



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00114**

(22) Data de depozit: **17/02/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2019** BOPI nr. 2/2019

(41) Data publicării cererii:
30/08/2016 BOPI nr. 8/2016

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,**
STR. DONATH NR. 67-103, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO

(72) Inventatori:
• **AXENTE DAMIAN ALEXANDRU,**
STR. DRAGALINA NR.94, AP. 1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• **BALLA ANCUȚA CARMEN,**
SAT CRISTEȘȚII CICEULUI NR. 132,
BISTRIȚA-NĂȘĂUD, BN, RO;

• **MARCU MARIANA CRISTINA,**
STR. ROVINE NR. 31, BL. RO 12, AP. 37,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• **GERGELY ȘTEFAN,** STR. VÂNĂTORULUI
NR. 23, AP. 6, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 105000536; V. BARBAROSSA Ș.A.,
"CATALYTIC THERMAL DECOMPOSITION
OF SULPHURIC ACID IN
SULPHUR-IODINE CYCLE FOR
HYDROGEN PRODUCTION",
INTERNATIONAL JOURNAL OF
HYDROGEN ENERGY, VOL. 31,
PP. 883-890, 2006

(54) **METODĂ ȘI INSTALAȚIE PENTRU RECICLAREA
DIOXIDULUI DE SULF ȘI OXIGENULUI ÎNTR-O INSTALAȚIE
PENTRU PRODUCEREA IZOTOPULUI ¹⁵N PRIN SCHIMB
IZOTOPIC ÎN SISTEMUL (NO, NO₂)_(g)-HNO_{3(s)}**



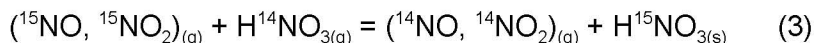
Invenția se referă la o metodă și la o instalație pentru reciclarea dioxidului de sulf și a oxigenului într-o instalație pentru producerea izotopului ^{15}N prin schimb izotopic $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ în sistemul $(\text{NO}, \text{NO}_2)_{(\text{g})} - \text{HNO}_3_{(\text{s})}$.

Prezenta invenție se aplică în cazul producerii izotopului ^{15}N prin schimb izotopic în sistemul oxizi de azot, în fază gazoasă - soluție de acid azotic.

Este cunoscută metoda de producere a izotopului ^{15}N prin schimb izotopic $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ în sistemul $(\text{NO}, \text{NO}_2)_{(\text{g})} - \text{HNO}_3_{(\text{s})}$, în care separarea izotopului ^{15}N are loc într-una sau mai multe coloane cu umplutură [G. M. Begun, J. S. Drury și E. F. Joseph, "Automatic cascade for the production of nitrogen-15", *Industrial and Engineering Chemistry*, 51, 9(1959), pp. 1035-1038; E. Krell, H. Schmidt, S. Thiel, "Zur anreicherung des stabilen isotopes ^{15}N durch chemischen austausch im system NO-HNO₃", *Kernenergie* 5, Jahrgang, Heft 4/5(1962), pp. 269-273; Jean Mahenc, "Influence de la composition de la phase gaseuse sur la separation isotopique de l'azote 15 par exchange chimique entre solutions nitriques et vapeurs nitreuses", *Journal de Chimie Physique*, 1112(1965), pp. 1399-1403; E. Krell, "Industrial plants for production of highly enriched nitrogen-15", *IAEA/CMEA Technical Committee on Modern Trends in the Biological Applications of Stable Isotopes*, Leipzig 14-18 Feb. 1977, DDR, H. Ionas, "30 let proizvodstvo vāsoko obogašcenovo azota-15 v DDR", *International Conference on Stable Isotopes*, Tbilisi, 1989, SSSR; A.V. Horošilov, S. G. Katalnikov, "Razdelenie izotopov azota azotnokislотноm soposobom. Vilanie temperature I koņtentrații azotnoi kislotā na rashold dioxide sera", *Isotopenpraxis*, 26(1990) 1, pp. 22-26; D. Axente, M. Abrudean, A. Bâldea, "Separarea izotopilor ^{15}N , ^{18}O , ^{10}B și ^{13}C prin schimb izotopic", *Editura Cartea de Știință, Cluj-Napoca (1994)*, p. 187]. Pentru simplificarea prezentării acestei metode ne vom referi în continuare la o instalație cu o coloană, prezentată schematic în fig. 1. Coloana de separare (1) este alimentată (F , N_f) în partea superioară cu soluție de acid azotic de concentrație 10 M, care curge pe umplutură și ajunge în refluxorul de oxizi de azot (2) (fig. 1), unde este convertit în oxizi de azot prin reacție cu dioxid de sulf, conform reacțiilor:



Oxidul și dioxidul de azot în fază gazoasă circulă în contracurent cu soluția de acid azotic în coloana de separare și, datorită schimbului izotopic:



caracterizat de un factor elementar de separare $\alpha = 1,055$, pt. $[\text{HNO}_3] = 10 \text{ M}$, la 25°C , izotopul ^{15}N se concentrează în moleculele de acid azotic, la baza coloanei de separare, de unde este extras sub formă de H^{15}NO_3 , (P , N_p) (fig. 1).

În partea superioară a coloanei de separare se găsește refluxorul de acid azotic (3), în care oxizii de azot, sărăciți în izotopul ^{15}N , sunt convertiți în acid azotic prin reacție cu apă și oxigen. Din partea superioară a acestui refluxor se extrage deșeurul izotopic al instalației de separare (W , N_w).

Dezavantajul acestei metode de separare a izotopului ^{15}N este faptul că se utilizează cantități mari de dioxid de sulf pentru conversia acidului azotic în oxizi de azot, și se produce o cantitate mare de acid sulfuric, deșeur, de concentrație 65...70%, dificil de transportat și utilizat.

În documentarea efectuată nu a fost identificată nicio metodă și nicio instalație care să permită reciclarea dioxidului de sulf și a oxigenului într-o instalație pentru producerea izotopului ^{15}N prin metoda schimbului izotopic în sistemul oxizi de azot - soluție de acid azotic.

Metoda și instalația de reciclare a dioxidului de sulf și a oxigenului în instalația pentru producerea izotopului ^{15}N prin schimb izotopic în sistemul menționat, conform invenției, se bazează pe reducerea acidului sulfuric la dioxid de sulf și oxigen, și reciclarea acestora în instalația de separare.

Avantajul metodei și instalației de reciclare a dioxidului de sulf și oxigenului în instalația de separare a ^{15}N , conform invenției, față de metoda clasică de separare, constă în faptul că se reduce mult consumul de dioxid de sulf și, prin aceasta, costul de producție a ^{15}N prin conversia acidului sulfuric deșeu în dioxid de sulf și oxigen, conform reacțiilor:



Trebuie menționat că circa 50% din costul de producție a izotopului ^{15}N este dat de consumul de dioxid de sulf, reducerea acestuia în mare măsură, conform invenției, va avea o influență favorabilă asupra diminuării costului de producție a acestui izotop.

Un alt avantaj este dat de faptul că, prin reducerea consumului de dioxid de sulf, care de obicei este transportat auto în recipiente de oțel sub presiune, se diminuează pericolul de poluare cu acest gaz, toxic și corosiv, în cazul unui accident auto sau a deteriorării din alte motive a recipientelor de transport.

De asemenea, un avantaj important este dat de faptul că, prin conversia acidului sulfuric în dioxid de sulf, practic se renunță la transportul acidului sulfuric la locul de utilizare sau neutralizare, cu diminuarea substanțială a riscului de poluare cu soluție de acid sulfuric corosivă și toxică. Diminuarea cheltuielilor de transport pentru soluția de acid sulfuric are, de asemenea, un impact pozitiv asupra costului de producție a izotopului ^{15}N .

Un alt avantaj al conversiei acidului sulfuric conform reacțiilor (4), (5) îl reprezintă faptul că, pentru fiecare mol de acid sulfuric convertit, se produc 0,5 moli de oxigen gazos. Acesta se separă de dioxidul de sulf prin lichefierea acestuia, și poate fi reciclat în instalația de separare, și anume, în refluxorul de acid azotic (3) (fig. 1). Prin reciclarea oxigenului, așa cum s-a prezentat mai sus, se diminuează cantitatea de oxigen cu care trebuie să fie alimentat refluxorul de acid azotic, cu reducerea corespunzătoare a costurilor de funcționare a acestui refluxor.

Instalația pentru conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf și oxigen, pentru reciclarea acestora în instalația de separare, este prezentată schematic în fig. 2.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției. Acidul sulfuric deșeu al instalației de separare, fig. 1, se colectează, se concentrează prin distilare de la 65...70% la 96...98%, și apoi se introduce în rezervorul 4 (fig. 2), de unde se alimentează reactorul de cuarț 5 în care s-a fixat un pat de catalizator (de exemplu, 5%Pd/Al₂O₃, granule de 2...3 mm diametru) 6. Cu ajutorul cuptorului electric 4 se ridică temperatura patului de catalizator la 400°C, și se face activarea catalizatorului în curent de hidrogen timp de 2 h. După activare se ridică temperatura patului de catalizator la 850°C și se începe alimentarea reactorului cu soluție de acid sulfuric de concentrație 96...98% cu ajutorul pompei dozatoare 8, conform fig. 2. În prima parte a reactorului, unde temperatura atinge 320°C, are loc descompunerea acidului sulfuric conform reacției 4.

RO 131314 B1

1 Trioxidul de sulf și vaporii de apă trec prin patul de catalizator, unde are loc reducerea
3 SO_3 la SO_2 , conform reacției 5. Apa, condensată în schimbătorul de căldură **9**, răcit cu apă
5 de rețea, se adună în vasul de colectare **7** (fig. 2). Trioxidul de sulf, neredus în reactorul de
7 cuarț, reacționează cu apa, cu formare de acid sulfuric, care se colectează, de asemenea,
9 în **10**. Concentrația acidului sulfuric în această soluție depinde de eficiența patului de
catalizator de reducere a SO_3 la SO_2 . Soluția de acid sulfuric din **10** se amestecă apoi cu
soluția de acid sulfuric, deșeu al instalației de separare izotopică și, după ridicarea
concentrației la 96...98% H_2SO_4 , se reintroduce în instalația de conversie a acidului sulfuric
la dioxid de sulf și oxigen (fig. 2).

Amestecul gazos de SO_2 și O_2 , produs prin reducerea trioxidului de sulf, trece prin
turnul de uscare **11**, care conține granule de silicagel impregnate cu acid sulfuric concentrat,
este comprimat la 15 atm cu ajutorul compresorului **12**, pentru lichefierea dioxidului de sulf
în schimbătorul de căldură **13**. Dioxidul de sulf lichid este colectat în recipientul sub presiune
14 (fig. 2), și este utilizat în refluxorul de oxizi de azot **2**, al instalației de separare a ^{15}N
(fig. 1). Oxigenul gazos, care părăsește recipientul **14** (fig. 2), se utilizează în refluxorul de
acid azotic al instalației de separare a ^{15}N (fig. 1).

1. Metodă de reciclare a dioxidului de sulf și a oxigenului într-o instalație pentru producerea izotopului ^{15}N prin schimb izotopic în sistemul $(\text{NO}, \text{NO}_2)_{(\text{g})} - \text{HNO}_{3(\text{s})}$, **caracterizată prin aceea că** va cuprinde următoarele etape: concentrarea prin distilare a soluției de acid sulfuric deșeu de la 65...70% până la 96...98%; conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf și oxigen, într-un reactor catalitic, la temperatura de 850°C; colectarea apei și a acidului sulfuric, format din trioxid de sulf neconvertit și apă, într-un vas colector; uscarea amestecului gazos SO_2 , O_2 în turnul de uscare cu silicagel impregnat cu acid sulfuric concentrat; comprimarea amestecului gazos SO_2 , O_2 la 15 atm, pentru lichefierea dioxidului de sulf, care este colectat într-un recipient sub presiune; utilizarea dioxidului de sulf colectat pentru alimentarea refluxorului de oxizi de azot al instalației de separare a izotopului ^{15}N ; utilizarea oxigenului gazos pentru alimentarea refluxorului de acid azotic al instalației de separare a izotopului ^{15}N . 3 5 7 9 11 13
2. Instalație pentru aplicarea metodei conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** este alcătuită din: rezervor de acid sulfuric 96...98% (4), o pompă dozatoare (8) de alimentare a unui reactor tubular (5), prevăzut cu un pat de catalizator (6) încălzit la temperatura de 850°C, pentru conversia acidului sulfuric la dioxid de sulf, un cuptor electric (7), un schimbător de căldură răcit cu apă de rețea (9), în care are loc condensarea vaporilor de apă și absorbția trioxidului de sulf neconvertit în apă, cu formare de acid sulfuric, un vas colector (10), în care se colectează soluția de acid sulfuric neconvertit în dioxid de sulf și oxigen, un turn de uscare cu silicagel (11), un compresor (12), pentru comprimarea amestecului de SO_2 și O_2 la 15 atm, când are loc lichefierea dioxidului de sulf într-un schimbător de căldură (13) răcit cu apă de rețea, un recipient sub presiune (14), în care se colectează SO_2 lichid și are loc separarea de oxigenul gazos. 15 17 19 21 23 25

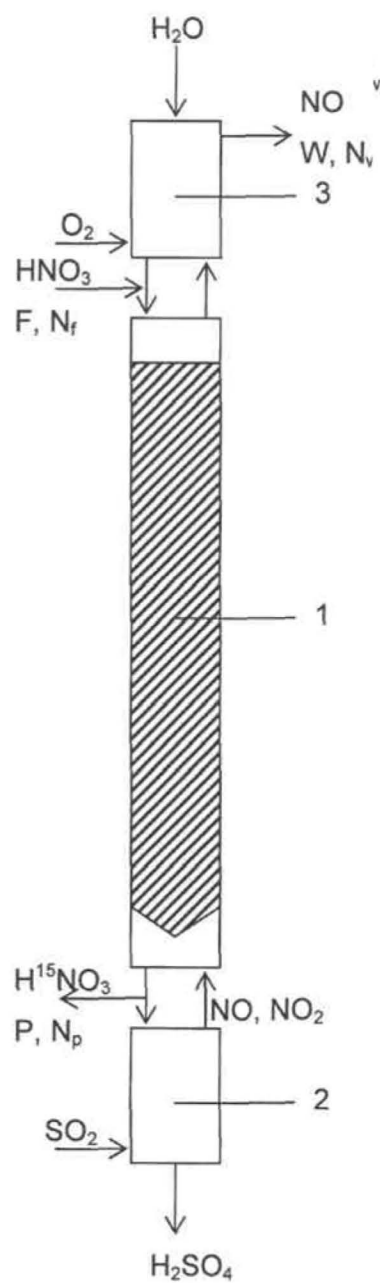


Fig. 1

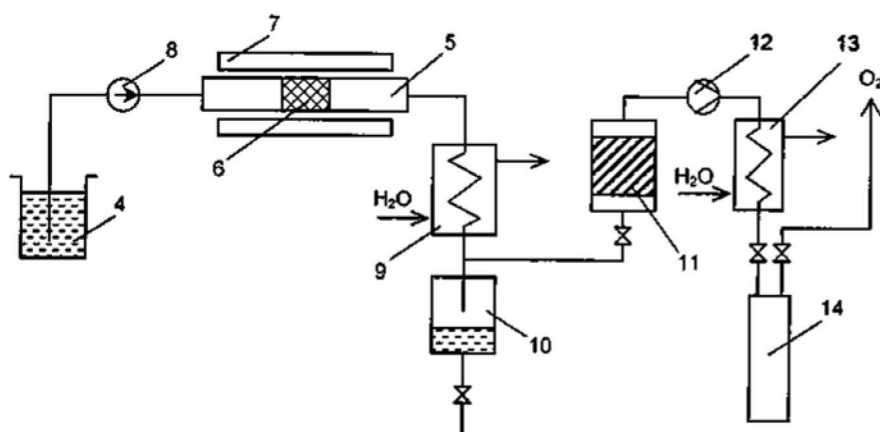


Fig. 2

