

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00830

(22) Data de depozit: 12.11.2013

(41) Data publicării cererii:
30.07.2014 BOPI nr. 7/2014

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI, STR.ATOMIȘTILOR NR.409,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• GAVRILĂ-FLORESCU CARMEN LAVINIA,
STR. FOCȘANI NR. 4, BL. M 138, SC. 1,
ET. 9, AP. 200, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;

• POPOVICI ERNEST, ALEEA REȘIȚA D
NR.7, BL.A5, SC.B, ET.3, AP.26, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MORJAN ION,
STR. CĂRĂMIDARII DE JOS NR. 1, BL. 76,
SC. B, ET. 8, AP. 79, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BĂDOI ANCA DANIELA, STR.NOVACI
NR.4, BL.S9, SC.2, AP.54, ET.4, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DUȚU ELENA, STR. CALEA FERENTARI
NR. 15, BL. 95, SC. 4, PARTER, AP. 100,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(54) GENERATOR DE VAPORI DIN SUBSTANȚE SOLIDE
PE CALE TERMICĂ PENTRU OBTINEREA DE
NANOPARTICULE COMPOZITE PRIN PIROLIZA LASER

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un generator de vapori din substanțe solide, pe cale termică, pentru obținerea de nanoparticule compozite, prin piroliza laser, din precursori solizi, cu mare toxicitate și pericolozitate, prin vaporizare termică. Generatorul de vapori, conform invenției, este alcătuit dintr-o incintă (10) cu capac (12), formând un volum închis, capacul (12) fiind prevăzut cu patru penetrații pentru introducerea unui gaz de transport, prin intermediul unui injector (8), pentru o priză de presiune, pentru un termocuplu (t1) de monitorizare a temperaturii valorilor și pentru evacuarea gazului de transport cu vaporii antrenaji, în condițiile în care incinta (10) este încălzită printr-un element (5) rezistiv, izolat, în timp ce un element (4) cilindric cu capac asigură poziția ansamblului și reprezintă suportul generatorului, iar pentru asigurarea echilibrului termic, incinta este izolată printr-o izolație (7) termică din vată minerală bazaltică, amplasată în interiorul unui tub (13) extensibil, întreg ansamblul astfel format fiind amplasat pe o placă (3) izolantă termic, pentru monitorizarea și reglarea temperaturii sursei de căldură fiind introdus, printr-o penetrație (2), un termocuplu (t2) care vine în contact cu incinta (10) de vaporizare în dreptul unei băi lichide a substanței (6) solide, topite. Generatorul de vapori este prevăzut și cu o unitate (14) de control, pentru monitorizarea și controlul temperaturii și presiunii.

Revendicări: 1
Figuri: 3

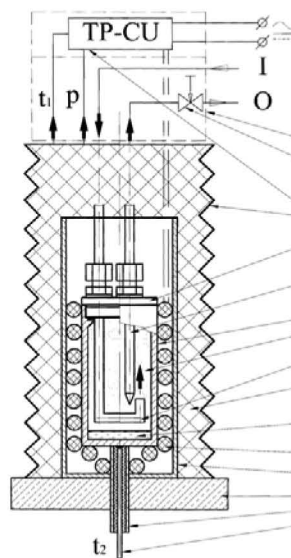
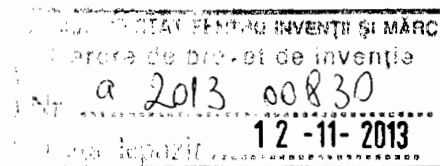


Fig. 1



DESCRIEREA INVENTIEI**TITLUL INVENTIEI**

**GENERATOR DE VAPORI DIN SUBSTANTE SOLIDE PE CALE
TERMICA PENTRU OBTINEREA DE NANOPARTICULE COMPOZITE
PRIN PIROLIZA LASER**

DOMENIUL TEHNIC

Inventia face parte din domeniul tehnic al nanotehnologiilor cu referire la productia de nanoparticule compozite prin piroliza laser din precursori solizi. Prezenta inventie se refera la productia de nanoparticule metalice prin piroliza laser. Materialele nanostructurate compozite au cunoscut o dezvoltare foarte puternica in ultimii cativa ani. Domeniile de aplicare sunt variate precum stocarea de hidrogen [1], catalizatori [2], și lubrifianti [3] și [4], ori aplicatii precum electrozi supercapacitori [5]. Drept urmare, apare o cerinta pentru nanoparticule compozite intr-o cantitate suficienta cu aplicatia propusa.

[1] J. Chen, N. Kuriyama, H.T. Yuan, H.T. Takeshita, T. Sakai, *J. Am. ChemSoc.*, 123 (2001), pp. 11813–11814

[2] M.Y. Sun, J. Adjaye, A.E. Nelson, *Appl. Catal. A: Gen.*, 263 (2004), pp. 131–143

[3] M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, *Nature*, 407 (2000), pp. 164–167

[4] Y.Q. Zhu, T. Sekine, Y.H. Li, W.X. Wang, M.W. Fay, H. Edwards, P.D. Brown, N. Fleischer, R. Tenne, *Adv. Mater.*, 17 (2005), pp. 1500–1503

[5] *Synthesis of polyaniline/2-dimensional graphene analog MoS₂ composites for high-performance supercapacitor, Electrochimica Acta, Volume 109, 2013, Pages 587–594*

STADIUL TEHNICII

Stadiul tehnicii exprima nivelul la care s-a ajuns in aceste domenii si in care realizarile atinse impun cerinte deosebite fata de sinteza nanopulberilor compozite

prin piroliza laser, pornind de la precursori solizi. Sinteza acestor pulberi nanostructurate compozite a realizat progrese importante sub aspect cantitativ si calitativ [1,2]. Progresele actuale în producerea materialelor nanostructurate cu proprietăți inovatoare au stimulat cercetările pentru crearea unor materiale macroscopice multifuncționale materializate prin structuri la scală nanometrică. Valoarea tehnologiei corespunzătoare este bazată pe obținerea de nanomateriale ceramice pornind de la precursori solizi, utilizand un laser cu CO₂ cu functionare in unda continua. Aceasta metoda, de piroliza laser înseamnă descompunerea prin căldura furnizată de o flacără de combustie laser sau o altă sursă generală de căldură. Gradientii mari de temperatură și timpul rapid de reacție implicat în inducerea procesul pirolizei laser conduce la sinteza pulberilor foarte fine cu o distribuție uniformă și controlabilă a dimensiunii de particule. Datorită dezvoltărilor tehnologice, sunt utilizate tot mai intens structurile ușoare ce includ nanomateriale ce cuprind metale. Crearea produsului final necesită controlul strict al proceselor fabricării componentelor, până la configurația proiectată.

[1]. *MoS₂ nanoparticles produced by laser induced synthesis from gaseous precursors*, E. Borsella, S. Botti, M. C. Cesile, S. Martelli, A. Nesterenk, P. G. Zappell, *J. of mat sci. lett.* 20, 2001, 187– 191

[2]. *Synthesis and characterization of MoS₂/Ti composite coatings on Ti₆Al₄V prepared by laser cladding*, Rongjuan Yang, Zongde Liu, Yongtian Wang, Guang Yang, and Hongchuan Li, *AIP ADVANCES* 3, 022106 (2013)

PREZENTAREA PROBLEMEI TEHNICE PE CARE INVENTIA O REZOLVA

Prezenta inventie rezolva o cerinta aparuta ca urmare a dezvoltarii cercetarilor in domeniul obtinerii de materiale nanometrice compozite. Gama de substante utilizate ca precursori in sinteza de materiale solide cu largi utilizari in domeniul tehnico-industrial s-a largit sub aspectul starii lor de agregare. Cele mai uzuale substante sunt utilizate in stare gazoasa prin sinteza cu piroliza laser si sunt obtinute substante solide sub forma de particule nanometrice. Urmarea logica in domeniul cercetarilor a fost utilizarea de precursori in stare lichida. Metodele au fost diverse cum ar fi: barbotare, vaporizare termica, dispersie ultrasonica (US), transformare termica de faza lichid gaz, etc. Exista incercari de utilizare a substantelor solide ca

precursori, care au aratat necesitatea utilizarii substantelor solide ca precursori, in sensul ca s-au obtinut pulberi cu caracteristici cu grad mare de aplicabilitate. Ca exemplificare ne referim la nanoparticule (NP) si nanostructuri (NS) pe baza de Fe, obtinute prin procesarea prin piroliza laser a unui precursor solid cum este ferrocenul ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ are temperatura de topire 172.5°C si temperatura de fierbere de 249°C . A fost utilizat dizolvat in toluen in proportie de 15.49%, cu un continut de Fe de 4.65% [1], [2], prin barbotare sau prin dispersie ultrasonica (US). Metoda nu este productiva si asa a aparut necesitatea gasirii unei metode mai directe si mai productive. Aceasta problema tehnica rezolva generatorul de vapori din substante solide pe cale termica, care este obiectul inventiei.

Aceasta inventie face posibila procesarea directa a precursorului in stare de agregare solida printr-o metoda directa, este un sistem de vaporizare a precursorilor solizi cu temperatura de vaporizare sau de fierbere pana la 500°C cu preincalzirea gazelor tehnologice.

De asemenea, etanseitate asigura conditii de securitate pentru sanatatea operatorilor.

Indicatorii mari de productivitate masica specifica fac posibila scalarea industriala.

Reproductibilitatea conditiilor de vaporizare sau de generare in faza gazoasa, prin precizarea si recomandarea unor valori concrete pentru temperaturi, precizie ridicata a sistemului de control a temperaturilor ridicata prin aplicarea sistemului dual-control precum si un sistemul anti-condens la alimentarea gazului de transport sunt asigurate prin aceasta inventie.

[1]. Walter R. May: 'Solubility of Ferrocene in Organic Solvents', SFA International, Inc. Houston, TX, *Solubility of Ferrocene in Organic Solvents with pictures.pdf*

[2]. Y. Leconte, S. Veintemillas-Verdaguer, M.P. Morales, R. Costo, I. Rodriguez, P. Bonville, B. Bouchet-Fabre, N. Herlin-Boime, *Continuous production of water dispersible carbon-iron nanocomposites by laser pyrolysis: Application as MRI contrasts*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 313, Issue 2, 15 September 2007, Pages 511-518, ISSN 0021-9797, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.010>.

EXPUNEREA INVENTIEI

Inventia rezolva transformarea substantelor solide din stare de agregare solida in stare de vapori sau de gaz si asigura transportul/transferul masic catre un sistem experimental sau tehnologic de utilizare in stare de agregare vapori/gaz, sub un control parametric strict. Aplicatia tinta este sinteza cu piroliza laser a unor precursori cu scopul de a obtine NP/NS compozite, dar inventia este aplicabila oriunde se cere ca substantele solide sa fie in stare de agregare de vapori/gaz. Inventia se bazeaza pe aplicarea fenomenului fizic al topirii, vaporizarii si al fierberii. Substanta solida, datorita unui aport de energie sub forma de caldura, la temperatura de topire, se transforma complet in lichid la $t=t_c$. Un aport suplimentar de caldura duce la cresterea temperaturii, insotita de fenomenul de vaporizare superficiala iar la atingerea temperaturii de fierbere la temperatura constanta se produce vaporizarea intregii mase de lichid, prin fenomenul de vaporizare in masa si superficiala. Substanta trece in faza gazoasa insotita de cresterea temperaturii. Prezenta inventie rezolva vaporizarea substantei doar prin fenomenul de vaporizare superficiala, deci pana la o temperatura $t < t_f$. Aceasta limita este datorata posibilitatii de control sub aspect masic a debitului substantei obtinute sub forma de vapori. Generatorul de vapori solid-vapori are un dispozitiv de incalzire electric, bine controlat sub aspectul alimentarii cu curent electric atat ca curent cat si ca tensiune si timp de alimentare. Acest tip de control permite luarea in considerare a caracteristicilor de inertie termica a sistemului. Controlul termic al fenomenului de vaporizare este in sistem dual: limitarea termostatata a temperaturii maxime a sursei de caldura si in acelasi timp a temperaturii efective a vaporilor in limite foarte stranse. De exemplu hexacarbonilul de molibden ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) are temperatura de topire 150°C si temperatura de fierbere 156°C , in limita a 6°C . Procesul de vaporizare se incadreaza in aceste limite in asa fel incat se asigura numai existenta procesului superficial de vaporizare. Pentru a se asigura ca in acest interval temperatura este controlata cu o precizie suficienta, alegerea termocuplelor trebuie sa corespunda atat sub limita de masurare, care sa depaseasca valoarea temperaturii de fierbere cu pana la 30%, cat si in ceea ce priveste precizia de masurare care sa nu depaseasca valoarea de 0.7°C . Deriva pe termen lung sa nu depaseasca $\pm 0,1\%$, exemplificat pentru ($\text{Mo}(\text{CO})_6$). Tipuri de termocuple pentru traductor: B- Pt30Rh-Pt6Rh, E- NiCr-CuNi, J- Fe-CuNi, K- NiCr-Ni, L- Fe-CuNi, N: NiCrSi-NiSi, R- Pt13Rh-Pt, S- Pt10Rh-Pt, T- Cu-CuNi (IEC 584),

configurate pentru mediul de utilizare. Controlul masic se realizeaza ca o functie de p si t. Controlul presiune se realizeaza printr-un traductor de presiune digital de mare precizie cu priza de presiunii direct in incinta de vaporizare. Acest sistem este prevazut sa lucreze la presiuni sub / supra atmosferice. Presiunea din incinta este reglata prin debitul de gaz purtator si printr-un robinet cu ac la iesirea din generator. Gazul purtator poate fi un gaz neutru sau chiar un gaz activ, inclusiv un amestec dintre acestea, acest lucru fiind stabilit de la caz la caz in functie de sistemul de utilizare.

PREZENTAREA AVANTAJELOR INVENTIEI IN RAPORT CU STADIUL TEHNICII

- i) generatorul de vapori rezolva vaporizarea substantelor solide cu temperatura de fierbere pana la 500 °C, periculoase si cu mare toxicitate.
- ii) precizia de control al temperaturii substantei vaporizate in tot procesul de vaporizare si transport. Precizia sistemului este de minimum 0.7 °C.
- iii) generatorul de vapori este prevazut cu control-dual termostatat a temperaturii si cu buna izolatie termica. Masurare si control direct a temperaturii vaporilor in incinta de vaporizare, sistem de incalzire termostatat, protectie anticondens a gazului de transport. Sunt aplicate doua sisteme de controlere proportional-integral-derivat (PID), care sunt sisteme de feedback de control cu larga utilizare in sistemele de control industriale.
Functie de productivitatea propusa, pentru cresterea eficientei, scalarea dimensionala este posibila.
- iv) este asigurata o rata mare de reproductibilitate prin inregistrarea si ajustarea tuturor parametrilor fizici, chimici si gazodinamici specifici pentru o anume procesare cerut de sistemul de utilizare.
- v) avantajul inventiei in raport cu stadiul tehnicii reprezinta insa realizarea unui dispozitiv care face posibila efectuarea de sinteze de NP/NS compozite prin piroliza laser cu o variata gama de substante precursora aflate in stadiul initial in stare de agregare solida.
- vi) integrabilitate in sisteme experimentale si industriale foarte buna datorita conceptiei monobloc cu conexiuni uzuale.

Vii) Realizarea este din inox face posibila utilizarea unei game largi de substante. Compatibilitatea substantei in diferite faze de agregare cu materialele utilizate se face conform recomandarilor furnizorilor de materiale.

ix) este posibila executia in serie sau sub forma de exemplare personalizate cu proceduri de utilizare specifice.

x) sistemele de etansare si de conexiuni sunt adaptabile functie de presiunea si temperatura de lucru.

xi) cost de realizare si de exploatare reduse. Sunt aplicate tehnologii si materiale uzuale.

PREZENTAREA FIGURILOR DIN DESENE

FIG. 1-Reprezinta schema principiala a generatorului de vapori din substante solide. Este compusa dintr-o incinta (10) cu un capac (12) formand un volum inchis, prevazut cu etansare cu inel elastic sau alt tip de etansare functie de parametri specificati. Capacul are prevazuti patru penetratii pentru: i) introducerea gazului de transport (I); ii) priza de presiune (p); iii) termocuplu de monitorizare a temperaturii vaporilor (t1); iv) evacuare gazului de transport cu vaporii antrenati (O). In interiorul incintei se gasesc in echilibru vaporii substantei solide (9) si substanta solida in stare lichida la o temperatura mai mare decat temperatura de topire. Prin injectorul (8) este introdus gazul de transport. Acest injector are o forma specifica pentru a asigura incalzirea gazului la temperatura din incinta, cu scopul de a preveni formarea condensului prin racirea vaporilor. Un termostat digital de mare precizie monitorizeaza si controleaza temperatura vaporilor (9), prin semnalul primit de la termocuplul (11). Incinta (10) este incalzit printr-un element rezistiv izolat (5). Un element cilindric cu capac (4) asigura pozitia ansamblului si reprezinta suportul generatorului. Pentru asigurarea echilibrului termic incinta este izolata printr-o izolatie termica din vata minerala bazaltica (7) in interiorul unui tub extensibil (13). Tot ansamblul se gaseste pe o placa izolanta termic (3). pentru monitorizarea si reglarea temperaturii sursei de caldura printr-o penetratie (2) este introdus termocuplul (t2) pozitia (1), positionat pe incinta de vaporizare (10) in dreptul bii lichide a substantei solide topite (6). Generatorul de vapori are o unitate de control pentru monitorizare si control a temperaturilor si a presiunii (14). Un robinet cu ac (14)

permite controlul presiunii din incinta formand ansamblul (16) impreuna cu unitatea de control (14).

FIG. 2- Transformarile de faza solid-lichid-vapori/gaz sunt ilustrate in aceasta figura in functie de aportul de energie sub forma de caldura si a temperaturii in incinta. temperaturile de referinta sunt cele de topire (t_t) si de fierbere (t_f) a substantei procesate. Palierul 1-2 reprezinta topirea substantei solide la temperatura constanta pana la topirea totala a substantei solide intr-un proces endotermic, cu aport de caldura din exterior, Din pozitia 2 avem numai lichid si vapori rezultate dintr-un proces de vaporizare superficiala. in pozitia 3 incepe vaporizarea in masa, numit si fierbere, Acest proces, reprezentat de palierul 3-4, se desfasoara la o temperatura constanta (t_f). Dupa pozitia 4, substanta intra in faza gazoasa, care pentru noi nu prezinta interes din cauza imposibilitatii controlului parametrilor si a masei de substanta antrenata.

FIG. 3-Reprezinta sistemul dual de control a temperaturii vaporilor din incinta. Sistemul este compus dintr-un autotransformator notat ATR; doua sisteme de monitorizare cu termostat cu relele de comanda legate in serie notate t_1 si t_2 ; sursa de caldura R. Acest sistem permite un control al caldurii injectate in sistem in asa fel incat in cazul in care intervalul de temperaturile de topire (t_t) si de fierbere (t_f) sunt foarte apropiate, ca in cazul $\text{Mo}(\text{CO})_6$, procesul de generare de vapori sa fie riguros controlat.

PREZENTAREA IN DETALIU A UNUI MOD DE REALIZARE CU REFERIRE LA DESENE

Se executa incinta formata din corpul incintei poz. 10 si capacul incintei poz. 12. Etansarea poate fi realizata din diferite tipuri de materiale cu conditia respectarii specificatiilor privind materialul procesat si temperatura de procesare. Capacul incintei este prevazut cu patru penetratii care pot fi executate cu conexiuni uzuale tip SW, VCR sau altele, functie de integrarea in sistemul de utilizare. cele patru conexiuni sunt:- t_1 , pentru termocuplu; -p, pentru priza traductorului de presiune; -I, pentru introducerea gazului de transport sau a amestucului de gaze mixat in prealabil; - O, iesirea vaporilor antrenati de gazul purtator. Conexiunile sunt realizate etanse si cu asigurarea temperaturii prescrise pentru transportul vaporilor. Incinta este inconjurata de sursa de caldura notat cu R, vezi Fig. 3, cu izolatia electrica

asigurata pentru tipul de alimentare utilizat. Tot ansamblul descris pana in prezent esta samblat intr-un cilindru de inox cu capac. Etansarea pozitia 7 / Fig. 1 este de vata bazaltica cuprinsa deun tub protector termorezistent comercial. Toate elementele inclusiv cele electrice sunt uzuale, industriale si se procura din comert. Este necesar elaborarea unei proceduri de testare-reglare si testare functie de specificatiile tehnice concrete.

MODUL IN CARE SE POATE APLICA INDUSTRIAL

Aplicarea industriala presupune armonizarea principalelor sisteme prezentate in Fig. 1 si 3 functie de performantele propuse ale sistemului de utilizare prin specificatii tehnice intocmite si care stabilesc clar performantele cerute. Se poate aplica industrial in orice tip de instalatie unde se cere alimentarea unor substante solide convertite in vapori. Limita mare a temperaturii maxime de functionare permite procesarea substantelor in mod special in instalatii pilot / industriale de producere de NP/NS prin sinteza cu piroliza laser.

REVEDICARILE

Generatorul de vapori, din substante solide pe cale termica, pentru obtinerea de nanoparticule compozite prin piroliza laser din precursori solizi cu mare toxicitate si periculozitate prin vaporizare termica, caracterizata prin aceea ca realizeaza obtinerea fazei de vapori a substantei solide in intervalul de temperaturi peste limita temperaturii de topire a substantei solide si sub limita temperaturii de fierbere, cu control automat precis si riguros al temperaturii pana la limita de 500 °C, precizia de reglare a temperaturii de vaporizare cu minimum 0.7 °C; cu grad mare de reproductibilitate a generarii de vapori; este constituita dintr-o incinta etansa poz. 10, 12 Fig.1; cu sursa de caldura electrica, comandata de un sistem dual de control a temperaturii: a sursei de caldura si a celei de procesare din interiorul incintei, compus din doua termostate, cu sistem de reglare proportional-integral-derivat (PID); alimentarea circuitului electric prin reglarea tensiunii si curentului, care asigura un plus de adaptabilitate la specificul constructiv a fiecarui exemplar construit; configuratia sistemului de control a temperaturii previne si elimina posibilitatea de incalzire locala peste temperatura de fierbere a substantei; sistemul de control al temperaturii tine cont de influenta inertiei termice a generatorului de vapori caracteristice fiecarui ansamblu realizat; sistem de anticondensare eficienta datorita eliminarii diferentei de temperatura intre cea din incinta si a gazului sau gazelor transportoare; modul de reglare a presiunii din incinta prin debitul gazului de transport si apertura controlabila

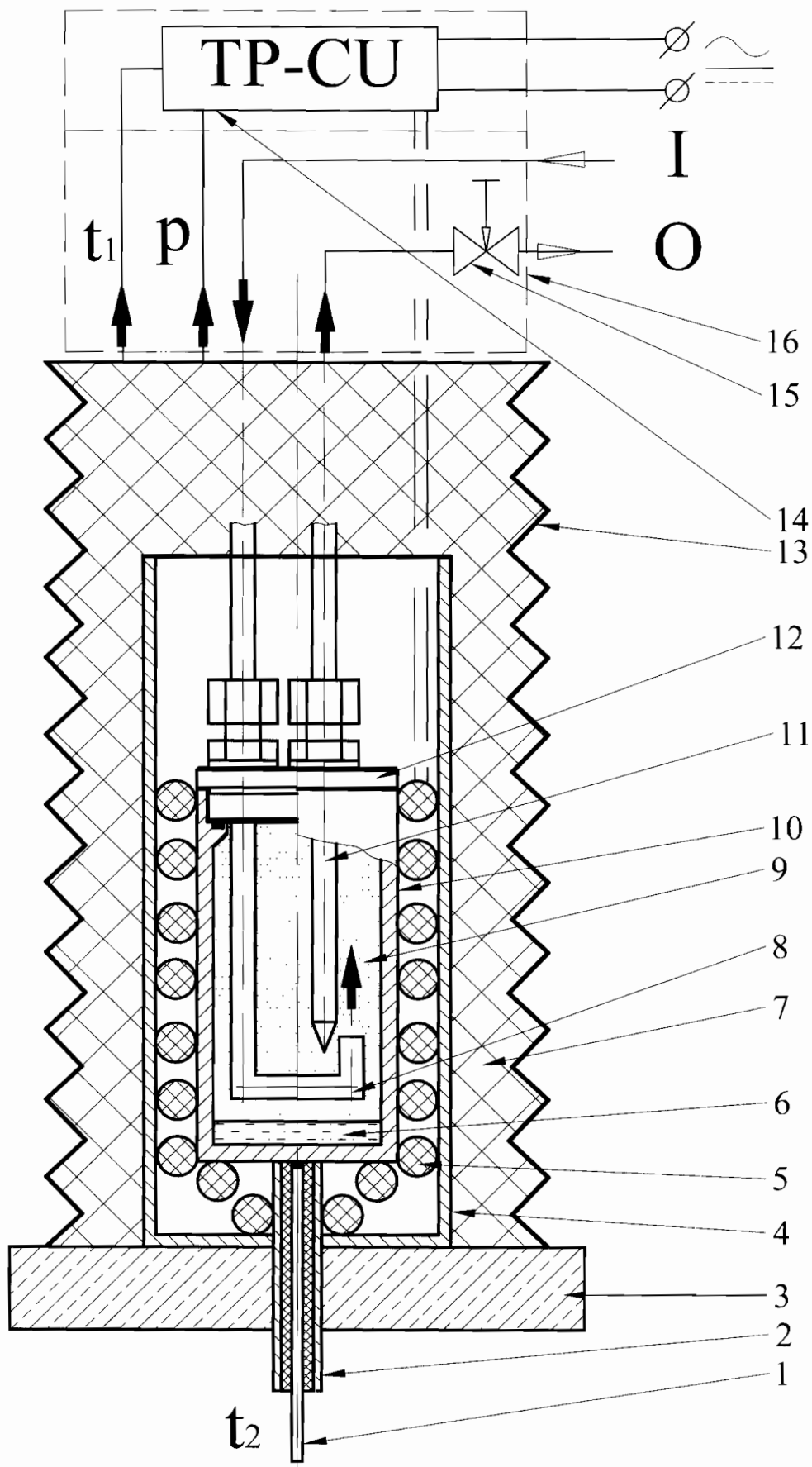


Fig.1 Generator vapori din substanta solida

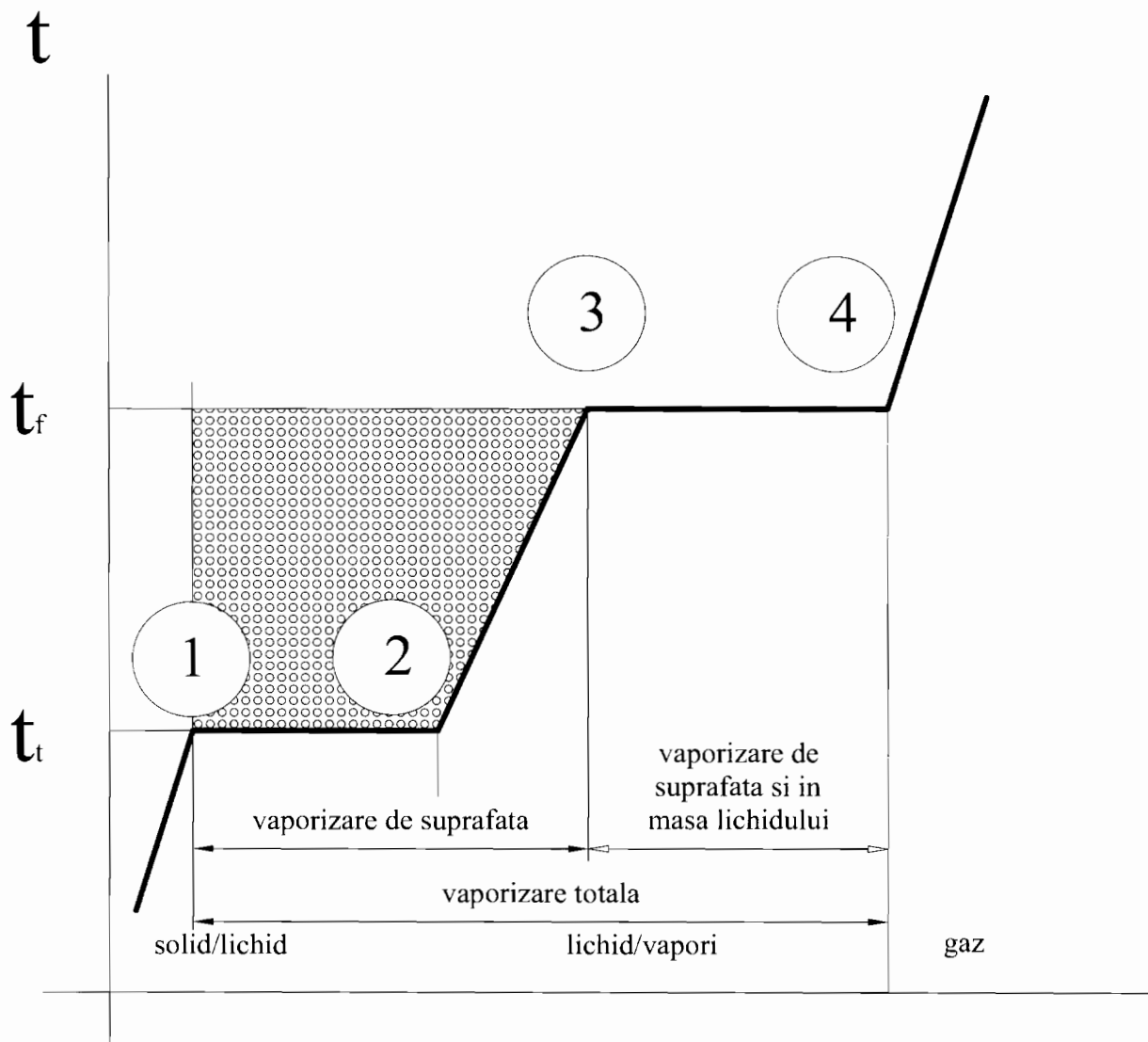


Fig. 2 Transformarile de faza solid-lichid-vapori/gaz

ΔE

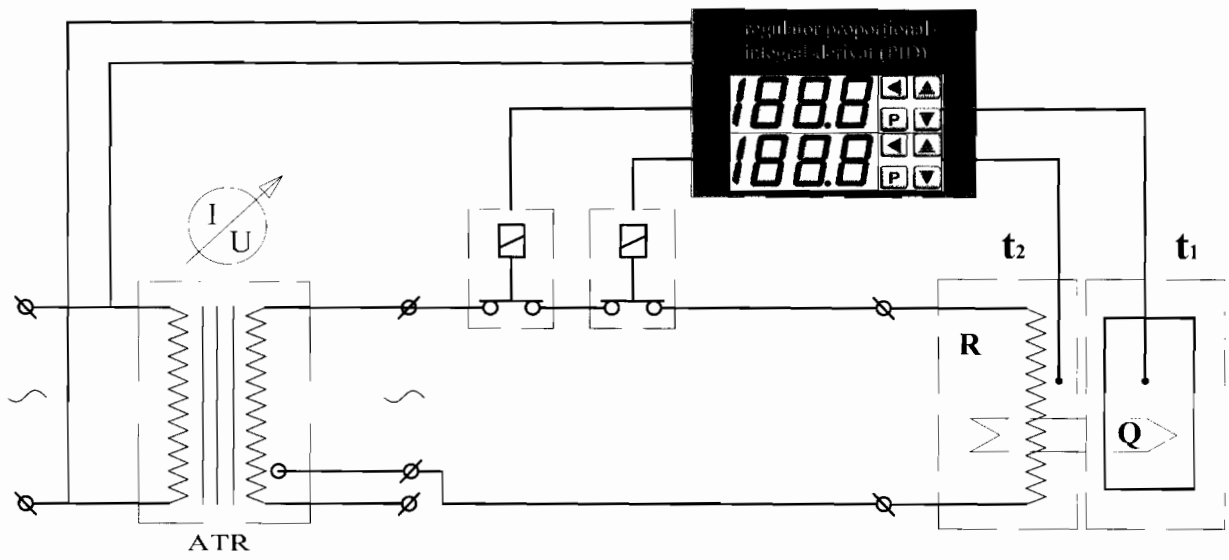


Fig. 3 Sistem dual de control temperatura