ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19) OMPIC

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication :
MA 38929 B1

(51) Cl. internationale :
C09K 5/12

(43) Date de publication :
31.07.2017

(21) N° Dépôt :
38929

(22) Date de Dépôt :
05.08.2014

(30) Données de Priorité :
26.09.2013 DE 10 2013 219 498.6

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/EP2014/066889 05.08.2014

(71) Demandeur(s) :
SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, Wittelsbacherplatz 2 80333 München (DE)

(72) Inventeur(s) :
EGUIGUREN, Santiago ; HEILMANN, Pascal ; MÜLLER-ELVERS, Christian ; SCHUBERT, Anne-Claire ; ÜBLER, Matthias

(74) Mandataire :
SABA&CO

(54) Titre : **MÉLANGE DE SELS EN TANT QUE SUBSTANCE D'ACCUMULATION POUR UNE CENTRALE HÉLIOTHERMIQUE FONCTIONNANT À L'HUILE**

(57) Abrégé : Mélange de sels en tant que substance d'accumulation d'énergie d'un échangeur de chaleur de centrale héliothermique, par exemple la nuit ou par temps couvert. Le mélange de sels selon la présente invention remplace les composés classiques nitrate de potassium et nitrate de calcium dans les mélanges de sels par un sel double potassium-calcium avec un rapport du potassium au calcium de 1/5.

الملخص

"يتعلق الاختراع بخليط ملحي كوسط تخزين طاقة لمبادل حراري لوحدة طاقة شمسية، على سبيل المثال في الليل أو تحت ظروف ملينة بالغيوم. يحل الخليط الملحي المطلوب حمايته المذكور محل مركبات نترات البوتاسيوم التقليدية ومركبات نترات الكالسيوم في خليط ملحي مع ملح مزدوج بوتاسيوم- كالسيوم مع نسبة بوتاسيوم: كالسيوم لـ 1: 5".

الوصف الكامل

يتعلق الاختراع بخليط ملح في صورة وسط تخزين طاقة لمبادل حراري لوحدة الطاقة الشمسية، على سبيل المثال في الليل أو تحت ظروف غيمية.

تكون الأبراج التي تعمل بالطاقة الشمسية، مرايا القطع المكافئ ومرايا فرسنال مكونات معروفة لتقنية وحدة الطاقة الشمسية. يتنم استخدام هذه التقنية "الخضراء" في المستقبل لتغطية جزء من إمداد الطاقة. يتضمن هذا تبخير الماء بواسطة إنتاج الحرارة من الطاقة الشمسية وإدارة التربينات البخارية التي تنتج الطاقة. يتم تحقيق تبخير الماء بواسطة تشغيل المبادلات الحرارية التي فيها يتم إدخال الزيوت العضوية مع الطاقة الشمسية.

يكون العيب هنا أنه لا تتاح الطاقة في الزيوت المستخدمة كوسط انتقال حراري أثناء الليل، تحت الظروف الغيمية، أو أثناء صيانة الوحدات. من ثم تكون هناك حاجة إلى وسائل تخزين الطاقة التي تمتص الطاقة الحرارية الزائدة من وحدة الطاقة الشمسية وتغذيتها في المبادل الحراري عند الطلب، أي في الليل على سبيل المثال.

تكشف براءة الاختراع الألمانية رقم DE 102011008091.0 فعلياً عن وسط انتقال حراري لوحدة الطاقة الشمسية الحرارية. يشتمل هذا المزيج الملحي على نترات باريوم و/ أو نترات سترونشيوم في خليط الملح. تبرز المزيجات الملحية للاستخدام في صورة وسط انتقال حراري في وحدات الطاقة الشمسية الحرارية بشكل عام تحديداً درجات حرارة انصهار منخفضة مثل أقل من 150°م أو حتى درجات حرارة أقل. تتضمن خلائط الملح ذات انصهار منخفض تحديداً دائماً نسبة عالية من أيونات البوتاسيوم، على سبيل المثال حتى 54 مول % من أيونات البوتاسيوم في خليط ملح نترات الكالسيوم/ الصوديوم/ البوتاسيوم كما هو معروف من EP 004976.

لوسط تخزين الحرارة، لا تكون نقطة الانصهار المنخفضة لخليط الملح هامة لوسط الانتقال الحراري، حيث لا تعتمد مناسبة وسائل التخزين للطاقة للاستخدام في المبادلات الحرارية على درجة الإسالة.

يتم استخدام خلائط الملح فعلياً في المبادلات الحرارية في وحدات الطاقة الشمسية المعروفة حتى الآن مع الزيت في صورة وسط انتقال حراري، ولكن تكون كمية نترات البوتاسيوم عامل تكلفة كبيرة هنا. من ثم تكون هناك حاجة إلى تقليل كمية نترات البوتاسيوم في خلائط الملح المناسبة للتخزين الحراري مع سعة حرارية قابلة المقارنة، لزوجة دينامية واستقرار حراري.

يمكن تشغيل وحدات الطاقة الشمسية الحرارية بواسطة الأبراج الشمسية، تقنية المرآة ذات القطع المكافئ و/ أو مرايا فرسنال. تكون أوساط الانتقال الحراري المناسبة زيوت عضوية، تكون وحدات الطاقة الشمسية قيد الاعتبار الخاص هنا تلك التي فيها يتم استخدام الزيوت التي تتضمن نقطة الانصهار الأقل من 30°م ودرجة حرارة التشغيل الأقصى في المدى من 400°م إلى 500°م.

من ثم يكون هدف الاختراع الحالي تحديد خليط الملح الذي يكون مناسب لتخزين الطاقة لوحدات الطاقة الشمسية التي تعمل بالزيت في نفس الوقت لا يكون مكلف للغاية، ويحتوي على نسبة من بوتاسيوم أقل من 50 مول %.

يتم تحقيق هذا الهدف بواسطة موضوع الاختراع الحالي، الذي يتعلق بخليط ملح ثنائي يشتمل على مكونين لتخزين الطاقة في وحدات الطاقة الشمسية التي تتضمن مدى انصهار من 200°م إل 250°م، يشتمل على نترات صوديوم والملح المزدوج $KNO_3*5Ca(NO_3)_2*xH_2O$ حيث يمكن أن يكون x أي عدد صحيح من صفر إلى 10. يوفر الاختراع أيضاً استخدام خليط الملح في وحدة الطاقة الشمسية المشغلة بالزيت كوسط انتقال حراري.

في نموذج مجدي للاختراع، يشتمل خليط الملح أيضاً على نترات الكالسيوم في كمية تصل إلى 30 مول %.

في نموذج مجدي من الاختراع، يوجد نترات الصوديوم في خليط الملح بكمية 85 إلى 97 مول %.

كشائبة، يحتوي خليط الملح على سبيل المثال نتيجة للتحضير، على نترات الأمونيوم بكميات تصل إلى 0.07 % بالوزن.

يمكن أن يحتوي خليط الملح نتيجة للتحضير على كميات صغيرة من الكلوريد، على سبيل المثال بين 0.06 % و 0.04 % بالوزن.

في نموذج مجدي، يوجد الملح المزدوج في الشكل المزال منه الماء، أي مع x = صفر، في خليط الملح، بكمية 3 إلى 15 مول %.

كما هو متطلب، يمكن أن يوجد الملح المزدوج في خليط الملح مع محتوى مختلف من الماء للبلورة، مع x = صفر إلى x = 10، حيث ترتفع كمية الملح المزدوج في خليط الملح إلى 45 % إلى 55 % بالوزن عندما يكون x = 10. في نفس الوقت، ترتفع نسبة كمية الملح المزدوج بالمائة بالوزن في خليط الملح مع محتوى ماء البلورة.

الأمثلة:

الجدول 1

مكون الملح	العينة المرجعية ملح الطاقة الشمسية	رقم 1	رقم 2	رقم 3	رقم 4
$NaNO_3$ (بالوزن %)	60	46.21	47.21	48.19	50.20

KNO_3 [بالوزن %]	40	صفر	صفر	صفر	صفر
$KNO_3 \cdot 5Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ [% بالوزن]	صفر	53.79	52.80	51.81	49.80

يوضح الجدول 1 سلسلة خلائط الملح وفقاً للاختراع وتركيبتها مقارنة بملح الطاقة الشمسية التقليدي الذي يشتمل على الصوديوم والبوتاسيوم في نسبة 6: 4. تم بحث هذه الخلائط، تماماً مثل العينة المرجعية فيما يتعلق بخصائص الانصهار لها، يتم توضيح النتائج في شكل 1.

يوض الجدول 2 الانخفاض في حيث التآكل ومن ثم محتوى الكلوريد غير المطلوب في خليط الملح من خلال استخدام الملح المزدوج المعياري التجاري.

الجدول 2

مكون الملح	ملح الطاقة الشمسية لمكون الملح التقليدي	خليط مقترح
$NaNO_3$ [% بالوزن]	60	50.2
KNO_3[% بالوزن]	40	صفر
$KNO_3 \cdot 5Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$% بالوزن]	صفر	49.8
محتوى الكلوريد [% بالوزن]	0.088	0.040
الفرق عن ملح الطاقة الشمسية [% بالوزن]	صفر	55-

يتغلب الاختراع الحالي على العيوب الكبيرة للمجال السابق في حالة خلائط الملح التي يتم استخدامها لتخزين الطاقة في وحدات الطاقة الشمسية. أيضاً، يكون من الممكن تقليل بشكل بارز

التكاليف من خلال استخدام ملح نترات البوتاسيوم/ الكالسيوم المزدوج $KNO_3 \cdot 5Ca(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ الذي يمكن إنتاجه مع شوائب قليلة مع مناسبةو متساوية لتخزين الطاقة في وحدات الطاقة الشمسية التي يتم تشغيلها مع الزيت كوسط انتقال حراري.

يتعلق الاختراع بخليط ملح في صورة وسط تخزين الطاقة لمبادل حراري لوحدة الطاقة الشمسية، على سبيل المثال

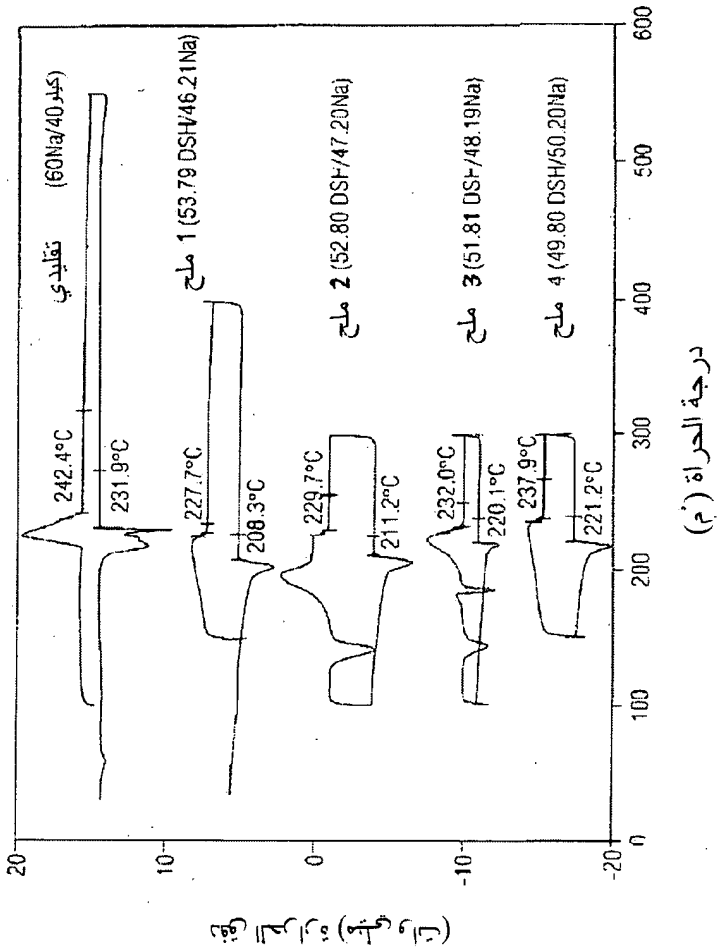
في الليل أو تحت الظروف الغيمية. يحل خليط الملح للاختراع محل مركبات نترات البوتاسيوم التقليدي ونترات الكالسيوم في خلائط الملح مع ملح بوتاسيوم/كالسيوم مزدوج يتضمن البوتاسيوم: الكالسيوم في نسبة 1: 5.

عناصر الحماية

1. خليط ملح ثنائي يشتمل على مكونين لتخزين الطاقة في وحدات الطاقة الشمسية- الحرارية التي تتضمن مدى انصهار من 200°م إلى 250°م، يشتمل على نترات صوديوم وملح مزدوج $KNO_3*5Ca(NO_3)_2*xH_2O$ حيث يمكن أن يكون x أي عدد صحيح من صفر إلى 10.

2. خليط الملح كما تم حمايته في عنصر الحماية 1، حيث يوجد الملح المزدوج $KNO_3*5Ca(NO_3)_2*xH_2O$ حيث يمكن أن يكون x أي عدد صحيح من صفر إلى 10 بكمية من 3 إلى 10 مول % عندما يكون x = صفر و 45 % إلى 55 % بالوزن عندما $9 > x > 11$ وأي قيم مرغوب فيها فيما بينهما.

3. استخدام خليط الملح في وحدة طاقة شمسية تعمل بالزيت كوسط انتقال حراري، في صورة وسط تخزين طاقة في مبادل حراري لوحدة الطاقة الشمسية.


تقليدي (60Na/40كيلو)
242.4°C
231.9°C
ملح 1 (53.79 DSH/46.21Na)
227.7°C
208.3°C
ملح 2 (52.80 DSH/47.20Na)
229.7°C
211.2°C
ملح 3 (51.81 DSH/48.19Na)
232.0°C
220.1°C
ملح 4 (49.80 DSH/50.20Na)
237.9°C
221.2°C
20
10
0
-10
-20
0
100
200
300
400
500
600
درجة الحرارة (°م)

شكل 1

MA 38929B1

ROYAUME DU MAROC
****
OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
****

المملكة المغربية
المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

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 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 38929	Date de dépôt : 05/08/2014 Date d'entrée en phase nationale : 25/03/2016 Date de priorité: 26/09/2013
Déposant : SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT	
Intitulé de l'invention : MÉLANGE DE SELS EN TANT QUE SUBSTANCE D'ACCUMULATION POUR UNE CENTRALE HÉLIOTHERMIQUE FONCTIONNANT À L'HUILE	

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	**Date d'établissement du rapport** : 12/08/2016
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	

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
  1-5 Pages
- Revendications
  3
- Planches de dessin
  1 Page

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, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	DE102011083735A1; SIEMENS AG [DE] ; 04-04-2013 paragraphe [0001]-[0002], [0009]-[0011], [0032], [0048]-[0051]	1-3
A	EP0049761A1; GOERIG & CO GMBH & CO KG [DE] ; 21-04-1982 Document en entier	1-3
A	DE102010041460A1; SIEMENS AG [DE]; 19-01-2012 & US2013180519 (A1) Document en entier	1-3

***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 1-3 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-3 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-3 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 : DE102011083735A1
D2 : EP0049761A1
D3 : DE102010041460A1
& US2013180519 (A1)

1. **Nouveauté (N) :**

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-3, 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 étant l'art antérieur le plus proche de l'objet de la revendication 1 divulgue un mélange de sel pour une centrale solaire et un procédé de production de celui-ci, dans lequel le mélange de sels est produit à base de nitrate, comme les mélanges de sels fondus connus, et dans lequel le mélange de sels contient des micro et/ou nanoparticules en une quantité de 0,001 à 5% en poids. Par exemple, le mélange consiste en nitrate de sodium, nitrate de potassium, le nitrate de calcium et eutectoïde à 133°C est utilisé (paragraphes [0001], [0002], [0009] - [0011], [0032], [0048] - [0051]).

L'objet de la revendication 1 diffère donc de D1 en ce que le mélange de sels contient différentes concentrations des sels de nitrate.

Dans la présente demande, il est cité que la quantité de chlorure corrosif en comparaison avec le sel fondu solaire classique diminuerait en utilisant le sel double K/Ca.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un nouveau mélange de sels fondus.

La solution proposée n'est pas évidente, car il n'y a aucune incitation dans les documents de l'art antérieur constitué par D1-D3 pour que l'homme du métier arrive au résultat désiré.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 implique une activité inventive conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

La revendication 2 dépend de la revendication 1 et satisfait donc en tant que telle aux exigences de l'activité inventive conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

La revendication indépendante 3 est une revendication correspondante à la revendication 1 dans d'autre catégorie. Par conséquent, l'objet de la revendication 3 implique une activité inventive conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. 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.