ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية
المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 37973 A1

(51) Cl. internationale :
C09K 5/12

(43) Date de publication :
31.03.2016

(21) N° Dépôt :
37973

(22) Date de Dépôt :
03.04.2015

(30) Données de Priorité :
18.09.2012 NO 20121058

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2013/069209 17.09.2013

(71) Demandeur(s) :
YARA INTERNATIONAL ASA, Drammensveien 131 P.O. Box 343 Skøyen N-0213 Oslo (NO)

(72) Inventeur(s) :
OBRESTAD, Torstein ; MYRSTAD, Amund ; FROGNER, Tore

(74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY TMP AGENTS

(54) Titre : **UTILISATION D'UN SEL NITRATE DE CALCIUM ET DE POTASSIUM DANS LA FABRICATION D'UN FLUIDE CALOPORTEUR**

(57) Abrégé : La présente invention porte sur l'utilisation d'un sel double de Ca(NO3)2 et de KNO3 dans la fabrication d'une masse fondue, en particulier d'un fluide caloporteur (HTF) et/ou d'un fluide accumulateur thermique à base de nitrate par exemple dans des applications d'énergie solaire, telles que dans des systèmes de centrale solaire utilisant un miroir cylindro-parabolique, un collecteur central ou un miroir de Fresnel linéaire, qui présente à la fois une basse température de fusion et une haute température de décomposition, ainsi que sur des procédés pour sa fabrication. A l'aide dudit sel double, on a pu fabriquer une masse fondue comprenant au moins du NaNO3, du KNO3 et du Ca(NO3)2, de préférence une masse fondue ternaire eutectique comprenant du Ca(NO3)2, du NaNO3 et du KNO3 en un rapport pondéral d'environ 42:15:43, ayant une température de fonctionnement d'environ 131°C à environ 560°C.

استخدام ملح نيترات الكالسيوم والبوتاسيوم لتصنيع مائع انتقال حراري

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي باستخدام ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3 في تصنيع صهارة، وعلى وجه التحديد مائع انتقال حراري أساسه النيترات (HTF) و/أو مائع تخزين طاقة حرارية، في تطبيقات الطاقة الشمسية على سبيل المثال، كنظم وحدة الطاقة الكهربائية الشمسية التي تستخدم قطعًا مكافئًا عبر جهاز استقبال مركزي أو فرينل خطي، والتي تتسم بدرجة حرارة انصهار منخفضة ودرجة حرارة تحلل مرتفعة، ويتعلق الاختراع كذلك بطرق لتصنيعها .باستخدام الملح المزدوج المذكور، يمكن تصنيع صهارة تحتوي على الأقل على $NaNO_3$ و KNO_3 و $Ca(NO_3)_2$، وتفضل صهارة ثلاثية سهلة الانصهار تحتوي على $Ca(NO_3)_2$ و $NaNO_3$ و KNO_3 بنسبة وزن تبلغ حوالي 43 :15 :42ودرجة حرارة تشغيل تتراوح من حوالي 131درجة مئوية إلى حوالي 560درجة مئوية.

MA 37973A1

N°37973
du 03.04.2015

31 MARS 2016

استخدام ملح نيترات الكالسيوم والبوتاسيوم لتصنيع مائع انتقال حراري

المجال التقني للاختراع

يتعلق الاختراع الحالي باستخدام ملح نيترات الكالسيوم والبوتاسيوم في تصنيع صهارة، وعلى وجه التحديد مائع انتقال حراري أساسه النيترات (HTF) و/أو مائع تخزين طاقة حرارية، في تطبيقات الطاقة الشمسية على سبيل المثال، كنظم وحدة الطاقة الكهربائية الشمسية التي تستخدم قطعًا مكافئًا عبر جهاز استقبال مركزي أو فرينل خطي، والتي تتسم بدرجة حرارة انصهار منخفضة ودرجة حرارة تحلل مرتفعة، ويتعلق الاختراع كذلك بطرق لتصنيعها.

الخلفية التقنية للاختراع

في تركيز الطاقة الشمسية (CSP)، تُستخدَم مرايا لتركيز الطاقة الشمسية لتبخير الماء والحصول على بخار مرتفع الضغط .يعمل البخار بعدئذٍ على تشغيل توربين ووحدة توليد من أجل توليد الكهرباء .هناك حاجة إلى خفض تكلفة كهرباء CSPلتنافس الكهرباء المعتمدة على أنواع الوقود الحفري التقليدي .يمثل مائع الانتقال الحراري الذي أساسه النيترات (HTF)منخفض نقطة الانصهار المتطور والذي يتسم بثبات حراري مرتفع تطورًا تقنيًا رئيسيًا لتقليل تكلفة كهرباء CSP. تسمح هذه المادة بالتشغيل عند درجة حرارة مرتفعة وزيادة فعالية تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربية .بزيادة أقصى درجة حرارة لخرج المائع في وحدات CSPالحالية من 390درجة مئوية إلى 500درجة مئوية، تزيد فعالية التحويل لوحدة طاقة رانكين (Rankine)، مما يقلل من التكلفة المستوية للطاقة بـ 2 سنت/كيلو وات .إن التشغيل عند 500درجة مئوية سيضاعف فعالية نظم التخزين الحرارية الحساسة، فتقل التكلفة الرأسمالية للتخزين الحراري إلى حد كبير (Justin W. Raade and David Padowitz, *Development of Molten Salt Heat Transfer Fluid With Low Melting Point and High Thermal Stability,* J. Sol. Energy Eng. 133, 031013 (2011)).

علاوة على ذلك، يمكن استخدام مائع انتقال حرارية متطور منخفض نقطة الغليان كمائع تخزين طاقة حرارية في تطبيقات الطاقة الشمسية .يسمح تخزين الطاقة للوحدة الحرارية بإنتاج الكهرباء ليلاً وفي الأيام الملبدة بالغيوم .يسمح ذلك باستخدام الطاقة الشمسية لتوليد الطاقة على نحو متواصل ولإنتاج أقصى قدر ممكن من الطاقة، مع إمكانية استخدامها بدلاً من وحدات الطاقة التي تعمل بالفحم والغاز الطبيعي .بالإضافة إلى ذلك، يتم استخدام المولد بشكل أكبر مما يقلل من التكلفة.

يتم نقل الحرارة إلى وسط تخزين حراري في خزان معزول في أثناء النهار، وسحبها لتوليد الطاقة في أثناء الليل .يجب أن يكون المنتج المتصوَّر منخفض تكلفة الإنتاج وسهل التصنيع والاستخدام.

لقد تم طرح حلول مختلفة للمشكلة المذكورة أعلاه، يتمثل أحدها في استخدام الأملاح التي أساسها النيترات كصهارة)ملح منصهر .(تُظهِّر الأملاح المنصهرة خواص انتقال حراري عديدة مطلوبة عند درجات حرارة مرتفعة .تتسم هذه الأملاح بارتفاع الكثافة وارتفاع السعة الحرارية وارتفاع الثبات الحراري وانخفاض ضغط البخار انخفاضًا شديدًا حتى عند درجات الحرارة المرتفعة .تكون لزوجة هذه الأملاح منخفضة بما يسمح بقابلية ضخ مناسبة عند درجات الحرارة المرتفعة، والعديد منها متوافق مع أنواع الفولاذ غير القابلة للصدأ الشائعة .تتاح أنواع متعددة من الأملاح حاليًا بكميات تجارية كبرى من موردين متعددين.

يُستخدَّم الملح الثنائي المعتمد على $NaNO_3$ و KNO_3والمعروف باسم ملح شمسي على نحو شائع كمائع انتقال حراري وكمائع تخزين طاقة حرارية .يتألف الملح الشمسي من خليط حرج التصلد من 60%من $NaNO_3$ و 40%من KNO_3. ينصهر $NaNO_3$ عند 307درجة مئوية وينصهر KNO_3 عند 337درجة مئوية .يُظهِّر الخليط عند نقطة التصلد الحرج نقطة انصهار أقل كثيرًا تصل إلى 222درجة مئوية .يمثل ذلك خفض لنقطة الانصهار عن أدنى مكون أحادي منخفض الانصهار بقدر 85درجة مئوية .يتم إنتاجه كملح مزدوج في صورة صلبة)محببة(، كما هو مذكور في US 4 430 241 (Fiorucci,

(1984على سبيل المثال .على الرغم من انخفاض تكلفة الملح وارتفاع ثباته الحراري، فإن العيب الخطير المتمثل في هذا الملح هو ارتفاع نقطة انصهاره 220)درجة مئوية.(

يصف Bradshaw et al.في Energy Materials 21 (1990) 51-60 استخدام أملاح نيترات الثلاثية المتضمنة أملاح نيترات Naو Caو Kفي نظم الطاقة الحرارية)انظر الجدول 1في المرجع المذكور .(اتضح أن إضافة $Ca(NO_3)_2$إلى الملح الشمسي يعمل على خفض درجة حرارة الانصهار، وهو أمر يشكل فائدة لأنه يُحد من مخاطرة تصلب خليط الملح في النظام وما قد يتسبب فيه من انسداد المضخات والأنابيب وما إلى ذلك.

كما هو معروف، يكون $Ca(NO_3)_2$ في صورته اللامائية عبارة عن مادة صلبة استرطابية تكوّن ملح تترا هيدرات)سائل $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ (بنقطة انصهار تبلغ حوالي 43درجة مئوية .يتاح هذا الملح تجاريًا كمحلول سائل أو في صورة مادة دقائقية صلبة، حيث يمتزج مع نيترات الأمونيوم لتقليل نزعته إلى امتصاص الماء، خاصة امتصاص الماء من الهواء .تصعب معالجة الملح في صورته الدقائقية.

يمكن من تركيبات الصهارة التي يتم الكشف عنها في .Bradshaw et al في Solar Energy Materials 21 (1990) 51-60استنتاج انخفاض الثبات الحرارية بزيادة كميات .$Ca(NO_3)_2$عند 42%بالوزن من $Ca(NO_3)_2$، تبلغ درجة حرارة التحلل حوالي 500درجة مئوية ويتم الكشف عن طور صلب $(CaCO_3)$مرئيًا .تم إجراء بحث مماثل بواسطة وزارة الطاقة الأمريكية ومعامل ساندیا الوطنية وتتاح العديد من التقارير بهذا الصدد على شبكة الإنترنت)انظر، على سبيل المثال، Thermal Storage Test for Large-scale Solar Thermal Power Plants)، حيث يتم الكشف عن خليط صهارة مصنَّع من صهر 30%بالوزن من $Ca(NO_3)_2$و 24%بالوزن من $NaNO_3$، و 46%من KNO_3، بحيث تكون جميعها في صور صلبة.

يتاح Hitec XL (Coastal Chemical)تجاريًا كمحلول مائي لخليط ملح نيترات ثلاثي يحتوي على 59%بالوزن من الماء، ويحتوي على $Ca(NO_3)_2$ و $NaNO_3$ وKNO_3 بتركيبات مختلفة .عند غلي الماء، تتخذ الصهارة تركيبة كالآتي، كما تم الإفادة به :

15%من $NaNO_3$، و 43%من KNO_3، و 42%من $Ca(NO_3)_2$ (Kelly et al., 2007)، بينما يذكر Kearney et al (2003) النسب التالية 7% :من $NaNO_3$، و 45% من KNO_3، و 48%من $Ca(NO_3)_2$. يستقر الخليط حرج التصلد عند نسبة تركيز تبلغ 63% / 30% / 7% (ENEA, 2001). عند التطبيق، ولأسباب متعلقة بالتكلفة في الأساس، لا يُستخدَم التركيز حرج التصلد بدقة وذلك لأن درجة حرارة التصلب لا تكون شديدة الحساسية لنسبة الخلط الدقيقة (Large-Scale Solar Thermal Power, Werner Vogel and Henry Kalb, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim, 2010, page 245)، يتم تصنيع خليط Hitec XL بإذابة الأملاح الثلاثة $Ca(NO_3)_2$ و $NaNO_3$و KNO_3) في ماء .ولكن، هناك عيب في هذه العملية هو أنه للحصول على صهارة حرجة التصلد، يتطلب الأمر تبخير هذه الكمية الكبيرة من الماء 59%)بالوزن (مما يستهلك قدرًا كبيرًا من الطاقة.

يصف US 7,588,694 B1 (Bradshaw et al., 2009) استخدام تركيبات رباعية تحتوي على أملاح نيترات Naو Kو Liو Ca. للمقارنة، يتم الكشف عن تركيبة ملح نيترات حرجة التصلد تحتوي على 21%بالمول من Na، و 49%بالمول من K، و 30% بالمول من Ca، ولها درجة حرارة انصهار تبلغ 133درجة مئوية)الجدول .(2لم يتم تحديد درجة حرارة التحلل .كذلك، للمقارنة، يتم الكشف عن تركيبة ملح نيترات حرجة التصلد تحتوي على 30%بالمول من Na، و 50%بالمول من K، و 20%بالمول من Ca، ولها درجة حرارة انصهار تبلغ 505درجة مئوية)الجدول .(3لم يتم تحديد درجة حرارة الانصهار .لا يكون استخدام نيترات الليثيوم مطلوبًا بسبب ارتفاع تكلفته.

يوجد القليل من الأبحاث، أو لا يوجد أي بحث، عن خلائط النيترات ذات الرتبة الأعلى.

من ثم، لا تزال هناك حاجة إلى استخدام خليط أساسه ملح نيترات منخفض التكلفة يتسم بانخفاض نقطة الانصهار وارتفاع درجة حرارة التحلل، ويسهل تصنيعه ومعالجته.

الوصف التفصيلي للاختراع

يهدف الاختراع الحالي إلى توفير تركيبة ملح نيترات لاستخدامها في مائع الانتقال الحراري (HTF) وكموائع تخزين طاقة حرارية ذات نقطة انصهار منخفضة ودرجة حرارة تحلل مرتفعة، وكذلك توفير طريقة لإنتاج هذه التركيبة بحيث يسهل تصنيعها ومعالجتها.

يتم تحقيق هذا الهدف باستخدام ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3للاختراع الحالي وفقًا لعنصر الحماية 1 المستقل.

لقد أدرك المخترعون أن استخدام ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ وKNO_3 ، يشار إليه فيما بعد بملح Ca/K المزدوج، يتسم بخواص فريدة تسمح بسهولة استخدامه في تصنيع مائع الانتقال الحراري (HTF) الذي أساسه النيترات، على وجه التحديد لإنتاج صهارة تحتوي على $NaNO_3$ و KNO_3و $Ca(NO_3)_2$.

وفقًا لأحد التجسيدات، يكون ملح Ca/K المزدوج عبارة عن منتج دقائقي من صهارة، يحتوي على 1.5 إلى 5.5% بالوزن من) K يوجد في صورة$(KNO_3$ ، و 70إلى 80%بالوزن من$Ca(NO_3)_2$ ، و 13إلى 18% بالوزن من الماء.

وفقًا لتجسيد آخر، يكون ملح Ca/K المزدوج عبارة عن منتج دقائقي من صهارة، يحتوي على 2.5 إلى 4.0% بالوزن من) K يوجد في صورة$(KNO_3$ ، و 74إلى 75% بالوزن من$Ca(NO_3)_2$ ، و 15إلى 16% بالوزن من الماء.

وفقًا لأحد التجسيدات، يكون ملح $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3 المزدوج خاليًا من الأمونيوم.

وفقًا لتجسيد مفضل، يكون المنتج الدقائقي عبارة عن منتج يتم تسويقه تحت الاسم التجاري "NitCal/K" بواسطة Yara International, Oslo, Norway. يكون NitCal/Kعبارة عن نيترات Ca/K له الصيغة العامة $KNO_3.5Ca(NO_3)_2.10H_2O$ وله تركيبة كيميائية تكون بمتوسط القيم التالية :حوالي 9% بالوزن من) KNO_3 حوالي 3.5%بالوزن من(K ، وحوالي 74% بالوزن من$Ca(NO_3)_2$ ، وحوالي 16% بالوزن من الماء .يمكن تصنيع هذه التركيبة كمنتج دقائقي صلب حر التدفق بامتصاص أقل للماء ونزعة أقل للتكتل.

على الرغم من إمكانية توفير المكونات المختلفة كمحلول مائي مجمَّع، مثل محلول Hitec XL، أو كمحاليل مائية مختلفة من $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3و$NaNO_3$، فإن ميزة الاختراع الحالي تتمثل في إمكانية إنتاج الصهارة بناءً على خلط مكونات صلبة فقط ثم التسخين المقنن، أي تسخين الخليط الصلب باستخدام برنامج معين لدرجة الحرارة و/أو تدرج معين لدرجة الحرارة .تؤدي هذه العملية إلى الاستغناء عن إزالة الماء من المحلول المائي وفقًا للمجال السابق.

وفقًا لأحد التجسيدات، يتم إنتاج صهارة تحتوي على و $NaNO_3$و KNO_3 و $Ca(NO_3)_2$على الأقل، وذلك بخلط KNO_3 و $NaNO_3$وملح Ca/K المزدوج في صورتها الدقائقية وفقًا للاختراع ثم إجراء تسخين وصهر مقنن للخليط الناتج .سيدرك صاحب المهارة في المجال توفر خيارات عدة لخلط وصهر المكونات الثلاثة، كخلط مكونين منهما وإضافة الثالث إلى الصهارة.

وفقاً لأحد التجسيدات، يُستخدَّم ملح Ca/K المزدوج لإنتاج HTF مباشرة) أي صهارة(، ويُستخدَّم على وجه التحديد لإنتاج) HTF أي صهارة (تحتوي على $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3و $NaNO_3$. عند استخدام ملح Ca/K المزدوج كمصدر لـCa ، لا يتطلب الأمر تبخير كميات كبيرة من الماء، كما هو الحال في منتج .Hitex XL في سياق الاختراع، يشير" مباشرة "إلى استخدام لا يشمل إنتاج منتج صلب وسيط يحتوي على $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3و $NaNO_3$.

وفقًا لأحد التجسيدات، تحتوي الصهارة على $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3و $NaNO_3$ بنسبة وزن 30) إلى 10) :(50 إلى 30) :(20 إلى(50 ، بشرط أن يصل إجمالي وزن $Ca(NO_3)_2$و KNO_3و $NaNO_3$إلى.100%

وفقًا لتجسيد مفضل، تحتوي الصهارة على $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3و $NaNO_3$ بنسبة وزن تبلغ حوالي43 :15 :42 ، بشرط أن يصل إجمالي وزن $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3 و $NaNO_3$إلى .100% تقترب النسبة الأخيرة من نقطة التصلد الحرج للتركيبة الرباعية وتطرح أقل نقطة انصهار .من ثم، من المفيد خلط المكونات الثلاثة في صورة دقائقية صلبة وصهر الخليط الدقائقي الناتج، حيث يتطلب الأمر طاقة أقل.

باستخدام التركيبة وفقًا للاختراع، يتم الحصول على درجة حرارة انصهار تبلغ حوالي 131 درجة مئوية، وهي درجة تمتاز بأنها أقل من تلك التي يتم الحصول عليها باستخدام الملح الثنائي المُستخدَّم حاليًا 220) درجة مئوية(، وتقع في مدى درجات حرارة الانصهار المذكورة في الفن السابق لهذا النوع من الأملاح الثلاثية.

باستخدام التركيبة وفقًا للاختراع، يتم الحصول على درجة حرارة تحلل تبلغ حوالي 536درجة مئوية، ومما يثير الدهشة أن درجة الحرارة هذه تقع في نفس مدى -أو في مدى أعلى -من من درجة حرارة تحلل الملح الشمسي المستخدَّم حاليًا 525) درجة مئوية(، وتزيد عن درجة حرارة التحلل المسجلة لمنتج HitecXL (500 درجة مئوية .(مما يثير الدهشة كذلك أنه باستخدام منتجNitcal/K ، على النحو المذكور أعلاه، مختلطًا بأملاح $NaNO_3$ و KNO_3ذات جودة أعلى) أي بها شوائب قليلة(، فإن الصهارة الناتجة بنسبة وزن تبلغ حوالي 43 :15 :42 قد تصل إلى درجة حرارة تحلل تبلغ 569 درجة مئوية) بنسبة فقد تبلغ 3%بالوزن(، وهي درجة حرارة مرتفعة على نحو يثير الدهشة حيث يتم الوصول إلى درجة حرارة تشغيل قصوى للصهارة تتراوح من حوالي 550 درجة مئوية إلى 560 درجة مئوية .باستخدام أملاح $NaNO_3$ و KNO_3ذات جودة أعلى) أي بها شوائب كثيرة(، يتم الحصول على درجة حرارة تحلل تبلغ 525 درجة مئوية) بنسبة فقد تبلغ 3.5% بالوزن(، وهي تناظر أقصى درجة حرارة تشغيل للصهارة المتراوحة من حوالي 510 إلى 530 درجة مئوية .دون التقيُّد بالنظريات، يُفترَّض أن درجة حرارة التشغيل القصوى هذه تتحقق بفعل ارتفاع جودة منتجNitcal/K ، أي انخفاض الشوائب به .من ثم، باستخدام منتج Nitcal/Kعلى النحو المذكور أعلاه، مختلطًا مع أملاح $NaNO_3$ و KNO_3مرتفعة الجودة)أي المشتملة على شوائب قليلة(، يكون للصهارة الناتجة ذات نسبة الوزن 43 :15 :42 درجة حرارة تشغيل واسعة المدى من حوالي 131 درجة مئوية إلى حوالي 560 درجة مئوية .يكون مدى درجة الحرارة المتسع مفيدًا وذلك لأنه يتطلب استخدام كمية قليلة من الملح لامتزاز نفس الكمية من الطاقة.

علاوة على ذلك، عند استخدام منتج Nitcal/K المحدد لتصنيع صهارة HTF الخالية من الكلوريد، تكون صهارة HTF أقل تآكلاً من صهارات HTF الناتجة الأخرى، مما يعني امتداد فترة صلاحية مكونات النظام الملامسة لصهارة HTF للاستخدام.

يمكن إنتاج ملح Ca/K المزدوج وفقًا للطريقة المذكورة في براءة الاختراع الأمريكية رقم(Norsk Hydro, 2003) 6 610 267 ، حيث يتم تضمين هذه الوثيقة في هذه المواصفة كمرجع .بإيجاز، يتم إنتاج صهارة بخلط مصدر بوتاسيوم بمصدر نيترات الكالسيوم وتسخين الخليط إلى درجة حرارة 150 إلى 155 درجة مئوية .يكون محلول $Ca(NO_3)_2$المائي مناسبًا كمصدر لنيترات الكالسيوم .تكون نيترات البوتاسيوم (KNO_3) في الصورة الصلبة أو السائلة مناسبة كمصدر للبوتاسيوم، ولكن يمكن كذلك استخدام KOH المعادل بحمض النيتريك كمصدر للبوتاسيوم .قبل التشكيل الدقائقي التقليدي، يتم ضبط محتوى الماء في الصهارة بالتبخير .كذلك، وُجِد اختفاء فرط التبريد وإمكانية التشكيل الدقائقي بطرق تقليدية) كالتكوير والتحبب (عندما يكون للصهارة نسبة تركيز معينة لكل من K و$Ca(NO_3)_2$والماء، حيث تشتمل على وجه التحديد على 1.5 إلى % 5.5 بالوزن من K)الموجود في صورة(KNO_3 ، و 70إلى 80% بالوزن من$Ca(NO_3)_2$ ، و 13إلى 18%بالوزن من الماء .يتم بالتحبب الحصول على دقائق ذات شكل كروي جميل، وتتراوح مقاومة الصهر للدقائق 2.8 مم من 3 إلى 5 كجم .لا يحدث تكتل أو تفاعلات لاحقة للانصهار في أثناء تبريد المادة.

يتعلق الاختراع كذلك بطريقة لتصنيع صهارة، كما هو مذكور في الطلب.

وفقًا لأحد التجسيدات، يتعلق الاختراع بتصنيع مائع الانتقال الحراري (HTF) الذي أساسه النيترات بخلط ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ وKNO_3 ، وعلى الأقل $NaNO_3$ و KNO_3ثم إجراء تسخين وصهر مقنن للخليط الناتج .يمكن استخدام الصهارة مباشرة في صورة HTF أو كمائع تخزين طاقة حرارية.

وفقًا لأحد التجسيدات، يتعلق الاختراع بتصنيع صهارة أساسها النيترات، لاستخدامها -على نحو مفضل -كمائع انتقال حراري(HTF) ، ومائع تخزين حراري، حيث يتم خلط ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3مع $NaNO_3$ وKNO_3.

وفقًا لتجسيد آخر، يتعلق الاختراع بتصنيع صهارة أساسها النيترات، لاستخدامها - على نحو مفضل -كمائع انتقال حراري(HTF) ، و/أو مائع تخزين حراري، حيث يتم خلط ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3مع $NaNO_3$ وKNO_3، حيث يتم خلط 56% بالوزن من ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ وKNO_3، و 15%بالوزن من$NaNO_3$ ، و 38% بالوزن من KNO_3 ثم إجراء تسخين وصهر مقنن للخليط الناتج بحيث تحتوي الصهارة الناتجة على $Ca(NO_3)_2$ و $NaNO_3$و KNO_3بنسبة وزن تبلغ حوالي .43 :15 :42 تتيح هذه الطريقة) تقريبًا (صهارة حرجة التصلد ذات نقطة انصهار منخفضة ونقطة تحلل مرتفعة.

وفقًا لتجسيد مفضل، يتم خلط الملح المزدوج من $Ca(NO_3)_2$ وKNO_3، $NaNO_3$ و KNO_3في صورة دقائقية صلبة .يتميز ذلك بإمكانية استخدام مكونات الصهارة المذكورة في النظم التقليدية المصممة والمستخدَّمة لإنتاج ملح شمسي ثنائي، دون الحاجة إلى استثمارات كبرى.

سيتم شرح الاختراع فيما يلي بالاستعانة بمثال .لا ينبغي اعتبار هذا المثال حصريًا للاختراع، حيث يتحدد مجال الاختراع بعناصر الحماية الملحقة.

الوصف المختصر للرسومات

يمثل الشكل 1 مخطط فحص تفاضلي لقياس الحرارة (DSC) لخليط ملح ثلاثي يتكون من 42% بالوزن من $Ca(NO_3)_2$ و 15%بالوزن من $NaNO_3$ و 43%بالوزن من KNO_3.

يمثل الشكل 2 تحليل وزني حراري (TGA) لصهارة الملح الثلاثي المتكونة من 42%بالوزن من $Ca(NO_3)_2$ و 15%بالوزن من $NaNO_3$ و 43%بالوزن من.KNO_3

الأمثلة

المثال1

للحصول على صهارة ثلاثية حرجة التصلد تتكون من 42% بالوزن من $Ca(NO_3)_2$و 15%بالوزن من $NaNO_3$ و 43%بالوزن منKNO_3 ، تم خلط 15% بالوزن من $NaNO_3$ دقائقي) فئة فنية(، و 38%بالوزن من KNO_3 دقائقي) فئة فنية(، و 56%بالوزن من Nitcal/K دقائقي (Yara International SA, Oslo) في خلاط على نطاق معملي وتسخينه إلى حوالي 131 درجة مئوية، حيث بدأ انصهار الخليط عند درجة الحرارة هذه .تم تبخير الماء بالكامل عند درجة حرارة تبلغ حوالي 250 درجة مئوية . كانت تركيبة Nitcal/K كالآتي 9.2% :بالوزن منKNO_3 ، و 74.5%بالوزن من $Ca(NO_3)_2$، و 16.3%بالوزن من الماء.

يظهر مخطط DSC للخليط الثلاثي في الشكل 1 كاشفًا عن سلوك انصهار الخليط.

يظهر تحليل وزني حراري (TGA) لصهارة الملح الثلاثي في الشكل2 ، مقارنة بالصهارة الثنائية شائعة الاستخدام) ملح شمسي .(يعرض الشكل درجة حرارة تحلل تبلغ 525درجة مئوية عند نسبة فقد وزن تبلغ 3.5% بالوزن، مقارنة بدرجة حرارة التحلل البالغة 525 درجة مئوية عند نسبة فقد وزن تبلغ 2.8% بالوزن للصهارة الثنائية.

عناصر الحماية

1 .1 استخدام ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3في تصنيع مائع انتقال حراري
2 أساسه النيترات (HTF) أو مائع تخزين طاقة حرارية أساسه النيترات، حيث يكون ملح
3 $Ca(NO_3)_2$و KNO_3المزدوج عبارة عن منتج دقائقي من صهارة يحتوي على 1.5 إلى
4 5.5%بالوزن من) K يوجد في صورة(KNO_3 ، و 70إلى 80% بالوزن من
5 $Ca(NO_3)_2$، و 13إلى 18% بالوزن من الماء.

1 .2 الاستخدام وفقًا لعنصر الحماية 1، حيث يكون الملح المزدوج من$Ca(NO_3)_2$
2 وKNO_3 عبارة عن منتج دقائقي من صهارة، يحتوي على 2.5إلى 4.0%بالوزن من K
3)يوجد في صورة (KNO_3، و 74إلى 75%بالوزن من $Ca(NO_3)_2$، و 15إلى 16%
4 بالوزن من الماء.

1 .3 الاستخدام وفقًا لأي من عنصري الحماية 1 أو2 ، حيث يكون لملح $Ca(NO_3)_2$
2 و KNO_3الصيغة العامة $KNO_3.5Ca(NO_3)_2.10H_2O$ وله تركيبة كيميائية تكون
3 بمتوسط القيم التالية :حوالي 9% بالوزن من) KNO_3 حوالي 3.5% بالوزن من(K ،
4 وحوالي 74% بالوزن من$Ca(NO_3)_2$ ، وحوالي 16% بالوزن من الماء.

1 .4 الاستخدام وفقًا لأي من عناصر الحماية 1 إلى3 ، حيث يكون ملح $Ca(NO_3)_2$
2 و KNO_3المزدوج خاليًا من الأمونيوم.

1 .5 الاستخدام وفقًا لأي من عناصر الحماية 1 إلى4 ، حيث تحتوي الصهارة على
2 $Ca(NO_3)_2$و KNO_3و$NaNO_3$.

1 .6 الاستخدام وفقًا لأي من عناصر الحماية 1 إلى5 ، حيث تحتوي الصهارة على
2 $Ca(NO_3)_2$و KNO_3و$NaNO_3$. بنسبة وزن 30) إلى 10) :(50 إلى 30) :(20 إلى
3 (50، بشرط أن يصل إجمالي وزن $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3و $NaNO_3$إلى.100%

1 .7 الاستخدام وفقًا لأي من عناصر الحماية 1 إلى6 ، حيث تحتوي الصهارة على
2 $Ca(NO_3)_2$و KNO_3و$NaNO_3$بنسبة وزن تبلغ حوالي.43 :15 :42

1 .8 الاستخدام وفقًا لأي من عناصر الحماية 1 إلى7 ، حيث يتم إنتاج صهارة تحتوي
2 على $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3و $NaNO_3$على الأقل، وذلك بخلط KNO_3 و $NaNO_3$والملح

المزدوج KNO_3 و$Ca(NO_3)_2$ في صورتها الدقائقية ثم إجراء تسخين وصهر مقنن للخليط الناتج.

9. الاستخدام وفقًا لأي من عناصر الحماية 1 إلى8 ، حيث تبلغ درجة حرارة الانصهار الخاصة بالصهارة حوالي 131 درجة مئوية.

10. الاستخدام وفقًا لأي من عناصر الحماية 1 إلى9 ، حيث تبلغ درجة حرارة التحلل الخاصة بالصهارة 510 درجة مئوية على الأقل، ويفضل أن تبلغ 525 درجة مئوية على الأقل، والأفضل أن تبلغ 550 درجة مئوية على الأقل.

11. طريقة لتصنيع صهارة أساسها النيترات، تتألف من خلط ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$و KNO_3مع $NaNO_3$ وKNO_3متبوعًا بإجراء تسخين وصهر مقنن للخليط الناتج.

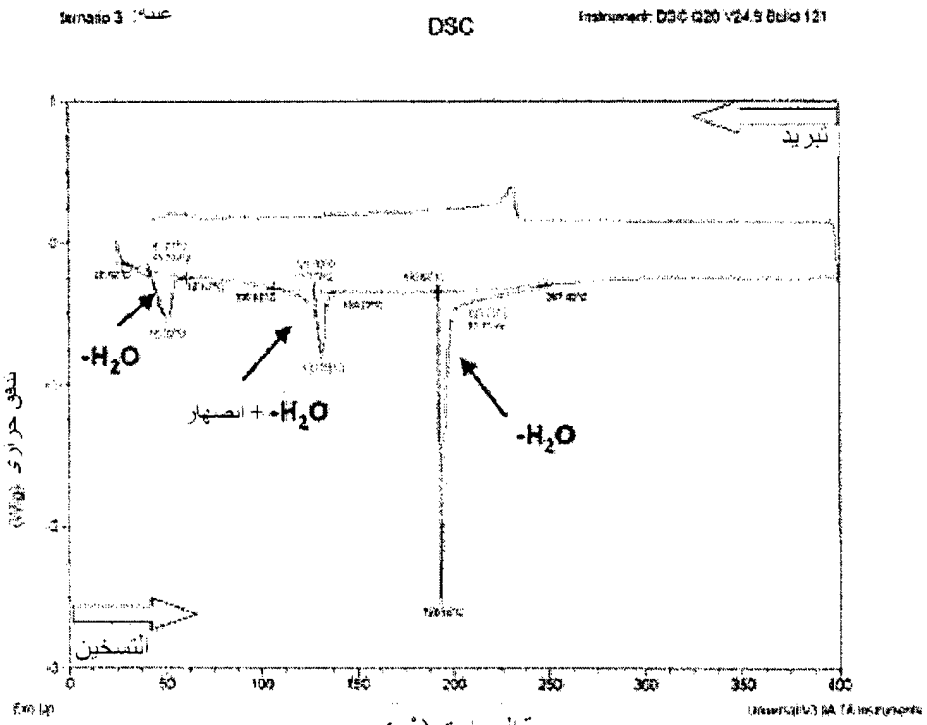
12. الطريقة وفقًا لعنصر الحماية11 ، حيث يتم خلط 56% بالوزن من ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ وKNO_3، و 15%بالوزن من$NaNO_3$ ، و 38%بالوزن من KNO_3ثم إجراء تسخين وصهر مقنن للخليط الناتج بحيث تحتوي الصهارة الناتجة على $Ca(NO_3)_2$و $NaNO_3$و KNO_3بنسبة وزن تبلغ حوالي.43 :15 :42

13. الطريقة وفقًا لأي من عنصري الحماية 11 أو12 ، حيث يتم خلط الملح المزدوج من $Ca(NO_3)_2$ وKNO_3، $NaNO_3$ و KNO_3في صورة دقائقية صلبة .

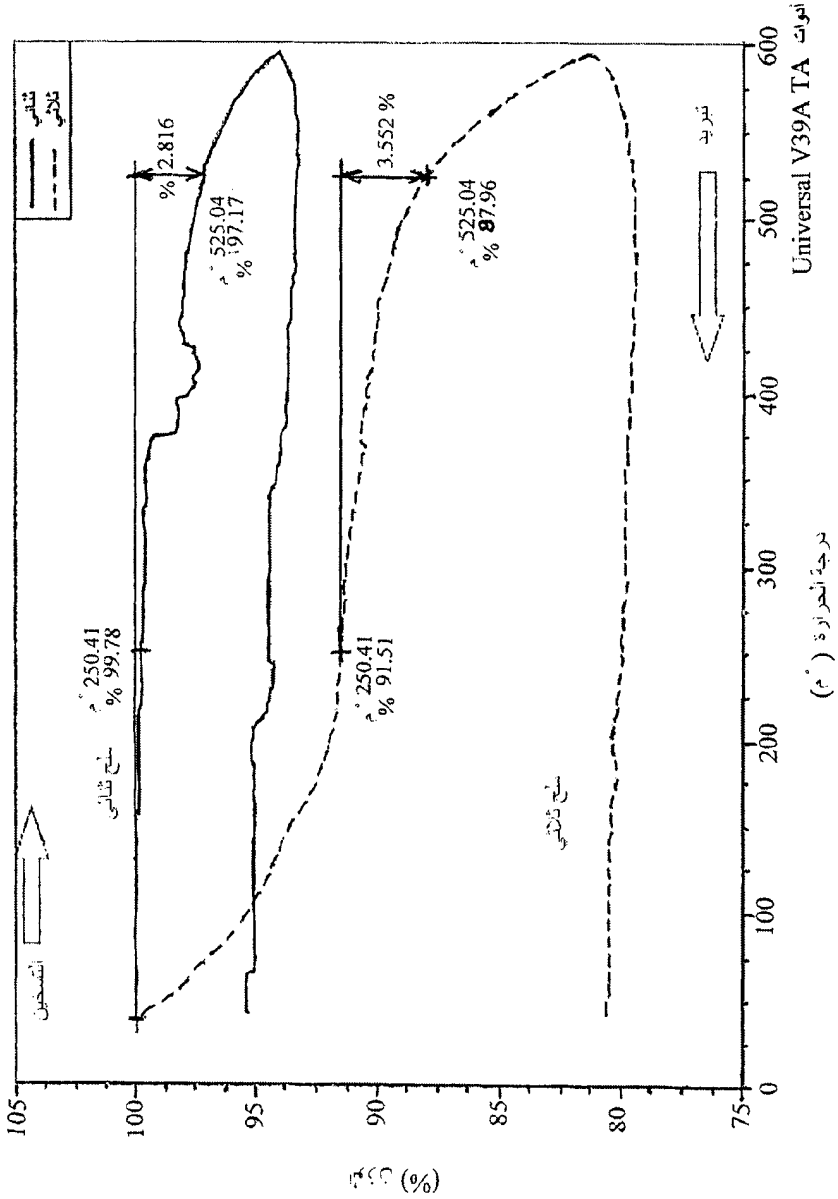
14. خليط دقائقي يحتوي على خليط من ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ و KNO_3 مع $NaNO_3$ وKNO_3، حيث يمتزج جميعها في صورة دقائقية صلبة.

15. الخليط الدقائقي وفقًا لعنصر الحماية14 ، يحتوي على 56% بالوزن من ملح مزدوج من $Ca(NO_3)_2$ وKNO_3، و 15%بالوزن من$NaNO_3$ ، و 38%بالوزن من KNO_3.

16. الاستخدام وفقًا لأي من عناصر الحماية 1 إلى10 ، حيث يتم الاستخدام في تطبيقات الطاقة الشمسية.


DSC
تبريد
التسخين
$-H_2O$
انصهار + $-H_2O$
$-H_2O$
تدفق حراري (W/g)
درجة الحرارة (°م)

شكل 1


ثلاثي
ثنائي
التسخين
تبريد
ملح ثنائي
ملح ثلاثي
250.41 °م
% 99.78
525.04 °م
% 97.17
% 2.816
250.41 °م
% 91.51
525.04 °م
% 87.96
3.552 %
Universal V39A TA أنوك
درجة الحرارة (°م)
(%) كتلة

شكل 2

MA 37973A1

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

OMPIC

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية والتجارية

RAPPORT DE RECHERCHE AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE (Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 37973	Date de dépôt : 17/09/2013
Déposant : YARA INTERNATIONAL ASA	Date d'entrée en phase nationale : 03/04/2015 Date de Priorité : 18/09/2012
Intitulé de l'invention : UTILISATION D'UN SEL NITRATE DE CALCIUM ET DE POTASSIUM DANS LA FABRICATION D'UN FLUIDE CALOPORTEUR	

Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les documents cités par l'examinateur dans la partie rapport de recherche sont joints au présent document

Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :

Partie 1 : Considérations générales
- ☒ Cadre 1 : Base du présent rapport
- ☐ Cadre 2 : Priorité
- ☐ Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés

Partie 2 : Rapport de recherche

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité
- ☐ Cadre 4 : Remarques de clarté
- ☒ Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle
- ☐ Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée
- ☐ Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention

Examinateur: BRINI Abdelaziz

Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00

Date d'établissement du rapport : 10/08/2015

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
  1-10 Pages
- Revendications
  16
- Planches de dessin
  1-2 Pages

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C09K5/12

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Espacenet, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	US6083418; 04-07-2000; MODINE MFG CO [US] colonne 1, lignes 15-22; colonne 2, lignes 48-57; colonne 11, ligne 62 - colonne 12, ligne 36; ligne 8; tables 11, 12; colonne 15, ligne 60 ; colonne 16, ligne 8 revendique 1,8	1-16
A	BRADSHAW R W ET AL: **"High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems",** SOLAR ENERGY MATERIALS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 21, N°1 1 January 1990 (1990-01-01), pages 51-60, XP008132476	1-16
A	EP0049761; 21-04-1982; GOERIG & CO GMBH & CO KG [DE] Document en entier	1-16
A	US7588694B1; 15-09-2009; SANDIA CORPORATION [US] Document en entier	1-16

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté (N)	Revendications 1-16 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-16 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-16 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1: US6083418
D2: BRADSHAW R W ET AL: **"High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems"**
SOLAR ENERGY MATERIALS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, NL
vol. 21, N°1 1 January 1990 (1990-01-01), pages 51-60, XP008132476

1. **Nouveauté (N) :**

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-16, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. **Activité inventive (AI) :**

Le document D1 qui est considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un matériau à changement de phase comprenant un sel. Le sel peut être un nitrate de calcium tétrahydraté/nitrate de potassium avec un rapport massique compris entre 85/15 et 90/10, et la matière aqueuse peut être comprise entre au moins 27,9% et au moins 29% en poids du matériau à changement de phase. Ce même document indique l'utilisation du matériau à changement de phase comprenant un sel comme fluide pour l'échange ou le stockage de la chaleur.

L'objet de la revendication 1 diffère du document D1 en ce qu'un sel double de Ca(NO3)2 et de KNO3 auquel on ajoute NaNO3 et KNO3 est utilisé pour la fabrication du sel fondu de nitrate.

L'effet technique causé par cette différence est d'avoir un sel fondu ayant une température de fusion plus faible et une température de décomposition plus élevée (la gamme de température de fonctionnement plus large environ 131°C à 560°C), Une large gamme de température est avantageuse car moins de sel est nécessaire pour absorber la même quantité d'énergie.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant un procédé alternatif pour la production d'un sel fondu à base de nitrate utilisé en tant que fluide de transfert de chaleur (HTF) et de stockage d'énergie thermique.

La solution proposée ne semble pas être évidente pour les raisons suivantes :

Le Document D2 concerne les sels fondus de nitrate ternaire pour les systèmes à énergie thermique dans le tableau 1: différents mélanges Ca(NO3)2, NaNO3, KNO3 sont indiqués, entre autres, une composition constituée de 42% en poids de Ca(NO3)2,15% en poids de NaNO3 et 43% en poids de KNO3. Aucune référence n'est faite à un mélange particulier de ces éléments.
En outre, il n'est également pas recommandé dans aucun document de l'art antérieur d'utiliser un tel sel double dans une utilisation ou un procédé de production de la matière fondue ou en tant que constituant d'un mélange particulier.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications indépendantes 11, 14 et 16 sont des revendications correspondantes à la revendication 1 dans d'autres catégories. Par conséquent, le même raisonnement s'applique auxdites revendications indépendantes qui sont inventives conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

Les revendications dépendantes 2-10, 12-13, 15 et 16 satisfont donc en tant que telles aux exigences de l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. **Possibilité d'application industrielle (PAI) :**

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.