



(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 43469 B1** (51) Cl. internationale : **F24J 2/46; C09K 5/12**

(43) Date de publication :
28.06.2019

(21) N° Dépôt :
43469

(22) Date de Dépôt :
20.04.2017

(30) Données de Priorité :
28.04.2016 EP 16167379.3

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/EP2017/059390 20.04.2017

(71) Demandeur(s) :
BASF SE , Carl-Bosch-Strasse 38 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE)

(72) Inventeur(s) :
**WORTMANN,Juergen ; WEIGUNY,SABINE ; FEDERSEL,KATHARINA ; HINRICHS,
MATTHIAS ; MAURER,STEPHAN**

(74) Mandataire :
CABINET CHARDY - PATENTMARK

(54) Titre : **UTILISATION D'UNE COMPOSITION DE SEL DE NITRATE COMME AGENT CALOPORTEUR OU ACCUMULATEUR DE CHALEUR POUR LA PREMIERE MISE EN SERVICE D'UN DISPOSITIF CONTENANT CES AGENTS**

(57) Abrégé : L'invention concerne l'utilisation d'une composition de sel de nitrate Z contenant Z1 au moins un nitrate de métal alcalin et éventuellement un nitrate de métal alcalino-terreux ainsi que Z2 au moins un nitrite de métal alcalin et éventuellement un nitrite de métal alcalino-terreux en une quantité de Z2 dans la plage de 1,1 à 15,0 % en mole par rapport à la somme de Z1 + Z2 comme agent caloporteur ou d'accumulation de chaleur dans des dispositifs dans lesquels de tels agents caloporteurs ou accumulateurs de chaleur sont contenus à une température dans la plage de 500 à 620°C et à une pression partielle d'oxygène au-dessus de la composition de sel de nitrate dans la plage de 0,1 à 1,0 atm, caractérisée en ce que, pour une température souhaitée choisie dans la plage susmentionnée et pour une pression partielle d'oxygène souhaitée choisie dans la plage susmentionnée, la quantité molaire du nitrite de métal alcalin et éventuellement du nitrite de métal alcalino-terreux est calculée par la formule suivante : (formule I) dans laquelle les variables présentent la signification suivante : XNitrite représente la fraction molaire de

nitrite dans un mélange nitrite/nitrate, $K_6(T)$ représente la constante d'équilibre dépendant de la température de la réaction (formule II) oxygène (formule III), pO_2 représente la pression partielle d'oxygène et T représente la température de la composition de sel de nitrate et on diminue éventuellement de 40 % ou on augmente éventuellement de 20 % la valeur calculée de la concentration molaire en composant Z2 et la composition de sel de nitrate Z étant chauffée lors de la première mise en service desdits dispositifs à une température de fonctionnement maximale dans la plage de 500 à 620°C.

BASF SE

160363

Utilisation d'une composition de sel de nitrate comme agent caloporteur ou accumulateur de chaleur pour la première mise en service d'un dispositif contenant ces agents

Résumé

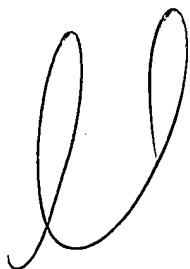
Utilisation d'une composition de sel de nitrate Z comprenant Z1 au moins un nitrate de métal alcalin et éventuellement un nitrate de métal alcalino-terreux ainsi que Z2 au moins un nitrite de métal alcalin et éventuellement un nitrite de métal alcalino-terreux en une quantité de Z2 comprise entre 1,1 et 15,0% en moles sur la base de la somme de Z1 plus Z2 en tant qu'agent caloporteur ou accumulateur de chaleur dans des appareils dans lesquels ces agents caloporteurs ou accumulateurs de chaleur sont compris à une température entre 500 et 620°C et une pression partielle d'oxygène sur la composition de sel de nitrate dans la plage de 0,1 à 1,0 atm, où la quantité molaire du nitrite de métal alcalin et éventuellement du nitrite de métal alcalino-terreux pour une pression partielle d'oxygène souhaitée, sélectionnée dans la plage indiquée ci-dessus est calculée pour une température souhaitée choisie dans la plage indiquée ci-dessus au moyen de la formule suivante

$$x_{\text{nitrite}} = \frac{K_g(T)}{K_g(T) + \sqrt{P_{O_2}}}$$

où les variables ont les significations suivantes:

x_{nitrite} est la fraction molaire de nitrite dans un mélange nitrite/nitrate,

$K_6(T)$ est la constante d'équilibre dépendante de la température du nitrate de réaction \rightleftharpoons nitrite + $\frac{1}{2}$ oxygène ($\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$), p_{O_2} est la pression partielle d'oxygène et T est la température de la composition du sel de nitrate, et la valeur calculée de la concentration molaire du composant Z2 est éventuellement réduite de 40% ou augmentée de 20% et la composition de sel de nitrate Z est chauffée à une température maximale de fonctionnement comprise entre 500 et 620°C lors du premier démarrage des dits appareils.



(P.V. 413 469)

TRENTIÈME ET DERNIER FEUILLET
DUPLICATA CONFORME A L'ORIGINAL
RAAT, LE 9/10/2018

BASF SE

160363

UTILISATION D'UNE COMPOSITION DE SEL DE NITRATE COMME AGENT CALOPORTEUR OU ACCUMULATEUR DE CHALEUR POUR LA PREMIERE MISE EN SERVICE D'UN DISPOSITIF CONTENANT CES AGENTS

La description

La présente invention se rapporte à l'utilisation d'une composition de sel de nitrate Z comprenant Z1 au moins un nitrate de métal alcalin et éventuellement du nitrate de métal alcalino-terreux ainsi que Z2 au moins un nitrite de métal alcalin et éventuellement du nitrite de métal alcalino-terreux comme agent caloporteur ou accumulateur de chaleur dans des appareils dans lesquels ces agents caloporteurs ou accumulateurs de chaleur sont présents, tels que définis dans les revendications, ainsi qu'un procédé de la première mise en marche d'un appareil dans lequel un tel agent caloporteur ou accumulateur de chaleur est utilisé, tel que défini dans les revendications.

Les agents caloporteurs ou accumulateurs de chaleur à base de solides inorganiques, en particulier de sels, sont connus à la fois en technologie chimique et en génie des centrales électriques. Ils sont généralement utilisés à des températures élevées, par exemple supérieures à 100°C, c'est-à-dire supérieures au point d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique, dans des appareils appropriés.

Un exemple d'appareils de ce type dans les usines chimiques servant à la préparation industrielle de divers produits

chimiques est ce que nous appelons ici et dans le domaine technique "réacteurs à bain de sel", qui fonctionnent habituellement à des températures d'environ 200 à 500°C.

Les agents caloporteurs sont des milieux qui sont chauffés par une source de chaleur, par exemple le soleil dans des centrales solaires thermiques, et transportent la chaleur qu'ils contiennent sur une distance donnée. Ils peuvent ensuite transférer cette chaleur vers un autre milieu, par exemple de l'eau ou un gaz, de préférence via des échangeurs de chaleur, cet autre fluide pouvant alors entraîner, par exemple, une turbine. Les agents caloporteurs peuvent également être utilisés en génie des procédés chimiques pour chauffer ou refroidir des réacteurs (par exemple, des réacteurs à bain de sel) à la température souhaitée.

Cependant, les agents caloporteurs peuvent également transférer la chaleur qu'ils contiennent à un autre milieu (par exemple, une masse fondue de sel) présent dans un récipient de stockage et ainsi transmettre la chaleur au stockage. Cependant, les agents caloporteurs eux-mêmes peuvent aussi être introduits dans un récipient de stockage et y rester. Ils agissent alors à la fois comme agents caloporteurs et accumulateurs de chaleur.

Les accumulateurs de chaleur comprennent des agents accumulateurs de chaleur, généralement des compositions, par exemple les mélanges selon l'invention, capables de stocker une quantité de chaleur pendant un temps déterminé. Les accumulateurs de chaleur pour les fluides, de préférence liquides, les agents accumulateurs de chaleur sont généra-

lement formés par un récipient fixe qui est de préférence isolé contre les pertes de chaleur.

Les centrales thermiques solaires (également désignées ici et dans le domaine technique sous le nom de "centrales solaires thermiques") constituent un domaine d'application encore relativement nouveau pour les agents caloporteurs ou accumulateurs de chaleur pour la production d'énergie électrique.

Un exemple d'une centrale solaire thermique est représenté schématiquement dans la figure 1.

Dans la figure 1, les numéros de référence ont les significations suivantes:

- 1 rayonnement solaire
- 2 récepteur
- 3 flux d'un agent caloporteur chauffé
- 4 flux d'un agent caloporteur froid
- 5a partie chaude d'un système de stockage de chaleur
- 5b partie froide d'un système de stockage de chaleur
- 6 flux d'un agent caloporteur chaud en provenance du système de stockage de chaleur
- 7 flux d'un agent caloporteur refroidi dans le système de stockage de chaleur
- 8 échangeur de chaleur (agent caloporteur: vapeur)
- 9 flux de vapeur
- 10 flux de condensat
- 11 turbines avec générateur et système de refroidissement
- 12 flux d'énergie électrique
- 13 chaleur perdue

Dans une centrale solaire thermique, le rayonnement solaire focalisé (1) chauffe un agent caloporteur, généralement dans un système récepteur (2) constitué généralement d'une combinaison de "récepteurs" tubulaires. L'agent caloporteur circule, généralement entraîné par des pompes, généralement d'abord dans un système de stockage de chaleur (5a), et passe ensuite par le conduit (6) dans un échangeur de chaleur (8) où il transfère sa chaleur dans l'eau afin de générer de la vapeur (9) qui entraîne une turbine (11) qui, enfin, comme dans une centrale électrique classique, entraîne un générateur pour produire de l'énergie électrique. Lors de la génération d'énergie électrique (12), la vapeur perd de la chaleur (13), puis revient généralement sous forme de condensat (10) dans l'échangeur de chaleur (8). L'agent caloporteur refroidi s'écoule de l'échangeur de chaleur (8) généralement via la région froide (5b) d'un système de stockage de chaleur vers le système récepteur (2) dans lequel il est à nouveau chauffé par le rayonnement solaire et un circuit est formé.

Le système de stockage peut consister en un réservoir chaud (5a) et un réservoir froid (5b), par exemple sous la forme de deux récipients séparés. Une variante de construction d'un système de stockage approprié est, par exemple, un stockage en couches ayant une région chaude (5a) et une région froide (5b), par exemple dans un récipient.

Des détails sur les centrales solaires thermiques sont décrits, par exemple, dans Bild der Wissenschaft, 3, 2009, pages 82 à 99 et ci-après.

Actuellement, trois types de centrales solaires thermiques revêtent une importance particulière: la centrale cylindro-parabolique, la centrale de Fresnel et la centrale à tour. Dans la centrale cylindro-parabolique, le rayonnement solaire est focalisé au moyen de creux paraboliques de miroirs dans la ligne focale des miroirs. Un tube (généralement appelé "récepteur") rempli d'un agent caloporteur y est présent. L'agent caloporteur est réchauffé par le rayonnement solaire et se dirige vers l'échangeur de chaleur où il transfère sa chaleur à la génération de vapeur, comme décrit ci-dessus. Le système de tubes creux paraboliques peut, dans les centrales solaires thermiques actuelles, atteindre une longueur de plus de 100 kilomètres.

Dans la centrale de Fresnel, le rayonnement solaire est généralement focalisé au moyen de miroirs plats sur une ligne focale. Un tube (généralement appelé "récepteur") à travers lequel un agent caloporteur circule y est présent. Contrairement aux centrales cylindro-paraboliques, le miroir et le tube ne suivent pas ensemble la position du soleil mais plutôt le positionnement des miroirs est ajusté par rapport au tube fixe. La disposition des miroirs suit la position du soleil, de sorte que le conduit tubulaire fixe soit toujours situé au niveau de la ligne focale des miroirs. Dans les centrales de Fresnel, le sel fondu peut également être utilisé comme agent caloporteur. Les centrales électriques à sel de Fresnel sont actuellement encore en grande partie en développement. Dans les centrales électriques à sel de Fresnel, la production de vapeur ou d'énergie électrique se fait de manière analogue à la centrale parabolique.

Dans la centrale solaire thermique à tour (ci-après dénommée également "centrale électrique à tour"), une tour est encerclée de miroirs, dans le domaine technique également dénommée "héliostats", qui rayonnent de manière focalisée le rayonnement solaire jusqu'à un récepteur central dans la partie supérieure de la tour. Dans le récepteur, qui est généralement constitué de faisceaux de tubes, un agent caloporteur est chauffé et cela produit, de manière analogue à la centrale parabolique ou à la centrale de Fresnel, via des échangeurs de chaleur, de la vapeur pour générer de l'énergie électrique.

Les agents caloporteurs ou accumulateurs de chaleur à base de sels inorganiques sont connus depuis longtemps. Ils sont généralement utilisés à des températures auxquelles l'eau est gazeuse, c'est-à-dire généralement à 100°C et plus.

Les agents caloporteurs ou accumulateurs de chaleur connus qui pouvant être utilisés à une température relativement élevée, sont les compositions comprenant des nitrates de métaux alcalins et/ou des nitrates de métaux alcalino-terreux, éventuellement aussi en mélange avec des nitrites de métaux alcalins et/ou des nitrites de métaux alcalino-terreux.

Un produit de Coastal Chemical Company LLC ayant la composition de nitrate de potassium:nitrate de sodium à 40% en poids:60% en poids est, par exemple, largement utilisé pour la première mise en marche ainsi qu'en cours de fonctionnement de centrales solaires thermiques ayant une température maximale de fonctionnement supérieure à 500°C. Les mélanges de sels de nitrate ayant un rapport molaire

sodium/potassium différent sont également utilisables et ne diffèrent essentiellement que peu en ce qui concerne leurs propriétés physiques, par exemple par leurs plages de fusion. La publication standard pour l'installation et l'exploitation des centrales solaires thermiques à tour utilisant des mélanges de sels de nitrate est Zavoico, A. B. (2001) dans Solar Power Tower: Design Basis Document; SAND2001-2100. Sandia National Laboratories, San Francisco. Zavoiko fournit des mélanges de sels de nitrate de potassium-sodium purs en tant qu'agent caloporteur ou accumulateur de chaleur de référence pour ces centrales solaires thermiques.

Toutefois, de tels mélanges de sels de nitrates peuvent être encore améliorés, car leur chauffage peut entraîner la formation de grandes quantités de gaz de décomposition, ce qui peut entraîner des risques de surchauffe, notamment dans les tubes récepteurs des centrales électriques à tour à cause des cavités gazeuses formées dans la masse fondue de sel, réduisant ainsi la dissipation de chaleur. Les grandes quantités de mélange de sels de nitrates utilisées dans de telles centrales solaires doivent généralement être chauffées très lentement et avec précaution, ce qui retarde le processus de démarrage et n'est pas économique. De plus, il faut tenir compte du fait que les mélanges susmentionnés de sels de nitrates purs se décomposent partiellement avec l'élimination de l'oxygène et de l'oxyde d'azote même à des vitesses de chauffage modérées.

La libération de grandes quantités d'oxygène gazeux entraîne également une décharge supplémentaire d'oxydes d'azote de la phase gazeuse au-dessus du mélange de sels

fondu dans l'environnement. Ce processus, également appelé "effet de décapage", conduit à une décomposition accrue de sels de nitrates avec formation de gaz d'oxyde d'azote. Cela a pour inconvénient que, d'une part, les émissions de gaz d'oxydes d'azote dans l'environnement sont augmentées et, d'autre part, que l'augmentation de la corrosivité de la masse fondue de sel de nitrate est accélérée.

Il est connu de D.A. Nissen et D.E. Meeker, Inorg. Chem. 1983, 22, 716-721, qu'un mélange de nitrate de sodium et de nitrate de potassium dégage de l'oxygène à des températures élevées.

Un objet de la présente invention était de développer un agent caloporteur ou un agent accumulateur de chaleur qui ne présente pas les inconvénients des compositions de sels de nitrate connues lors du chauffage pendant la première mise en marche d'appareils comprenant ces agents.

Pour des raisons de rationalité, les appareils définis dans la description et dans les revendications, dans lesquels sont compris les agents caloporteurs ou accumulateurs de chaleur, en particulier leurs modes de réalisation préférés et particulièrement préférés, par exemple des centrales de production de chaleur et/ou d'énergie électrique, des appareils d'installations de traitement chimique ou de durcissement des métaux, seront ci-après également appelés "appareils de transfert de chaleur selon l'invention".

Nous avons donc trouvé l'utilisation définie dans les revendications, ainsi que le processus défini dans ces revendications.

Pour des raisons de rationalité, les compositions de sels de nitrate définies dans la description et dans les revendications, en particulier leurs modes de réalisation préférés et particulièrement préférés, seront également désignées ci-après par "composition de sels de nitrate selon l'invention".

Aux fins de la présente invention, un métal alcalin est lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, de préférence lithium, sodium, potassium, de manière particulièrement préférée sodium, potassium, sauf indication contraire explicite.

Aux fins de la présente invention, un métal alcalino-terreux est béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum, de préférence calcium, strontium, baryum, de manière particulièrement préférée calcium et baryum, sauf indication contraire explicite.

La composition de sels de nitrate selon l'invention Z comprend Z1 au moins un nitrate de métal alcalin et éventuellement un nitrate de métal alcalino-terreux ainsi que Z2 au moins un nitrite de métal alcalin et éventuellement un nitrite de métal alcalino-terreux en tant que constituants substantiels.

Un mode de réalisation bien adapté de la composition de sels de nitrate selon l'invention comprend un nitrate de métal alcalin Z1 et un nitrite de métal alcalin Z2 en tant que constituants substantiels.

Le nitrate de métal alcalin est ici un nitrate, de préférence pratiquement sans eau, de manière particulièrement préférée sans eau de cristallisation, le nitrate des métaux lithium, sodium, potassium, rubidium ou césium, de préférence lithium, sodium, potassium, de manière particulièrement préférée sodium, potassium, généralement désigné sous le nom de MetNO_3 , où Met représente les métaux alcalins décrits ci-dessus, le terme nitrate de métal alcalin englobant à la fois un seul nitrate et également des mélanges des nitrates de ces métaux, par exemple le nitrate de potassium plus le nitrate de sodium.

Le nitrite de métal alcalino-terreux est ici un nitrite, de préférence pratiquement sans eau, de manière particulièrement préférée sans eau de cristallisation, le nitrite des métaux magnésium, calcium, strontium, baryum, de préférence calcium, strontium, baryum, de manière particulièrement préférée calcium et baryum, généralement décrit comme $\text{Met}(\text{NO}_2)_2$, où Met représente les métaux alcalino-terreux décrits ci-dessus, le terme nitrite de métal alcalino-terreux englobant à la fois un seul nitrite et également des mélanges des nitrites de ces métaux, par exemple le nitrite de calcium plus le nitrite de magnésium.

On préfère les compositions de sels de nitrate suivantes selon l'invention:

La composition de sel de nitrate selon l'invention comprenant un nitrate de métal alcalin Z1 choisi dans le groupe consistant en nitrate de sodium et nitrate de potassium et un nitrite de métal alcalin Z2 en tant que constituants substantiels;

La composition de sel de nitrate selon l'invention comprenant un nitrate de métal alcalin Z1 et un nitrite de métal alcalin Z2 choisi dans le groupe consistant en nitrite de sodium et nitrite de potassium en tant que constituants substantiels;

La composition de sel de nitrate selon l'invention comprenant un nitrate de métal alcalin Z1 choisi dans le groupe consistant en nitrate de sodium et nitrate de potassium et un nitrite de métal alcalin Z2 choisi dans le groupe consistant en nitrite de sodium et nitrite de potassium en tant que constituants substantiels;

La composition de sel de nitrate Z comprend le au moins un nitrite de métal alcalin et éventuellement un nitrite de métal alcalino-terreux Z2 en une quantité dans la gamme de 1,1 à 15,0% en moles, sur la somme des composants Z1 plus Z2, cette quantité se rapportant expressément aux compositions préférées de sels de nitrate indiquées ci-dessus.

La composition de sel de nitrate Z selon l'invention est utilisée à une température comprise dans l'intervalle allant de 500 à 620°C, de préférence dans l'intervalle de 550 à 580°C, et à une pression partielle d'oxygène p_{O_2} sur la composition de sel de nitrate selon l'invention dans la gamme de 0,1 à 1,0 atm, de préférence dans la gamme de 0,2 à 0,4 atm, de manière particulièrement préférée dans la gamme de 0,21 à 0,35 atm.

La teneur en composant Z2 de la composition de sel de nitrate Z selon l'invention est de préférence guidée par la température souhaitée choisie dans la plage définie ci-

dessus et par la pression partielle d'oxygène p_{O_2} sélectionnée dans la plage définie ci-dessus et est calculée approximativement à l'aide de la formule suivante dans laquelle les variables ont les significations suivantes:

$$x_{\text{nitrite}} = \frac{K_6(T)}{K_6(T) + \sqrt{p_{O_2}}}$$

x_{nitrite} est la fraction molaire de nitrite dans un mélange nitrite/nitrate,

$K_6(T)$ est la constante d'équilibre dépendant de la température du nitrate de réaction \rightleftharpoons nitrite + $\frac{1}{2}$ oxygène ($\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \frac{1}{2} \text{O}_2$), les valeurs de $K_6(T)$ pouvant être prises, par exemple, dans D.A. Nissen et D.E. Meeker, Inorg. Chem. 1983, 22, 716-721, p_{O_2} est la pression partielle d'oxygène et T est la température de la composition de sel de nitrate selon l'invention.

La valeur calculée de la concentration molaire du composant Z2 est éventuellement réduite de 40%, de préférence 20%, ou augmentée de 20%, de préférence 10%.

La concentration molaire du composant Z2 telle que calculée au moyen de la formule ci-dessus est de préférence utilisée.

Cependant, il est possible, par exemple, qu'une quantité particulière du nitrate présent dans les compositions de sels de nitrate selon l'invention soit réduite en nitrite lors de la première mise en marche; par exemple au moyen de a) les réductions suivantes: passivation des pièces métalliques, matières de charge entrant en contact avec le mélange de sels de nitrates selon l'invention ou b)

génération d'une concentration en oxygène accrue souhaitée par rapport à l'air ambiant par décomposition des sels de nitrates. Dans ces cas, il est conseillé de réduire la quantité calculée de nitrite Z2 d'une certaine quantité.

Des exemples de la proportion du composant Z2 en pourcentage molaire dans le mélange Z pour des paires de valeurs particulières de pression partielle température/oxygène sont indiqués ci-dessous et sont basés sur la formule ci-dessus:

Tem- pérature	Pression partielle d'oxygène						
	T/°C	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	p/atm
500	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1	mol% [1]
505	1,8	1,6	1,5	1,4	1,3	1,3	mol%
510	2,0	1,8	1,6	1,5	1,4	1,4	mol%
515	2,2	2,0	1,8	1,7	1,6	1,6	mol%
520	2,5	2,2	2,0	1,9	1,8	1,8	mol%
525	2,8	2,5	2,3	2,1	2,0	2,0	mol%
530	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	2,2	mol%
535	3,4	3,0	2,8	2,6	2,4	2,4	mol%
540	3,7	3,3	3,1	2,8	2,7	2,7	mol%
545	4,1	3,7	3,4	3,1	2,9	2,9	mol%
550	4,5	4,1	3,7	3,5	3,2	3,2	mol%
555	5,0	4,5	4,1	3,8	3,6	3,6	mol%
560	5,5	4,9	4,5	4,2	3,9	3,9	mol%
565	6,0	5,4	4,9	4,6	4,3	4,3	mol%
570	6,5	5,9	5,4	5,0	4,7	4,7	mol%
575	7,2	6,4	5,9	5,5	5,2	5,2	mol%
580	7,8	7,0	6,5	6,0	5,6	5,6	mol%
585	8,5	7,7	7,0	6,6	6,2	6,2	mol%
590	9,2	8,3	7,7	7,1	6,7	6,7	mol%
595	10,0	9,1	8,3	7,8	7,3	7,3	mol%

Température	Pression partielle d'oxygène					
	T/°C	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4
600,0	10,8	9,8	9,0	8,4	7,9	mol%
605,0	11,7	10,6	9,79	9,1	8,6	mol%
610,0	12,7	11,5	10,6	9,9	9,3	mol%
615,0	13,7	12,4	11,4	10,7	10,1	mol%
620,0	14,7	13,3	12,3	11,5	10,9	mol%

[1] Concentration de nitrite Z2 dans la composition de sels de nitrate Z

Outre les composants substantiels susmentionnés, la composition de sel de nitrate Z selon l'invention peut également comprendre de petites concentrations d'autres constituants, par exemple des composés basiques choisis dans le groupe constitué par (i) l'oxyde de métal alcalin Met_2O , où Met est de préférence sodium et/ou potassium, (ii) le carbonate de métal alcalin, de préférence le carbonate de sodium, (iii) le composé de métal alcalin qui se décompose en oxyde de métal alcalin ou en carbonate de métal alcalin dans la plage de températures de 250°C à 600°C, (iv) l'hydroxyde de métal alcalin MetOH , dans lequel Met est de préférence sodium et/ou potassium, (v) le peroxyde de métal alcalin Met_2O_2 , dans lequel Met est de préférence du sodium et/ou du potassium et (vi) le superoxyde de métal alcalin MetO_2 dans lequel Met est de préférence du sodium et/ou du potassium, en une quantité totale des équivalents de base allant de 0,0001 à 1% en moles, de préférence de 0,001 à 0,05% en moles, dans chaque cas sur la base de la composition de sel de nitrate Z. Les concentrations plus faibles en équivalents de base sont généralement utilisées à des températures relativement élevées par rapport à des températures plus basses.

La somme de tous les constituants de la composition de sel de nitrate Z selon l'invention est de 100% en moles.

Lorsqu'il est utilisé comme agent caloporteur ou accumulateur de chaleur dans la première mise en marche des appareils de transfert de chaleur selon l'invention, de préférence de centrales solaires thermiques ou de réacteurs à bain de sel, de manière particulièrement préférée de centrales électriques à tour, la composition de sel de nitrate Z selon l'invention est chauffée à une température maximale de fonctionnement comprise entre 500 et 620°C, de préférence entre 550 et 580°C.

La composition de sel de nitrate selon l'invention passe à l'état fondu et généralement pompable à une température supérieure à environ 100 à 300°C, en fonction, entre autres, de la teneur en nitrite et du rapport des cations formant le mélange.

Lors de la première mise en marche des appareils de transfert de chaleur selon l'invention, la composition fraîche de sel de nitrate Z selon l'invention, c'est-à-dire la composition de sel de nitrate Z qui n'a pas encore été chauffée à une température comprise entre 500 et 620°C, est généralement mélangée dans un appareil de fusion pourvu d'un dispositif de chauffage et de broyage et est généralement agencé séparément mais connecté à un réservoir d'accumulation de chaleur de la centrale solaire thermique, fondu par chauffage lent et introduit sous forme fondue dans l'appareil de transfert de chaleur selon l'invention.

La température de fusion est habituellement comprise entre 220 et 350°C et n'est généralement pas suffisamment élevée pour provoquer une décomposition considérable de la composition de sels de nitrate selon l'invention.

Les appareils de transfert de chaleur selon l'invention sont ensuite alimentés avec cette masse fondue. Lors de la première mise en marche des appareils de transfert de chaleur selon l'invention, cette masse fondue est alors chauffée à la température maximale de fonctionnement comprise entre 500 et 620°C.

Les inconvénients susmentionnés dans une première mise en marche classique peuvent être évités en utilisant la composition de sel de nitrate selon l'invention. La première mise en marche de l'appareil de transfert de chaleur selon l'invention peut être configurée de sorte que la phase gazeuse sur une partie de la surface ou sur toute la surface de la composition de sel de nitrate selon l'invention soit (a) en communication avec l'air ambiant, qui est ici ou dans le domaine spécialisé, également appelé "mode de fonctionnement ouvert", ou (b) sans échange avec l'air ambiant, également appelé "mode de fonctionnement fermé".

En un mode de fonctionnement ouvert, la pression partielle d'oxygène sur le sel fondu à la fin du démarrage atteint une valeur de 0,21 atm. Dans un mode de fonctionnement fermé, la pression partielle d'oxygène souhaitée sur la composition de sel de nitrate peut être ajustée. Par exemple, la pression partielle d'oxygène peut être sélectionnée de manière à ce qu'elle soit comprise entre 0,2 et 0,4 atm.

Un mode de réalisation préféré du premier démarrage des appareils de transfert de chaleur selon l'invention est décrit ci-dessous.

Un appareil de transfert de chaleur préféré est une centrale solaire thermique, comprenant de manière particulièrement préférée des accumulateurs de chaleur destinés à recevoir la composition de sel de nitrate selon l'invention à différentes températures.

Dans une variante, l'accumulateur de chaleur est généralement constitué d'au moins deux, de préférence deux, grands récipients, généralement un récipient relativement froid et un récipient plus chaud (également appelé "accumulateur à deux réservoirs"). La composition de sel de nitrate selon l'invention est généralement prélevée, de préférence à l'état fondu, par exemple sous forme de liquide pompable, dans le récipient relativement froid de la centrale solaire thermique et, par exemple, chauffée dans le champ solaire d'une centrale solaire cylindro-parabolique ou dans un tour à récepteur d'une centrale électrique à tour. Le mélange de sels fondus plus chaud ainsi chauffé est généralement acheminé dans le récipient chaud et y est stocké jusqu'à ce qu'il soit nécessaire de générer de l'énergie électrique.

Une autre variante d'un accumulateur de chaleur, appelé accumulateur en couches, consiste en un récipient dans lequel l'agent accumulateur de chaleur est stocké en couches ayant des températures différentes. Lors du retrait de l'accumulateur, le matériau est pris dans la région froide de l'accumulateur. Le matériau est chauffé et stocké

dans la région chaude de l'accumulateur. Le stockage en couches est donc utilisé d'une manière largement analogue à un stockage à deux réservoirs. Dans les réservoirs thermo-cliniques, les matériaux de remplissage solides sont également utilisés comme agents accumulateurs de chaleur dans les accumulateurs en couches. Les réservoirs thermo-cliniques sont également utilisés de manière analogue aux accumulateurs à deux réservoirs.

Un exemple d'une telle centrale solaire thermique est illustré dans la figure 1. Lors du premier démarrage d'une telle centrale solaire thermique, l'accumulateur de chaleur relativement froid de la centrale solaire thermique ainsi que les autres parties de la centrale solaire thermique qui sont en contact avec la composition de sel de nitrate selon l'invention sont, généralement juste au-dessus de la température de fusion, remplies jusqu'à un certain niveau avec la composition fraîche de sels de nitrate selon l'invention. Ici, les parties de la centrale électrique qui sont mises en contact avec la composition de sels de nitrate selon l'invention sont préchauffées, par exemple au moyen de radiateurs électriques ou de brûleurs à gaz, à une température telle que la formation de solides qui gêneraient le processus ne se produise pas au contact du sel fondu avec des pièces d'installation.

Lorsque des quantités utilisables de la composition de sels de nitrate selon l'invention ont été introduites et fondues, de l'énergie solaire peut également être utilisée pour poursuivre la fusion des sels car le sel en fusion est chauffé davantage au-dessus du domaine de fusion au moyen du récepteur solaire. L'énergie thermique qui peut être

utilisée pour faire fondre d'autres quantités de sel est stockée dans une telle masse fondue.

Lorsque la quantité souhaitée de la composition de sel de nitrate selon l'invention a été complètement dissoute, le démarrage de la centrale solaire thermique peut se poursuivre. La composition de nitrate selon l'invention est ensuite acheminée sur ou à travers le récepteur de la centrale solaire thermique et est chauffée. Au cours de cette procédure, la température de fonctionnement maximale souhaitée est atteinte dans la plage de 500 à 620°C.

Le premier démarrage de la centrale solaire thermique est généralement conclu dès que la composition de sel de nitrate Z selon l'invention en tant qu'agent caloporteur ou accumulateur de chaleur a été portée à la température de fonctionnement souhaitée dans la plage de 500 à 620°C et la centrale solaire thermique remplit sa fonction prévue en exploitation continue sans que la composition de la masse fondue de sels de nitrate ne change de manière significative par suite du dégagement d'oxygène. Ce processus est nettement plus court que la procédure de démarrage précédente, qui prend généralement plusieurs mois.

Des exemples de telles centrales solaires thermiques sont les centrales paraboliques, les centrales de Fresnel et de préférence les centrales électriques à tour.

Dans un mode de réalisation bien adapté, les compositions de sels de nitrate selon l'invention sont utilisées, de préférence à l'état fondu, par exemple en tant que liquide pompable, soit comme agent caloporteur, soit comme agent

accumulateur de chaleur dans les centrales solaires thermiques, par exemple, les centrales paraboliques, les centrales de Fresnel ou de préférence les centrales électriques à tour.

Dans un autre mode de réalisation bien adapté, les compositions de sels de nitrate selon l'invention sont utilisées, de préférence à l'état fondu, par exemple en tant que liquide pompable, à la fois en tant que milieu de transfert de chaleur et en tant qu'agent de stockage de chaleur dans les centrales solaires thermiques, par exemple les centrales paraboliques, les centrales de Fresnel ou de préférence les centrales électriques à tour; cette variante de procédé est également appelée "sel fondu direct" (DMS) dans le domaine technique.

Par exemple, les compositions de sels de nitrate selon l'invention sont utilisées, de préférence à l'état fondu, par exemple en tant que liquide pompable, en tant qu'agent caloporteur et/ou en tant qu'agent accumulateur de chaleur, de manière particulièrement préférée en tant qu'agent accumulateur de chaleur, dans les centrales à tour.

Lors de l'utilisation des compositions de sels de nitrate selon l'invention, de préférence à l'état fondu, par exemple en tant que liquide pompable, en tant qu'agent caloporteur dans les centrales solaires thermiques, par exemple les centrales à auge parabolique, les centrales à tour, les centrales de Fresnel, les agents caloporteurs sont véhiculés par des tubes chauffés à l'énergie solaire. Ici, ils transmettent généralement la chaleur qui en

résulte à un accumulateur de chaleur ou à l'échangeur de chaleur du réchauffeur de vapeur d'une centrale électrique.

La composition de sel de nitrate chaude selon l'invention est alors généralement retirée à l'état fondu, par exemple sous forme de liquide pompable, dans le récipient relativement chaud de l'accumulateur de chaleur ou la région relativement chaude de l'accumulateur en couches et pompée vers le générateur de vapeur d'une centrale thermique à vapeur. La vapeur qui y est produite et qui a été mise sous pression à plus de 100 bars entraîne généralement une turbine et un générateur pour fournir de l'énergie électrique au réseau électrique.

Au niveau de l'échangeur de chaleur (vapeur de sel), la composition de sel de nitrate selon l'invention à l'état fondu, par exemple sous forme de liquide pouvant être pompé, est généralement refroidie à environ 290°C et généralement renvoyée dans le récipient relativement froid de l'accumulateur de chaleur ou la partie relativement froide de l'accumulateur en couches. Lors du transfert de la chaleur des tubes qui ont été chauffés par énergie solaire vers l'accumulateur ou vers le générateur de vapeur, la composition de sel de nitrate selon l'invention sous forme fondue joue le rôle d'agent caloporteur. Lorsqu'elle est introduite dans l'accumulateur de chaleur, la même composition de sels de nitrate selon l'invention agit en tant qu'agent caloporteur afin de permettre, par exemple, de générer de l'énergie électrique à la demande. Cependant, la composition de sel de nitrate selon l'invention est, de préférence sous forme fondue, également utilisée comme agent caloporteur et/ou accumulateur de chaleur,

de préférence agent caloporteur, en génie des procédés chimiques, par exemple pour chauffer des appareils de réaction d'installations de fabrication de produits chimiques où un flux de chaleur très élevé doit généralement être transféré à des températures très élevées avec seulement de petites fluctuations. Un exemple ici est les réacteurs à bain de sel. Des exemples d'installations de production mentionnées sont les installations d'acide acrylique ou les installations de production de mélamine.

La présente invention fournit également un procédé de première mise en route d'un appareil dans lequel un agent caloporteur ou accumulateur de chaleur est utilisé à une température comprise dans l'intervalle de 500 à 620°C et une pression partielle d'oxygène sur la composition de sel de nitrate dans l'intervalle allant de 0,1 à 1,0 atm en introduisant l'agent caloporteur ou accumulateur de chaleur dans l'appareil et en le chauffant au moyen d'une source de chaleur, dans lequel l'agent caloporteur ou accumulateur de chaleur comprend une composition de sel de nitrate Z comprenant Z1 au moins un nitrate de métal alcalin et éventuellement un nitrate de métal alcalino-terreux ainsi que Z2 au moins un nitrite de métal alcalin et éventuellement un nitrite de métal alcalino-terreux en une quantité de Z2 comprise entre 1,1 et 15,0% en moles sur la base de la somme Z1 plus Z2 et de la quantité molaire du nitrite de métal alcalin et éventuellement le nitrite de métal alcalino-terreux à une température désirée choisie dans la plage indiquée ci-dessus et pour une pression partielle d'oxygène désirée choisie dans la plage indiquée ci-dessus est calculé au moyen de la formule suivante:

$$x_{\text{nitrite}} = \frac{K_6(T)}{K_6(T) + \sqrt{P_{O_2}}}$$

où les variables ont les significations susmentionnées et où la valeur calculée de la concentration molaire du composant Z2 est éventuellement réduite de 40% ou augmentée de 20%.

Autrement, les modes de réalisation préférés décrits dans la présente description et les revendications dépendantes s'appliquent expressément aux caractéristiques du dernier objet mentionné de la présente invention.

Un avantage de la composition de sel de nitrate selon l'invention et de son utilisation selon l'invention dans le premier démarrage des appareils de l'agent caloporteur selon l'invention, de préférence des centrales solaires thermiques, en particulier des centrales électriques à tour, réside dans le fait que le chauffage de la composition de sel de nitrate selon l'invention à la température maximale de fonctionnement (a) se produit plus rapidement que lors de l'utilisation de mélanges de sels de nitrate de l'art antérieur et (b) n'est pas associé au dégagement de grandes quantités de gaz, en particulier l'oxygène, et par exemple, le risque d'endommager les récepteurs solaires des centrales solaires thermiques, en particulier des centrales à tour, en raison d'une surchauffe est ainsi réduit et (c) l'émission d'oxyde d'azote dans l'environnement est supprimée ou réduite. Un autre avantage (d) du mélange de sels de nitrate selon l'invention est qu'une quantité de sels inférieure à celle habituelle selon l'art antérieur peut être introduite dans les appareils selon l'invention, par

exemple les centrales solaires thermiques, car la décomposition du mélange de sel et donc la réduction de la quantité est diminuée.

Revendications

1. L'utilisation d'une composition de sel de nitrate Z comprenant Z1 au moins un nitrate de métal alcalin et éventuellement un nitrate de métal alcalino-terreux ainsi que Z2 au moins un nitrite de métal alcalin et éventuellement un nitrite de métal alcalino-terreux en une quantité de Z2 comprise dans l'intervalle allant de 1,1 à 15,0% en moles sur la base de la somme de Z1 plus ceur dans des appareils dans lesquels ces agents caloporteurs ou accumulateurs de chaleur sont compris à une température entre 500 et 620°C et une pression partielle d'oxygène sur le composition de sel de nitrate dans la plage de 0,1 à 1,0 atm, où la quantité molaire du nitrite de métal alcalin et éventuellement du nitrite de métal alcalino-terreux étant à une température désirée choisie dans la plage indiquée ci-dessus et pour une pression partielle d'oxygène désirée choisie dans la plage indiquée ci-dessus est calculé au moyen de la formule suivante

$$x_{\text{nitrite}} = \frac{K_6(T)}{K_6(T) + \sqrt{P_{O_2}}}$$

où les variables ont les significations suivantes:
 x_{nitrite} est la fraction molaire de nitrite dans un mélange nitrite/nitrate,
 $K_6(T)$ est la constante d'équilibre dépendante de la température du nitrate de réaction \rightleftharpoons nitrite + $\frac{1}{2}$ oxygène ($\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$), p_{O_2} est la pression

partielle d'oxygène et T est la température de la composition du sel de nitrate,

et la valeur calculée de la concentration molaire du composant Z2 est éventuellement réduite de 40% ou augmentée de 20% et la composition de sel de nitrate Z est chauffée à une température de fonctionnement maximale comprise entre 500 et 620°C au premier démarrage des dits appareils.

2. L'utilisation selon la revendication 1, dans laquelle l'agent caloporteur et/ou accumulateur de chaleur est utilisé dans des centrales électriques pour générer de la chaleur et/ou de l'énergie électrique ou dans des procédés de traitement chimique.
3. L'utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les centrales pour générer de la chaleur et/ou de l'énergie électrique sont des centrales solaires.
4. L'utilisation selon la revendication 3, dans laquelle les centrales solaires thermiques sont du type centrales à tour.
5. L'utilisation selon la revendication 3 ou 4, dans laquelle les centrales solaires thermiques comprennent au moins deux réservoirs de stockage de chaleur destinés à recevoir des compositions de sels de nitrates Z à différentes températures, telles que définies dans la revendication 1.

6. Un procédé de première mise en service d'un appareil dans lequel un agent caloporteur ou accumulateur de chaleur est utilisé à une température située dans la plage allant de 500 à 620°C et une pression partielle d'oxygène sur la composition de sels de nitrate allant de 0,1 à 1,0 atm en introduisant l'agent caloporteur ou accumulateur de chaleur dans l'appareil et en le chauffant au moyen d'une source de chaleur, dans lequel l'agent caloporteur ou accumulateur de chaleur comprend une composition de sel de nitrate Z comprenant Z1 au moins un nitrate de métal alcalin et éventuellement un nitrate de métal alcalino-terreux ainsi que Z2 au moins un nitrite de métal alcalin et éventuellement un nitrite alcalino-terreux en une quantité de Z2 comprise entre 1,1 et 15,0% en moles sur la base de la somme Z1 plus Z2 et de la quantité molaire du nitrite de métal alcalin et éventuellement, le nitrite de métal alcalino-terreux pour une température souhaitée choisie dans la plage indiquée ci-dessus et pour une pression partielle en oxygène souhaitée sélectionnée dans la plage indiquée ci-dessus est calculé au moyen de la formule suivante:

$$x_{\text{nitrite}} = \frac{K_6(T)}{K_6(T) + \sqrt{P_{O_2}}}$$

où les variables ont les significations suivantes:

x_{nitrite} est la fraction molaire de nitrite dans un mélange nitrite/nitrate,

$K_6(T)$ est la constante d'équilibre dépendante de la température du nitrate \rightleftharpoons nitrite de réaction + $\frac{1}{2}$ oxygène ($\text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \frac{1}{2}\text{O}_2$), p_{O_2} est la pression partielle

d'oxygène et T est la température de la composition de sel de nitrate,

et la valeur calculée de la concentration molaire du composant Z2 est éventuellement réduite de 40% ou augmentée de 20%.

7. Le procédé selon la revendication 6, dans lequel l'agent caloporteur et/ou accumulateur de chaleur est utilisé dans des centrales électriques pour générer de la chaleur et/ou de l'énergie électrique ou dans l'ingénierie de processus chimiques.
8. Le procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel les centrales électriques pour générer de la chaleur et/ou de l'énergie électrique sont des centrales solaires thermiques.
9. Le procédé selon la revendication 8, dans lequel les centrales solaires thermiques sont du type centrale électrique à tour.
10. Le procédé selon la revendication 8 ou 9, dans lequel les centrales solaires thermiques comprennent au moins deux réservoirs d'accumulation de chaleur pour recevoir des compositions de sel de nitrate Z à différentes températures, tel que défini dans la revendication 1.

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية
المكتب المغربي
للصناعة والتجارة

RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE

Établi conformément à l'article 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 : 43469	Date de dépôt : 20/04/2017
	Date d'entrée en phase nationale : 09/10/2018
Déposant : BASF SE	Date de priorité: 28/04/2016
Intitulé de l'invention : UTILISATION D'UNE COMPOSITION DE SEL DE NITRATE COMME AGENT CALOPORTEUR OU ACCUMULATEUR DE CHALEUR POUR LA PREMIERE MISE EN SERVICE D'UN DISPOSITIF CONTENANT CES AGENTS	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : C09K5/12 ; F24J2/46	
CPC : C09K5/12 ; F24S60/10; F24S80/20; F28D20/0034; F28D20/02	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: BRINI Abdelaziz	Date d'établissement du rapport : 10/06/2019
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

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

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
- Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non
Application Industrielle	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1 : THOMAS BAUER ET AL: "Overview of molten Salt storage systems and material development for solar thermal power plants".
WORLD RENEWABLE ENERGY FORUM, 17-05-2012, pages 1-8
paragraph [2.1;3.4]; figures 1,2,7
- D2 : US7588694B1
- D3 : EP2975099A1

1. Nouveauté

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-10, d'où l'objet de celles-ci est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 décrit un mélange de sels de nitrates pour les centrales thermiques solaires du type de centrales à tours, contenant deux réservoirs de stockage de chaleur, le mélange de sels de nitrates contenant NaNO_3 et 4,1% en moles de NaNO_2 ($[\text{NO}_2]/[\text{NO}_3] = 0,0395$) à une température de 550°C et une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 0,21 atm ou NaNO_3 et 1,76 mol% de NaNO_2 ($[\text{NO}_2]/[\text{NO}_3] = 0,0179$) à 500°C et une pression partielle d'oxygène de 0,21 atm.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que une utilisation d'un mélange de sels de nitrate/nitrite à une température comprises entre 500 et 600°C au cours d'un premier démarrage des appareils suivant la formule décrite dans la revendication 1.

L'effet technique est le chauffage rapide du mélange de sels de nitrate/nitrite à la température maximale de fonctionnement, la réduction du risque d'endommager les récepteurs solaires des centrales thermiques en raison d'une surchauffe, et l'élimination ou la réduction des émissions de l'oxyde de l'azote dans l'environnement.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut être considéré comme étant la fourniture d'un mélange amélioré de sels de nitrate/nitrite pour une utilisation au cours du démarrage des appareils de transfert de chaleur.

La solution proposée n'est pas évidente pour la raison suivante :

Aucun document de l'art antérieur ne divulgue ni suggère l'utilisation d'un mélange Z au cours du premier démarrage des appareils contenant ledit mélange Z tel que décrit dans la présente demande. Par conséquent, l'objet des revendications indépendantes 1 et 6 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 dépendantes 2-5, 7-10 satisfont donc en tant que telles aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

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.