



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00605**

(22) Data de depozit: **27.06.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.08.2013** BOPI nr. **8/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.12.2011 BOPI nr. **12/2011**

(73) Titular:
• **IONESCU CAZEMIR-BENEDICT**,
STR.GEORGE ENESCU NR.45,
SAT VLĂDICEASCA, COMUNA SNAGOV,
IF, RO;
• **RADU R. RADU**, *BD.DECEBAL NR.17,*
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **IONESCU CAZEMIR-BENEDICT**,
STR.GEORGE ENESCU NR.45,
SAT VLĂDICEASCA, COMUNA SNAGOV,
IF, RO;
• **RADU R. RADU**, *BD.DECEBAL NR.17,*
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2010/058288 A1; WO 2009/125444 A1;
WO 95/20816 A1

(54) **MIEZ REACTIV CU NANO-NICHEL, PROCEDEU DE
OBȚINERE A ACESTUIA ȘI INSTALAȚIE DE PRODUCERE
A ENERGIEI TERMICE CE ÎL UTILIZEAZĂ**



1 Invenția se referă la un miez reactiv cu nano-nichel, la un procedeu de obținere a
acestuia și la o instalație de producere a energiei termice, ce îl utilizează pentru generare
3 de energie termică, utilizând sistemul de reacție nucleară la rece nichel-hidrogen.

 Este cunoscut că nano-particulele de nichel absorb hidrogen atomic între nodurile
5 rețelei cristaline. În anumite condiții experimentale, acest fenomen poate genera o reacție
între nuclee de hidrogen absorbit și nuclee de nichel din nodurile rețelei cristaline, reacție ce
7 are ca efect secundar degajarea unei cantități de energie termică, ce depășește cu mult
ordinul de mărime al energiei de reacție din procesele chimice. Acest fapt dă indicii asupra
9 naturii nucleare a interacției între nucleele de nichel și hidrogen.

 Degajări de energie termică și radiații gamma la încărcarea cristalelor metalice cu
11 hidrogen au fost semnalate în literatura de specialitate din ultimii zeci de ani. Inițial, atenția
a fost acordată sistemului paladiu-deuteriu, în urma publicării în 1989, de către Fleischmann
13 și Ponce, a fuziunii la rece între nucleele de deuteriu absorbite în rețeaua cristalină a
paladiului, ("Electrochemically induced nuclear fusion of deuterium" de M. Fleischmann și
15 S. Pons în *Journal of electro analytical chemistry*, martie 1989). În cazul acestora, încărcarea
rețelei cristaline a paladiului se făcea în urma unui proces de electroliză a apei grele. Lipsa
17 de reproductibilitate a experimentelor ulterioare a împiedicat dezvoltarea de aplicații
industriale.

 Japonezul Yoshiaki Arata a brevetat și a făcut demonstrația unui aparat funcțional
19 care producea energie termică în exces, în urma fuziunii dintre nucleele de deuteriu
absorbite în rețeaua cristalină a nano-paladiului (**US 20060153752** și: "Establishment of the
21 solid fusion reactor" de Yoshiaki Arata și Zhang- Yue Chang). Arata încarcă pulberea de
nano-paladiu la o temperatură ușor superioară temperaturii Debye a paladiului, temperatură
23 la care absorbția deuteriului este maximă, ca urmare a spațiului lărgit dintre nodurile rețelei
paladiului. Scăderea diametrului cristalelor de paladiu favoriza de asemenea absorbția
25 nucleelor de deuteriu, ca urmare a creșterii elasticității legăturilor dintre nodurile rețelei
cristaline. Arata produce nano-paladiu printr-un procedeu brevetat (**US 20070169852**), care
27 conduce la particule de nano-paladiu cu diametrul 3-4 nano-metri, dispersate într-o matrice
de oxid de zirconiu. Reactorul lui Arata nu a fost aplicat pe scară industrială, din cauza
29 materialelor scumpe implicate: paladiul și deuteriul.

 Biofizicianul Francesco Piantelli observă, pentru prima dată în 1989, exces de
31 energie termică în sistemul nichel-hidrogen și patentează o metodă și un aparat de
producere a energiei termice în 1995 și în 2010, (**EP 0767962 B1**; **WO 2010058288 A1**).
33 Astfel, în documentul **WO 2010/058288 A1**, se prezintă o metodă și un generator de
producere a energiei din reacții nucleare între hidrogen și un metal, generatorul cuprinzând
35 un miez activ de reactare din clusteri nanometrici ai unui metal de tranziție, în particular, Ni,
sinterizați sau depuși pe o suprafață - suport printr-o metodă cunoscută, acest miez fiind
37 preîncălzit printr-un mijloc de încălzire prin introducere în interiorul unei înfășurări solenoidale
prin care trece curent electric, pentru reactare, acest ansamblu fiind dispus în interiorul unei
39 camere de reacție cu pereți dubli printre care trece un fluid schimbător de căldură, care are,
41 la un capăt, și un mijloc de reglare a temperaturii de preîncălzire, realizată prin varierea
curentului trecut prin înfășurarea solenoidală. Deși în cercetările sale Piantelli demonstrează
43 clar producerea de reacții nucleare însoțite de exces de căldură, neutroni și raze gamma în
rețeaua cristalină a nichelului încărcat cu hidrogen, prin lucrările publicate, ("Large excess
45 heat production in Ni-H systems" în *Nuovo cimento*, vol. 111A, nr.11, pag.1233, noiembrie
1998, de S. Focardi, V. Gabbani, V. Montalbano, F. Piantelli, S. Veronesi și: "Neutron
47 emission in Ni-H systems" în *Nuovo cimento*, vol. 112A, pag. 921, 1999, de Battaglia, L.
Daddi, S. Focardi, V. Gabbani, V. Montalbano, F. Piantelli, P.G. Sona, S. Veronesi), el nu
49 reușește să realizeze un prototip care să funcționeze în condiții practice.

Prima demonstrație a unui aparat care produce exces de energie în condiții practice, utilizând sistemul nichel-hidrogen, a fost făcută de Andrea Rossi la 14 ianuarie 2011, la Bologna. Rossi este autorul a două cereri internaționale de brevet: **EP 02559998 A1** și **WO 2009/125444 A1**, care prezintă o metodă și un aparat de realizare a unei reacții exotermice între hidrogen și nichel, într-un tub preferabil metalic, umplut cu pulbere de nichel, în particular, nanometrică, ce conține și material catalitic, și încălzit la o temperatură între 150 și 500°C, hidrogenul fiind introdus în tub la o presiune de 2...20 bari, încălzirea pulberii de nichel realizându-se cu o rezistență electrică, printr-un mijloc ce permite varierea temperaturii, tubul metalic cu acest ansamblu și cu țevi de intrare-ieșire a hidrogenului fiind introdus într-un alt tub din oțel, prin care circulă un fluid de preluare a energiei calorice, în particular, apă, mai multe camere de reacție de acest tip putând fi cuplate în serie sau în paralel, astfel încât să formeze un ansamblu de putere mai mare. După ce reacția se amorsează, o cantitate mare de căldură este degajată. Căldura produsă este preluată de apa dintr-o manta care înconjură tubul cu pulbere de nano-nichel. Totodată, aparatul este prevăzut cu un scut pentru absorbirea radiațiilor care pot apărea pe durata funcționării. Raportul între energia furnizată de rezistența de încălzire și totalul energiei calorice degajate este de 1/8, 1/10, aparatul producând 12 ±15 kWh. Creșterea acestui raport sau realizarea aparatului la o scară mai mare face dificilă menținerea reacției sub control, în cazul aparatului construit conform brevetului lui Rossi.

Degajarea anormală de căldură în cadrul unor procese chimice a constituit subiectul și unor articole publicate de Randell L. Mills. Mills susține că hidrogenul atomic, în urma unor reacții catalitice cu anumiți ioni a căror stare de ionizare are o energie de ionizare de 27, 2 eV sau multiplu de 27, 2 eV, poate trece într-o stare subfundamentală cu mare cedare de energie. Această energie este cedată neradiativ catalizatorului capabil să o accepte. Pentru a putea accepta acest transfer neradiativ, de regulă, catalizatorul trebuie să treacă într-o stare ionizată a cărei energie să fie egală sau multiplu întreg cu energia cedată de hidrogenul trecut în stare subfundamentală. Un astfel de catalizator pentru formarea hidrogenului în stare subfundamentală (numit hydrino atom de către Mills) este potasiul. Tripla ionizare a potasiului, atunci când $K \rightarrow K^{3+} + 3e$ are o entalpie de reacție de 81, 776 eV, ceea ce este echivalent cu 3 x 27, 2 eV. O intensă emisie de radiație în zona ultravioletului extrem a fost observată la încălzirea hidrogenului atomic în prezența atomilor de potasiu. Hidrogenul în stare subfundamentală rezultat are un diametru mult mai mic decât atomul de hidrogen aflat în stare fundamentală, și ca urmare, o mare capacitate de inserție în spațiul inter-cristalin. Acest hidrogen «hydrino» va forma un ion de hidrură, care poate fi observat spectroscopic la frecvența de 110 nm, ("Spectroscopic identification of a novel catalytic reaction of potassium and atomic hydrogen and the hydride ion product" de R.L Mills și: "Commercializable power source using heterogeneous hydrino catalysts", în *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, issue 2, pp. 395-419, ianuarie 2010, de R. L. Mills, K. Akhtar, G. Zhao, Z. Chang, J. He, X. Hu și G. Chu).

Din analiza studiilor și realizărilor anterior publicate, rezultă posibilitatea clară a unei degajări mari de căldură în sistemul nichel-hidrogen, atunci când sunt îndeplinite concomitent anumite condiții.

Aceste condiții pot fi enumerate astfel:

1. Gradul de încărcare cu hidrogen al rețelei cristaline a nichelului. Un grad ridicat de încărcare se realizează prin:

1. a) Divizarea înaltă a cristalului de nichel până la dimensiuni de ordinul nano-metrilor. Înalta divizare a cristalului de nichel asigură o mare suprafață de contact între nichel și hidrogen și în același timp o creștere a elasticității legăturilor dintre nodurile rețelei

1 cristaline. Prin creșterea elasticității nodurilor rețelei cristaline, este influențată pozitiv capaci-
 3 tatea de găzduire a nucleelor de hidrogen în spațiul intercristalin al nichelului. Păstrarea
 gradului înalt de divizare a cristalului de nichel este foarte importantă, deoarece la tempe-
 5 ratura la care are loc reacția de degajare de căldură, există o mare tendință a nano-parti-
 culelor de nichel, spre sinterizare, deci spre unirea lor în particule tot mai mari. Anularea
 tendinței de sinterizare se face prin izolarea și blocarea nano-cristalelor de nichel sau paladiu
 7 într-o matriță ceramică de oxid de zirconiu (US 20070169852).

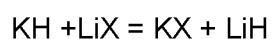
1. b) Temperatura la care se face absorbția maximă de hidrogen este temperatura
 9 Debye a structurii cristaline a metalului plus 20...30°C. Pentru nichel temperatura Debye este
 450 grade K, adică 177°C.

1. c) Desorbția efectuată asupra nano-cristalelor de nichel. Pentru obținerea unei
 11 încărcări maxime cu hidrogen a nano-nichelului, este necesară desorbția anterioară a altor
 specii moleculare sau atomice ce ar putea bloca suprafața nano-cristalelor. Pentru aceasta
 13 nano-cristalele se supun unui proces de desorbție, condus la o temperatură cuprinsă între
 350 ÷ 500°C și vid înaintat ($p < 10^{-4} \div 10^{-7}$ mbari).

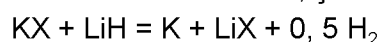
1. d) Presiunea hidrogenului gazos favorizează pătrunderea nucleelor de H în spațiul
 17 intercristalin al nichelului. Presiunea hidrogenului este utilizată în intervalul 2 ÷ 25 barr.

2. Gradul de cristalinitate, ordonare a rețelei nano-particulelor de nichel. Reacțiile
 19 dintre hidrogenul absorbit în rețea și nucleele atomilor de nichel din nodurile rețelei se produc
 sub presiunea vibrațiilor nodurilor rețelei cristaline. Lipsa unui grad înalt de cristalinitate
 21 conduce la imposibilitatea realizării reacțiilor și implicit la încetarea degajării de căldură.

3. Existența unui sistem catalitic regenerativ, care să asigure alimentarea cu hidrogen
 23 atomic reactiv, eventual hidrogen aflat în stare subfundamentală (hydrino atomi) cu diametrul
 atomic redus, este o altă condiție ce trebuie asigurată. Conform referinței bibliografice:
 25 "Commercializable power source using heterogeneous hydrino catalysts" în *International*
Journal of Hydrogen Energy, vol. 35, issue 2, pp. 395...419, ianuarie 2010, de R. L. Mills, K.
 27 Akhtar, G. Zhao, Z. Chang, J. He, X. Hu și G. Chu, un sistem catalitic ce produce hydrino
 atomi este sistemul format din următoarele reacții chimice:



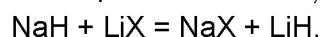
unde X este Cl sau Br, și



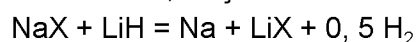
În a doua reacție, K este mai volatil decât Li, din această cauză, se evaporă și echili-
 33 brul reacției se deplasează spre dreapta. K evaporat condensează într-o zonă mai rece a
 reactorului, unde, împreună cu hidrogenul proaspăt introdus, regenerează KH.

În regenerarea KH are rol și matricea de carbon grafitat care găzduiește
 35 nano-nichelul. Carbonul grafitat reacționează cu K, pentru a forma compuși de intercalare
 37 între straturile de grafit. Ulterior, acești compuși de intercalare pot lega hidrogen între
 straturile de grafit, catalizând formarea KH. Urme de antracen și fenantren, aflate în matricea
 39 de carbon grafitat, acționează ca și catalizator în regenerarea KH.

O altă pereche de reacții chimice, folosite la obținerea hydrino hidrogenului, este:



unde X = Cl, Br și



Alt sistem catalitic generator de hydrino este nichelul Raney, dopat cu 0,5 ÷ 1%
 45 NaOH și Na metalic, ("Spectroscopic identification of a novel catalytic reaction of potassium
 and atomic hydrogen and the hydride ion product" de R. L. Mills).

Mills recomandă ca sistem generator de hydrino și Mol_2 și hidrogen atomic.

Problema tehnică pe care o rezolvă miezul reactiv cu nano-nichel, conform invenției,	1
procedeul propus de realizare a acestuia și instalația propusă ce îl utilizează pentru generare	3
de energie termică, constă în realizarea unei structuri a miezului reactiv cu nano-nichel, care	5
să permită un control cât mai precis al temperaturii miezului, necesar generării eficiente de	7
energie termică, fără distrugerea miezului reactiv și, respectiv, în stabilirea unor faze de	
procedeu specifice realizării acestei structuri a miezului reactiv cu nano-nichel și realizarea	
unor componente de instalație adecvate valorificării optime a energiei termice de reacție	
nucleară Ni-H.	
Invenția revendicată rezolvă această problemă tehnică, prin aceea că, respectiv,	9
controlul strict al temperaturii se realizează atât prin modul de structurare a miezului de	11
nano-nichel, cât și prin construcția instalației pentru extragerea energiei termice generată.	13
În acest scop, miezul reactiv cu nano-nichel, pentru generare de energie termică prin reacție	15
nucleară a hidrogenului cu nichelul, amorsată termic, este realizat cu nichel nanometric ale	17
cărui nanocristale sunt depuse în mesoporii deschiși ai unei matrice din carbon grafitat,	
depusă pe pereții celulelor unui burete - suport termoconductiv, cu pori deschiși, în care se	
află introdus un metal alcalin: litiu, sodiu, potasiu sau aliaj al acestora, împreună cu un	
sistem de catalizatori.	
Procedeul de obținere a acestui miez reactiv cu nano-nichel, conform invenției,	19
cuprinde o fază de sinteză a unei matrice de carbon grafitat pe pereții celulelor cu porozitate	21
deschisă ale unui burete - suport cu conductivitate termică ridicată, utilizând, ca matriță cu	23
arhitectură controlată, un silicat sau un alumino-silicat cu structură ordonată, care, în final,	25
este solubilizată și îndepărtată, după care sunt depuse nano-cristale de nichel în porii	
deschiși astfel formați ai matricei de carbon grafitat, și o fază de umplere a porilor deschiși	
ai buretelui - suport cu un metal alcalin: litiu, sodiu, potasiu sau aliaj al acestora și cu alte	
componente ale unui sistem catalitic.	
Instalația de producere a energiei termice, conform invenției, utilizând unul sau mai	27
multe miezuri reactive cu nano-nichel, este alcătuită din: - un sistem de producere a energiei	29
termice cu minimum un miez reactiv cu nano-nichel; - un sistem de preîncălzire și declanșare	31
a reacțiilor în interiorul rețelei cristaline a nano-nichelului; - un sistem schimbător de căldură;	33
- un sistem de izolare termică cu scut de protecție antiradiații, sistemul de producere a	35
energiei termice fiind format dintr-un recipient cu capac cu garnitură de etanșare și conductă	
de alimentare cu hidrogen, conținând în interior miezul reactiv cu nano-nichel, realizat	
conform invenției, cu nanocristalele de nichel depuse în mesoporii deschiși ai unei matrice	
din carbon grafitat, depusă pe pereții celulelor unui burete-suport termoconductiv, cu pori	
deschiși, în care se află introdus un metal alcalin: litiu, sodiu, potasiu sau aliaj al acestora,	
împreună cu un sistem de catalizatori.	
Preferabil, sistemul de preîncălzire și declanșare a reacțiilor este format din tuburi cu	37
rezistențe electrice amplasate în corpul unui schimbătorului de căldură, în apropierea	39
recipientului ce conține miezul cu nano-nichel, iar sistemul schimbător de căldură utilizează,	41
pentru autoreglarea temperaturii miezului reactiv cu nano-nichel, în sistem termosifon, un	43
fluid de răcire cu temperatură de fierbere mai mică, dar apropiată de temperatura la care se	45
produc reacțiile în rețeaua nano-nichelului și reglarea presiunii în interiorul termosifonului,	
pentru varierea valorii acestei temperaturi de fierbere a fluidului de răcire, în scopul alegerii	
valorii de autoreglare a temperaturii miezului reactiv cu nano-nichel. Instalația utilizează, de	
asemenea, și o structură tip intensificator de fierbere, ce realizează intensificarea fluxului de	
căldură preluată de la miezul reactiv cu nano-nichel.	
Miezul reactiv cu nano-nichel, conform invenției, procedeul propus de realizare a	47
acestuia și instalația propusă, ce îl utilizează pentru generare de energie termică, prezintă	49
avantajul că permit un control mai precis al temperaturii miezului, necesar generării eficiente	

de energie termică, fără distrugerea miezului reactiv și, respectiv, un randament energetic mai bun, realizat prin valorificarea eficientă a energiei termice de preîncălzire a miezului reactiv și a energiei termice, produsă de acesta.

Invenția este prezentată pe larg, în continuare, în legătură și cu fig. 1...8, care reprezintă:

- fig. 1, a, b, secțiuni prin sistemul de generare a energiei termice și vedere de detaliu;

- fig. 2, curba lui Nokiya (variația fluxului de căldură dintre un perete încălzit și masa de apă, în funcție de diferența dintre temperatura peretelui și temperatura de fierbere a apei);

- fig. 3, schema primei variante constructive a sistemului schimbător de căldură al instalației;

- fig. 4, schema celei de-a doua variante constructive a sistemului schimbător de căldură;

- fig. 5, schema celei de-a treia variante constructive a sistemului schimbător de căldură;

- fig. 6, secțiune verticală a unei plăci de primul tip din schimbătorul de căldură al instalației, în varianta a treia de realizare a acestuia;

- fig. 7, vedere laterală a unei plăci de al doilea tip din schimbătorul de căldură al instalației, în varianta a treia de realizare a acestuia;

- fig. 8, a, b, flanșă de capăt din schimbătorul de căldură și capacul purtător al conductei de transport al vaporilor către zona de condensare-răcire;

În conceperea procedurii de obținere a miezului de nano-nichel și instalației propuse în acest brevet, s-a plecat de la necesitatea realizării simultane a tuturor condițiilor enumerate mai sus. Realizarea acestor condiții se face atât prin modul de obținere a nano-nichelului, cât și prin controlul strict al temperaturii în masa de nano-nichel a reactorului.

Întrucât încărcarea rețelei cristaline cu hidrogen, declanșarea reacțiilor în spațiul inter-cristalin și menținerea acestora se fac în condiții stricte de temperatură, ieșirea din intervalul de temperatură admis ducând la încetarea reacției sau chiar la distrugerea sistemului de nano-cristale, controlul precis al temperaturii devine cheia utilizării practice a căldurii degajate în sistemul nichel-hidrogen. Reactorul încetează să funcționeze la scăderea sau creșterea temperaturii dincolo de intervalul admis.

Controlul temperaturii trebuie asigurat în trei etape distincte:

1. Etapa preîncălzirii nano-nichelului în vederea încărcării cu hidrogen. Este importantă asigurarea temperaturii optime pe durata încărcării rețelei cristaline cu hidrogen.

2. Etapa declanșării reacțiilor din interiorul rețelei cristaline. Declanșarea reacțiilor este condiționată de posibilitatea variației rapide a temperaturii în masa reactorului, pentru producerea șocului termic necesar.

3. Etapa exploatării căldurii produse prin reacțiile din interiorul rețelei cristaline.

În această etapă, devine foarte important modul de extragere a căldurii produse. O extragere în exces a căldurii duce la o scădere a temperaturii nano-nichelului, sub temperatura la care vibrațiile cristaline întrețin reacțiile din interiorul rețelei și, ca urmare, la încetarea producerii de energie. O extragere insuficientă conduce la creșterea temperaturii în rețeaua cristalină, până la nivelul la care aceasta se dezorganizează și vibrațiile nodurilor nu mai asigură sincronicitatea necesară desfășurării reacțiilor. În plus, creșterea temperaturii masei peste o anumită valoare poate conduce și la pierderea ireversibilă a stării de divizare a nano-nichelului ca urmare a sinterizării.

Descrierea procedurii de obținere a miezului de nano-nichel și a instalației de producere a energiei termice.	1
Elementele de noutate propuse se referă la structura miezului, la procedeul de obținere a acestuia și a instalației pentru producerea de energie termică, care sunt subordonate cerinței de control strict a temperaturii miezului de nano-nichel. S-a avut în vedere creșterea conductivității miezului de nano-nichel, asigurarea extragerii unui flux de căldură ridicat, concomitent cu asigurarea unui sistem de autoreglare intrinsec schimbătorului de căldură, destinat stabilizării temperaturii miezului cu nano-nichel, în intervalul de temperatură impus.	3
Descrierea metodei de obținere a miezului pe bază de nano-nichel.	5
5 are o structură complexă, având ca suport un burete-suport 6 cu pori deschiși. În fig. 1, este prezentată o secțiune prin sistemul de generare a energiei termice, alcătuit din: recipient metalic sub presiune 1 , capac 2 , prevăzut cu conductă de alimentare hidrogen 3 , garnitură de cupru pentru etanșare 4 și din miezul cu nano-nichel al instalației. Pe pereții celulelor buretelui - suport 6 , este generată o matrice de carbon grafitat 7 cu mesoporozitate controlată, cu pori deschiși 8 , în interiorul cărora sunt distribuite particulele de nano-nichel. Buretele suport 6 cu pori deschiși 8 este realizat din spumă metalică (cupru, nichel, fier, inox), spumă de carbon sau carbon grafitat, spumă de siliciură de carbon, carbură de titan etc. Diametrul porilor deschiși este cuprins în intervalul 0,1 mm $\pm$ 2 mm.	7
Buretele 6 cu pori deschiși are rolul de a asigura un flux caloric corespunzător atât prin conductivitatea termică ridicată a sa, cât și prin litiul, sodiul, potasiul sau aliajul NaK (40% + 90%) care umplu porii deschiși. Litiul, sodiul, potasiul sau aliajul acestora au dublu rol: de fluid de transport a căldurii de la matricea de carbon grafitat la peretele recipientului sistemului de producere a energiei termice, dar și de element al sistemului de catalizatori.	9
Matricea de carbon grafitat 7 , care îmbracă pereții celulelor buretelui suport 6 , este sinterizată pe o tehnologie recentă, care produce materiale din carbon sau carbon grafitat cu pori ordonați (ordered pore systems). Materialele poroase sunt clasificate conform IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) după diametrul porilor, în trei clase.	11
Materialele cu pori sub 2 nm sunt denumite materiale microporoase (zeoliți). Materialele cu pori de dimensiuni între 2 și 50 nm formează clasa materialelor mesopore (exemplu: familia materialelor mesopore M -14S sau SBA). Materialele cu pori peste 50 nm formează clasa materialelor macroporoase.	13
În cazul sintezei nano-nichelului pentru prezentul brevet, ne interesează clasa materialelor mesopore, și în cazul acestei clase, carbonul și carbonul grafitat cu înaltă ordine a porilor. Aceste materiale se obțin plecând de la un silicat ordonat de tipul MCM - 41, SBA -15 sau MCM - 48, SBA-1, care servește ca matriță cu arhitectură controlată și pori cu distribuție regulată, numit „hard template”, peste care se depune un strat de carbon sau carbon grafitat.	15
Tehnologia preparării carbonului poros de înaltă ordine implică următorii pași:	17
- prepararea unui silicat cu porozitate controlată, ce va servi de matriță;	19
- introducerea în pori a unui precursor de carbon prin impregnare sau depunere chimică a vaporilor;	21
- polimerizarea și carbonizarea precursorului de carbon, cu formarea unui material compozit organic-anorganic;	23
- înlăturarea matriței anorganice de silicat.	25
Variante ale acestei tehnologii sunt prezentate pe larg în lucrarea: "Template nanoscale porous carbons", publicată în <i>Nanoscale</i> , 2010, 2, pp. 639-659 de Yong de Xia, Zhuxiang Yong și Robert Mokaye.	27

În continuare, vom prezenta câteva exemple concrete de sinteză a nano-nichelului utilizat la construcția miezului instalației.

Exemplul 1. Voi arăta modul de lucru pentru obținerea unui carbon grafitat cu mesopori ordonați, plecând de la o rășină fenolică ca sursă de carbon, un compus al fierului drept catalizator de grafitare, silică ca aditiv și copolimer Pluronic F-127 ca agent formator de structură poroasă.

a) Sinteza rășinii fenolice

80 g de fenol se topesc la 42°C, sub agitare, cu o soluție apoasă de NaOH (17 g soluție de 20% în procente de masă). După 10 min, 14,1 g de formaldehidă se adaugă sub formă de picături. Amestecul rezultat se agită timp de o oră la 70°C, după care se răcește la temperatura camerei. Se neutralizează la pH = 7, prin tratare cu o soluție de HCl (2 M). Se înlătură apa prin evaporare în vid la 48°C. Produsul final se dizolvă în etanol, cu formarea unei soluții de concentrație 20% rășină în etanol.

b) Sinteza carbonului grafitat cu mesopori ordonați

Se dizolvă 0,7g Ni(NO₃)₂, apă 0, 4 g și 16 g tribloc copolimer Pluronic F-127 în 6 g etanol la 40°C. După formarea soluției, se adaugă soluția de rășină fenolică în etanol, anterior preparată (50 g soluție de 20% rășină în alcool). Amestecul rezultat îl vom numi soluția A. Se prepară soluția B, prin adăugarea a 20,8 g tetraetilortosilicat (TEOS) în soluție de HCl (10 g soluție de 0,2 M) și agităm la 40°C, timp de 30 min. Se amestecă soluția A cu soluția B, timp de 30 min. Cu această soluție se impregnează buretele de nichel fasonat în prealabil după forma recipientului sub presiune. Se lasă 6 h la temperatura camerei, pentru evaporarea alcoolului. Se polimerizează rășina prin introducerea buretelui de nichel în cuptor, la 100°C, pentru 24 h. Matricea de carbon grafitat se formează prin tratarea buretelui de nichel, timp de două ore, sub atmosferă de azot, la 800°C, în cuptor. După răcire, buretele se spală cu soluție de NaOH (4M) la 40°C, pentru înlăturarea matriței de silică. Rezultă o matrice de carbon grafitat având mesopori ordonați de diametrul de 5-7 nm, în funcție de tratamentul aplicat. În pori, se găsesc nano-particule de NiO, ce ulterior vor fi reduse cu hidrogen la nano-nichel.

Exemplul 2.

a) Se prepară o soluție alcoolică de rășină fenolică după cum s-a indicat în exemplul 1. Se scufundă un burete de nichel în soluția de rășină 20% în alcool, se lasă să se evapore parțial alcoolul și se pudrează cu un silicat mesoporos de tip MCM-41, FSM-16, SBA-15 sau MCM-48 și SBA-1, amestecat 1:1 cu ftalocianat de nichel. Se lasă 6 h la temperatura camerei, pentru evaporarea totală a alcoolului. Se încălzește 24 h, la 100°C, pentru reticularea rășinii fenolice, după care buretele astfel tratat se încălzește la 900°C, în atmosferă de argon sau azot, pentru 3 h. La suprafața buretelui de nichel se formează un material compozit tip carbon-silica. După tratarea cu o soluție de NaOH (1 M în amestec de 1:1 apă /etanol), la 80°C, silica este înlăturată prin dizolvare, lăsând pe burete o matrice de carbon grafitat cu mesopori de 3 nm diametru, în care se află nano-particule de nichel, rezultate din condensarea vaporilor rezultați la descompunerea termică a ftalocianatului de nichel. Ftalocianatul de nichel acționează în acest caz ca precursor de carbon. Prezența nichelului în compușii de descompunere acționează și cu rol de catalizator de grafitare a carbonului depus. Matricea de grafit formată prezintă o suprafață de peste 1000 mp/g, cu un volum al porilor de 1 cm³/g și diametrul porilor de 3 nm (dacă se pleacă de la SBA-15).

b) Sinteza SBA-15

Surfactantul P-123 (12 g) se dizolvă în soluție apoasă de HCl (2M, 360 ml). Se amestecă la 38°C, timp de 12 h, până ce surfactantul este complet solubilizat. 25,2 g de TEOS se adaugă soluției formate și se amestecă viguros 8 min, după care se lasă la 38°C, timp de 12 h. Ulterior, se ridică temperatura la 100°C și se lasă încă 24 h. Produsul se filtrează, se usucă și se calcinează la 550°C, timp de 5 h, pentru eliminarea surfactantului.

Descrierea instalației destinate producerii de energie termică.	1
Instalația este alcătuită din:	
- sistemul de generare a energiei termice, echipat cu miez cu nano-nichel;	3
- sistemul de preîncălzire și declanșare a reacțiilor din interiorul rețelei cristaline;	
- sistemul schimbător de căldură;	5
- scutul termic și antiradiații.	
Sistemul de generare a energiei termice este format dintr-un recipient 9 , ce poate fi	7
alimentat cu hidrogen la o presiune de $2 \div 25$ bari și care conține nano-particule de nichel	
cristalin alături de sistemul catalizator. Nano-particulele sunt dispuse într-o matrice 7 cu poro-	9
zitate controlată deschisă de cărbune grafitat, bun conducător de căldură și electricitate, cu	
rol multiplu. Matricea împiedică sinterizarea nano-particulelor, dar are și rol de suport cu	11
mare suprafață în desfășurarea reacțiilor din sistemul catalitic. Totodată, matricea de carbon	
grafitat 7 conduce căldura la și de la nano-particule la buretele - suport 6 . Matricea de carbon	13
grafitat 7 este dezvoltată pe pereții celulelor deschise ale buretelui - suport 6 . Printre celulele	
deschise ale buretelui - suport 6 , circulă litiu, sodiu sau potasiu metalic, sau un aliaj eutectic	15
al acestora. Rolul sodiului și al potasiului este dublu: de fluid de răcire, dar și element în	
sistemul catalitic.	17
Această structură formată din nano-nichel, matrice de carbon grafitat, burete suport	
și metal alcalin asigură o conductivitate termică ridicată a miezului sistemului de generare	19
a energiei termice, conductivitate necesară transportării fluxului de energie termică. Conduc-	
tivitatea termică a unui burete din spumă metalică de cupru, cu densitatea de $0,3 \text{ g/cm}^3$ este	21
de 3% din conductivitatea cuprului masiv, adică de ordinul a 12 W/mK . Această conductivi-	
tate este apropiată de conductivitatea oțelurilor inox din care este făcut recipientul sub-	23
presiune ($12 \div 45 \text{ W/mK}$). Prin introducerea litiului, sodiului sau/și potasiului metalic în celulele	
deschise ale buretelui suport, conductivitatea masei din recipient crește de 10 ori, ajungând	25
la o conductivitate în jurul valorii $100 \div 120 \text{ W/mK}$.	
Față de datele raportate în literatură, acest mod de realizare a structurii sistemului	27
de producere a energiei termice asigură o deconcentrare a producției de energie termică la	
o densitate de 30 W/cm^3 volum recipient cu nano-nichel, față de 90 W/cm^3 sau mai mult	29
raporțat anterior. Acest lucru creează condiții mai bune de transfer al energiei generate, cu	
păstrarea unui gradient de temperatură moderat în interiorul recipientului.	31
Exemplul 3. Pentru un volum al recipientului sub presiune egal cu 160 cm^3 (cilindru	
cu înălțimea $h=13 \text{ cm}$ și $r = 1,5 \text{ cm}$, cantitatea de energie degajată este de ordinul $4 \div 4,$	33
5 KWh . Pentru o conductivitate termică a masei încărcate în recipient de 100 W/mK , adică	
de 1 W/cmK , diferența de temperatură dintre mijlocul recipientului și suprafața exterioară nu	35
depășește $30...40^\circ\text{C}$.	
Sistemul schimbător de căldură.	37
Acest sistem trebuie să asigure extragerea unui flux de căldură mare și să aibă o	
conductanță termică variabilă, care să permită menținerea temperaturii sistemului de	39
generare a energiei termice la valoarea optimă dorită. O extragere prea mare de căldură ar	
conduce la scăderea temperaturii sistemului sub limita de funcționare și ca urmare - la	41
oprirea generării. O extragere insuficientă ar crește temperatura în sistem până la valori la	
care structura sistemului s-ar deteriora ireversibil, urmată de încetarea generării.	43
Automatizarea unui sistem schimbător de căldură cu circulație de apă, în care prin	
variația debitului apei s-ar urmări păstrarea temperaturii constante în sistemul de generare,	45
este practic imposibilă când temperatura peretelui sistemului de generare depășește 220°C .	
Acest lucru este cauzat de modul în care variază fluxul de căldură dintre un perete	47
încălzit și masa de apă, în funcție de diferența dintre temperatura peretelui și temperatura	
de fierbere a apei. Această variație este exprimată în curba lui Nokiya (fig. 2).	49

Fluxul de căldură pierdut de perete crește de la valori de 10 W/dm^2 , corespunzătoare unei temperaturi a peretelui mai mică sau egală cu temperatura de fierbere a apei, la valori de 10.000 W/dm^2 , pentru o creștere a temperaturii peretelui cu 30°C peste temperatura de fierbere a apei. Apoi, odată cu creșterea în continuare a temperaturii peretelui până la 220°C , fluxul scade brusc, până la valoarea minimă de 150 W/dm^2 . Creșterea temperaturii peretelui în continuare face ca fluxul schimbat să crească din nou. Aceste mari variații ale fluxului de căldură transmis pe intervalul de temperaturi impuse peretelui creează o instabilitate a sistemului de reglat. Această problemă este depășită prin extragerea căldurii produse prin termosifon, cu utilizarea, ca fluid de răcire, a DOWTHERM tip A - lichid cu temperatura de fierbere, la presiunea atmosferică, de 255°C și cu stabilitate termică asigurată până la 400°C . Prin creșterea presiunii din termosifon, temperatura de fierbere a DOWTHERM tip A poate fi crescută după dorință, (de exemplu, temperatura de fierbere e egală cu 355°C , pentru presiunea de 5,8 bari). Să presupunem că dorim stabilizarea temperaturii sistemului de producere a căldurii la 370°C . În acest caz, se creează o presiune în termosifon de 5, 8 bari, pentru care temperatura de fierbere a fluidului de răcire este de 355°C . Prin această alegere a diferenței dintre temperatura peretelui sistemului și temperatura fluidului de răcire de 15°C , am poziționa sistemul în porțiunea C-D a curbei lui Nokiya. În această porțiune a curbei, variații mici ale temperaturii peretelui sistemului provoacă variații foarte mari ale fluxului de căldură transmis, stabilizând astfel temperatura peretelui. Totodată, în această porțiune, valorile fluxului de căldură sunt mari, de ordinul a $2500 \div 3500 \text{ W/dm}^2$, asigurând extragerea cantităților de căldură mari, degajate în rețeaua nano-nichelului. Creșterea temperaturii peretelui sistemului de producție a căldurii conduce la creșterea rapidă a fluxului transmis, limitând astfel temperatura sistemului. Pe de altă parte, scăderea temperaturii sistemului sub limita încetării reacțiilor din rețeaua nano-nichelului nu se poate produce, datorită scăderii bruste a fluxului de căldură când temperatura sistemului scade și se apropie de temperatura de fierbere a fluidului de răcire. Această construcție a sistemului asigură atât extragerea unui flux de căldură mare, cât și stabilizarea temperaturii sistemului la o valoare prestabilită, fixată prin alegerea temperaturii de fierbere a fluidului de răcire. Prin reglarea presiunii din termosifon, în limitele $1 \div 5,8$ bari, temperatura de fierbere poate fi aleasă în intervalul $255 \div 355^\circ\text{C}$. Căldura preluată de vaporii fluidului de răcire este cedată apoi unui sistem de serpentine de răcire cu mare suprafață de condensare, prin care curge un fluid secundar de răcire.

În fig. 3, 4 și 5, sunt arătate 3 variante constructive de realizare a sistemului schimbător de căldură.

Sistemul schimbător de căldură din fig. 3 este un termosifon a cărui zonă de evaporare-fierbere este constituită dintr-un cilindru metalic **13**, cu conducție termică ridicată (cupru sau aluminiu) în care sunt săpate niște canale **14**, în care are loc fierberea. Cilindrul de metal **13** asigură, în prima etapă, transportul de căldură de la o rezistență electrică **20** de preîncălzire către recipientul sistemului de producere a căldurii **9**, iar apoi conduce căldura produsă către canalele **14**, spre fluidul de răcire. Sistemul de producere a căldurii este format dintr-un recipient **9** sub presiune, închis cu un capac **10**, prevăzut cu o conductă de alimentare **11** cu hidrogen și un robinet **12**. Recipientul **9** este umplut cu o structură formată din burete metalic, matrice de carbon grafitat, nano-nichel, sistem de catalizatori și metal alcalin. Zona de condensare-răcire este formată dintr-o cupolă **16**, fixată deasupra cilindrului metalic **13** printr-o flanșă **15**. Printr-o conductă **18** și un robinet **19**, se asigură în cupolă presiunea dorită, în intervalul $1 \div 6$ bari. În spațiul cupolei **16**, se află o serpentină **17**, prin care curge fluidul secundar de răcire.

În fig. 4, este descrisă o variantă a termosifonului din fig. 3. Această variantă asigură extragerea unui flux de căldură mai mare, prin utilizarea unei suprafețe intensificatoare de fierbere **21**. Intensificatorul de fierbere **21** poate fi o spumă metalică cu celule deschise și diametrul celulelor de ordinul $0,3 \div 3$ mm, lipită pe exteriorul cilindrului metalic **13**, sau canale săpate în cilindrul metalic **13**.

O astfel de structură de canale și pereți creează o suprafață de evaporare-fierbere neizotermică, în care temperatura de suprafață a peretelui metalic este diferită între vârful pereților canalelor și fundul canalelor. Ca urmare a acestui gradient de temperatură, un flux de căldură apare prin metal între cele două zone, având rolul de a apropia cele două temperaturi și de a le plasa de o parte și alta a punctului D de flux maxim, de pe curba lui Nukiyama.

Acest efect de stabilizare a temperaturii la suprafața metalului permite degajarea unui flux mare de căldură, fără riscul intrării în zona DE a curbei, urmată de supraîncălzirea suprafeței metalului.

În fig. 5, este prezentată o variantă de schimbător de căldură, în care zona de evaporare-fierbere a termosifonului este realizată pornind de la un schimbător de căldură în plăci. Corpul evaporatorului-fierbător este format dintr-un sandwich de două tipuri de plăci metalice. Un tip de placă **22** găzduiește sistemul de producere a căldurii și niște tuburi cu rezistențe electrice **24** de preîncălzire. Celălalt tip de placă **23** conține o degajare și împreună cu fețele exterioare ale plăcilor de tip **22** formează zona de evaporare-fierbere. Este de dorit ca în zona de evaporare-fierbere, fețele exterioare ale plăcilor de tip **22** să fie acoperite cu o suprafață de intensificare a fierberii de tipul celei descrise în exemplul anterior. Sandwichul de plăci de tip **22** și tip **23** este ținut laolaltă prin intermediul a două flanșe de capăt **25**. Fiecare flanșă de capăt **25** este prevăzută cu o conductă **26**, care conduce vaporii formați prin fierbere către zona de condensare-răcire.

În fig. 6, este prezentată o secțiune laterală a unei plăci de tip **22**. În corpul metalic al plăcii **22**, este săpat spațiul **a**, pentru sistemul de producere a căldurii **23** (un recipient paralelipipedic), două spații pentru tuburile rezistențelor **24** de preîncălzire și două orificii **b** circulare, care fac legătura între zonele de evaporare-fierbere formate.

În fig. 7, este prezentată o vedere laterală a unei plăci de tip **23**, care are săpată la interior o degajare **c**, care împreună cu fețele exterioare ale plăcilor de tip **22** formează zona de evaporare-fierbere.

Fig. 8 reprezintă o flanșă de capăt **25**, împreună cu un capac **26** purtător al unei conducte **27** de transport al vaporilor către zona de condensare-răcire. Tot prin conducta **27**, fluidul condensat și răcit se întoarce în zona de evaporare-fierbere. Flanșa de capăt **25** are 4 orificii **d** prin care trec barele filetate de strângere a sandwichului de plăci.

Schimbătorul de căldură cu plăci este recomandat pentru cantități de căldură produsă mai mari, de ordinul a $10 \div 20$ KWh. Numărul de plăci poate fi mărit în funcție de cantitatea de căldură necesară.

Exemplul 4. Un schimbător de căldură cu plăci, având trei plăci tip **22**, cu dimensiunile plăcilor de 13 cm x 10 cm x 2,5 cm, ar avea trei recipiente în regim sistem de producere a căldurii, cu volumul util de 260 cm^3 , fiecare, ce ar produce peste 23 KWh căldură. În acest caz, fluxul cedat de plăcile tip **22** fluidului de răcire ar fi de aproximativ 3000 W/dm^2 , un flux realizabil pe porțiunea CD a curbei lui Nukiyama, în cazul utilizării, ca fluid de răcire, a DOWTHERM tip A. Pentru o stabilizare a temperaturii peretelui plăcii tip 1, la 370°C , este necesar să se mențină, în camera de evaporare-fierbere, o presiune de 5,8 bari, ce ar asigura o temperatură de fierbere a DOWTHERM tip A de 355°C .

Revendicări

1. Miez reactiv cu nano-nichel, pentru generare de energie termică prin reacție nucleară a hidrogenului cu nichelul, amorsată termic, realizat cu nichel nanometric depus pe o suprafață-suport, **caracterizat prin aceea că** nanocristalele de nichel ale miezului reactiv sunt depuse în mesoporii deschiși ai unei matrice (7) din carbon grafitat, depusă pe pereții celulelor unui burete-suport (6) termoconductiv, cu pori deschiși (8), în care se află introdus un metal alcalin tip litiu, sodiu, potasiu sau aliaj al acestora, împreună cu un sistem de catalizatori.

2. Miez reactiv cu nano-nichel, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** buretele-suport (6) este făcut dintr-un material cu conductivitate termică ridicată și stabilitate chimică și are diametrul porilor deschiși în intervalul 0,1÷2 mm.

3. Miez reactiv cu nano-nichel, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** matricea (7) din carbon grafitat, depusă pe pereții porilor deschiși ai buretelui-suport (6), are o porozitate ordonată, cu pori deschiși cu diametrul cuprins în intervalul 3÷50 nm.

4. Miez reactiv cu nano-nichel, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** nano-cristalele de nichel din porii deschiși ai matricei (7) de carbon grafitat au diametrul în intervalul 3÷50 nm.

5. Procedeu de obținere a unui miez reactiv cu nano-nichel, conform revendicării 1, ce include o fază de depunere a unor nanocristale de Ni pe un suport termoconductiv și utilizarea unor catalizatori de reacție nucleară între hidrogen și nichel, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde o fază de sinteză a unei matrice de carbon grafitat pe pereții celulelor cu porozitate deschisă ale unui burete-suport cu conductivitate termică ridicată, utilizând, ca matriță cu arhitectură controlată, un silicat sau un alumino-silicat cu structură ordonată, care, în final, este solubilizată și îndepărtată, după care sunt depuse nano-cristalele de nichel în porii deschiși astfel formați ai matricei de carbon grafitat, și o fază de umplere a porilor deschiși ai buretelui-suport cu un metal alcalin: litiu, sodiu, potasiu sau aliaj al acestora, și cu alte componente ale unui sistem catalitic.

6. Instalație de producere a energiei termice, utilizând unul sau mai multe miezuri reactive cu nano-nichel, alcătuită din: - un sistem de producere a energiei termice cu minimum un miez reactiv cu nano-nichel; - un sistem de preîncălzire și declanșare a reacțiilor în interiorul rețelei cristaline a nano-nichelului; - un sistem schimbător de căldură; - un sistem de izolare termică cu scut de protecție antiradiații, sistemul de producere a energiei termice fiind format dintr-un recipient cu capac cu garnitură de etanșare și conductă de alimentare cu hidrogen, conținând în interior miezul reactiv cu nano-nichel, **caracterizată prin aceea că** miezul reactiv cu nano-nichel are nanocristalele de nichel depuse în mesoporii deschiși ai unei matrice (7) din carbon grafitat, depusă pe pereții celulelor unui burete-suport (6) termoconductiv, cu pori deschiși (8), în care se află introdus un metal alcalin: litiu, sodiu, potasiu sau aliaj al acestora, împreună cu un sistem de catalizatori.

7. Instalație de producere a energiei termice, conform revendicării 6, **caracterizată prin aceea că** sistemul de preîncălzire și declanșare a reacțiilor este format din tuburi cu rezistențe electrice (20 și 24), amplasate în corpul unui schimbător de căldură, în apropierea unui recipient (9) ce conține miezul cu nano-nichel (5).

8. Instalație de producere a energiei termice, conform revendicării 6 sau 7, **caracterizată prin aceea că** sistemul schimbător de căldură utilizează pentru autoreglarea temperaturii miezului reactiv cu nano-nichel, în sistem termosifon, un fluid de răcire cu temperatură de fierbere mai mică, dar apropiată de temperatura la care se produc reacțiile

în rețeaua nano-nichelului și reglarea presiunii în interiorul termosifonului, pentru varierea valorii acestei temperaturi de fierbere a fluidului de răcire, în scopul alegerii valorii de autoreglare a temperaturii miezului reactiv cu nano-nichel.	1
9. Instalație de producere a energiei termice, conform revendicării 6, 7 sau 8, caracterizată prin aceea că utilizează o structură tip intensificator de fierbere (21), ce realizează intensificarea fluxului de căldură preluată de la miezul reactiv cu nano-nichel.	3
10. Instalație de producere a energiei termice, conform revendicării 9, caracterizată prin aceea că intensificatorul de fierbere (21) este un burete metalic cu celule deschise, cu diametrul celulelor cuprins între 0,5 ±2,5 mm.	5
11. Instalație de producere a energiei termice, conform revendicării 9, caracterizată prin aceea că intensificatorul de fierbere (21) este o rețea de canale săpate în peretele metalic al schimbătorului de căldură.	7
	9
	11

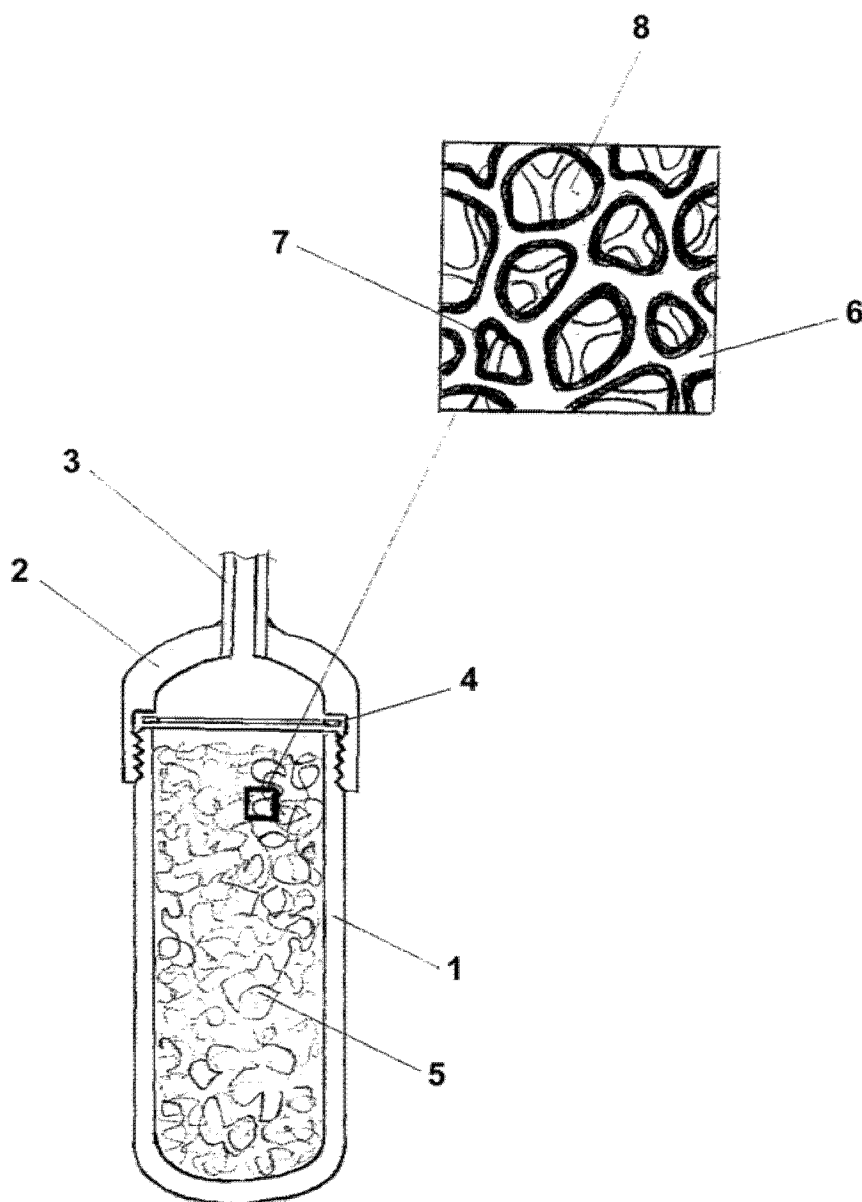


Fig. 1

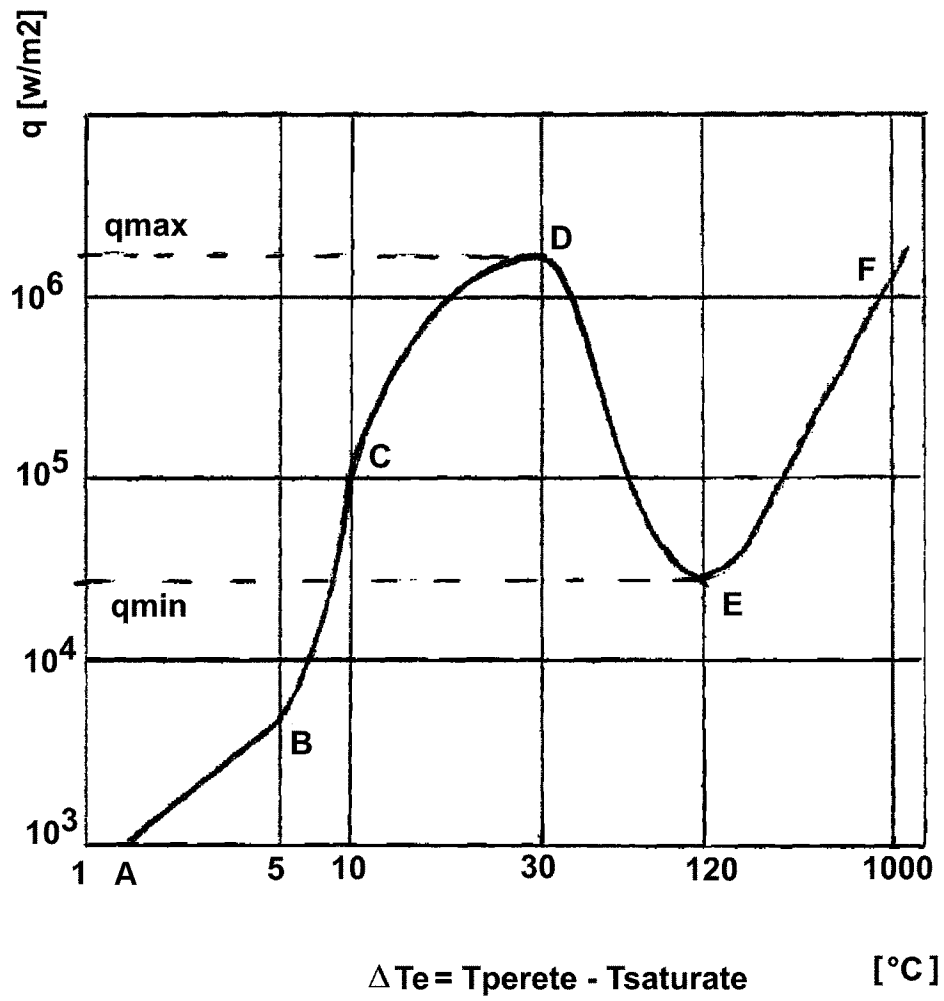


Fig. 2

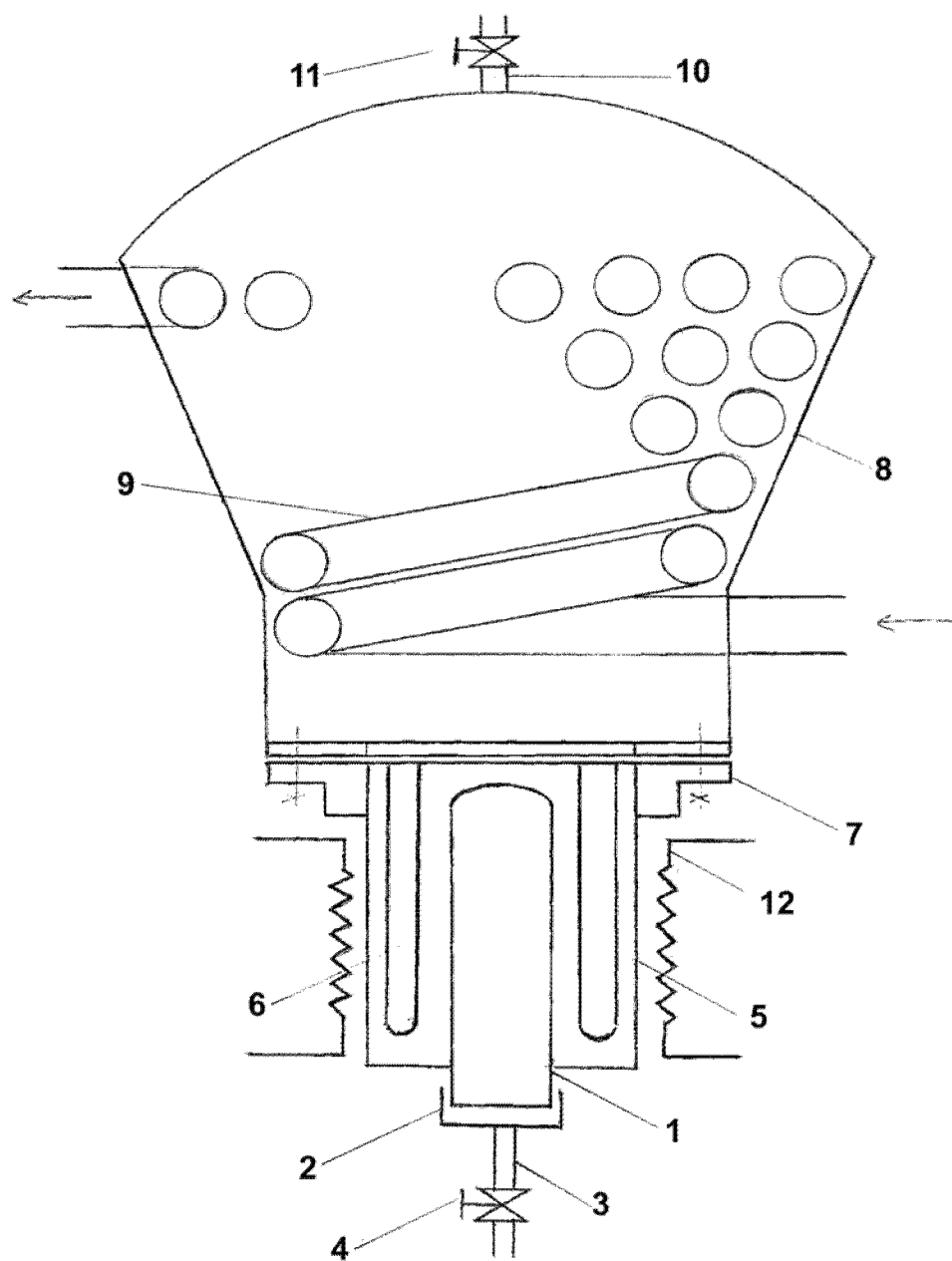


Fig. 3

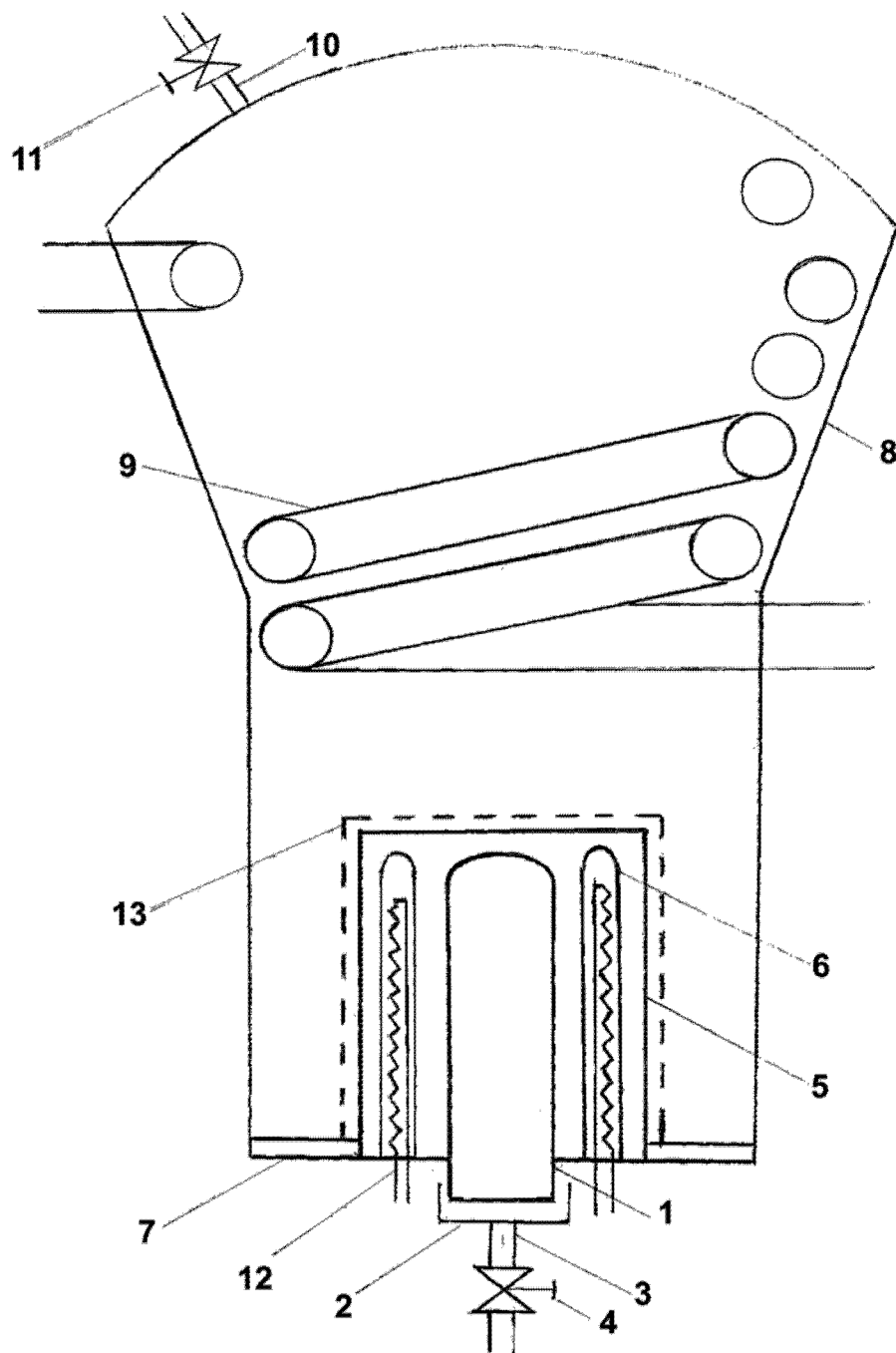


Fig. 4

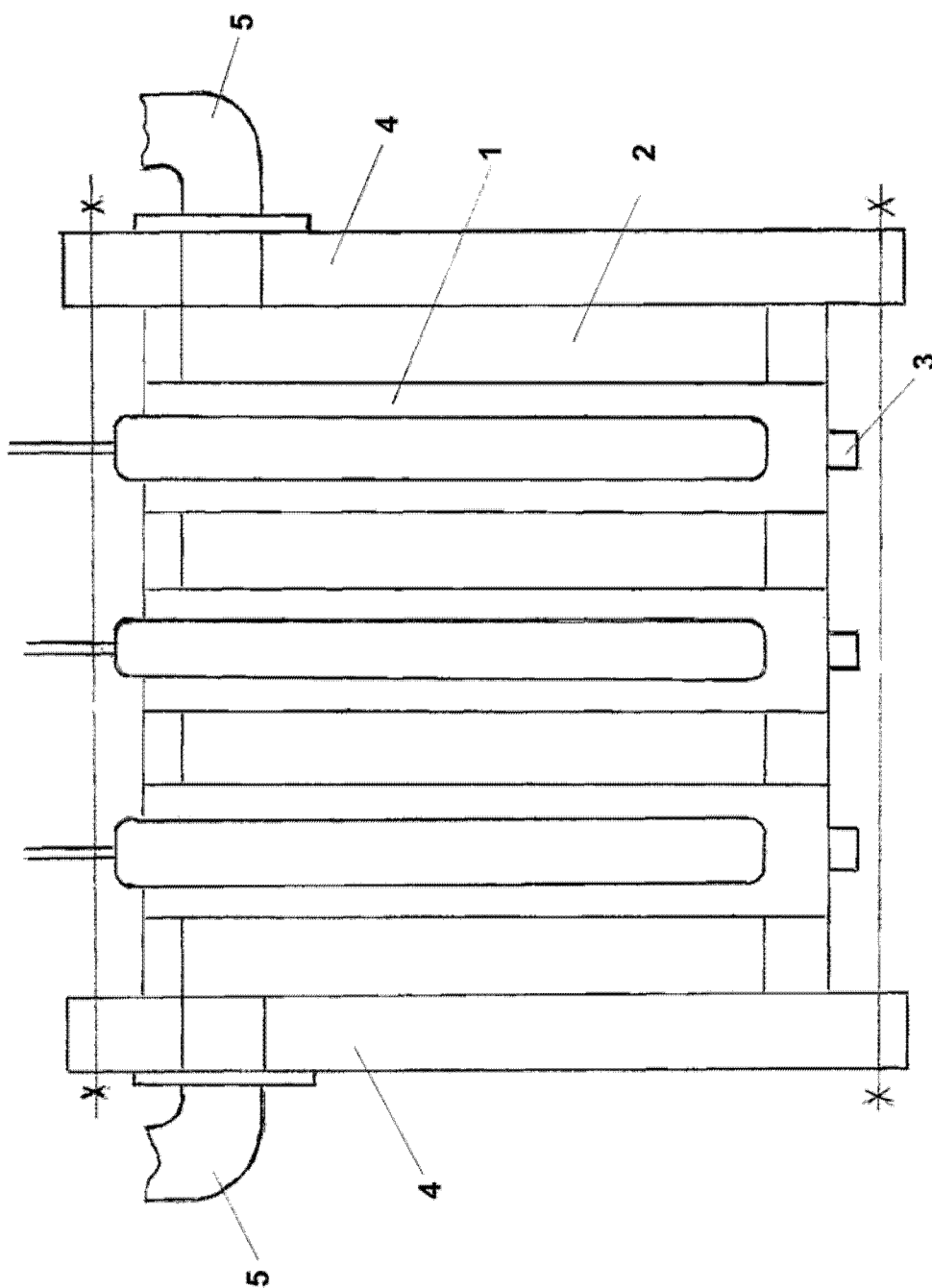


Fig. 5

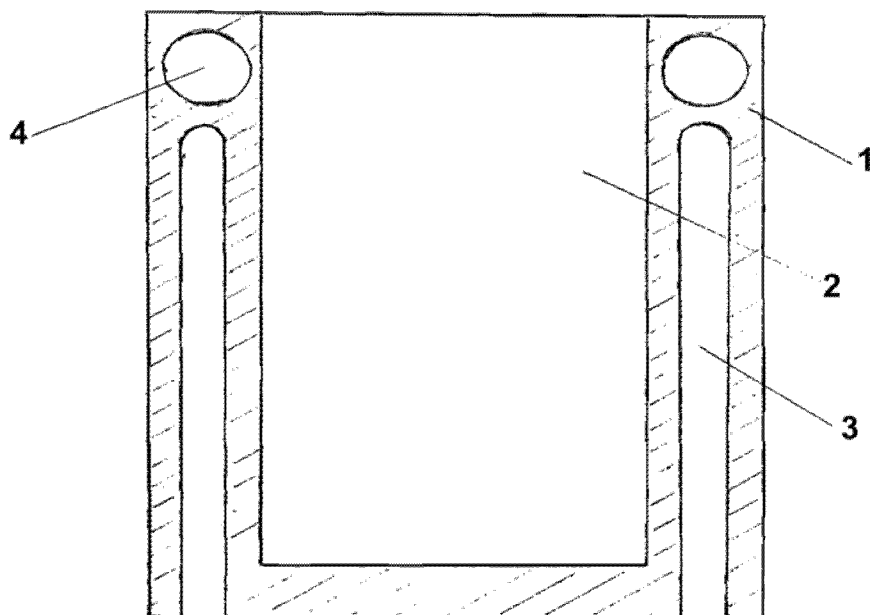


Fig. 6

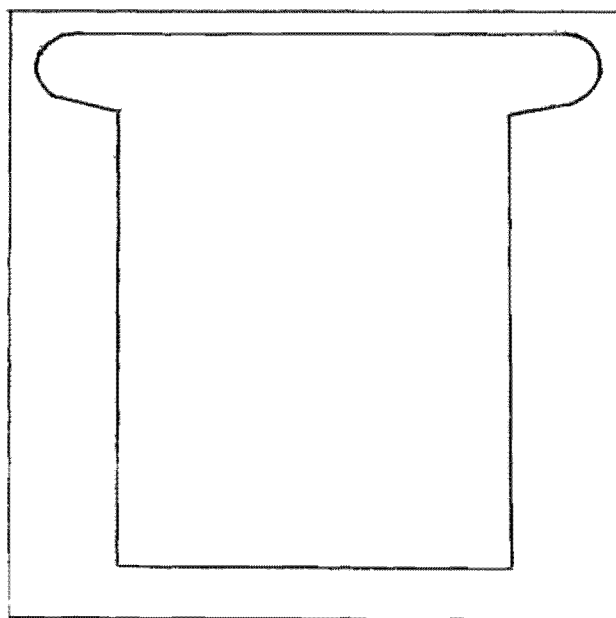


Fig. 7

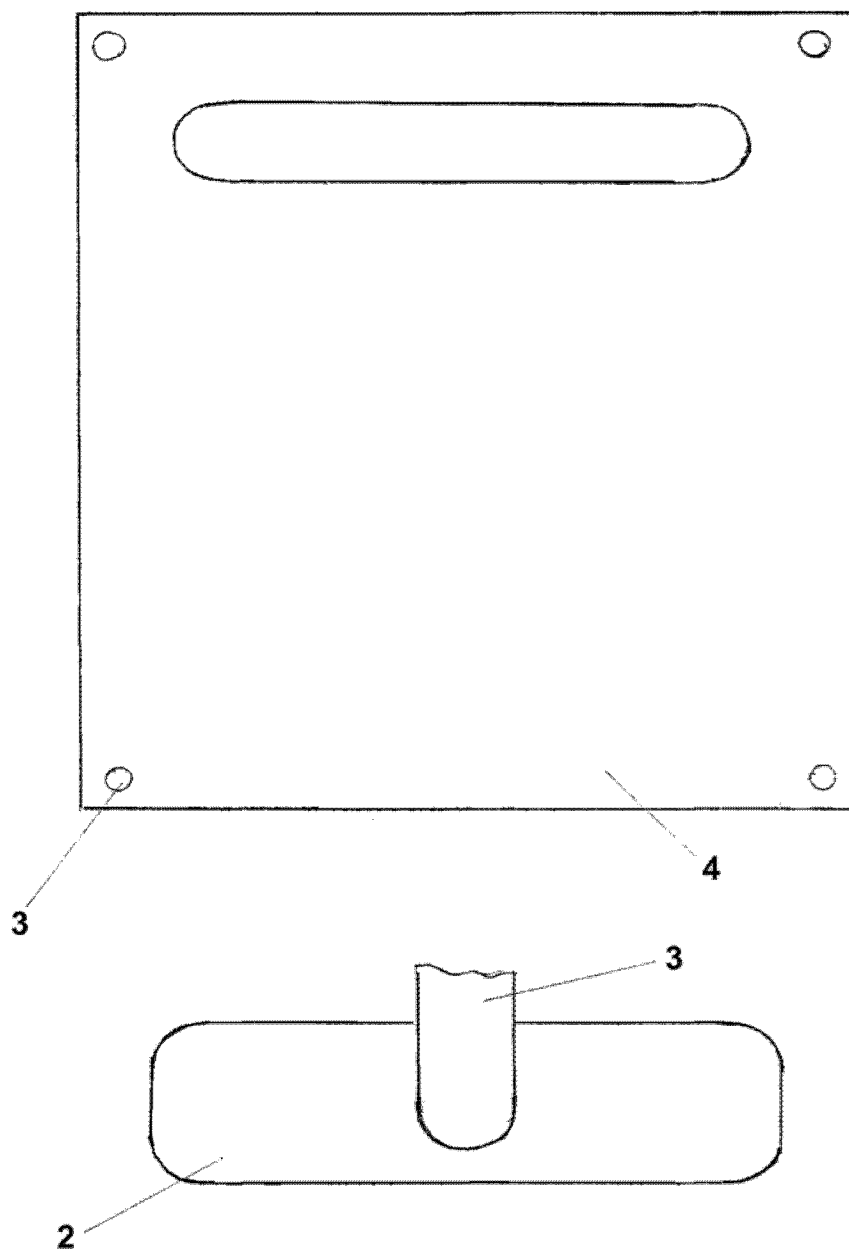


Fig. 8

