



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00769**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/03/2024** BOPI nr. **3/2024**

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

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR. UZINEI
NR. 4, OP RÂURENI, 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;**
• **ȘOFÎLCĂ 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 107842 (B1); RO 107558 (B1);
US 4025560 (A)**

(54) **CATALIZATOR HIDROFOB DE PLATINĂ PE CĂRBUNE
ȘI TEFLON ȘI PROCEDU DE OBȚINERE A ACESTUIA**



RO 137504 B1

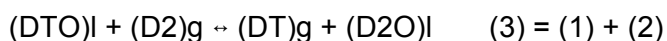
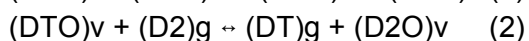
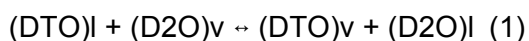
1 Invenția se referă la un catalizator hidrofob pe bază de platină pe cărbune și teflon
(Pt/C/PTFE) și la procedeu de obținere a acestuia, catalizator destinat aplicării în general în
3 orice proces chimic, catalizat ce se desfășoară în prezența umidității sau a apei lichide și în
5 particular în procesul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

7 Spre deosebire de catalizatorii clasici hidrofilii ce se inactivează rapid la contactul cu
9 apa lichidă sau prin condensarea capilară a vaporilor de apă, catalizatorii hidrofobi sunt acei
11 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 apă lichidă și putându-și păstra activitatea catalitică timp îndelungat.

13 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:

15 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;

17 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:



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

29 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
31 catalitică mixtă” și aceasta asigură desfășurarea simultană a celor două procese într-o
singură coloană.

33 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
35 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
37 vaporilor de apă în porii catalizatorului [Murphy G. M. - “*Production of heavy water*”, pg.
9-52, Editura McGrawhill, New York, (1955)]. Utilizarea catalizatorilor hidrofilii în procesul
39 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
41 între apă lichidă și/sau prezența unor supraîncălzitoare, fapt ce ridică costurile de proces
foarte mult.

43 Ulterior, Butler și Rolston [J. P. Butler, J. H Rolston and W. H. Stevens, “*Novel
catalysts for Isotopic Exchange between Hydrogen and Liquid water in Separation of
45 Hydrogen Isotopes*” - ACS Symposium Series 68, Washington DC, 1977] au propus
depunerea platinei pe un suport de gama-alumină, urmată apoi de depunerea unui strat
47 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

RO 137504 B1

depunerea platinei active catalitic, directă în porii politetrafluoretilenei (Teflon) dar porozitatea scăzută a acestuia nu a conferit catalizatorului o eficiență catalitică ridicată. O realizare importantă a acestor 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 confidentiale 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 energia nucleară.

Preocupările cercetării privind obținerea unor astfel de catalizatori au vizat în special etapa de hidrofobizare, prin care i se conferă catalizatorului o hidrofobicitate înaltă și 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 catalitice 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 politetrafluoretilena (Pt/C/PTFE).

Este cunoscut un tip similar de catalizator de Pt/C/PTFE, sub formă de inele Rashig, dar care are suprafața externă acoperită cu o plasă de oțel inox, hidrofilă. Conform brevetului de invenție **RO 107558 (B1)**, plasa metalică reține apa lichidă pe suprafața externă a 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 fuziune, 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 clasă de catalizatori a crescut proporțional cu necesitatea detritierii efluenților lichizi și gazoși, tritiazii, 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.

Din cererea de brevet **US 4025560 (A)**, este cunoscut un procedeu prin schimb izotopic apă-hidrogen, în care fluxurile sunt aduse în contact unul cu celalalt și un catalizator la o temperatură în intervalul 0...300°C, catalizatorul este în mod inerent hidrofob, materialul poate fi politetrafluoretilena, polietilena, polistiren, polimetacrilat, polipropilena sau negru de fum depus pe un metal activ catalitic, cum ar fi platina, rodium și nichel.

RO 137504 B1

1 Catalizatorul hidrofob, conform invenției are la bază de asemenea procesul de
amestecare și tratare simultană a componentelor aferente compoziției finale a noului
3 catalizator, teflonul constituind agentul hidrofobizant. Astfel în România se cunosc două
realizări anterioare, respectiv catalizatorul pe bază de platină/cărbune și teflon (Pt/C/PTFE),
5 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 m/g) precum și un
7 catalizator pe bază de platină pe stiren-divinilbenzen și polistiren (Pt/SDB/PS), conform
brevetului de invenție **RO 107 842 (B1)**. Procedul de preparare a catalizatorului de
9 Pt/C/PTFE, conform exemplului 1 de realizare din brevetul menționat pornește de la dizol-
varea într-un amestec de acetonă și benzen a acidului hexacloro-platinic ca precursor al
11 platinei active catalitic, urmată de impregnarea cărbunelui activ cu suprafața specifică ridi-
cată și amestecarea cu teflon pulbere, într-un raport gravimetric de 25 părți teflon și o parte
13 cărbune platinizat.

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

17 La scară de laborator, s-au preparat zeci de tipuri de catalizatori declarați hidrofobi,
cu compoziții și caracteristici variate, preparați prin diverse procedee confidentiale sau
19 dezvoltate 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
21 LPCE este catalizatorul dezvoltat de societățile KAERI și KEPRI (Coreea de Sud)
[**SEUNWOO Paek Do-Hee Ahn et al., “The performance of a trickle-bed reactor packed
23 with a Pt/SDBC catalyst mixture for the CECE process in Fusion Engineering Design”,
vol. 82(15), pg. 2252-2258, (2007)**] și utilizat în coloanele de schimb izotopic (LPCE) ale
25 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-
27 benzen, având o concentrație finală a platinei de 1%, o suprafață specifică BET de 452 m/g
și o densitate aparentă de 0,18 g/cm³.

29 Deși autorii relatează o activitate catalitică suficientă, catalizatorul respectiv este
parțial hidrofob întrucât se dezactivează în timp iar în coloanele de schimb izotopic aceasta
31 nu vine în contact direct cu apă lichidă, fiind necesară o structură internă a coloanelor LPCE
destul de complicată, structura ce permite ca apa lichidă să ocolească patul de catalizator,
33 nevenind în contact direct cu apa lichidă [**K. M. Song, S. W. Paek and D. H. Ahn -
“Installation of Liquid phase catalytic exchange column for the Wolsong tritium
35 removal facility in Fusion Engineering and Design”, 82, pg. 2264-2268, (2007)**].

O realizare similară au raportat și cercetătorii ruși, de la Institutul de Fizică Nucleară
37 din Petersburg în cooperare cu cei de la Universitatea Mendeleev din Moscova, respectiv
un catalizator de Platină/Polysorb, având o concentrație a platinei de 0,8% Pt și dimensiunile
39 granulelor catalitice de 0,5-1 mm, preparat prin impregnarea cu soluție de acid hexacloro-
platinic în acetonă a copolimerului organic (stiren-divinil-benzen) cu un conținut de 40%
41 stiren, urmată de reducerea cu hidrogen la platină activă catalitic [**B. M. Andreev, M. B.
Rozenchevici and Yu Sakharovskii, “Isotope Separation method for Tritium Removal
43 and Concentration in Nuclear Fuel Cycle”, Radiochemistry, vol. 39, No. 2, pg. 95-108,
(1997)**]. Celelalte caracteristici fizico-structurale ale catalizatorului menționat nu au fost
45 dezvoltate dar testele de activitate ulterioară au evidențiat o stabilitate de până la 2700 h,

1 timp după care se impune aplicarea unei proceduri de regenerare a catalizatorului [LA
 2 **Alekseev S. D. Bodnarenko O. A fedorcenko et al, - “Operating experience of the**
 3 **experimental industrial plant for reprocessing of tritiated wastes in Fusion**
 4 **Engineering and design”, vol. 58-59, pp. 439-443, (2001)].**

5 Recent cercetătorii aceluiși colectiv de la Universitatea Mendeleev au raportat,
 6 realizarea altor două tipuri de catalizatori Pt/C/PTFE și Pt/Alumina și testarea lor alături de
 7 Pt/SDBC în stabilirea dependenței activității lor catalitice de concentrația deuteriului și a
 8 tritiului [V. Tkacenko and M.B. Rozenkevich - “Experimental Investigation of
 9 **Concentration dependency of Hydrophobic catalyst performance in Reaction of**
 10 **Isotope Exchange between Water vapor and Hydrogen”- Fusion science and**
 11 **technology, vol. 71, pg. 207-214, (2017)]. S-a observat o comportare diferită a catali-
 12 zatorului de Pt/C/PTFE față de ceilalți doi, respectiv un mecanism de reacție diferit, o con-
 13 stantă de schimb izotopic superioară dar și o anumită instabilitate în apă grea înalt tritiată
 (cauzată de câmpul înalt de radiații).**

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

18 Între anii 1975-1985, cercetătorii belgieni de la Centrul de Cercetări Nucleare
 19 SCK/CEN Mol, au preparat în laborator prin toate cele 3 direcții menționate, peste 30 de
 20 tipuri de catalizatori hidrofobi, amestecând cu Teflon catalizatori clasici comerciali sau
 21 preparați de ei, pe baza de Pt, Pd, Ni sau Pt-Ni ori Pt-Pd în diverse rapoarte și supuși ulterior
 22 unor tratamente mecanice variate. Astfel, conform brevetului **US 4376066**, cele două com-
 23 ponente s-au amestecat în rapoarte de la 4-85% cărbunele platinizat și/cu pudra de teflon
 24 96-15%, conținutul de metal activ catalitic (metal din grupa metalelor platinice) fiind între 0,5-
 25 10%), după care prin presare la 25 at/kg/cm se realizează o turtă/foaie subțire ca o clătită
 26 din care se decupează apoi catalizatorul sub forma unor tablete cilindrice, de dimensiuni
 27 mici, respectiv 1,9-3 mm diametru și 2 mm înălțime.

28 După anii 2000, preocupările în domeniu au fost reluate în sensul reproducerii și
 29 îmbunătățirii anteriorilor catalizatori pornind de la același brevet dar utilizând materiale și
 30 condiții noi. S-au realizat șase variante noi de catalizatori [John Braet, Aime Bruggeman -
 31 **“Development of an Improved Hydrophobic Catalyst for Liquid phase Catalytic**
 32 **Exchange”- 20-th Symposium on Fusion Engineering SOFE, San Diego CA, USA**
 33 **pag.14-17 October, (2003)],** în care suportul pentru platina activă catalitic este fie grafitul
 34 fie diferite varietăți de cărbune activ. Catalizatorii astfel preparați au fost utilizați la prepararea
 35 unor umpluturi catalitice mixte, dezordonate prin amestecare cu spirale de oțel inox de
 36 dimensiuni apropiate și testate în coloane de laborator în procesul LPCE de detritiere a apei
 37 grele. Testele au confirmat performanțele anterioare ale catalizatorilor și faptul că doi
 38 catalizatori codificați MO 1254 și MO 1255 au demonstrat performanțe apropiate dar duble
 39 față de catalizatorul de referință al anilor '80. Astfel conform testelor efectuate și raportate
 40 [Aime Bruggeman, John Braet and Sven vanderbisen - **“Water Detritiation - Better**
 41 **SCK.CEN Catalysts for Liquid Phase Catalytic Exchange”- Fusion Science and**
 42 **Technology, Vol. 48 pg. 102-107, (2005)]** pe o coloană de 0,5 m, pe o umplutură catalitică
 43 mixtă, alcătuită din catalizatorul codificat MO 1254 (1,9 mm diametru și 2mm înălțime) și
 44 spirale metalice de oțel inox, hidrophile într-un rapor volumetric de 1 la 2 sau 1 la 3, constanta
 45 de separare izotopică măsurată, a fost între 93 și 139 Kmol/sm iar catalizatorul a fost propus
 46 drept candidat pentru detritierea apei grele la JET.
 47

RO 137504 B1

1 Tot în anii '80, cercetătorii germani J. H. Fiek, Romaker J. și Schindewolf U., au
realizat și testat [Fieck H. J.; Romaker J.; Schindewolf U., "Tritium-Anreicherung
3 durch Isotopen-Austausch zwischen Wasserstoff und Wasser mittels Hydrophoben
Catalysators für die Kernbrennstoff Wiederaufbereitung", Chem. Eng. Tech. 1980, 52,
5 892] un 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
7 sinterizarea se realizează la 305°C.

O nouă metodă de îmbunătățire a performanțelor acestor tipuri de catalizatori
9 aparține cercetătorilor chinezi [Sheng Hu, L.P. Xiong and Xingbi Rena, "Pt-Ir binary
Hydrophobic catalyst: Effect of Ir content", International journal of Hydrogen Energy,
11 vol. 34, (2009), pg 8723-8732], care au realizat la nivel de laborator un catalizator hidrofob
binar de platină-iridiu cu activitate mai mare decât catalizatorul convențional de platină.
13 Procedul de preparare pornește de la impregnarea unui cărbune cu o suprafață BET de 230
m²/g, cu soluțiile acide precursorale ale celor două elemente active catalitice, tratarea după
15 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
17 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
19 Huang și Changgong de la Dalian University of Technology (PR. China) au relatat
prepararea a 3 tipuri de catalizatori hidrofobi două pe bază de copolimer stiren divinilbenzen
21 și unul pe bază de teflon [Feng Huang, Changgong Meng - "Hydrophobic platinum-
polytetrafluoroethylene catalyst for Hydrogen isotope separation", International journal
23 of Hydrogen Energy, vol. 43, (20180), pp. 1718-1724], preparat prin depunerea directă a
platinei pe pulberea de politetrafluoretilena urmată de presarea acesteia sub formă de inele
25 (3 x 3 x 1,5 mm), conținutul de metal activ în toate cele 3 tipuri de catalizatori fiind de 0,8%
Pt. Catalizatorul pe bază de Teflon și-a păstrat stabilitatea 100 de zile, în timp ce catalizatorii
27 pe bază de SDB și-au redus activitatea la 80% din activitatea inițială, cauzată desigur de
hidrofobicitatea mai scăzută a copolimerului organic.

29 Scopul invenției este acela de a obține un catalizator înalt hidrofob, cu o compoziție
și caracteristici fizico-structurale specifice care să-i confere acestuia o activitate catalitică
31 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
33 tritiului. Un obiectiv al invenției îl constituie și perfecționarea și optimizarea procedurii de
obținere a catalizatorului hidrofob, în scopul obținerii unor șarje omogene și reproductibile
35 de catalizator.

Problema tehnică constă în obținerea unui catalizator hidrofob, cu o compoziție și
37 caracteristici fizico-structurale specifice care să-i confere acestuia o activitate catalitică
ridică, o stabilitate structurală și funcțională îndelungată, chiar și în condițiile contactului
39 direct cu apa lichidă și a expunerii la un câmp semnificativ de radiații, cum este radiația
tritiului.

41 Catalizatorul hidrofob de platină pe cărbune și politetrafluoretilenă conform invenției
este constituit din două componente de bază, cărbunele platinizat (Pt/C) și politetrafluoretilenă
43 (PTFE) care 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 m/g, o
45 concentrație a metalului activ de 2% Pt și obținut în patru etape principale:

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

RO 137504 B1

Pentru creșterea suprafeței specifice, a porozității și a omogenității se utilizează materii prime sub formă de pulbere cu dimensiuni mici (sub 200 μm) 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.

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 m^2/g , și o cristalinitate de peste 50% și politetraflilenă (PTFE) pulbere cu o suprafață specifică mai mare de 30 m^2/g , ambele pulberi cu dimensiuni apropiate, ($\leq 300 \text{ nm}$), 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 1-3,5 N/mm^2 , după care este sinterizat în atmosferă controlată de gaz inert (azot, heliu etc), în intervalul termic de înmuire al PTFE (320-380°C), spălat ulterior până la dispariția potențialelor urme de fluor și clor.

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

- fig. 1, etapele procesului de manufacturare catalizator de Pt/C/PTFE;
- fig. 2, imaginea SEM a amestecului omogen de Pt/C și Teflon;
- fig. 3, imaginea catalizatorului hidrofob de Pt/C/PTFE.

Obținerea catalizatorului de Pt/C/PTFE se realizează conform diagramei flux din fig. 1 și cuprinde următoarele etape:

- sitarea materialelor pulbere la dimensiunile compatibile, selectate;
- cântărirea materialelor (platina pe cărbune și teflon) în raportul de amestecare necesar;
- amestecarea și omogenizarea amestecului cărbune platinizat - teflon în proporția indicată;
- matrițarea pulberii sub formă de tablete/inele cilindrice;
- sinterizarea catalizatorului fasonat;
- spălare/uscarea 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 m^2/g ;
- politetrafluoro-etilena (PTFE) pulbere, cu suprafața specifică mai mare de 25 m^2/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 obținerii 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

RO 137504 B1

1 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
3 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
5 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-
7 un pahar Berzelius înalt și se omogenizează amestecul timp de 5-10 min cu ajutorul unui
agitator electric cu paletă, la o turație de 1500-1800 rot/min. Se iau 4-6 spatule de amestec
9 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
11 corespunzătoare de probă și se verifică/validază omogenitatea amestecului prin imaginea
SEM, (microscopie electronică). Dacă culoarea amestecului nu este uniformă, se desfac cu
13 spatula eventualele aglomerări și se continuă omogenizarea până la obținerea unei culori
cât mai uniforme, după care se verifică/certifică și prin microscopie electronică. Omogeni-
15 zarea continuă până când prin imaginea SEM se confirmă omogenitatea amestecului ca în
fig. 2. După certificarea omogenizării, amestecul este supus apoi operației de fasonare care
17 are în vedere matrițarea amestecului de pulberi, într-o matriță corespunzătoare, cu un singur
post sau cu posturi multiple. Catalizatorul poate fi fasonat în forme și dimensiuni variate, un
19 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
21 procesului LPCE.

Fasonarea se realizează într-o matriță cu un singur post sau pentru creșterea
23 productivității manufacturării în matrițe cu 3 până la 10 posturi. Se umple corpul matriței cu
cantitatea corespunzătoare de amestec și apoi se presează amestecul acționând pistonul
25 matriței cu o forță de $2,2 \text{ N/mm}^2$. Se ejectează apoi inelele/tabletele de catalizator din corpul
matriței, în tavă sau tubul cilindric de sinterizare, corespunzător tipului de cuptor
27 utilizat/disponibil.

Sinterizarea catalizatorului, reprezintă operația prin care catalizatorul este încălzit în
29 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
31 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
33 intervalul $200-800^\circ\text{C}$. După 10 min de la atingerea temperaturii corespunzătoare de
sinterizare se introduce în cuptor tavă/tubul cu catalizator fasonat, asigurându-se atmosferă
35 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 min în cuptorul de sinterizare în
37 intervalul termic, $320-380^\circ\text{C}$ după care se scoate pentru răcire în exteriorul cuptorului. Pentru
răcirea catalizatorului, tubul de sinterizare se scoate în exteriorul cuptorului, mărindu-se
39 debitul de gaz inert (azot) pentru mărirea vitezei de răcire a tubului și catalizatorului. Când
tubul ajunge la temperatura camerei (după circa 45 min), se oprește alimentarea cu azot, și
41 catalizatorul sinterizat se descarcă pe o sită cu ochiuri mai mari de 2 mm.

Catalizatorul astfel răcit, se sitează cu mișcări ușoare, după care praful și potențialele
43 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
45 la robinet timp de 2-3 min după care se transvazează catalizatorul prespălat de pe sită într-
un balon de 5-6 l în vederea spălării cu apă demineralizată. Se agită apoi energic balonul
47 timp de câte 3-5 min cu pauze de câte 10 min, aruncându-se apa de spălare, operația
repetându-se timp de o oră, după care se efectuează verificarea prezenței ionilor de clor în
49 ultima apă de spălare.

RO 137504 B1

Dacă în ultima apă de spălare se identifică prezența ionilor de clor, se procedează la îndepărtarea apei din balonul de spălare și adăugarea 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 min, după care se introduce la uscare într-o etuvă, la 150°C, timp de 3-4 h. Se scoate sita cu catalizator și se lasă să se răcească iar după 5-10 min 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 greutateii constante, după care catalizatorul se ambalează și etichetează corespunzător.	1
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.	3
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 neevidențiind modificări structurale sau de rezistență a acestuia.	5
Avantajele pe care le prezintă invenția constau în obținerea unor șarje de catalizator înalt hidrofobe, omogene, reproductibile, cu caracteristici fizico-texturale și activitate catalitică ridicate, 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.	7
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. Procedeu conform invenției are următoarele avantaje considerabile:	9
- caracteristicile fizico-texturale ale catalizatorului sunt complet precizate, verificate și superioare celorlalți catalizatori din literatura de specialitate;	11
- 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;	13
- amestecarea celor două componente, doar în intervalul dimensional granulometric precizat și la parametrii 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, asigură o suprafață specifică ridicată și implicit o activitate catalitică mai mare;	15
- realizarea operației de sinterizare în atmosferă inertă la 360°C, contribuie în mod evident la evitarea/reducerea auto aprinderii amestecului și a resinterizărilor locale a particulelor de platină;	17
- 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;	19

RO 137504 B1

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

5 - 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 căderi
7 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.

9 Teste recente efectuate pe noua umplutură catalitică mixtă - COMPACK CP-001,
conținând în compoziția sa, catalizator de Pt/C/PTFE, conform invenției au confirmat
11 performanțele superioare ale acestuia, respectiv valori ale constantei de schimb izotopic (K_s),
de peste $350 \text{ Kmol/m}^3 \cdot \text{h}$ față de constantele de schimb izotopic ale celorlalți catalizatori
13 situate semnificativ sub această valoare.

Catalizatorul conform invenției prezintă de asemenea avantajul că poate fi utilizat cu
15 ușurință la obținerea 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
17 dimensiunilor coloanelor LPCE.

RO 137504 B1

Revendicări

- | | |
|---|-------------|
| | 1 |
| 1. Catalizator hidrofob de platină pe cărbune și politetrafluoretilenă, caracterizat prin aceea că este constituit din două componente de bază, cărbune platinizat și politetrafluoretilenă într-un raport masic de 1:4, catalizatorul obținut are o densitate în vrac cuprinsă între 0,45...0,55 de preferat 0,5 g/cm ³ , un unghi de contact mai mare de 120°, o suprafață specifică mai mare de 80 m ² /g și o concentrație a metalului activ de 1,5...2,5% Pt, de preferat 2%. | 3
5
7 |
| 2. Procedeu de obținere a catalizatorului hidrofob de platină pe cărbune și politetrafluoretilenă definit în revendicarea 1, caracterizat prin aceea că , cuprinde patru etape: | 9
11 |
| - amestecarea materiilor prime în care se utilizează pulbere de cărbune platinizat, cu o suprafață specifică mai mare de 500 m ² /g și politetrafluoretilenă pulbere, cu o cristalinitate de peste 50% cu o suprafață specifică mai mare de 30 m ² /g, ambele pulberi având dimensiuni apropiate, sub 200 μm și omogenizarea lor mecanică în intervalul 1300...2500 rot/min. de preferat 1700 rot/min. | 13
15 |
| - fasonarea sub formă de tablete sau inele prin presare într-o matriță cu posturi multiple la o presiune în intervalul 1...3,5 N/mm ² , de preferat: 2,2 N/mm ² ; | 17 |
| - sinterizarea în atmosferă controlată de gaz inert sub formă de azot, heliu etc. în intervalul termic de înmuiere al politetrafluoretilenei cuprins între 320...380°C; | 19 |
| - spălarea/uscare 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. | 21 |

(51) Int.Cl.

B01J 21/18 (2006.01);

B01J 35/10 (2006.01);

B01J 23/42 (2006.01)

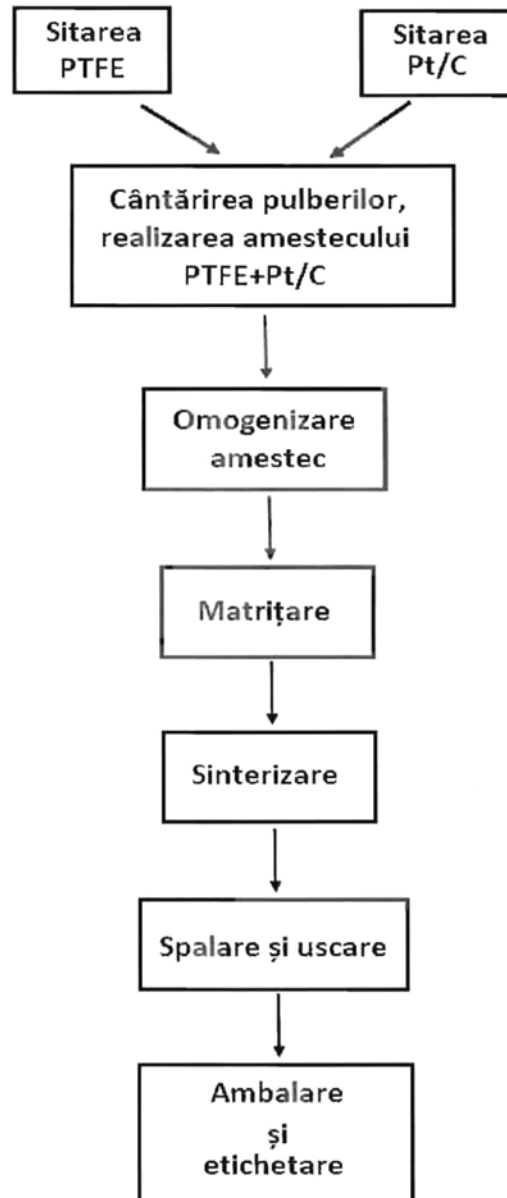


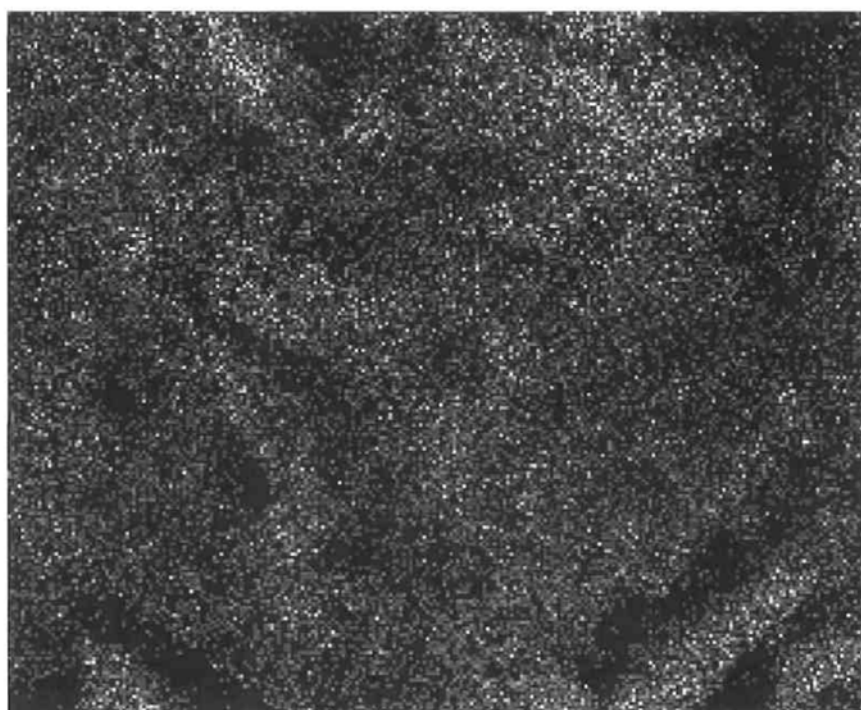
Fig. 1

(51) Int.Cl.

B01J 21/18 (2006.01);

B01J 35/10 (2006.01);

B01J 23/42 (2006.01)



C Ka1_2

Fig. 2

(51) Int.Cl.

B01J 21/18 (2006.01);

B01J 35/10 (2006.01);

B01J 23/42 (2006.01)

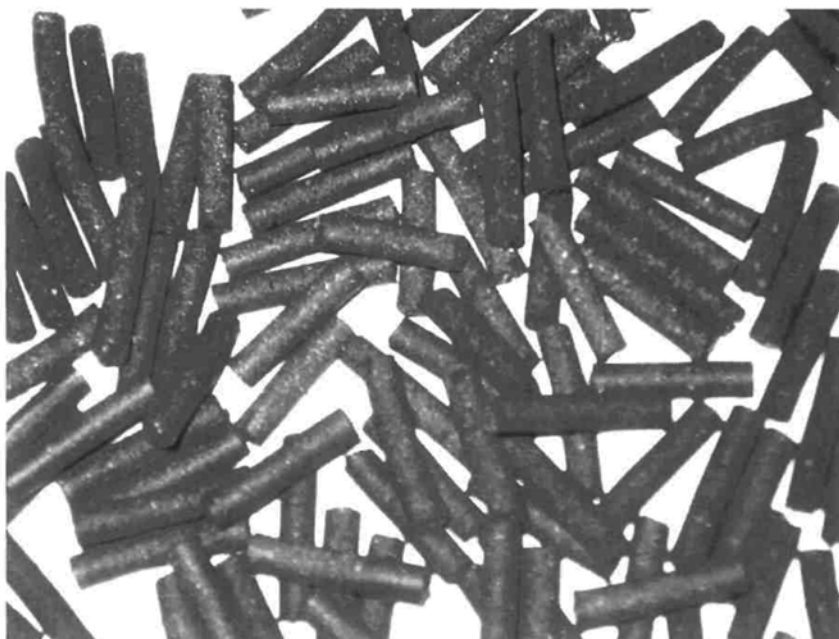


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 102/2024