0.50 \leq x \leq 0.90$ 이고, y는 4.0, 5.0 또는 6.0이다.
- [0031] 또 다른 실시형태는, $(K_{(1-x)} Na_x)_2 S_z$ (여기서, x는 0?1이고, z는 2.3?3.5이며, 바람직하게는 x는 0.5?0.7이고, z는 2.4?2.9임)의 조성을 갖는 알칼리 금속 다황화물에 관한 것이다.
- [0032] 또 다른 실시형태는 알칼리 금속 다황화물 $(Na_{0.5-0.65} K_{0.5-0.35})_2 S_{2.4-2.8}$ 또는 $(Na_{0.6} K_{0.4})_2 S_{2.6}$ 의 조성을 갖는 것에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명의 혼합물은 특히 낮은 융점을 갖는 것이 특징이다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 혼합물의 융점은 200℃ 이하이고, 특히 바람직한 실시형태에서 160℃ 이하이다.
- [0034] 본 발명의 혼합물은 높은 열 안정성을 갖는다. 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명의 혼합물은 450℃의 온도까지 안정하며, 특히 바람직한 실시형태에서 500℃의 온도까지 안정하고, 매우 특히 바람직한 실시형태에서, 500℃보다 높은 온도에서도 안정하다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 500℃에서의 본 발명의 혼합물은 5 bar 이하, 더 바람직하게는 2 bar 이하의 증기압을 갖는다.
- [0036] 알칼리 금속 다황화물의 제조는 공지되어 있으며, 예를 들어, 알칼리 금속 황화물을 황과 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 한 가지 대안의 방법은 나트륨에 대해 US 4,640,832에 기재된 것과 같이 알칼리 금속과 황의 직접 반응이다. 액체 암모니아 중의 알칼리 금속과 황의 반응 역시 개시된 바 있다. 또 다른 합성 방법은 알코올 용액 중에서의 알칼리 금속 수소황화물 또는 알칼리 금속 황화물과 황의 반응이다.
- [0037] 본 발명은, 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물의 혼합물의 제조 방법으로서, 보호 가스 하에 또는 감압 하에, 상응하는 알칼리 금속 황화물을 황과 함께 또는 상응하는 알칼리 금속 다황화물을 황과 함께 또는 황 없

이 가열하는 것을 포함하는 제조 방법을 제공한다.

- [0038] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시형태에서, 출발 물질은 적어도 400℃까지 적어도 0.5 시간 동안 가열한다.
- [0039] 적절한 보호 가스는 희가스, 바람직하게는 아르곤 또는 질소이다.
- [0040] 본 발명은, 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물의 혼합물의 제조 방법으로서, 보호 가스 하에 액체 암모니아 중의 상응하는 알칼리 금속 황화물의 용액을 황과 반응시키는 것을 포함하는 제조 방법을 제공한다.
- [0041] 본 발명은 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물의 혼합물을 열 전달 또는 열 저장 유체로서 사용하는 용도를 추가로 제공한다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물의 혼합물은, 작동 중에 열 전달 또는 열 저장 유체의 가수분해 반응 또는 산화를 방지하기 위해, 공기 및 수분을 배제시킨 상태로, 바람직하게는, 예를 들어 파이프라인, 펌프, 조절 유닛 및 용기의 밀폐 시스템에서 사용된다.
- [0043] 본 발명은 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물의 혼합물을 포함하는 열 전달 또는 열 저장 유체를 추가로 제공한다.
- [0044] 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물의 혼합물의 적용 분야는 이들이 알칼리 금속 티오시안산염과 함께 사용될 경우 추가로 확장될 수 있다.
- [0045] 본 발명은 하기 일반식의 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물을 추가로 제공한다:
- [0046] $((M_x^1 M_{(1-x)}^2)_2 S_y)_m (M_z^3 M_{(1-z)}^4 SCN)_{(1-m)}$
- [0047] 상기 식에서, M^1 , M^2 , M^3 , M^4 는 Li, Na, K, Rb, Cs이고, M^1 은 M^2 와 동일하지 않고, M^3 은 M^4 와 동일하지 않으며, $0.05 \leq x \leq 1$, $0.05 \leq z \leq 1$, $2.0 \leq y \leq 6.0$ 이고, m은 몰 비율이며, 여기서 $0.05 \leq m \leq 0.95$ 이다.
- [0048] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, M^1 및 M^3 은 K이고, M^2 및 M^4 는 Na이다.
- [0049] 본 발명의 추가적인 바람직한 실시형태에서, $0.20 \leq x \leq 1$ 이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, $0.50 \leq x \leq 1$ 이다.
- [0050] 본 발명의 추가적인 바람직한 실시형태에서, $3.0 \leq y \leq 6.0$ 이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, y는 4.0, 5.0 또는 6.0이다.
- [0051] 본 발명의 추가적인 바람직한 실시형태에서, $0.20 \leq z \leq 1$ 이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, $0.50 \leq z \leq 1$ 이다.
- [0052] 본 발명의 추가적인 바람직한 실시형태에서, $0.20 \leq m \leq 0.80$ 이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, $0.33 \leq m \leq 0.80$ 이다.
- [0053] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에서, M^1 및 M^3 은 K이고, M^2 및 M^4 는 Na이며, $0.20 \leq x \leq 1$ 이고, $0.20 \leq z \leq 0.95$ 이며, $3.0 \leq y \leq 6.0$ 이고, $0.20 \leq m \leq 0.95$ 이다.
- [0054] 본 발명의 매우 특히 바람직한 실시형태에서, M^1 및 M^3 은 K이고, M^2 및 M^4 는 Na이며, $0.50 \leq x \leq 1$ 이고, $0.50 \leq z \leq 0.95$ 이며, y는 4.0, 5.0 또는 6.0이고, $0.33 \leq m \leq 0.80$ 이다.
- [0055] 본 발명의 추가적인 특히 바람직한 실시형태에서, M^1 및 M^3 은 K이고, x는 1이며, z는 1이고, y는 4.0, 5.0 또는 6.0이며, $0.33 \leq m \leq 0.80$ 이다.
- [0056] 본 발명의 추가적인 특히 바람직한 실시형태에서, M^1 및 M^3 은 K이고, x는 1이며, z는 1이고, y는 4이며, m은 0.5이다.
- [0057] 본 발명의 추가적인 특히 바람직한 실시형태에서, M^1 및 M^3 은 K이고, x는 1이며, z는 1이고, y는 5이며, m은 0.5이다.
- [0058] 본 발명의 추가적인 특히 바람직한 실시형태에서, M^1 및 M^3 은 K이고, x는 1이며, z는 1이고, y는 6이며, m은

0.5이다.

- [0059] 놀랍게도, 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물은 알칼리 금속 티오시안산염 단독보다 열 안정성이 더 크다는 것이 확인되었다. 게다가, 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물의 점도는 알칼리 금속 티오시안산염을 함유하지 않은 알칼리 금속 다황화물 혼합물의 점도보다 더 낮다.
- [0060] 알칼리 금속 티오시안산염의 제조는 공지되어 있고, 산업적 규모로 수행된다.
- [0061] 본 발명은, 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물을, 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염을 공용(co-melting)시킴으로써 제조하는 방법을 추가로 제공한다. 이 방법은 또한 용융물을 교반하면서 수행될 수 있다.
- [0062] 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물은 광범위한 액체 온도 범위를 갖는 열 전달 매체를 필요로 하는 고온 용도에 일반적으로 적합하다.
- [0063] 본 발명은, 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물을 열 전달 또는 열 저장 유체로서 사용하는 용도를 추가로 제공한다.
- [0064] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물은, 작동 중에 열 전달 또는 열 저장 유체의 가수분해 반응 또는 산화를 방지하기 위해, 공기 및 수분을 배제시킨 상태로, 바람직하게는, 예를 들어 파이프라인, 펌프, 조절 유닛 및 용기의 밀폐 시스템에서 사용된다.
- [0065] 본 발명은 본 발명에 따른 알칼리 금속 다황화물과 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물을 포함하는 열 전달 또는 열 저장 유체를 추가로 제공한다.
- [0066] [실시예]
- [0067] 1. 나트륨-칼륨 다황화물(K_xNa_{1-x})₂S_y의 합성
- [0068] a) 알칼리 금속 다황화물과 황의 혼합물을 용융시키는 방식
- [0069] K₂S₃ 및 Na₂S₄ 출발 물질을 문헌의 방법에 따라 제조하였다.
- [0070] Na_{0.464}K_{1.536}S_{3.745}의 합성
- [0071] 밀폐된 진공 석영 유리 앰플 중에서 3.51 g의 K₂S₃, 0.43 g의 황 및 1.06 g의 Na₂S₄를 400℃로 30 분 동안 가열한 후, 용융물을 실온으로 냉각시켰다. 앰플을 아르곤 글로브박스에서 개방하고, 적색 내지 적황색의 고체를 막자로 분쇄하였다(정량적 수율). 고체의 용융 범위는 151?157℃이다.
- [0072] Na_{0.42}K_{1.58}S_{3.80}의 합성
- [0073] 밀폐된 진공 석영 유리 앰플 중에서 3.65 g의 K₂S₃, 0.49 g의 황 및 0.95 g의 Na₂S₄를 400℃로 30 분 동안 가열한 후, 용융물을 실온으로 냉각시켰다. 앰플을 아르곤 글로브박스에서 개방하고, 적색 내지 적황색의 고체를 막자로 분쇄하였다(정량적 수율). 고체의 용융 범위는 158?167℃이다.
- [0074] Na_{0.325}K_{1.675}S_{3.61}의 합성
- [0075] 밀폐된 진공 석영 유리 앰플 중에서 3.87 g의 K₂S₃, 0.38 g의 황 및 0.75 g의 Na₂S₄를 400℃로 30 분 동안 가열한 후, 용융물을 실온으로 냉각시켰다. 앰플을 아르곤 글로브박스에서 개방하고, 적색 내지 적황색의 고체를 막자로 분쇄하였다(정량적 수율). 고체의 용융 범위는 157?163℃이다.
- [0076] b) 액체 암모니아 중에서 알칼리 금속과 황을 반응시키는 방식
- [0077] Na_{0.46}K_{1.54}S_{3.75}의 합성
- [0078] 합성은 쉘렌크(Schlenk) 및 글로브박스 기술을 이용하여 아르곤 분위기 하에 수행하였다. 먼저, 63.6 g(1.98 mol)의 황을 유리 플라스크 중의 -30℃의 액체 암모니아에 투입하였다. 그 후, 약 800 ml의 액체 암모니아(-30℃) 중의 5.50 g(0.24 mol)의 나트륨 금속 및 32.0 g(0.81 mol)의 칼륨 금속의 청색 혼합물을 교반하면서 적가하였다. 형성된 혼합물을 실온으로 가온하고, 암모니아가 증발할 때까지 교반하였다. 그 후, 150℃에서 감압

하에(약 1 mbar), 형성된 오렌지색 고체로부터 암모니아 잔류물을 제거하였다. 고체의 용융 범위는 166?169℃이다.

[0079] Na_{0.23}K_{1.77}S_{3.75}의 합성

[0080] 합성은 솔렌크 및 글로브박스 기술을 이용하여 아르곤 분위기 하에 수행하였다. 먼저, 43.0 g(1.34 mol)의 황을 유리 플라스크 중의 -30℃의 액체 암모니아에 투입하였다. 그 후, 약 800 ml의 액체 암모니아(-30℃) 중의 1.82 g(0.079 mol)의 나트륨 금속 및 24.9 g(0.63 mol)의 칼륨 금속의 청색 혼합물을 교반하면서 적가하였다. 형성된 혼합물을 실온으로 가온하고, 암모니아가 증발할 때까지 교반하였다. 그 후, 150℃에서 감압 하에(약 1 mbar), 형성된 오렌지색 고체로부터 암모니아 잔류물을 제거하였다. 고체의 용융 범위는 165?166℃이다.

[0081] 2. (K_xNa_{1-x})₂S_y와 알칼리 금속 티오시안산염의 혼합물의 합성 및 특성

[0082] a) 합성

[0083] 방법 1:

[0084] 밀폐된 진공 석영 앰플 중에서, 상응하는 양의 칼륨 다황화물(K₂S_x) 또는 칼륨 나트륨 다황화물((K_xNa_{1-x})₂S_y) 및 칼륨 티오시안산염(KSCN)을 400℃로 30 분 동안 가열한 후, 용융물을 실온으로 냉각시켰다. 앰플을 아르곤 글로브박스에서 개방하고, 융합 생성물을 막자로 분쇄하였다. 이로써 오렌지색 고체를 얻었으며, 이 고체의 용융 범위는 표 1에 기재하였다.

[0085] 방법 2:

[0086] 아르곤 분위기 하에 유리 플라스크 중에서, 상응하는 양의 칼륨 다황화물(K₂S_x) 또는 칼륨 나트륨 다황화물((K_xNa_{1-x})₂S_y) 및 칼륨 티오시안산염(KSCN)을 혼합하고 180℃로 가열하였다. 이 혼합물을, 균질한 용융물이 형성 될 때까지 교반하고, 그 후 실온으로 냉각시켰다. 이로써 오렌지색 고체를 얻었으며, 이 고체의 용융 범위는 방법 1에 따라 제조된 고체의 것과 동일하였다(표 1 참조).

표 1

조성	용융 범위 [°C]
(K ₂ S ₄) _{0.67} (KSCN) _{0.33}	123-125
(K ₂ S ₄) _{0.50} (KSCN) _{0.50}	110-112
(K ₂ S ₄) _{0.33} (KSCN) _{0.67}	128-130
(K ₂ S ₅) _{0.50} (KSCN) _{0.50}	150-158
(K ₂ S 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

[0088] b) 점도

[0089] 용융물의 점도는 회전식 점도계를 사용하여 측정하였다.

표 2

조성	점도 [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
$(Na_{0.46}K_{1.54}S_{3.75})_{0.33}(KSCN)_{0.67}$	103	59
$Na_{0.23}K_{1.77}S_{3.75}$	2388	752
$(Na_{0.23}K_{1.77}S_{3.75})_{0.53}(KSCN)_{0.47}$	106	57
$(Na_{0.23}K_{1.77}S_{3.75})_{0.50}(KSCN)_{0.50}$	109	59
$(Na_{0.23}K_{1.77}S_{3.75})_{0.46}(KSCN)_{0.52}$	96	55
$(Na_{0.23}K_{1.77}S_{3.75})_{0.33}(KSCN)_{0.67}$	47	28

[0090]

[0091]

c) 열 안정성

[0092]

혼합물 $(K_2S_4)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ (용융 범위 110~112°C), $(K_2S_5)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ (용융 범위 150~158°C) 및 $(K_2S_6)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ (용융 범위 146~153°C)를 사용하여 열 안정성을 조사하였다.

[0093]

400°C에서의 안정성:

[0094]

$(K_2S_4)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 400°C로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.

[0095]

$(K_2S_5)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 400°C로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.

[0096]

$(K_2S_6)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 400°C로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.

[0097]

450°C에서의 안정성:

[0098]

$(K_2S_4)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 450°C로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.

[0099]

$(K_2S_5)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 450°C로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.

[0100]

$(K_2S_6)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 450°C로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.

[0101]

500°C에서의 안정성:

[0102]

$(K_2S_4)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 500°C로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.

[0103]

$(K_2S_5)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 500°C로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.

[0104]

$(K_2S_6)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 500°C로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.

[0105]

600°C에서의 안정성:

- [0106] $(K_2S_4)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 600℃로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.
- [0107] $(K_2S_5)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 600℃로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.
- [0108] $(K_2S_6)_{0.5}(KSCN)_{0.5}$ 의 조성을 갖는 혼합물 3 g을 진공 석영 유리 앰플 중에서 600℃로 28 일 동안 저장하였다. 이 혼합물의 용융 범위는 변하지 않았다.