



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00769

(22) Data de depozit: 09/12/2021

(41) Data publicării cererii:
30/06/2023 BOPI nr. 6/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, OP RĂURENI, CP 7,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• IONIȚĂ GHEORGHE,
STR.CALEA LUI TRAIAN, NR.65, BL.S34,
SC.C, AP.3, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

• VĂSUȚ FELICIA, STR.I.C.BRĂȚIANU,
NR.3, BL.S1, SC.A, AP.17,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• ȘOFILCĂ NICOLAE-CONSTANTIN,
STR.PRIVIGHETORII, NR.4, BL.11, SC.B,
AP.9, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• SPIRIDON ȘTEFAN IONUȚ,
STR.COPACELU, NR.6, RÂMNICU
VÂLCEA, VL, RO;
• DINCĂ ADRIAN VALERIU,
STR.PICTOR NICOLAE GRIGORESCU,
NR.4, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(54) CATALIZATOR HIDROFOB DE PLATINĂ PE CĂRBUNE
ȘI TEFLON ȘI PROCEDEU DE MANUFACTURARE
A ACESTUIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un catalizator înalt hidrofob pe bază de platină pe cărbune și teflon Pt/C/PTFE și la un procedeu de obținere a acestuia, catalizatorul fiind utilizat în orice proces chimic catalizat care se desfășoară în prezența umidității sau a apei și în particular schimbului izotopic hidrogen - apă lichidă. Catalizatorul conform invenției are raportul masic între cărbunele platinizat Pt/C și politetrafluoretilenă PTFE de 1: 4 părți, catalizatorul final având o densitate în vrac cuprinsă între 0,45...0,55 g/cm³ de preferat 0,5 g/cm³, un unghi de contact > 120°, o suprafață specifică > 80 m²/g și o concentrație ametalului activ cuprinsă între 1,5...2,5% Pt, de preferat 2%. Procedeu conform invenției are patru etape: etapa de amestecare și omogenizare a materiilor prime într-un vas cu diametrul < 200 mm, în care se utilizează pulbere de cărbune platinizat Pt/C comercial, cu o suprafață specifică > 500 m²/g și politetrafluoretilena PTFE pulbere cu o cristalinitate de

peste 50% cu o suprafață specifică > 30 m²/g, cele două materii prime amestecându-se mai întâi manual și apoi mecanic cu un agitator cu paletă, la o turație cuprinsă între 1300...2500 rot/min, de preferat la 1700 rot/min., omogenitatea amestecului fiind verificată vizual și prin microscopie electronică (SEM), amestecul omogen se fuzionează sub formă de tablete sau inele prin presare într-o matrită cu posturi multiple la o presiune cuprinsă între 1...3,5 N/mm², de preferat 2,2 N/mm², urmat de sinterizarea amestecului în atmosferă controlată de gaz inert, în intervalul termic de înmuiere al PTFE cuprins între 320...380°C și ulterior spălat până la dispariția totală a potențialelor urme de fluor și clor adsorbit, iar în final uscat la o temperatură cuprinsă între 130...170°C, de preferat la 150°C.

Revendicări: 2
Figuri: 3



109

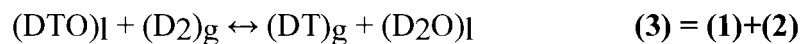
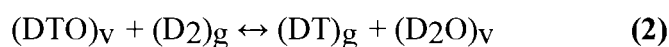
Catalizator hidrofob de platină pe cărbune și Teflon și procedeu de manufacturare a acestuia

Invenția se referă la un catalizator înalt hidrofob pe bază de platină pe cărbune și Teflon(Pt/C/PTFE) și la procedeu de manufacturare a acestuia, catalizator destinat aplicării în general în orice proces chimic, catalizat ce se desfășoară în prezența umidității sau a apei lichide și în particular în procesul separării deuteriului și tritiului prin procesul de schimb izotopic hidrogen-apă lichidă în scopul detritierii apei grele.

Spre deosebire de catalizatorii clasici hidrofilii ce se inactivează rapid la contactul cu apa lichidă sau prin condensarea capilară a vaporilor de apă, catalizatorii hidrofobi sunt acei catalizatori de tip metal/suport care prin porozitatea lor specifică, permit accesul reactanților (gaze, vapori de apă etc) spre metalul activ dar datorită hidrofobității ridicate a agentului hidrofobizant din compoziția lor, ↔ resping accesul apei lichide, putând funcționa la contactul direct cu apa lichidă și putând-și păstra activitatea catalitică timp îndelungat.

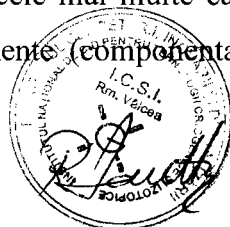
În procesul de schimb izotopic deuteriu - apă tritiată, în fază lichidă (Liquid Phase Catalytic Exchange-LPCE), transferul tritiului din apă grea tritiată în deuteriu este rezultatul combinării a două procese:

- 1) un proces fizic de schimb izotopic (1) între apă grea tritiată în fază lichidă și vapori de apă grea (distilarea clasică) care necesită un element de contact înalt hidrofil;
- 2) un proces de schimb izotopic între deuteriu gaz și vaporii de apă tritiată (2), care necesită un catalizator hidrofob, conform echilibrelor de mai jos:



Prin compoziția sa specifică și prin proprietățile sale înalt hidrofobe, catalizatorul realizează accelerarea procesului de transfer izotopic și păstrarea îndelungată a proprietăților catalitice chiar și în condițiile expunerii la radiația tritiului și a contactului direct cu apă lichidă.

Din acest motiv, în aplicațiile practice ale procesului LPCE, catalizatorul hidrofob se utilizează în cele mai multe cazuri, împreună cu o componentă hidrofilă, amestecul celor două componente (componenta hidrofilă și catalizator hidrofob), fiind numit „umplutură



46 *[Handwritten signatures]* ²

stabilă în timp. Pentru aceasta s-au urmat, în principal 3 direcții:

- 1) depunerea directă a metalului activ catalitic într-un suport hidrofob;
- 2) hidrofobizarea prin tratarea cu diferiți agenți de hidrofobizare a unui catalizator, clasic- hidrofil;
- 3) amestecarea și tratarea simultană a componentei active catalitic cu cea hidrofobă, urmată de fasonarea amestecului.

Se cunosc realizări bazate pe direcția (1), cum ar fi depunerea platinei pe un suport cvasi-poros de politetrafluoretilena (PTFE - cu denumirea comercială de Teflon) precum și prin depunerea platinei pe un copolimer organic (Pt/CSDB) cu porozitate ridicată dar cu proprietăți hidrofobe mai reduse decât ale Teflonului.

În ceea ce privește direcția a treia de realizare, aceasta a atins o anumită maturitate cu potențial ridicat de aplicare (cel puțin la scară de pilot), respectiv catalizatorii pe bază de platină pe cărbune și politetrafluoretilenă (Pt/C/PTFE).

Catalizatorul hidrofob propus prin prezența invenției are la bază de asemenea procesul de amestecare și tratare simultană a componentelor aferente compoziției finale a noului catalizator, teflonul constituind agentul hidrofobizant. Astfel în România se cunosc două realizări anterioare, respectiv catalizatorul pe baza de platină/cărbune și Teflon (Pt/C/PTFE), sub formă de inele Rashig, având dimensiunile 10 x 2 x 10 mm, cu un conținut de platină, cuprins între 0,44 - 0,52 %, și o suprafață specifică BET, redusă (20 m²/g) precum și un catalizator pe bază de platină pe stiren-divinilbenzen și polistiren (Pt/SDB/PS), ambii preparați și patentați conform brevetului de invenție RO 107 842/1990 [4]. Procedul de preparare a catalizatorului de Pt/C/PTFE, conform exemplului nr.1 de realizare din brevetul menționat pornește de la dizolvarea într-un amestec de acetonă și benzen a acidului hexacloro-platinic ca precursor al platinei active catalitic, urmată de impregnarea cărbunelui activ cu suprafața specifică ridicată și amestecarea cu Teflon pulbere, într-un raport gravimetric de 25 părți Teflon și o parte cărbune platinizat.

Acest catalizator a stat de asemenea la baza realizării unei umpluturi catalitice mixte, în straturi alternante [5], în care catalizatorul reprezintă 75-90% din volumul umpluturii mixte, conform brevetului de invenție RO 113 218/1999.

Este cunoscut de asemenea un tip similar de catalizator de Pt/C/PTFE, sub formă de inele Rashig, cu caracteristicile de mai sus, preparat conform brevetului menționat, dar care are suprafața externă acoperită cu o plasă de oțel inox, hidrofilă. Conform brevetului de invenție RO 107 558 [6], plasa metalică reține apa lichidă pe suprafața externă a



catalitică mixtă” și aceasta asigură desfășurarea simultană a celor două procese într-o singură coloană.

Cataliza procesului de schimb izotopic hidrogen-vapori de apă este strâns legată de procesul separării izotopilor hidrogenului și a producerii apei grele, cataliză bazată inițial pe catalizatori hidrofilii, de tipul metalelor platinice (Pt, Pd, Ni, etc.) /suport, catalizatori cu o stabilitate redusă în timp, cauzată de otrăvirea rapidă a acestora, ca urmare a condensării vaporilor de apă în porii catalizatorului [1]. Utilizarea catalizatorilor hidrofilii în procesul LPCE, deși eficientă din punctul de vedere al activității catalitice, necesită structuri și geometrii complexe ale coloanelor de schimb izotopic prin care să se evite contactul direct între apă lichidă și/sau prezența unor supraîncălzitoare, fapt ce ridică costurile de proces foarte mult.

Un prim succes s-a înregistrat odată cu realizarea de către cercetătorii canadieni, în frunte cu W. H. Stevens [2] a primului catalizatori hidrofob de tipul platinei/suport hidrofobizat printr-un tratament special, idee promițătoare pentru a face fezabile procesele de separare a izotopilor hidrogenului prin schimbul izotopic hidrogen-apă în fază lichidă (LPCE).

Ulterior Butler și Rolston [3] au propus depunerea platinei pe un suport de gama-alumină, urmată apoi de depunerea unui strat subțire de polimer siliconic, drept agent hidrofobizant, care să respingă, apa lichidă. În încercarea de a identifica cel mai eficace agent/tratament hidrofobizant, tot ei au propus depunerea platinei active catalitic, directă în porii politetrafluoretilei (Teflon) dar porozitatea scăzută a acestuia nu a conferit catalizatorului o eficiență catalitică ridicată. O realizare importantă a acestorași autori, apropiată ca soluție de prezenta invenție o constituie depunerea platinei pe cărbune activ, realizarea unei paste utilizând emulsie de Teflon și depunerea acesteia pe suporturi catalitice preformate (inele, sfere, etc), catalizatorii de acest tip fiind testați în procesul separării izotopilor hidrogenului la scară de pilot.

În majoritatea țărilor care au dezvoltat programe de producere a apei grele au existat preocupări intense la nivel de laborator, de a prepara astfel de catalizatori hidrofobi, datele /informațiile fiind cel mai adesea confidențiale iar cele publicate fiind de regulă incomplete sau contradictorii. În prezent pe piața mondială nu există un catalizator hidrofob disponibil comercial, pentru aplicațiile menționate în energetica nucleară.

Preocupările cercetării privind manufacturarea unor astfel de catalizatori au vizat în special etapa de hidrofobizare, prin care i se conferă catalizatorului o hidrofobicitate înaltă și



catalizatorului, care preia căldura de reacție și astfel catalizatorul poate fi utilizat la manufacturarea unei umpluturi catalitice mixte, alternante pentru arderea amestecurilor stoechiometrice de hidrogen și oxigen,

Din cauza scăderii interesului pentru promovarea tehnologiei CANDU pentru reactoarele nucleare de fisiune, bazată pe utilizarea apei grele drept moderator a urmat o perioadă cu interes mai scăzut privind realizarea unor astfel de tipuri de catalizatori și/sau pentru îmbunătățirea performanțelor celor existenți. Odată însă cu demararea în mai multe țări a noilor programe de cercetare în domeniul fuziunii nucleare și a deciziei construirii reactorului de fuziune (ITER) de la Cadarache (Franța), interesul pentru această clasa de catalizatori a crescut proporțional cu necesitatea detritierii efluenților lichizi și gazoși, tritiază, deziderat realizabil eficient doar prin procesul de schimb izotopic LPCE. În plus din cauza nivelului ridicat de radioactivitate într-un reactor de fuziune de tip ITER, pe lângă cerințele de hidrofobicitate și activitate catalitică ridicată a apărut o cerință nouă, aceea a stabilității ridicate la expunerea îndelungată a catalizatorului la un câmp înalt de radiații în general și în particular la radiația tritiului.

La scară de laborator, s-au preparat zeci de tipuri de catalizatori declarați hidrofobi, cu compoziții și caracteristici variate, preparați prin diverse procedee confidențiale sau dezvăluite parțial. În prezent singurul tip de catalizator hidrofob care a atins maturitatea tehnologică și este aplicat într-o instalație industrială de separare a tritiului prin procesul LPCE este catalizatorul dezvoltat de societățile KAERI și KEPRI (Coreea de Sud) [7] și utilizat în coloanele de schimb izotopic (LPCE) ale instalației de detritiere a apei grele de la Wolsong încă din anul 2007. Acest tip de catalizator este preparat sub formă de tablete 4 x 4 mm prin impregnarea copolimerului de stiren-divinil-benzen, având o concentrație finală a platinei de 1%, o suprafașă specifică BET de 452 m²/g și o densitate aparentă de 0,18 g/cm³ [7].

Deși autorii relatează o activitate catalitică suficientă, catalizatorul respectiv este parțial hidrofob întrucât se dezactivează în timp [8] iar în coloanele de schimb izotopic aceasta nu vine în contact direct cu apa lichidă, fiind necesară o structură internă a coloanelor LPCE destul de complicată, structura ce permite ca apa lichidă să ocolească patul de catalizator, nevenind în contact direct cu apa lichidă [9].

O realizare similară au raportat și cercetătorii ruși, de la Institutul de Fizică Nucleară din Petersburg în cooperare cu cei de la Universitatea Mendeleev din Moscova, respectiv un catalizator de Platina/Polysorb, având o concentrație a platinei de 0,8% Pt și dimensiunile



granulelor catalitice de 0.5-1 mm, preparat prin impregnarea cu soluție de acid hexacloroplatinic în acetonă a copolimerului organic (stiren-divinil-benzen) cu un conținut de 40% stiren, urmată de reducerea cu hidrogen la platină activă catalitic [10]. Celelalte caracteristici fizico-structurale ale catalizatorului menționat nu au fost dezvăluite dar testele de activitate ulterioară au evidențiat o stabilitate de până la 2700 de ore, timp după care se impune aplicarea unei proceduri de regenerare a catalizatorului [11].

Recent cercetătorii aceluiași colectiv de la Universitatea Mendeleev au raportat, realizarea altor două tipuri de catalizatori Pt/C/PTFE și Pt/Alumina și testarea lor alături de Pt/SDBC în stabilirea dependenței activității lor catalitice de concentrația deuteriului și a tritiului [12]. S-a observat o comportare diferită a catalizatorului de Pt/C/PTFE față de ceilalți doi, respectiv un mecanism de reacție diferit, o constantă de schimb izotopic superioară dar și o anumită instabilitate în apă grea înalt tritiată (cauzată de câmpul înalt de radiații).

În ceea ce privește categoria catalizatorilor hidrofobi de Platina/Cărbune și Teflon (Pt/C/PTFE), din care face parte și catalizatorul nostru propus spre brevetare alături de realizările cercetătorilor canadieni menționate mai sus, mai cunoscute și cu informații mai complete sunt realizările cercetătorilor din, Belgia și Germania.

Între anii 1975- 1985, cercetătorii belgieni de la Centrul de Cercetări Nucleare SCK/CEN Mol, au preparat în laborator prin toate cele 3 direcții menționate, peste 30 de tipuri de catalizatori hidrofobi, amestecând cu Teflon catalizatori clasici comerciali sau preparați de ei, pe baza de Pt, Pd, Ni sau Pt-Ni ori Pt-Pd în diverse rapoarte și supuși ulterior unor tratamente mecanice variate. Astfel, conform revendicărilor brevetului "*Method for preparing an catalyst for an isotope exchange column*" [13], cele două componente s-au amestecat în rapoarte de la 4 - 85% cărbunele platinizat și/cu pudra de teflon 96-15%, conținutul de metal activ catalitic (metal din grupa metalelor platinice) fiind între 0,5-10%, după care prin presare la 25 at/kg/cm² se realizează o turtă/foaie subțire ca o clătită din care se decupează apoi catalizatorul sub forma unor tablete cilindrice, de dimensiuni mici, respectiv 1.9 - 3 mm diametru și 2 mm înălțime.

După anii 2000, preocupările în domeniu au fost reluate în sensul reproducerii și îmbunătățirii anteriorilor catalizatori pornind de la același brevet dar utilizând materiale și condiții noi. S-au realizat șase variante noi de catalizatori [14], în care suportul pentru platina activă catalitic este fie grafitul fie diferite varietăți de cărbune activ. Catalizatorii astfel preparați au fost utilizați la prepararea unor umpluturi catalitice mixte, dezordonate



prin amestecare cu spirale de oțel inox de dimensiuni apropiate și testate în coloane de laborator în procesul LPCE de detritiere a apei grele. Testele au confirmat performanțele anterioare ale catalizatorilor și faptul că doi catalizatori codificați MO1254 și MO1255 au demonstrat performanțe apropiate dar duble față de catalizatorul de referință al anilor '80. Astfel conform testelor efectuate și raportate [15] pe o coloana de 0,5 m, pe o umplutură catalitică mixtă, alcătuită din catalizatorul codificat MO1254 (1,9 mm diametru și 2mm înălțime) și spirale metalice de oțel inox, hidrofile într-un rapor volumetric de 1 la 2 sau 1 la 3, constanta de separare izotopică măsurată, a fost între 93 și 139 Kmol/sm^3 iar catalizatorul a fost propus drept candidat pentru detritierea apei grele la JET. Nu se cunoaște vreun brevet sau alte informații relevante privind catalizatorii codificați MO1254 și MO1255 decât cele menționate.

Tot în anii '80, cercetătorii germani J.H. Fiek, Romaker J. și Schindewolf U., au raportat [16], realizarea și testarea unui catalizator de Pt/C/PTFE sub formă de inele Rashig (10 x 10 x 2 mm), cu o concentrație a platinei de 0,5%, în raportul de amestecare Pt/C Teflon de 1 la 25 părți iar sinterizarea se realiza la 305 °C. Odată cu renunțarea la dezvoltarea programului nuclear al Germaniei, cercetările în acest domeniu au fost stopate și nu se cunosc articole sau brevete pe acest subiect.

O nouă metodă de îmbunătățire a performanțelor acestor tipuri de catalizatori aparține cercetătorilor chinezi [17], care au realizat la nivel de laborator un catalizator hidrofob binar de Platină-Iridiu cu activitate mai mare decât catalizatorul convențional de platină. Procedeele de preparare pornește de la impregnarea unui cărbune cu o suprafață BET de 230 m^2/g , cu soluțiile acide precursore ale celor două elemente active catalitic, tratarea după uscare cu o emulsie de Teflon tip 30-J (Dupont) și realizarea unei paste care ulterior este încărcată pe suprafața unui suport purtător de tipul nichelului spongios. Conținutul total de elemente active (platină și iridiu) a fost de 20 %, (destul de ridicat) iar informațiile privind stabilitatea sa la contactul cu apă lichidă și mai ales cu radiația tritiului lipsesc. Recent Feng Huang și Changgong de la Dalian University of Technology (PR. China) au relatat prepararea a 3 tipuri de catalizatori hidrofobi două pe baza de copolimer stiren divinilbenzen și unul pe baza de teflon [18], preparat prin depunerea directă a platinei pe pulberea de politetrafluoretilena urmată de presarea acesteia sub formă de inele (3 x3 x 1,5 mm), conținutul de metal activ în toate cele 3 tipuri de catalizatori fiind de 0,8 % Pt. Catalizatorul pe baza de Teflon și-a păstrat stabilitatea 100 de zile, în timp ce catalizatorii pe baza de SDB și-au redus activitatea la 80% din activitatea inițială, cauzată desigur de hidrofobicitatea mai scăzută a copolimerului organic.



Scopul prezentei invenții este acela de a realiza un catalizator înalt hidrofob, cu o compoziție și caracteristici fizico-structurale specifice care să-i confere acestuia o activitate catalitică ridicată și o stabilitate structurală și funcțională îndelungată, chiar și în condițiile contactului direct cu apa lichidă și a expunerii la un câmp semnificativ de radiații, cum este radiația tritiului. Un obiectiv al invenției îl constituie și perfecționarea și optimizarea procedurii de manufacturare a catalizatorului hidrofob, în scopul obținerii unor șarje omogene și reproductibile de catalizator.

Invenția se referă la un catalizator hidrofob de platină pe cărbune și politetrafluoretilenă (Pt/C/PTFE) și la procedeul de manufacturare al acestuia, caracterizat prin aceea că cele două componente de bază, cărbunele platinizat (Pt/C) și politetrafluoretilenă (PTFE), se amestecă într-un raport masic de unu la patru părți, catalizatorul final având un unghi de contact mai mare de 120° și o suprafață specifică mai mare de $80 \text{ m}^2/\text{g}$, o concentrație a metalului activ de 2% Pt și manufacturat în patru etape principale:

- amestecare/omogenizare materii prime;
- fasonare prin presare;
- sinterizarea în atmosfera de gaz inert;
- spălare/uscare.

Pentru creșterea suprafeței specifice, a porozității și a omogenității se utilizează materii prime sub formă de pulbere cu dimensiuni mici și foarte apropiate între ele, care se amestecă și se omogenizează, apoi amestecul se fasonază în matrițe speciale cu unul sau mai multe posturi de presare, la o forță optimă de presare sub formă de inele sau tablete, după care urmează operația de sinterizare care se efectuează în atmosferă controlată de gaz inert, în intervalul termic al înmuierii teflonului. În final se efectuează operațiile de spălare a catalizatorului pentru îndepărtarea urmelor de gaz (fluor, clor) remanent, uscarea și caracterizarea fizico-texturală a acestuia.

Noutatea invenției constă în caracteristicile fizico-texturale superioare ale catalizatorului de Pt/C/PTFE, caracteristici conferite atât de compoziția sa, de caracteristicile materiilor prime utilizate, de condițiile și parametrii etapelor manufacturării cât și în hidrofobicitatea și stabilitatea sa ridicată în câmp de radiații.

Astfel, pentru a obține un catalizator hidrofob cu astfel de caracteristici superioare în etapa de amestecare se utilizează pulbere de cărbune platinizat (Pt/C) comercial, cu o concentrație de 10% Pt, cu o suprafață specifică mai mare de $500 \text{ m}^2/\text{g}$, și o cristalinitate de peste 50% și politetrafluoretilenă (PTFE) pulbere cu o suprafață specifică mai mare de 30



m²/g, ambele pulberi cu dimensiuni apropiate, (≤ 300 nm), amestecându-se și omogenizându-se, cu un agitator cu paletă, la o turație de 1300-2500 rot/min, amestecul omogen fiind fasonat prin presare la o presiune în intervalul 1N/mm² - 3.5N/mm², după care este sinterizat în atmosferă controlată de gaz inert (azot, heliu etc), în intervalul termic de înmuiere al PTFE (320- 380 °C), spălat ulterior până la dispariția potențialelor urme de fluor și clor

Avantajele pe care le prezintă prezenta invenția constau în manufacturarea unor șarje de catalizator înalt hidrofobe, omogene, reproductibile, cu caracteristici fizico-texturale și activitate catalitică ridicată, o stabilitate îndelungată la expunerea la radiații, făcând fezabile economic procesele chimice, catalizate ce se desfășoară în prezența apei lichide și/sau a vaporilor. Suprafața specifică ridicată a pulberii de Pt/C face ușor accesibil accesul reactanților la metalul activ catalitic, suprafața specifică ridicată a platinei conferă catalizatorului activitate catalitică ridicată în promovarea procesului de schimb izotopic. Hidrofobicitatea și cristalinitatea ridicate ale teflonului utilizat , coroborate cu condițiile și valoarea parametrilor manufacturării conferă stabilitatea îndelungată a acestuia chiar în condițiile expunerii la radiații și la contactul direct cu apa lichidă.

Conținutul relativ redus de platină coroborat cu activitatea catalitică superioară precum și toate celelate avantaje menționate mai sus contribuie la simplificarea procesului de detritiere a apei grele (prin procesul de schimb izotopic deuteriu – apă tritiată - LPCE) precum și la reducerea semnificativă a costurilor investiționale.

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției al invenției , respectiv catalizatorul hidrofob de platină pe cărbune și Teflon și procedeul de manufacturare al acestuia cu ajutorul a 3 figuri, după cum urmează:

Figura 1- Etapele procesului de manufacturare catalizator de Pt/C/PTFE

Figura 2- Imaginea SEM a amestecului omogen de Pt/C și Teflon

Figura 3- Imaginea catalizatorului hidrofob de Pt/C/PTFE

Manufacturarea catalizatorului de Pt/C/PTFE se realizează conform diagramei flux din Figura 1 și cuprinde următoarele etape:

- sitarea materialelor pulbere la dimensiunile compatibile, selectate;
- cântarirea materialelor (platina pe cărbune și teflon) în raportul de amestecare necesar;
- amestecarea și omogenizarea amestecului cărbune platinizat - teflon în proporția indicată;



11

- matrițarea pulberii sub formă de tablete/inele cilindrice;
- sinterizarea catalizatorului fasonat;
- spalare / uscare și ambalare;

Pentru realizarea catalizatorului de platină pe cărbune și teflon sunt necesare în principal următoarele materii prime:

-platina pe cărbune activ, 10% Pt, pulbere cu o suprafață specifică mai mare de 500 m²/g

politetrafluoro-etilena (PTFE) pulbere, cu suprafața specifică mai mare de 25 m²/g și cristalinitatea de peste 50%, materii ce trebuie să îndeplinească condițiile de calitate prevăzute în STAS-uri și normele tehnice specifice, având cea mai bună calitate comercială.

Prima etapă a manufacturării catalizatorului o constituie sitarea materiilor prime, operație ce are drept scop desfacerea unor potențiale aglomerări în cazul Teflonului și asigurarea unor dimensiuni cât mai apropiate ale celor două pulberi de materie primă. Utilizând un sistem clasic de site granulometrice, se sortează dimensional pentru fiecare materie primă, fracția majoritară, respectiv cea cu dimensiunile în intervalul 0,16 - 0,35 mm.

Pentru realizarea amestecului celor două materii prime, se cântăresc pe o balanță analitică din fracția granulometrică menționată, cantitățile corespunzătoare, respectiv pentru manufacturarea unei șarje de 1 kg de catalizator de Pt/C/PTFE, se cântăresc separat 200 g pulbere de platină pe cărbune, 10 % Pt și 800 g de Teflon. Apoi într-un vas de sticlă sau din material plastic cu diametru de 200-300 mm se toarnă pe toată suprafața vasului câte un strat de pudră teflon peste care se toarnă acoperind toată suprafața teflonului câte un strat de pulbere de platină pe cărbune și se continuă alternativ, în mod similar cu alte straturi până la epuizarea cantităților materiei prime, după care se omogenizează manual cu o baghetă întreg amestecul până când culoarea devine uniformă. Se transvazează apoi amestecul într-un pahar Berzelius înalt și se omogenizează amestecul timp de 5-10 minute cu ajutorul unui agitator electric cu paletă, la o turație de 1500-1800 rot/min. Se iau 4-6 spatule de amestec și se pun pe o foaie albă de hârtie și se verifică vizual uniformitatea culorii amestecului. Dacă culoarea amestecului este gri-închis spre negru și este uniformă, se prelevează cantitatea corespunzătoare de probă și se verifică/validează omogenitatea amestecului prin imaginea SEM, (microscopie electronică). Dacă culoarea amestecului nu este uniformă, se desfac cu spatula eventualele aglomerari și se continuă omogenizarea până la obținerea unei culori cât mai uniforme, după care se verifică /certifică și prin microscopie electronică. Omogenizarea continuă până când prin imaginea SEM se confirmă omogenitatea amestecului ca în figura 2.

După certificarea omogenizării, amestecul este supus apoi operației de fasonare care are în



76. f. Stăvilă 10

vedere matrișarea amestecului de pulberi , într-o matrișă corespunzătoare, cu un singur post sau cu posturi multiple. Catalizatorul poate fi fasonat în forme și dimensiuni variate, un exemplu fiind forma de tablete cilindrice cu diametrul de 3,4 mm și înălțimea de 10-14 mm, pretabilă utilizării catalizatorului la manufacturarea umpluturilor catalitice mixte, specifice procesului LPCE .

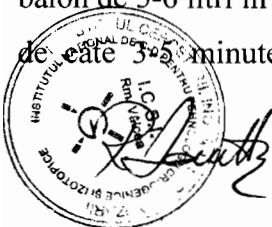
Fasonarea se realizează într-o matrișă cu unsingur post sau pentru creșterea productivității manufacturării în matrișe cu 3 pîna la 10 posturi ca în cererea de brevet A00693-03-11-2020, "Procedeu și dispozitiv de matrișare/formare a catalizatorilor hidrofobi din cărbune impregnat cu platină și Teflon" [19].

Se umple corpul matrișei cu cantitatea corespunzătoare de amestec și apoi se presează amestecul acționând pistonul matrișei cu o forță de $2,2 \text{ N/mm}^2$. Se ejectează apoi inelele/tabletele de catalizator din corpul matrișei, în tavă sau tubul cilindric de sinterizare, corespunzător tipului de cuptor utilizat/disponibil.

Sinterizarea catalizatorului, reprezintă operația prin care catalizatorul este încălzit în intervalul de temperatură ce cuprinde punctul de înmuiere a PTFE, urmată de o răcire rapidă la temperatura camerei, în scopul păstrării formei și ridicării rezistenței mecanice a tabletelor catalitice. Operația de sinterizare se efectuează în orice tip de cuptor/etuvă de încălzire, care poate asigura o atmosferă controlată de gaz inert (azot) și un regim termic de încălzire în intervalul 200 - 800 °C. După 10 minute de la atingerea temperaturii corespunzătoare de sinterizare se introduce în cuptor tavă/ tubul cu catalizator fasonat, asigurându-se atmosferă de gaz inert (azot, heliu, etc), pentru evitarea autoaprinderii catalizatorului și pentru evitarea unor potențiale aglomerări ale particulelor de platină.

Catalizatorul se menține la sinterizare timp de 25 minute în cuptorul de sinterizare în intervalul termic, 320-380 °C după care se scoate pentru răcire în exteriorul cuptorului. Pentru răcirea catalizatorului, tubul de sinterizare se scoate în exteriorul cuptorului, mărindu-se debitul de gaz inert (azot) pentru mărirea vitezei de răcire a tubului și catalizatorului. Când tubul ajunge la temperatura camerei (după circa 45 minute), se oprește alimentarea cu azot, și catalizatorul sinterizat se descarcă pe o sită cu ochiuri mai mari de 2mm .

Catalizatorul astfel răcit, se sitează cu mișcări ușoare, după care praful și potențialele bavuri se colectează în recipientul corespunzător destinat colectării rezidurilor și deșeurilor catalitice. Se efectuează apoi o prespălare a catalizatorului direct pe sită sub jet de apă de la robinet timp de 2-3 minute după care se transvazează catalizatorul prespălat de pe sită într-un balon de 5-6 litri în vederea spălării cu apă demineralizată. Se agită apoi energic balonul timp de câte 3-5 minute cu pauze de câte 10 minute, aruncându-se apa de spălare, operația



repetându-se timp de o oră, după care se efectuează verificarea prezenței ionilor de clor în ultima apă de spălare.

Dacă în ultima apă de spălare se identifică prezența ionilor de clor, se procedează la îndepărtarea apei din balonul de spălare și adaugărea unui nou volum de apă de spălare, operația repetându-se până când în apa de spălare nu se mai identifică calitativ prezența ionilor de clor. Se transvazează din nou catalizatorul din balonul de spălare, pe o sită cu ochiurile mai mari de 0,5 mm și se lasă la preuscare timp de 30-60 minute, după care se introduce la uscare într-o etuvă, la 150 °C, timp de 3-4 ore. Se scoate sita cu catalizator și se lasă să se răcească iar după 5-10 minute de la atingerea temperaturii camerei se procedează la cântărirea sitei cu catalizator. Se reintroduce apoi din nou la uscare în condiții similare pentru minim o oră, după care se recântărește, operația continuându-se până la atingerea greutății constante, după care catalizatorul se ambalează și etichetează corespunzător.

Se prelevează cantitățile corespunzătoare de probă și se efectuează caracterizarea fizico-structurală, respectiv suprafața specifică BET, suprafața specifică a platinei metalice, densitatea în vrac, unghiul de contact etc.

Stabilitatea la radiația tritiului a catalizatorului astfel preparat și caracterizat a fost testată prin expunerea la un câmp de radiații gama la 25, 50 și 75 KGy, similar unei expuneri prin contact direct timp de 40 de ani cu o apă tritiată de 70 Ci/kg, măsurătorile spectrale și chimice neevidențind modificări structurale sau de rezistență a acestuia [20].

Comparativ cu brevetul românesc menționat [4] dar și cu celelalte tipuri de catalizatori hidrofobi și procedee de preparare a lor [7-1], prezenta invenție are următoarele avantaje considerabile:

- caracteristicile fizico-texturale ale catalizatorului sunt complet precizate, verificate și superioare celorlalți catalizatori din literatura de specialitate;
- prin utilizarea materiilor prime cu caracteristici fizico-texturale bine definite ca valori minime se asigură realizarea unor șarje omogene și reproductibile cu activitate catalitică îmbunătățită;
- amestecarea celor două componente, doar în intervalul dimensional granulometric precizat și la parametri menționați facilitează omogenizarea și asigură o porozitate crescută iar presarea amestecului la o forță de presare așa joasă cât să confere rezistența mecanică minim necesară manipulării pentru etapa de sinterizare ce la rândul ei, asigura o suprafața specifică ridicată și implicit o activitate catalitică mai mare. Catalizatorul românesc anterior brevetat cât și cel belgian, manufacturați la forțe de presare mai ridicate au avut în final suprafețe specifice mult mai mici și pe cale de consecință și performanțe mai scăzute;



49  12

- realizarea operației de sinterizare în atmosferă inertă la 360°C, contribuie în mod evident la evitarea/reducerea autoaprinderii amestecului și a resinterizărilor locale a particulelor de platină;

- un avantaj major în perspectiva utilizării catalizatorului în câmp înalt de radiații îl reprezintă stabilitatea sa demonstrată, stabilitate conferită în special de gradul de cristalinitate de peste 50% al Teflonului din compoziția sa.

- prin procedeul de manufacturare catalizatorul supus brevetării se poate face ușor la dimensiuni compatibile cu dimensiunile pliurilor umpluturilor hidrofile metalice putând fi inserat ușor într-o astfel de umplutură, realizându-se umpluturi catalitice mixte, **compacte**, de tipul doi într-unul.

- comparativ cu catalizatorul belgian și cei pe bază de stiren-divinil-benzen care au dimensiuni foarte mici și ale căror umpluturi catalitice mixte în pat alternant prezintă caderi de presiune mari și riscul de flooding în exploatare, catalizatorul de Pt/C/PTFE supus brevetării prezintă un risc mult mai mic pentru astfel de fenomene perturbatoare.

Deși uneori performanțele de separare izotopică ale catalizatorilor sunt greu de comparat în condițiile efectuării testelor la parametri diferiți sau al necomunicării tuturor informațiilor necesare comparării, totuși din datele publicate se evidențiază pentru catalizatorul din prezenta invenție, performanțe superioare față de cele ale catalizatorilor preparați în alte țări. Astfel la Karlsruhe Institut în Germania au fost testate în condiții similare, umpluturi catalitice mixte, alternante bazate pe tipurile de catalizatori de platină suportați pe cărbune și teflon sau platina pe stiren-divinil-benzen, manufacturate în Rusia, Belgia, Japonia și România, umplutura bazată pe catalizatorul produs la ICSI, având cele mai bune performanțe de separare. [21]

Teste recente efectuate [22] pe noua umplutură catalitică mixtă - COMPACK CP-001, conținând în compoziția sa, prezentul catalizator de Pt/C/PTFE, supus brevetării au confirmat performanțele superioare ale acestuia, respectiv valori ale constantei de schimb izotopic (K_s), de peste 350 Kmol/m³.h față de constantele de schimb izotopic ale celorlalți catalizatori situate semnificativ sub această valoare.

Catalizatorul din prezenta invenție prezintă de asemenea avantajul că poate fi utilizat cu ușurință la manufacturarea umpluturilor catalitice mixte, compacte, de tipul doi într-unul, în sensul că poate fi ușor inserat în pliurile unei umpluturi hidrofile clasice, contribuind la reducerea dimensiunilor coloanelor LPCE așa cum este prezentată de autori într-o altă cerere de brevet privind realizarea unei umpluturi mixte catalitice compacte, aflată în curs de publicare a brevetului [23].



13 Aug

BIBLIOGRAFIE

- [1] Murphy,G,M - Production of heavy water, pg.9-52Editura McGrawhill , New York(1955)
- [2] W. H. Stevens – Canadian Patent No-907 292, 1972
- [3] J.P. Butler.J.H rolston and WH. Stevens, Novel catalysts for Isotopic Exchange between Hydrogen and Liquid water in Separation of Hydrogen Isotopes-ACS Symposium Series 68, Washington DC,1977
- [4] Brevet RO 107842 “Procedeu de preparare a catalizatorilor de platină hidrofobi”, Gheorghe Ionita și Marius Peculea
- [5] Brevet RO113218 “Umplutură catalitică pentru coloanele de schimb izotopic”, Marius Săbin Peculea și Doina Maria Stefanescu;
- [6] Brevet RO107558 - “Umplutură catalitică pentru arderea amestecurilor de hidrogen și “, Gheorghe Ionita și Marius Săbin Peculea;
- [7] SEUNWOO Paek Do-Hee Ahn et al The performance of a trickle-bed reactor packed with a Pt/SDBC catalyst mixture for the CECE process in Fusion Engineering Design vol 82(15) pg 2252-2258 (2007)
- [8] Soon Hwan Sohn and Kun Jae Lee- Deactivation of Hydrophobic Pt/SDBC in the WTRF LPCE Column for tritium Separation in- journal of Nuclear Science and technology, Vol 43, No:8, pg 874-883 (2006)
- [9] K.M. Song S W Paek and D H Ahn- Installation of Liquid phase catalytic exchange column for the Wolsong tritium removal facility .,” in Fusion Engineering and Design 82, pg 2264-2268(2007)
- [10] B. M. Andreev, M. B. Rozenchevici and Yu Sakharovskii, Isotope Separation method for Tritium Removal and Concentration in Nuclear Fuel Cycle, Radiochemistry, vol 39, No.2, pg.95-108(1997)
- [11] I.A Alekseev S. D. Bodnarenko O. A fedorcenko et al – Operating experience of the experimental industrial plant for reprocessing of tritiated wastes in Fusion Engineering and design vol 58-59, pg 439-443(2001)
- [12] V. Tkacenko and M.B. Rozenkevich- experimental Investigation of Concentration dependency of Hydrophobic catalyst performance in Reaction of Isotope Exchange between Water vapor and Hydrogen- in Fusion science and technology vol 71 pg 207-214(2017)
- [13] Aime Brugeman , Philippe Vermeiren et al. Method for preparing a catalyst for an isotopic exchange column- USA Patent No 4376066 (1983)



A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, overlapping letters and flourishes.

[14] John Braet, Aime Bruggeman -Development of an Improved Hydrophobic Catalyst for Liquid phase Catalytic Exchange in 20-th Symposium on Fusion Engineering SOFE, San diego CA ,USA 14-17 October(2003)

[15] Aime Bruggeman, John Braet and Sven vanderbisen – Water Detritiation -Better SCK.CEN Catalysts for Liquid Phase Catalytic Exchange in Fusion Science and Technology, Vol 48 pg 102 -107 (2005)

[16] 2.Fieck, H. J.; Romaker, J.; Schindewolf, U. Tritium-Anreicherung durch Isotopen-Austausch zwischen Wasserstoff und Wasser mittels Hydrophoben Catalysators fur die KernbrennstoffWiederaufbereitung. Chem. Eng. Tech. 1980, 52, 892.

[17] Sheng Hu, L.P. Xiong and Xingbi Rena Pt-Ir binary Hydrophobic catalayst: Effect of Ir content , International journal of Hydrogen Energy vol.34(2009) pg 8723-8732

[18] Feng Huang si Changgong Meng – Hydrophobic platinum-polytetrafluoroethylene catalyst for Hydrogen isotope separation , International journal of Hydrogen Energy vol.43(20180) pg 1718-1724

[19] Cerere de brevet nr. A 00693-03-11-2020 Procedeu și dispozitiv de matrițare/formare a catalizatorilor hidrofobi din cărbune impregnat cu platină și Teflon, Nicolae Sofilca, Gheorghe Ionita, Ionut Spiridon

[20] Cristian Postolache Raport intern ICSI Nr.13 326/2021- Testare catalizator hidrofob in câmp de radiații la 3 praguri de doză

[20] Cerere brevet nr. A 2020 0036- Umplutură catalitică mixtă compactă, Gheorghe Ionița, Constantin Ciortea și Gheorghe Titescu

[21] I. Cristescu, U. Tamm, Ioana-R. Cristescu, M. Glugla, C. J. Caldwell-Nichols, Investigation of simultaneous tritium and deuterium transfer in a catalytic isotope exchange column for water detritiation, Fusion Engineering and Design 61-62 (2002) 537-542.

[23] G. Ionita, A. Bornea, I. Spiridon, Popescu Gh. si altii - Raport de experimentare a Modulului 100 din cadrul TRF- nr.118/16 07 2013;



Handwritten signatures and initials at the bottom right of the page.

REVENDICĂRI:

1. **Catalizator hidrofob de platină pe cărbune și politetrafluoretilenă (Pt/C/PTFE)**, destinat în general promovării proceselor chimice ce se desfășoară în prezența apei lichide și a vaporilor de apă, iar în particular destinat schimbului izotopic hidrogen-apă lichidă (LPCE) și procedeul de manufacturare al acestuia, **caracterizat prin aceea că** cele două componente de bază, cărbunele platinizat (Pt/C) și politetrafluoretilenă (PTFE) sunt într-un raport masic de o parte la patru părți, catalizatorul final având o densitate în vrac între 0,45 și 0,55 de preferat 0,5 g/cm³, un unghi de contact mai mare de 120°, o suprafață specifică mai mare de 80 m²/g și o concentrație a metalului activ de 1,5 - 2,5% Pt, de preferat 2 %, și care este manufacturat în patru etape distincte: amestecare/omogenizare materii prime; fasonare prin presare; sinterizare în atmosferă de gaz inert și spălare/uscare .

2. **Procedeu de manufacturare a catalizatorului hidrofob de platină pe cărbune și politetrafluoretilenă (Pt/C/PTFE)**, **caracterizat prin aceea că** în etapa de amestecare, utilizează pulbere de cărbune platinizat (Pt/C) comercial, cu o suprafață specifică mai mare de 500 m²/g, și politetrafluoretilena (PTFE) pulbere cu o cristalinitate de peste 50% cu o suprafață specifică mai mare de 30 m²/g, ambele pulberi având dimensiuni apropiate, sub 200 nm, ambele materii prime se amestecă mai întâi manual și apoi mecanic cu un agitator cu paletă, la o turație de 1300-2500 rot/min, de preferat la 1700 rot/minut, omogenitatea amestecului fiind verificată vizual și prin microscopie electronică (SEM), amestecul omogen fiind fasonat ulterior sub formă de tablete sau inele prin presare într-o matriță cu posturi multiple la o presiune în intervalul 1N/mm² - 3.5N/mm², de preferat: 2.2 N/mm², sinterizat în atmosferă controlată de gaz inert (azot, heliu etc), în intervalul termic de înmuiere al PTFE (320- 380 °C), spălat ulterior până la dispariția totală a potențialelor urme de fluor și clor adsorbit și în final uscat la 130 -170 °C, de preferat la 150 °C.



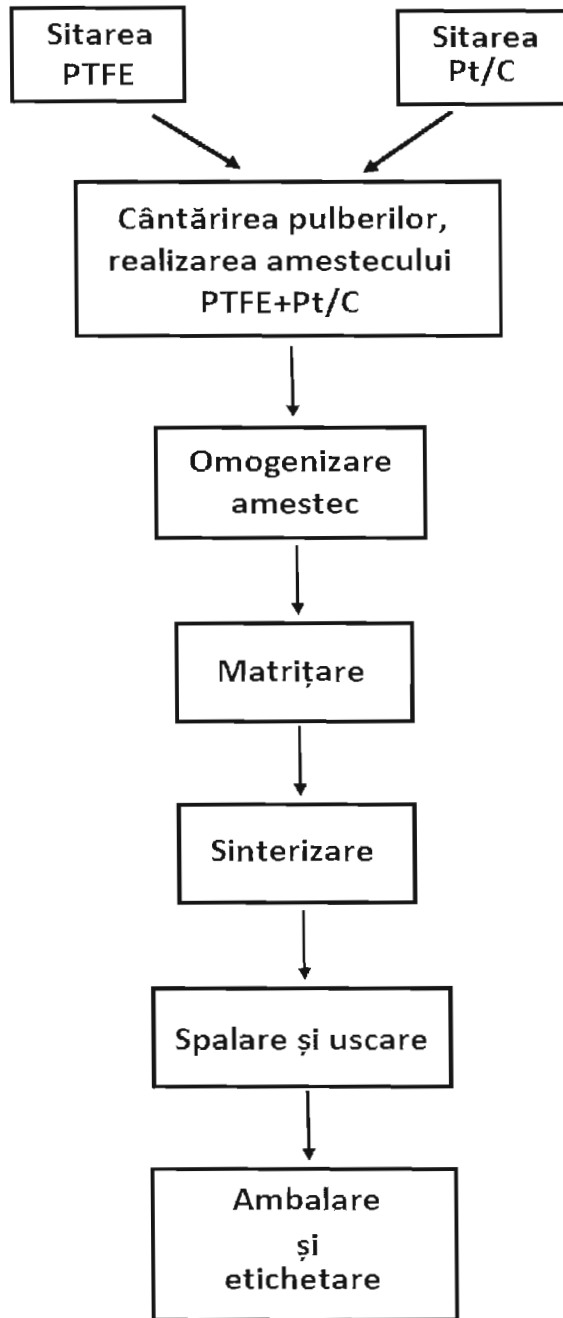
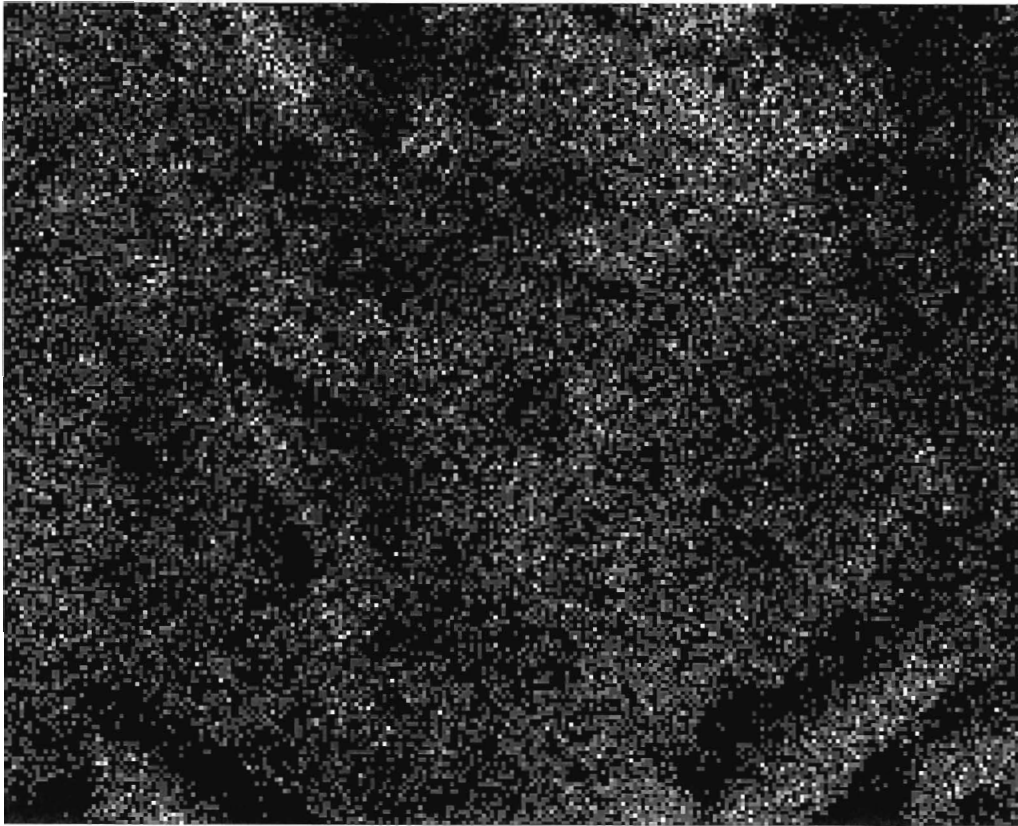


Figura 1: Etapele procesului de manufacturare catalizator de Pt/C/PTFE



Handwritten signatures and the number 17.

5



C Ka1_2

Figura 2: Imaginea SEM a amestecului omogen de Pt/C și Teflon



Handwritten signatures and the number 18.

4

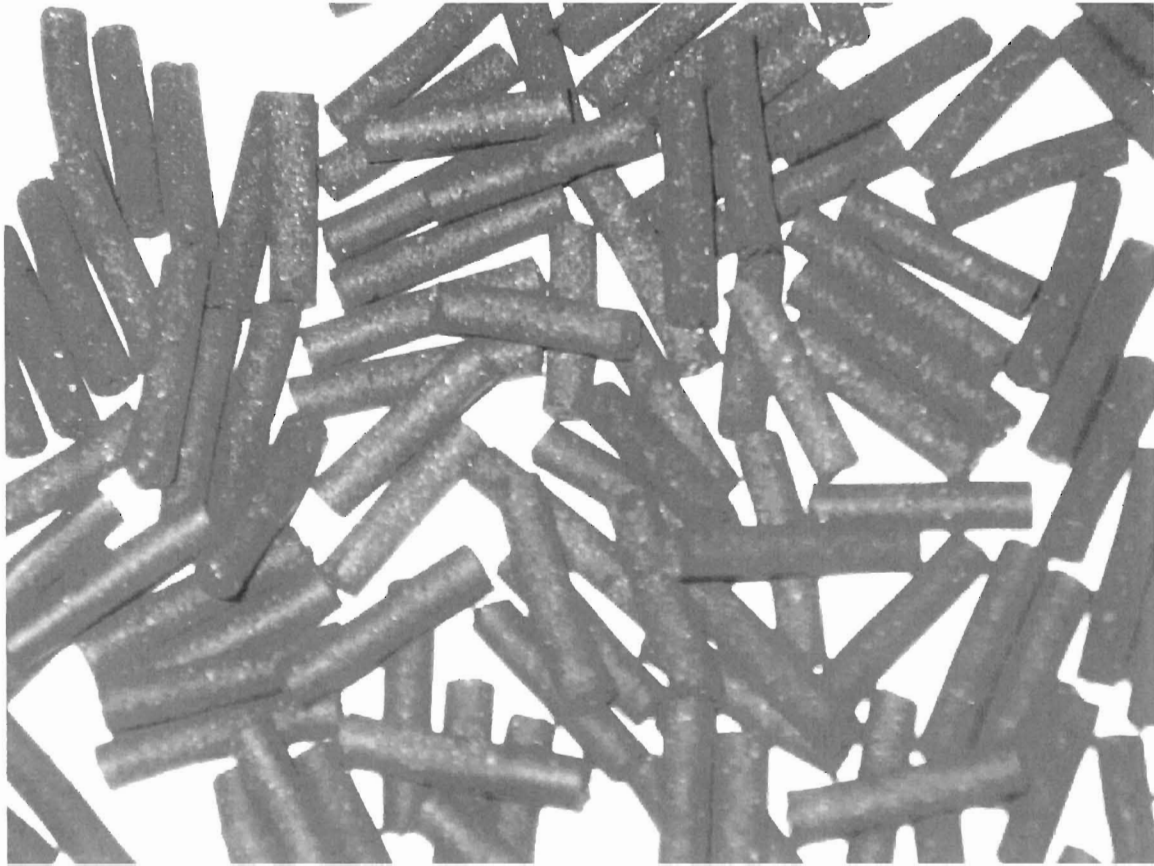


Figura 3: Imaginea catalizatorului hidrofob de Pt/C/PTFE



[Handwritten signature]