

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 920**

51 Int. Cl.:

C01D 7/00 (2006.01)

C01D 9/00 (2006.01)

C09K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2013 PCT/EP2013/057282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2013 WO13153017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2013 E 13714919 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2836564**

54 Título: **Composiciones de sal de nitrato que contienen carbonato de metal alcalino y su uso como medio portador de calor o medio de almacenamiento de calor**

30 Prioridad:

10.04.2012 EP 12163583

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.05.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**WORTMANN, JÜRGEN;
LUTZ, MICHAEL;
TER MAAT, JOHAN;
SCHIERLE-ARNDT, KERSTIN;
MAURER, STEPHAN;
LADENBERGER, MICHAEL;
GEYER, KAROLIN y
GARLICH, FLORIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 612 920 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de sal de nitrato que contienen carbonato de metal alcalino y su uso como medio portador de calor o medio de almacenamiento de calor

5 La presente invención se refiere a composiciones de sal de nitrato, tal como se definen en las reivindicaciones, así como a su uso como medio portador de calor y/o medio de almacenamiento de calor tal como se define también en las reivindicaciones.

10 Tanto en la industria química como también en la industria de plantas de energía, se conocen medios portadores de calor o medios de almacenamiento de calor a base de sustancias inorgánicas, principalmente sales. Éstas se emplean por lo regular a altas temperaturas, por ejemplo por encima de 100 °C, por lo tanto por encima del punto de ebullición del agua a presión normal.

A manera de ejemplo, en las instalaciones químicas para la producción industrial a gran escala de diversos productos químicos se emplean los llamados reactores de baños de sales a temperaturas de aproximadamente 200 a 500 °C.

15 Los medios portadores de calor son medios que se calientan por una fuente térmica, por ejemplo el sol en las plantas de energía térmicas solares, y transportan la cantidad de calor contenido en los mismos por un trayecto determinado. Luego, éstos pueden transferir este calor a otro medio, por ejemplo agua o un gas, de preferencia mediante intercambiadores de calor, en cuyo caso este otro medio puede accionar luego una turbina, por ejemplo. Sin embargo, los medios portadores de calor también pueden transferir la cantidad de calor contenida en ellos a otro medio (por ejemplo, una fusión de sal) que se encuentre en un recipiente de reserva y de esta manera pasar el calor para almacenarlo. Sin embargo, los medios portadores de calor también pueden alimentarse solos a un recipiente de reserva y mantenerse allí. Luego, ellos mismos pueden ser tanto medios portadores de calor, como también medios de almacenamiento de calor.

25 Los almacenadores de calor contienen medios de almacenamiento de calor, habitualmente composiciones químicas, por ejemplo las mezclas según la invención que pueden almacenar una cantidad de calor durante un cierto tiempo. Los almacenadores de calor para medios fluidos de almacenamiento de calor, de preferencia líquidos, habitualmente se forman por un recipiente sólido, de preferencia aislado frente a la pérdida de calor.

30 Un campo de aplicación relativamente nuevo para los medios portadores de calor o medios de almacenamiento de calor son las plantas de energía solar térmica para la generación de energía eléctrica. En estas, la radiación solar concentrada calienta un medio portador de calor que pasa su calor por medio de un medio de transferencia de calor (también denominado "intercambiador térmico") al agua, de modo que se genera vapor el cual acciona una turbina que finalmente, tal como en una planta de energía eléctrica convencional, acciona un generador para la generación de energía eléctrica.

Tres tipos de plantas de energía solar térmica son particularmente importantes:

La planta de energía de tipo cilíndrico-parabólico, la planta de energía de tipo Fresnel y la planta de energía de torre.

35 En la planta de energía de tipo cilíndrico-parabólico la radiación solar se enfoca por medio de ranuras de espejos con forma parabólica en la línea focal de los espejos. Allí se encuentra un tubo lleno de un medio portador de calor. El medio portador de calor se calienta a través de la radiación solar y fluye hacia el intercambiador de calor donde irradia su calor para la generación de vapor, tal como se ha descrito antes.

40 En la planta de energía tipo Fresnel, la radiación solar se enfoca con espejos regularmente planos en una línea focal. Allí se encuentra un tubo a través del cual fluye un medio portador de calor. Al contrario de la planta de energía de tipo cilíndrico-parabólico, el espejo y el tubo no siguen conjuntamente la posición del sol sino que la posición de los espejos se ajusta con respecto al tubo colocado fijamente. La posición de los espejos sigue la posición del sol de tal modo que el conducto del tubo siempre se encuentra en la línea focal de los espejos. En las plantas de energía de tipo Fresnel también puede emplearse sal fundida como portador de calor. Las plantas de energía de tipo Fresnel-sal todavía se encuentran en la actualidad, en gran medida, en desarrollo. La generación de vapor en el caso de la planta de energía de tipo Fresnel-sal se efectúa de manera análoga a la planta de energía de tipo cilíndrico-parabólico.

50 En el caso de la planta de energía solar-térmica de torre, una torre está rodeada por espejos que emiten la radiación solar de manera concentrada en un receptor llamado central que está en la parte superior de la torre. En el receptor se calienta un medio portador de calor que produce vapor para generar energía eléctrica de manera análoga a la planta de energía de tipo cilíndrico-parabólico o la planta de energía de tipo Fresnel a través del medio de transferencia de calor.

En la planta de energía de tipo cilíndrico-parabólico en la actualidad se usa un medio orgánico, portador de calor, compuesto de éter de difenilo y difenilo, también denominado "aceite térmico". Sin embargo, este puede emplearse sólo hasta 400 °C ya que por encima de esta región se descompone en caso de una operación prolongada.

- 5 Sin embargo, se desea incrementar la temperatura del medio portador de calor al llegar el medio de transferencia de calor del generador de vapor (llamada temperatura de entrada de vapor) a incrementarse por encima de 400 °C, puesto que entonces se incrementa el grado de eficiencia de la turbina a vapor (a una temperatura de entrada de vapor de 400 °C el grado de eficiencia de Carnot es de aproximadamente 42%; a 500 °C, por ejemplo, éste se incrementa por encima de aproximadamente 50%).
- 10 Si en lugar del medio portador de calor orgánico mencionado, como ya se ha implementado en las plantas térmicas-solares de energía de tipo torre, se usa una mezcla de aproximadamente 60% en peso de nitrato de sodio (NaNO_3) y aproximadamente 40% en peso de nitrato de potasio (KNO_3) como medio portador de calor, entonces esta puede calentarse permanentemente a máximo alrededor de 565 °C. Por encima de esta temperatura con el tiempo también se descompone la mezcla mencionada de nitratos, con la liberación de óxidos de nitrógeno, habitualmente monóxido de nitrógeno y/o dióxido de nitrógeno.
- 15 En las plantas de energía solar-térmica de todas formas sería técnicamente posible calentar los medios portadores de calor en principio a temperaturas de alrededor de 650 °C, por ejemplo en el punto focal de una planta de energía tipo torre y de esta manera alcanzar grados de eficiencia superiores de las turbinas de vapor, similares a aquellas plantas de energía alimentadas con combustibles fósiles.
- 20 Por lo tanto, se desea incrementar la estabilidad térmica de los medios portadores de calor durante una operación permanente a más de aproximadamente 565 °C.
- Es muy deseable adaptar la generación de energía eléctrica en una planta de energía solar-térmica, sin importar de qué tipo, a la demanda en la red. Esto se hace posible, por ejemplo, almacenando calor durante tiempos de alta radiación solar, el cual puede aprovecharse en caso de demanda después de la caída del sol o durante fases de mal tiempo para la generación de energía eléctrica.
- 25 El almacenamiento de calor puede efectuarse directamente almacenando el medio portador de calor que está calentado en tanques de reserva, por lo regular bien aislados, o indirectamente transfiriendo el calor desde el medio portador de calor calentado a otro medio (almacenador de calor), por ejemplo a una fusión de sal de nitrato de sodio-nitrato de potasio.
- 30 Un método indirecto ha sido realizado en la planta de energía de 50 MW Andasol I en España, en donde se usan aproximadamente 28.500 t de una fusión de nitrato de sodio y nitrato de potasio (60:40 en % en peso) en calidad de almacenador de calor en un tanque bien aislado. El material fundido es bombeado durante los tiempos de radiación solar incidente desde un tanque más frío (aproximadamente 290 °C) a través de un medio de transferencia de calor de aceite térmico-sal a un tanque más caliente y, en ese caso, se calienta a alrededor de 390 °C. En tal caso, mediante un medio de transferencia de calor se extrae la energía calorífica del aceite térmico (que funciona aquí como medio portador de calor) y se almacena en la sal fundida (medio de transferencia de calor de aceite térmico-sal). En los tiempos de baja radiación solar incidente y en las noches, la planta eléctrica puede operar en su carga total durante alrededor de 7,5 horas en caso de que el medio de almacenamiento de calor es completamente cargado.
- 35 Sin embargo, sería ventajoso usar el medio portador de calor también como medio de almacenamiento de calor, ya que de esta manera podrían ahorrarse los medios correspondientes de transferencia de calor de aceite térmico-sal.
- 40 Además, de esta manera podría impedirse un posible contacto del aceite térmico que posee propiedades reductoras con el nitrato fundido que tiene un fuerte efecto oxidante. Debido al precio ostensiblemente superior del aceite térmico en comparación con la fusión de nitrato de sodio-nitrato de potasio, a la fecha el aceite térmico no ha sido tomado en cuenta como medio de almacenamiento de calor. El documento US 4,559,993 describe un procedimiento para estabilizar nitratos y nitritos de metal alcalino fundidos mediante la adición de hidróxidos de metal alcalino.
- 45 El objeto de la invención es proporcionar una composición de sal de nitrato mejorada, fácilmente disponible, en calidad de medio portador de calor y/o medio de almacenamiento de calor que puede emplearse en caso de operación permanente a alta temperatura, preferiblemente a más de 565 °C, en cuyo caso se impida o se reprima la liberación de óxidos de nitrógeno, habitualmente monóxido de nitrógeno y/o dióxido de nitrógeno.
- 50 Una mezcla de nitratos de aproximadamente 60 % en peso de nitrato de sodio (NaNO_3) y aproximadamente 40 % en peso de nitrato de potasio (KNO_3) es ofrecida, por ejemplo, por la compañía Coastal Chemical Co., L.L.C. bajo el nombre Hitec® Solar Salt. Este producto se ofrece para usarse como portador de calor o medio de almacenamiento de calor. Puede contener, además de otros componentes, en cantidades bajas hasta máximo 0,15 % en peso de carbonato de sodio (Na_2CO_3) (ficha de información de producto Hitec® Solar Salt).

Por razones lógicas, las composiciones de sal de nitrato definidas en la descripción y en las reivindicaciones, principalmente sus formas de realización, preferidas y particularmente preferidas, en lo sucesivo también se denominan “composición de sal de nitrato según la invención”.

5 La composición de sal de nitrato según la invención contiene como constituyentes A) esenciales un nitrato de metal alcalino y un nitrito de metal alcalino.

10 El nitrato de metal alcalino es en este caso un nitrato, de preferencia un nitrato prácticamente anhidro, particularmente preferible un nitrato de los metales litio, sodio, potasio, rubidio o cesio, libre de agua de cristalización, descrito en términos generales como MetNO_3 , en cuyo caso Met significa los metales alcalinos descritos antes y el término nitrato de metal alcalino incluye tanto un nitrato individual como también mezclas de los nitratos de estos metales, por ejemplo nitrato de potasio más nitrato de sodio.

15 El nitrito de metal alcalino es en este caso un nitrito, de preferencia un nitrito prácticamente anhidro, particularmente preferible un nitrito de los metales alcalinos litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, libre de agua de cristalización, descrito en términos generales como MetNO_2 , en cuyo caso Met significa los metales alcalinos antes descritos. El nitrito de metal alcalino puede presentarse como un compuesto individual pero también como mezcla de diferentes nitritos de metal alcalino, por ejemplo nitrito de sodio más nitrito de potasio.

El constituyente A) se encuentra presente en una cantidad total en el intervalo de 98 a 99,84 % en peso, respecto de la composición de sal de nitrato según la invención.

20 El constituyente A) contiene un nitrito de metal alcalino tal como se ha descrito antes, bien adecuado en una cantidad en la región de hasta 50 % en peso, de preferencia en el intervalo de 1 a 10 % en peso, particularmente preferible en el intervalo de 2 a 5 % en peso, cada caso respecto del constituyente A).

Un constituyente de nitrato de metal alcalino MetNO_3 del constituyente A) se compone por ejemplo de

A1) nitrato de potasio en una cantidad en el intervalo de 20 a 55 % en peso,

A2) nitrato de sodio en una cantidad en el intervalo de 45 a 80 % en peso, cada caso con respecto del componente de nitrato de metal alcalino MetNO_3 del constituyente A).

25 Un componente de nitrito de metal alcalino MetNO_2 bien adecuado del constituyente A) se compone por ejemplo de

A1) nitrito de potasio en una cantidad en el intervalo de 20 a 55 % en peso,

A2) nitrito de sodio en una cantidad en el intervalo de 45 a 80 % en peso, cada caso respecto del componente de nitrito de metal alcalino MetNO_2 del constituyente A).

30 En otra forma de realización de la composición de sal de nitrato, el constituyente A) contiene solamente un tipo de nitrato de metal alcalino, por ejemplo nitrato de potasio o nitrato de sodio.

35 La composición de sal de nitrato según la invención contiene además, como constituyente esencial B) un compuesto de metal alcalino seleccionado del grupo B1) óxido de metal alcalino Met_2O , en el cual Met significa litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, de preferencia sodio y/o potasio, B2) carbonato de metal alcalino, B3) compuesto de metal alcalino que se descompone en el intervalo de temperaturas desde 250°C a 600°C en óxido de metal alcalino o carbonato de metal alcalino, B5) peróxido de metal alcalino Met_2O_2 , en el cual Met significa litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, de preferencia sodio y/o potasio y B6) superóxido de metal alcalino MetO_2 , en el cual Met significa sodio, potasio, rubidio, cesio, de preferencia sodio y/o potasio, en una cantidad total en el intervalo de 0,16 a 2 % en peso, cada caso respecto de la composición de sal nitrato.

40 Se prefieren compuestos de metal alcalino B3), los cuales a las altas temperaturas de operación que son típicas en las fusiones de sal nitrato en una planta de energía solar-térmica, es decir a 250° a 600 °C, de preferencia 300°C a 500°C, y en las condiciones oxidantes correspondientes, se descomponen en óxido de metal alcalino, de preferencia óxido de sodio, o en carbonato de metal alcalino, de preferencia carbonato de sodio. Ejemplos de compuestos de metal alcalino de este tipo son sales de metal alcalino como sales de litio, de sodio, de potasio, de rubidio o de cesio de ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, por ejemplo formiato de sodio, acetato de sodio, oxalato de potasio.

45 La composición de sal de nitrato según la invención contiene como componentes B) esenciales preferidos un carbonato de metal alcalino en una cantidad total en el intervalo de 0,16 a 2 % en peso, cada caso respecto de la composición de sal de nitrato.

50 El carbonato de metal alcalino es un carbonato, de preferencia un carbonato prácticamente anhidro, de los metales alcalinos litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, descrito en términos generales como Met_2CO_3 , en cuyo caso Met

significa los metales alcalinos antes descritos. El carbonato de metal alcalino puede presentarse como un compuesto individual pero también como una mezcla de diferentes carbonatos de metal alcalino, por ejemplo carbonato de sodio más carbonato de potasio.

- 5 En una forma de realización bien adecuada de la composición de sal de nitrato, el constituyente B) está formado prácticamente de manera exclusiva de carbonato de metal alcalino Met_2CO_3 , de preferencia de carbonato de sodio Na_2CO_3 solamente o en compañía de otros carbonatos de metal alcalino seleccionados del grupo compuesto por carbonato de litio Li_2CO_3 , carbonato de potasio K_2CO_3 , carbonato de rubidio Rb_2CO_3 , carbonato de cesio Cs_2CO_3 , preferiblemente carbonato de litio Li_2CO_3 y/o carbonato de potasio K_2CO_3 .
- 10 El contenido del constituyente B), de preferencia el carbonato de metal alcalino, principalmente carbonato de sodio, en la composición de sal de nitrato según la invención, de acuerdo con el estado actual de conocimientos no debe sobrepasar 0,16 % en peso, de preferencia 0,2 % en peso, ya que de otra manera se pierde el efecto estabilizador del constituyente B), de preferencia el carbonato de metal alcalino.
- El contenido de constituyente B), de preferencia carbonato de metal alcalino, principalmente carbonato de sodio en la composición de sal de nitrato de acuerdo con la invención, no debe sobrepasar 2 % en peso.
- 15 En caso de contenidos más altos del constituyente B), de preferencia carbonato de metal alcalino, existe el riesgo de que las partículas del constituyente B), de preferencia partículas de carbonato de metal alcalino que son demasiado grandes, por ejemplo, y/o que no se disuelven en la fusión de la composición de sal de nitrato de acuerdo con la invención puedan ocasionar averías en el sistema de tuberías, de bombas y de aparatos de la planta de energía solar-térmica o en la planta química.
- 20 El límite superior del contenido del constituyente B), de preferencia del contenido de carbonato de metal alcalino en la composición de sal de nitrato de acuerdo con la invención puede influenciarse mediante diversos parámetros, por ejemplo la temperatura de una fusión correspondiente de la composición de sal de nitrato de acuerdo con la invención o la composición exacta de la misma.
- 25 Además de los componentes esenciales mencionados, la composición de sal de nitrato de acuerdo con la invención puede contener además rastros de impurezas, por ejemplo cloruro de sodio, sulfato de sodio, óxido de calcio, óxido de magnesio, dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de hierro o agua. La suma de estas impurezas por lo regular no es de más de 1 % en peso, respecto de la composición de sal de nitrato de acuerdo con la invención.
- La suma de todos los constituyentes de la composición de sal de nitrato de acuerdo con la invención es de 100 % en peso.
- 30 La composición de sal de nitrato de acuerdo con la invención pasa a la forma fundida y habitualmente es capaz de bombearse a una temperatura por encima de alrededor de 150 a 300 °C, dependiendo, entre otras cosas, del contenido de nitritos y de la proporción de los cationes que forman el constituyente A) y/o B).
- 35 La composición de sal de nitrato de acuerdo con la invención, de preferencia en forma fundida, por ejemplo como un líquido capaz de bombearse, encuentra aplicación como medio portador de calor y/o medio de almacenamiento de calor, preferiblemente en plantas de energía para generar calor y/o electricidad, en la industria de procedimientos químicos, por ejemplo en reactores de baños de sales y en plantas de temple de metales.
- Los ejemplos de plantas de energía para generar calor y/o energía eléctrica son plantas de energía solar-térmicas tales como plantas de energía de tipo cilíndrico-parabólico, plantas de energía de tipo Fresnel, plantas de energía de torre.
- 40 En una forma de realización bien adecuada, las composiciones de sales de nitratos de acuerdo con la invención se usan preferiblemente en estado fundido, por ejemplo como un líquido capaz de bombearse, tanto en calidad de medio portador de calor como también en calidad de medio de almacenamiento de calor en las plantas de energía solar-térmicas, por ejemplo las plantas de energía de tipo cilíndrico-parabólico, las plantas de energía de tipo torre o las plantas de energía de tipo Fresnel.
- 45 En otra forma de realización bien adecuada, las composiciones de sales de nitrato según la invención se usan preferiblemente en estado fundido, por ejemplo como un líquido capaz de bombearse, ya sea como medio portador de calor o como medio de almacenamiento de calor, en las plantas de energía solar-térmicas, por ejemplo las plantas de energía de tipo cilíndrico-parabólico, las plantas de energía de tipo torre, las plantas de energía de tipo Fresnel.
- 50 A manera de ejemplo, las composiciones de sales de nitrato de acuerdo con la invención, de preferencia en estado fundido, por ejemplo como un líquido capaz de bombearse, se usan en plantas de energía de torre en calidad de medio portador de calor y/o como medio de almacenamiento de calor, de manera particularmente preferida como medio portador de calor.

Al usar las composiciones de sales de nitrato de acuerdo con la invención, de preferencia en estado fundido, por ejemplo como un líquido capaz de bombearse, en calidad de medio portador de calor en las plantas de energía solar-térmicas, por ejemplo las plantas de energía de tipo cilíndrico-parabólico, las plantas de energía de tipo torre, las plantas de energía de tipo Fresnel, los medios portadores de calor se conducen a través de tubos calentados por el sol. En tal caso, estos habitualmente transfieren el calor aquí surgido aún almacenador de calor o al medio de transferencia de calor del calentador de vapor de una planta de energía.

Por lo regular, el almacenador de calor se compone de dos grandes recipientes, por lo regular un recipiente frío y uno caliente. La composición de sal de nitrato de acuerdo con la invención, de preferencia en estado fundido, por ejemplo como un líquido capaz de bombearse, habitualmente se extrae del recipiente frío de la planta solar y se calienta en el campo solar de una planta de tipo cilíndrico-parabólico o un receptor de torre. La mezcla salina fundida, calentada de esta manera, se lleva habitualmente al recipiente caliente y allí se conserva hasta que exista demanda de la producción de energía eléctrica.

Luego, las composiciones calientes de sales de nitrato de acuerdo con la invención en estado fundido, por ejemplo como un líquido capaz de bombearse, se retiran habitualmente del tanque caliente y se bombean hacia el generador de vapor de una planta de energía a vapor. El vapor generado allí, presurizado a más de 100 bar, acciona por lo regular una turbina y un generador el cual suministra energía eléctrica a la red de electricidad.

En el generador de vapor, las composiciones de sales de nitrato de acuerdo con la invención, en estado fundido, por ejemplo como un líquido capaz de bombearse, se enfrían por lo regular a aproximadamente 290 °C y se llevan de vuelta habitualmente al tanque frío. Al transferir calor desde los tubos calentados por el sol hacia el almacenador o hacia el generador de vapor, la composición de sal de nitrato de la invención, en forma fundida, funciona como medio de transferencia de calor. En basada en el recipiente almacenador de calor, esta misma composición de sal de nitrato de la invención funciona como medio de almacenamiento de calor con el fin de hacer posible la producción de energía eléctrica orientada por la demanda.

Sin embargo, la composición de sal de nitrato según la invención, de preferencia en estado fundido, también encuentra aplicación como medio portador de calor y/o medio de almacenamiento de calor, de preferencia medio portador de calor, en la industria de procedimientos químicos, por ejemplo para el calentamiento de equipos de reacción en las plantas de producción química donde por lo regular tiene que transferirse un alto flujo de calor a temperaturas muy altas dentro de límites estrechos de fluctuación. Ejemplos de estos son los reactores de baños de sales. Ejemplos de las plantas de producción mencionadas son plantas de ácido acrílico o plantas para la producción de melamina.

Ejemplos

Ejemplo 1

500 g de Solar Salt (300 g de NaNO_3 , 200 g de KNO_3) se mezclaron con 5 g de carbonato de sodio (correspondientes a 0,11 % en masa de carbono) y se calentaron a 300 °C en un recipiente de acero inoxidable. A continuación, a la fusión se introdujeron 6 g de NO durante una hora, mezclados con 5 l de aire libre de agua y de dióxido de carbono. El análisis de la fusión después del final del ensayo dio como resultado un contenido total de carbono de 0,031 % en masa. En este ensayo, 2 g de equivalentes de NO pudieron unirse mediante la conversión del carbonato.

La proporción de nitrato/nitrito (en % en peso) prácticamente no había cambiado, tal como se detectó por medio de análisis químico húmedo de los iones correspondientes.

Ejemplo 2

500 g de HITEC® (35 g de NaNO_3 , 265 g de KNO_3 , 200 g de NaNO_2) se mezclaron con 5 g de carbonato de sodio (correspondientes a 0,11 % en masa de carbono) y se calentaron en un recipiente de acero inoxidable a 300 °C. A continuación, a la fusión se introdujeron durante dos horas 15,2 g de NO, mezclados con 10 l de aire libre de agua y de dióxido de carbono. El carbonato de sodio originalmente insoluble se disolvió completamente después del ensayo. El análisis de la fusión dio como resultado un contenido total de carbono de 0,02 % en masa. En este ensayo, 2,3 g de equivalentes de NO pudieron unirse mediante la conversión del carbonato.

La proporción de nitrato/nitrito (en % en peso) prácticamente no había cambiado, tal como se detectó por medio de análisis químico húmedo de los iones correspondientes.

Ejemplo 3

500 g de Solar Salt (300 g de NaNO_3 , 200 g de KNO_3) se mezclaron con 5 g de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$ (80:20) y se calentaron en un recipiente de acero inoxidable a 400 °C. A continuación, durante una hora, a la fusión se introdujeron 10,4 g de NO, mezclados con 5 l de aire libre de agua y de dióxido de carbono. El contenido de hidróxido de la fusión de sal

después de la hidrólisis se encontraba por debajo del límite de detección (< 0,1 g/100 g). En este ensayo, 4,6 g de equivalentes de NO pudieron unirse de esta manera mediante la conversión del óxido.

La proporción de nitrato/nitrito (in % en peso) prácticamente no había cambiado, tal como se detectó por medio de análisis químico húmedo de los iones correspondientes.

- 5 Los ejemplos 1 a 3 muestran que los compuestos de metal alcalino B) de acuerdo con la invención se enlazan con óxidos de nitrógeno altas temperaturas sin que por esto se modifique la proporción de nitrato/nitrito.

Ejemplo 4

- 10 Ensayo comparativo cinco compuestos de metal alcalino B) de acuerdo con la invención. 100 g de HITEC® (7 g de NaNO₃, 53 g de KNO₃, 40 g de NaNO₂) se calentaron en un tubo de acero inoxidable a 595 °C y se mantuvieron a esta temperatura (± 5 K) durante 2,5 horas. 10 l/h de argón fluyen a través del material fundido con el fin de transferir los gases formados a dos botellas de lavado. Las dos botellas de lavado se llenaron respectivamente con 135,6 y 151,2 g de solución de peróxido de hidrógeno (3 %). El análisis del contenido total de nitrógeno dio como resultado 22 y 5 mg/kg en las soluciones, lo cual corresponde a una cantidad total de 7,7 mg de nitrógeno y 16,6 mg de NO, que se escaparon de las fusiones salinas.

- 15 Ensayo de acuerdo con la invención

- 20 En la misma configuración de ensayo, en un segundo experimento, se calentaron 100 g de HITEC® (7 g de NaNO₃, 53 g de KNO₃, 40 g de NaNO₂) con 1 g Na₂CO₃ a 600 °C y se mantuvieron 2,5 horas a esta temperatura (± 5 K). 10 l/h de argón también fluyeron a través del material fundido con el fin de transferir los gases formados a dos botellas de lavado. Las dos botellas de lavado se llenaron con 148,2 y 149,4 g de solución de peróxido de hidrógeno (3 %). El análisis del contenido total de nitrógeno dio como resultado 9 y 7 mg/kg en las soluciones, lo cual corresponde a una cantidad total de 4,8 mg de nitrógeno y de 10,2 mg de NO, que se escaparon de las fusiones salinas. De esta manera pudo mostrarse que 1% de carbonato de sodio como adición en HITEC®, disminuye la liberación de óxidos de nitrógeno en aproximadamente 40 % en peso.

Ejemplo 5

- 25 Ejemplo comparativo cinco compuestos de metal alcalino B) de acuerdo con la invención

- 30 100 g de Solar Salt (60 g de NaNO₃, 40 g de KNO₃) se calentaron durante 2 horas en un tubo de acero inoxidable a 600 °C y se mantuvieron durante 1 hora a esta temperatura (± 5 K). 5 l/h de aire libre de agua y de dióxido de carbono fluyeron a través del material fundido con el fin de introducir los gases de escape generados a una torre de lavado. Después del final del ensayo, el equipo se lavó durante una media hora con argón. La torre de lavado se llenó con 57 g de solución de lavado compuesta por KMnO₄ de 0,1 mol/l con NaOH de 0,2 mol/l en agua. El análisis del contenido total de nitrógeno dio como resultado 51 mg/kg en la solución, lo cual corresponde en total a una cantidad de 2,9 mg de nitrógeno y de 6,2 mg de NO, los cuales se escaparon de las soluciones salinas.

Ensayo de acuerdo con la invención

- 35 En la misma configuración de ensayo, en un segundo experimento, se calentaron 100 g de Solar Salt con 1 g de Na₂CO₃ (correspondientes a 0,11 % en masa de carbono) en el transcurso de 2 horas en un tubo de acero inoxidable a 600 °C y se mantuvieron por 1 hora a esta temperatura (± 5 K). 5 l/h de aire libre de agua y de dióxido de carbono fluyeron a través del material fundido con el fin de introducir los gases de escape generados a una torre de lavado. Después del fin del ensayo, el equipo se lavó con argón durante una media hora. La torre de lavado se llenó con 56 g de solución de lavado compuesta por KMnO₄ de 0,1 mol/l con NaOH de 0,2 mol/l en agua. El análisis del contenido total de nitrógeno dio como resultado 34 mg/kg en la solución, lo cual corresponde en total a una cantidad de 1,9 mg de nitrógeno y de 4,1 mg de NO, los cuales escaparon de las fusiones salinas. De esta manera pudo mostrarse que 1% de carbonato de sodio como adición en Solar Salt disminuye la liberación de óxidos de nitrógeno en aproximadamente 30 %.

- 45 Los ejemplos 4 y 5 muestran que los compuestos de metal alcalino B) de acuerdo con la invención disminuyen mucho la liberación de óxidos de nitrógeno a temperaturas muy altas.

REIVINDICACIONES

1. Composición de sal de nitrato que contiene como constituyentes esenciales
 - A) un nitrato de metal alcalino y un nitrito de metal alcalino en una cantidad total en el intervalo de 98 a 99,84 % en peso, y
 - 5 B) un compuesto de metal alcalino seleccionado del grupo de B1) óxido de metal alcalino, B2) carbonato de metal alcalino B3) compuesto de metal alcalino que se descompone en óxido de metal alcalino o carbonato de metal alcalino en el intervalo de temperaturas desde 250°C a 600°C, B5) peróxido de metal alcalino Met_2O_2 , en el cual Met significa litio, sodio, potasio, rubidio, cesio y B6) superóxido de metal alcalino $MetO_2$, en el cual Met significa sodio, potasio, rubidio, cesio en una cantidad total en el intervalo de 0,16 a 2 % en peso, cada caso respecto de la
 - 10 composición de sal de nitrato.
2. Composición de sal de nitrato de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual el constituyente B) es un carbonato de metal alcalino.
3. Composición de sal de nitrato, de acuerdo con la reivindicación 1 a 2, en la cual el constituyente B) está contenido en una cantidad en el intervalo de 0,2 a 2 % en peso.
- 15 4. Composición de sal de nitrato de acuerdo con la reivindicación 1 a 3, en la cual el constituyente A) contiene un nitrito de metal alcalino en una cantidad total de hasta 50 % en peso, respecto del constituyente A).
5. Composición de sal de nitrato de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, en la cual el componente de nitrato de metal alcalino del constituyente A) está compuesto de
 - A1) nitrato de potasio en una cantidad en el intervalo de 20 a 55 % en peso,
 - 20 A2) nitrato de sodio en una cantidad en el intervalo de 45 a 80 % en peso, cada caso respecto del componente de nitrato de metal alcalino del constituyente A).
6. Composición de sal de nitrato de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en la cual el carbonato de metal alcalino se selecciona del grupo compuesto por carbonato de sodio Na_2CO_3 y carbonato de potasio K_2CO_3 .
- 25 7. Composición de sal de nitrato de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en la cual el carbonato de metal alcalino es carbonato de sodio Na_2CO_3 .
8. Composición de sal de nitrato de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 en forma fundida.
9. Uso de una composición de sal de nitrato, tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 8, como medio portador de calor y/o medio de almacenamiento de calor.
- 30 10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, en cuyo caso la composición de sal de nitrato se presenta en forma fundida.
11. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 10 en plantas de energía para la generación de calor y/o electricidad, en la industria de procedimientos químicos y en las plantas de temple de metal.
12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11 en plantas de energía solar-térmicas.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12 como medio portador de calor en plantas de energía solar-térmicas.
- 35 14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13 como medio de almacenamiento de calor en plantas de energía solar-térmicas.
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 11 como medio portador de calor para el calentamiento de equipos de reacción en plantas de producción química.