



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00604**

(22) Data de depozit: **30/08/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2022** BOPI nr. **6/2022**

(41) Data publicării cererii:
28/02/2019 BOPI nr. **2/2019**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUINȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,
RO**

(72) Inventatori:
• **PITICESCU RADU ROBERT,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155,
BL.21, SC. C, ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ROMERO-SANCHEZ MARIA DOLORES,
C.HERNANEZ CORTES 9 PO1A, ELDA,
ALICANTE, ES;**
• **MOTOC ADRIAN MIHAIL, STR. PAȘCANI
NR.9, BL.TD35, SC.A, ET.10, AP.64,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2013012907 A2; US 2015284616 A1

(54) **PROCEDEU DE MICRO-ÎNCAPSULARE A UNOR MATERIALE
ANORGANICE PE BAZĂ DE AZOTAT DE POTASIU CU ROL
DE MATERIAL CU SCHIMBARE DE FAZĂ CU APLICAȚII ÎN
STOCAREA ENERGIEI TERMICE**



RO 133093 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de micro-încapsulare a unor materiale anorganice
pe bază de azotat de potasiu cu rol de material cu schimbare de fază cu aplicații potențiale
3 în stocarea energiei termice.

5 Este cunoscut faptul că sistemele de stocare a energiei termice (TES) sunt
clasificate în trei grupuri conform mecanismului utilizat pentru stocarea căldurii: stocarea
7 sensibilă a căldurii prin încălzirea sau răcirea unui mediu solid (de exemplu: apa, nisipul,
săruri topite, roci, apa fiind în acest caz cea mai ieftină opțiune); stocarea energiei latente
9 la trecerea din fază solidă în fază lichidă și invers a unor materiale numite materiale cu
schimbare de fază (PCM) și stocarea termo-chimică (TCS) care utilizează reacții chimice
11 pentru a stoca și elibera energie termică. TES au devenit de importanță vitală în recuperarea
căldurii reziduale din procesele industriale și în domeniul energiilor regenerabile utilizând
13 instalațiile bazate pe concentrarea energiei solare, astfel încât căldura solară să poată fi
stocată pentru producerea de electricitate atunci când lumina solară nu este disponibilă.

15 Cu toate progresele realizate, sistemele de stocare a energiei termice se confruntă
cu diferite probleme cum ar fi: lipsa stabilității termice a materialelor stocatoare de energie
și/sau probleme de coroziune atunci când se lucrează la temperaturi înalte, în care stocarea
17 are loc în domeniul temperaturilor de 120 la 600°C [1,2]. În special pentru sistemele de
stocare a energiei termice la instalațiile de concentrare a energiei solare, temperatura
19 schimbării de fază (temperatura de topire) trebuie să fie de minimum 300°C pentru a putea
stoca energia termică. Diverse materiale anorganice (metale, săruri, eutectice) au fost
21 identificate pentru utilizare potențială ca materiale cu schimbare de fază având temperatura
de topire în intervalul 300-500°C [3-6], dintre acestea azotatul de sodiu (NaNO_3) și azotatul
23 de potasiu (KNO_3) fiind deja utilizate în rezervoarele de stocare la instalațiile de concentrare
a energiei solare.

25 Cu toate acestea, principala limitare în utilizării materialelor cu schimbare de fază
pentru stocarea energiei termice o reprezintă încorporarea lor în sistemele corespunzătoare
27 sau în materialele suport, care necesită încapsularea în containere pentru a evita problemele
de compatibilitate sau de reactivitate cu instalația de stocare (coroziunea rezervoarelor
29 metalice) și pierderea eficacității acestora. Pentru a rezolva aceste probleme, au fost
propușe diferite metode de macro-încapsulare (dimensiunile capsulelor > 1 mm) și micro-
31 încapsulare (dimensiuni de particule de ordinul μm) a materialelor cu schimbare de fază la
temperaturi joase (materiale organice și anorganice) folosind în principal învelișuri polimerice
33 [7-12]. După cunoștințele noastre, există doar câteva lucrări din literatura de specialitate în
care s-a utilizat macroîncapsularea sărurilor anorganice ca materiale cu schimbare de fază
35 la temperaturi peste 300°C. Astfel, în [13] zincul metalic, azotatul de zinc- NaNO_3 , clorura de
magneziu- MgCl_2 și amestecuri eutectice cu temperaturi de topire mai mari de 300°C au fost
37 încapsulate folosind recipiente cilindrice din materiale pe bază de nichel sau oțel inoxidabil,
cu dimensiuni de ordinul mm sau cm. În [14] săruri topite pe bază de azotați au fost sigilate
39 în tuburi metalice pentru izolarea lor permanentă. În [15] încapsularea sărurilor topite cum
ar fi azotații de sodiu sau potasiu sub formă de pelete cu dimensiunea medie de 27 nm au
41 fost acoperiți cu un polimer flexibil, urmat de o acoperire metalică (Ni, Cu, Zn, aliaje Zn-Fe,
etc.) prin procese chimice sau și electrolitice.

43 Principalele probleme legate de utilizarea metodelor propuse de micro-încapsulare
pentru materialele cu schimbare de fază pentru stocarea energiei la temperaturi ridicate sunt
45 legate de stabilitatea termică și la coroziune a învelișului microcapsulelor la temperaturi
peste 300°C, de controlul procesului de micro-încapsulare pentru a asigura compatibilitatea
47 între materialul cu schimbare de fază și cel de micro-încapsulare și de menținerea unei bune
conductivități termice a învelișului astfel încât temperatura și entalpia de topire a materialului
49 cu schimbarea de fază să nu fie modificată.

RO 133093 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unor noi materiale cu schimbare de fază pentru stocarea energiei la temperaturi ridicate. 1

Prezenta invenție elimină dezavantaje menționate mai sus, prin precipitarea învelișului nanostructurat din oxid de zinc pe particulele de azotat de potasiu dispersate în soluția alcoolică de azotat de zinc la un pH 9,0 cu hidroxid de potasiu, urmat de un tratament solvotermal în autoclavă timp de 2 h la 200°C și presiune de argon de 40 atm, uscarea-granularea suspensiilor obținute prin pulverizare cu ajutorul unui aparat spray-drying la o temperatură a aerului în camera de sprayere de 200°C și apoi clasarea granulelor obținute în intervalul de dimensiuni de 20...50 μm. 3
5
7
9

Procedeul de micro-încapsulare a unor materiale anorganice, cu rol de material cu schimbare de fază are loc prin formarea unui înveliș anorganic pe bază de oxid de zinc nanostructurat în condiții solvotermale la temperaturi sub 250°C pe particulele dispersate de azotat de potasiu cu rol de material cu schimbare de fază, urmat de uscarea și granularea suspensiei obținută prin pulverizare în jet de aer cald (spray drying), cu obținerea directă a micro-capsulelor cu dimensiuni de 25...50 μm și un raport gravimetric între învelișul de ZnO și materialul micro-încapsulat KNO₃ cuprins între 1:1 și 5:1, de preferință 1:1 până la 2:1 pentru a asigura formarea unui înveliș continuu și o conductibilitate termică bună. 11
13
15
17

Tabelul 1 prezintă compoziția fazică a azotatului de potasiu micro-încapsulat în înveliș de oxid de zinc nanostructurat cu raportul gravimetric ZnO:KNO₃ de 1:1. 19

Tabelul 2 prezintă valorile temperaturilor de topire și solidificare și respectiv entalpiilor de topire și solidificare ale KNO₃ inițial și micro-încapsulat în învelișul nanostructurat de ZnO. 21

Analiza fazică din difracția de raze X a probelor de KNO₃ micro-încapsulat solvotermal în înveliș de ZnO cu un raport gravimetric înveliș: material PCM 2:1, după uscare prin spray drying 23
25

Tabelul 1

Faze cristaline detectate	% g	Dimensiuni medii de cristalit (nm)
KNO ₃	561	103
ZnO	403	37
Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	36	

 27
29
31

Temperaturile de topire și solidificare și respectiv entalpiilor de topire și solidificare ale KNO₃ inițial și micro-încapsulat în învelișul nanostructurat de ZnO 33
35

Tabelul 2

Proba	Tt (°C)	ΔHt (J/g)	Ts (°C)	ΔHs (J/g)
KNO ₃ micro-încapsulat în ZnO	3358	3862	311	4797

 37
39

Figurile atașate reprezintă: 41

- fig. 1, prezintă difractograma de fază prin DRX pentru proba micro-încapsulată solvotermal cu un raport gravimetric înveliș ZnO:miez KNO₃ = 1:1, după uscare prin spray drying; 43

RO 133093 B1

1 - fig. 2, prezintă analiza prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) a azotatului de
potasiu micro-încapsulat în matricea de oxid de zinc nanostructurat prin procedeul
3 solvotermal;

- fig. 3, prezintă analiza spectrometrică cu dispersie de energie (EDX) realizată pe
5 o zonă din miezul pulberii micro-încapsulate;

- fig. 4, prezintă analiza spectrometrică cu dispersie de energie (EDX) realizată pe
7 o zonă din învelișul pulberii micro-încapsulate;

- fig. 5, prezintă analiza prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC) a micro-
9 capsulelor a azotatului de potasiu micro-încapsulat în înveliș de oxid zinc nanostructurat prin
procedeul solvotermal.

11 Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției, fără ca acesta să
limiteze utilizarea acestui procedeu în domeniul tehnic propus.

13 Exemplu

O cantitate de 32,10 g pulbere de azotat de zinc hidratat cu 4 molecule de apă
15 ($\text{ZnNO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) de puritate analitică a fost dizolvată sub agitare mecanică într-un vas
cilindric de sticlă în 700 ml etanol de concentrație 99%. În soluția conținând ionii de Zn (II)
17 obținută au fost adăugate sub agitare 5 g pulbere de azotat de potasiu KNO_3 de puritate
analitică. În continuare s-au adăugat sub agitare 50 ml soluție hidroxid de sodiu cu
19 concentrația 3M până la atingerea unui pH alcalin de aproximativ 9,0 astfel încât ionii de zinc
din soluție să precipite pe pulberea dispersată de KNO_3 . Suspensia obținută a fost introdusă
21 în vasul unei autoclave și tratată timp de 2 h la 200°C sub o presiune de 40 atm argon. După
terminarea procesului, suspensia tratată solvotermal a fost uscată prin pulverizare cu ajutorul
23 unui aparat spray drying, suspensia fiind introdusă printr-o duză cu diametrul de 2,5 mm, iar
temperatura aerului în camera de sprayere fiind de 200°C . Pulberea colectată a fost clasată
25 granulometric pe un sistem de sitare cu vibrație, separându-se pulberile cu granulația
cuprinsă între 20...50 μm .

27 Caracterizarea prin difracție de raze X a pulberii uscată evidențiază prezența fazei
inițiale de material dispersat KNO_3 și formarea fazelor cristaline de ZnO ca fază cristalină nou
29 formată majoritară și hidroxi-azotat de zinc hidratat ca fază minoritară.

Analiza morfologică prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) însoțită de analiza
31 spectrometrică cu dispersie de energie (EDX) evidențiază obținerea de pulberi micro-
încapsulate constând dintr-un miez format din cristale de KNO_3 pe care sunt depuse cristale
33 aplatizate transparente de ZnO.

Spectrul DSC pentru un ciclu de încălzire și răcire a probei evidențiază apariția
35 maximului endoterm corespunzător topirii și maximului exoterm corespunzător solidificării
azotatului de potasiu iar valorile temperaturilor și entalpiilor de topire și respectiv solidificare
37 sunt prezentate în tabelul 2, evidențiind capacitatea materialelor cu schimbare de fază pe
bază de azotat de potasiu micro-încapsulat în înveliș de oxid de zinc nanostructurat obținut
39 prin procedeul propus de stocare a energiei termice la temperaturi peste 300°C .

41 Bibliografie

43 1. A. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lázaro, P. Dolado, B. Zalba, L. F. Cabeza. *State*
45 *of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts,*
materials and modellization. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, (2010), 31,
47 55.

RO 133093 B1

2. M. Medrano, A. Gil, I. Martorell, X. Potau, L.F. Cabeza. *State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2-Case studies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, (2010), 56-72. 1
3. M. Liu, W. Saman, F. Bruno. *Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, (2012), 2118-2132. 3
4. Zalba B., Marin J.M., Cabeza L.F., Mehling H., *Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications*. Applied Thermal Engineering, 23, (2003), 251-283. 5
5. S. Kuravi, J. Trahan, D. Yogi Goswami, M.M. Rahman, E.K. Stefanakos. *Review. Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power Plants*. Progress in Energy and Combustion Science, 39, (2013), 285-319. 7
6. M.M. Kenisarin. *High-temperature phase change materials for thermal energy storage*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 14, (2010), 955-970. 9
7. M. Graham, E. Shchukina, P. Felix De Castro, D. Shchukin. *Nanocapsules containing salt hydrate phase change materials for thermal energy storage*, J. Mater. Chem. A, 4, (2016), 16906-16912. 11
8. D. Platte, U. Helbig, R. Houbertz, G. Sextl, Macromol. Mater. Eng. 298, (2013) 67-77. 13
9. A. Schoth, K. Landfester, R. Munoz-Espi, Langmuir, 31, (2015), 3784-3788. 15
10. F. Salaun, E. Devaux, S. Bourbigot, P. Rumeau, Carbohydr. Polym. 79, (2010), 964-974. 17
11. EP 2119498 A1. Procedure for microencapsulation of phase change materials by spray-drying. 19
12. US 2017/0030077. Microencapsulation of Materials using Cenospheres. 21
13. US 2012/0055661. High Temperature Thermal Energy Storage System. 23
14. US 2012/0055661. High Temperature Thermal Energy Storage System. 25
15. US 2015/0284616. Encapsulation of Thermal Energy Storage Media. 27

RO 133093 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de micro-încapsulare a materialelor cu schimbare de fază anorganice pe bază de azotat de potasiu într-un înveliș anorganic nanostructurat din oxid de zinc cu aplicații în stocarea energiei termice la temperaturi peste 300°C, **caracterizat prin aceea că**, are următoarele etape: precipitarea învelișului nanostructurat din oxid de zinc pe particulele de azotat de potasiu dispersate în soluția alcoolică de azotat de zinc la un pH 9,0 cu hidroxid de potasiu, urmat de un tratament solvotermal în autoclavă timp de 2 h la 200°C și presiune de argon de 40 atm, uscarea-granularea suspensiilor obținute prin pulverizare cu ajutorul unui aparat de pulverizare în jet de aer cald, la o temperatură a aerului în camera de pulverizare de 200°C și apoi clasarea granulelor obținute în intervalul de dimensiuni de 20...50 μm.

5

7

9

11

(51) Int.Cl.

B01J 13/04 (2006.01);

C09K 5/06 (2006.01);

C23C 18/31 (2006.01)

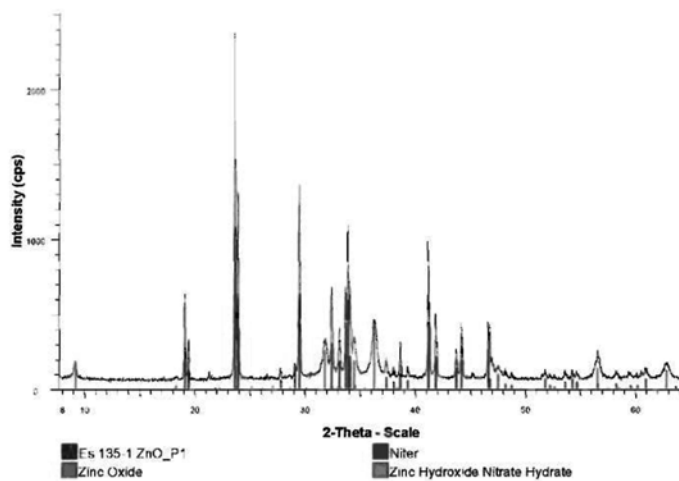


Fig. 1

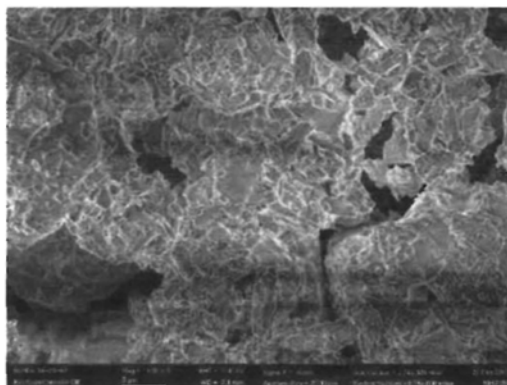


Fig. 2

(51) Int.Cl.

B01J 13/04 (2006.01);

C09K 5/06 (2006.01);

C23C 18/31 (2006.01)

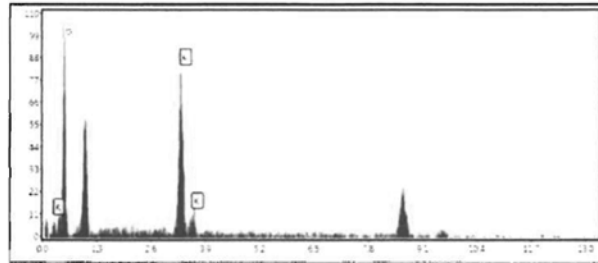


Fig. 3

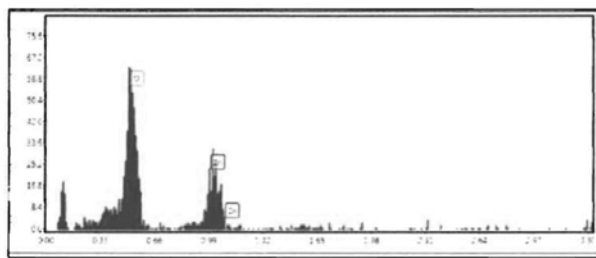


Fig. 4

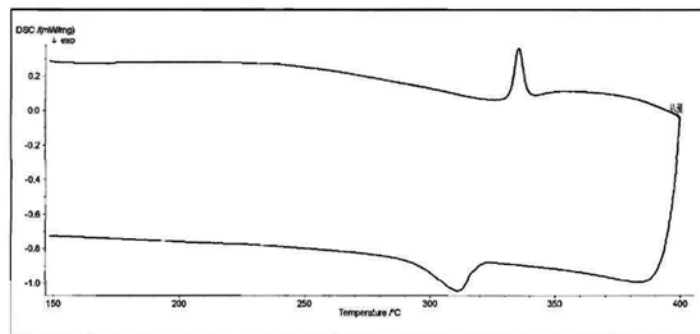


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 294/2022