



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00114

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

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

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII  
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE,  
STR. DONAT 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 CRISTEȘTII 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. VĂNĂTORULUI  
NR. 23, AP. 6, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) METODĂ ȘI INSTALAȚIE PENTRU RECICLAREA  
DIOXIDULUI DE SULF ȘI OXIGENULUI ÎNTR-O INSTALAȚIE  
PENTRU PRODUCEREA IZOTOPULUI  $^{15}\text{N}$  PRIN SCHIMB  
IZOTOPIC ÎN SISTEMUL  $(\text{NO}, \text{NO}_2)(\text{g})\text{-HNO}_3(\text{s})$

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă și la o instalație de reciclare a dioxidului de sulf și a oxigenului într-o instalație pentru producerea izotopului  $^{15}\text{N}$  prin schimb izotopic în sistemul oxizi de azot în fază gazoasă-soluție de acid azotic. Metoda conform invenției constă în aceea că acidul sulfuric-deșeu al instalației de separare este concentrat la 96...98% prin distilare, și descompus la temperatura de  $320^\circ\text{C}$  în trioxid de sulf și apă vaporizată, care trec printr-un pat de catalizator, unde are loc reducerea trioxidului de sulf la dioxid de sulf, acest amestec gazos este comprimat la 15 atm pentru lichefierea dioxidului de sulf, care se colectează și apoi se reciclează în refluxorul de oxizi de azot al instalației de separare a izotopului  $^{15}\text{N}$ , iar oxigenul gazos, separat de dioxidul de sulf lichid, se reciclează în refluxorul de acid azotic al instalației de separare a izotopului  $^{15}\text{N}$ . Instalația conform invenției este formată dintr-un reactor (2) de cuarț prevăzut cu un pat (3) de catalizator, un cuptor (4) electric pentru ridicarea temperaturii patului (3) de catalizator, un rezervor (1) de acid sulfuric, o pompă (5) dozatoare, ultimele două poziționate la intrarea reactorului (2), un schimbător de căldură pentru

condensarea apei care se colectează în vas (7) împreună cu acidul sulfuric neconvertit în dioxid de sulf, un turn (8) de uscare, un compresor (9), un schimbător (10) de căldură și un recipient (11) sub presiune, pentru colectarea dioxidului de sulf și separarea de oxigenul gazos.

Revendicări: 4

Figuri: 2

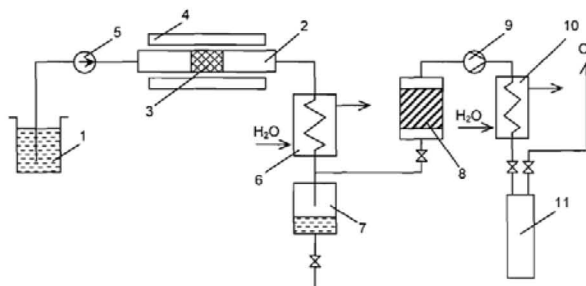


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## Descrierea Invenției

### METODĂ ȘI INSTALAȚIE DE RECICLARE A DIOXIDULUI DE SULF ȘI A OXIGENULUI ÎNTR-O INSTALAȚIE PENTRU PRODUCEREA IZOTOPULUI $^{15}\text{N}$ PRIN SCHIMB IZOTOPIC ÎN SISTEMUL $(\text{NO}, \text{NO}_2)_{(\text{g})} - \text{HNO}_{3(\text{s})}$

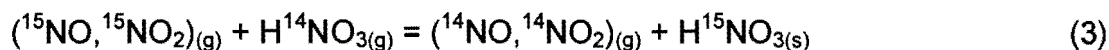
Invenția se referă la o metodă și instalație pentru reciclarea dioxidului de sulf și a oxigenului într-o instalație pentru producerea izotopului  $^{15}\text{N}$  prin schimb izotopic  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  în sistemul  $(\text{NO}, \text{NO}_2)_{(\text{g})} - \text{HNO}_{3(\text{s})}$ .

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

Este cunoscută metoda de producere a izotopului  $^{15}\text{N}$  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  $^{15}\text{N}$  are loc într-una sau mai multe coloane cu umplură, [1 – 7]. 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 umplură 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  $25^\circ\text{C}$ , izotopul  $^{15}\text{N}$  se concentrează în moleculele de acid azotic, la baza coloanei de separare, de unde este extras sub formă de  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$ ,  $(P, N_p)$ , Fig.1.



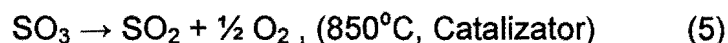
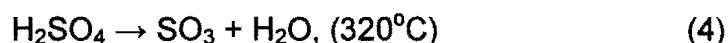
În partea superioară a coloanei de separare se găsește refluxorul de acid azotic (3), în care oxizii de azot, sărăciți în izotopul  $^{15}\text{N}$ , sunt convertiți în acid azotic prin reacție cu apă și oxigen. Din partea superioară a acestui refluxor se extrage deșeurul izotopic al instalației de separare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

Dezavantajul acestei metode de separare a izotopului  $^{15}\text{N}$  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 deșeu de concentrație 65 – 70%, dificil de transportat și utilizat.

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

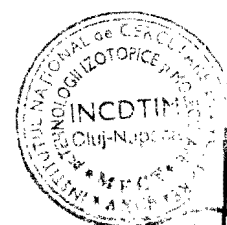
Metoda și instalația de reciclare a dioxidului de sulf și a oxigenului în instalația pentru producerea izotopului  $^{15}\text{N}$  prin schimb izotopic în sistemul menționat, conform invenției, se bazează pe reducerea acidului sulfuric la dioxid de sulf și oxigen și reciclarea acestora în instalația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

Avantajul metodei și instalației de reciclare a dioxidului de sulf și oxigenului în instalația de separare a  $^{15}\text{N}$ , 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  $^{15}\text{N}$  prin conversia acidului sulfuric deșeu în dioxid de sulf și oxigen, conform reacțiilor:



Trebuie menționat că cca. 50% din costul de producție a izotopului  $^{15}\text{N}$  este dat de consumul de dioxid de sulf, reducerea acestuia în mare măsură conform invenției, va avea o influență foarte 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 recipientilor 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  $^{15}\text{N}$ .

Un alt avantaj al conversiei acidului sulfuric conform reacțiilor (4), (5) îl reprezintă faptul că, pentru fiecare mol de acid sulfuric convertit, se produce 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, și se ridică concentrația prin distilare de la 65-70% la 96-98% și apoi se introduce în rezervorul (1) (Fig. 2), de unde se alimentează reactorul de cuarț (2) în acesta s-a fixat un pat de catalizator (de exemplu 5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, granule de 2-3 mm diametru) (3). 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 ore.. 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 (5), conform Fig. 2. În prima parte a reactorului, unde temperatura atinge 320°C, are loc descompunerea acidului sulfuric conform reacției (4).



Trioxidul de sulf și vaporii de apă trec prin patul de catalizator, unde are loc reducerea  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$ , conform reacției (5). Apa, condensată în schimbătorul de căldură ((6), răcit cu apă de rețea, se adună în vasul de colectare (7), Fig.2. Trioxidul de sulf, neredus în reactorul de cuarț, reacționează cu apa cu formare de acid sulfuric, care se colectează de asemenea în (7). Concentrația acidului sulfuric în această soluție depinde de eficiența patului de catalizator de reducere a  $\text{SO}_3$  la  $\text{SO}_2$ . Soluția de acid sulfuric din (7) se amestecă cu soluția de acid sulfuric deșeu al instalației de separare izotopică și, după ridicarea concentrației la 96-98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se reintroduce în instalația de conversie a acidului sulfuric la dioxid de sulf și oxigen, Fig.2.

Amestecul gazos de  $\text{SO}_2$  și  $\text{O}_2$ , produs prin reducerea trioxidului de sulf, trece prin turnul de uscare (8), care conține granule de silicagel impregnate cu acid sulfuric concentrat, este comprimat la 15 atm cu ajutorul compresorului (9), pentru lichefierea dioxidului de sulf în schimbătorul de căldură (10). Dioxidul de sulf lichid este colectat în recipientul sub presiune (11) (Fig.2) și este utilizat în refluxorul de oxizi de azot (2) Fig. 1, al instalației de separare a  $^{15}\text{N}$  (Fig.1). Oxigenul gazos, care părăsește recipientul (11) (Fig.2), se utilizează în refluxorul de acid azotic al instalației de separare a  $^{15}\text{N}$  (Fig.1).



## Revendicări

1. Metodă de reciclare a dioxidului de sulf și a oxigenului într-o instalație pentru producerea izotopului  $^{15}\text{N}$  prin schimb izotopic în sistemul  $(\text{NO}, \text{NO}_2)_{(g)} - \text{HNO}_{3(s)}$ , caracterizată prin aceea că acidul sulfuric, deșeu al instalației de separare, este redus la dioxid de sulf și oxigen, care se reciclează în instalația de separare izotopică.
2. Instalație pentru aplicarea metodei conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că este alcătuită dintr-un reactor tubular de cuarț prevăzut cu un pat de catalizator, încălzit la temperatura de  $850^\circ\text{C}$ , cu un cuptor electric, rezervor de acid sulfuric de 96-98% și pompă de alimentare, poziționate la intrarea reactorului, schimbător de căldură, vas de colectare  $\text{H}_2\text{O}$ , turn de uscare, compresor, schimbător de căldură, recipient sub presiune pentru colectarea  $\text{SO}_2$  lichid, poziționate la ieșirea din reactor.
3. Instalație conform revendicării 2, caracterizată prin aceea că dioxidul de sulf lichid, colectat în recipientul sub presiune, este reciclat în refluxorul de oxizi de azot al instalației de separare izotopică.
4. Instalație conform revendicării 2, caracterizată prin aceea că oxigenul gazos, rezultat prin reducerea catalitică a trioxidului de sulf, este reciclat în refluxorul de acid azotic al instalației de separare izotopică.



*[Handwritten signature]*

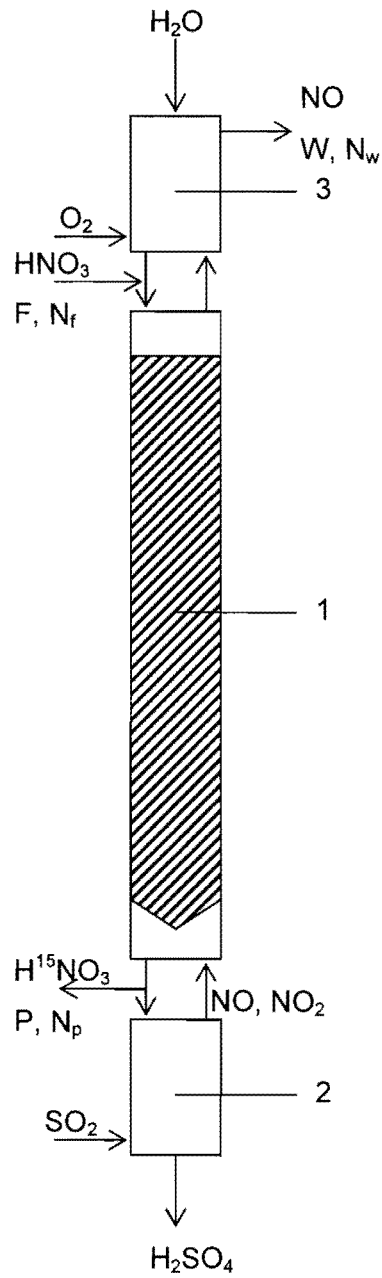


Fig.1.



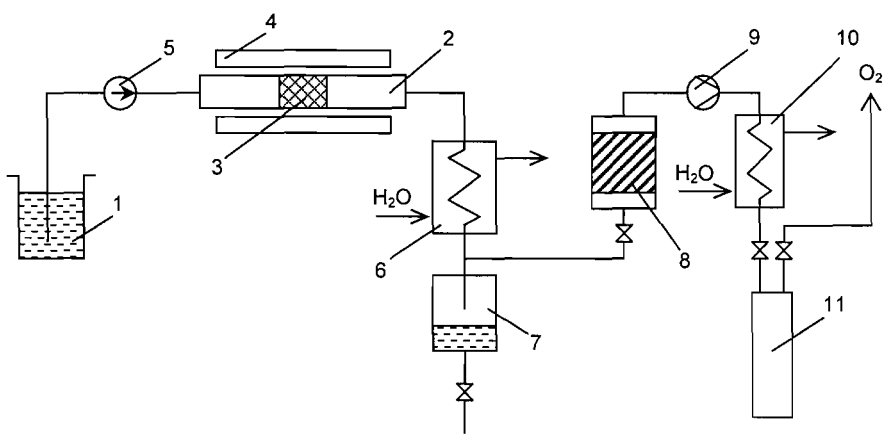


Fig. 2.



*[Handwritten signature]*