



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00537

(22) Data de depozit: 18/07/2018

(41) Data publicării cererii:
30/01/2019 BOPI nr. 1/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEHNOLOGII IZOTOPICE ȘI
MOLECULARE, STR.DONAT NR.67-103,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• GERGELY STEFAN, STR.RAPSODIEI,
NR.10, AP.1, CLUJ NAPOCA, CJ, RO;

• KAUCSAR MARTIN, STR.TARNIȚA, NR.7,
AP.9, CLUJ NAPOCA, CJ, RO;
• 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

(54) **METODĂ ȘI SISTEM DE CONTROL CONTINUU, AUTOMAT
A DEBITULUI DE DIOXID DE SULF ÎN REFLUXORUL
COLOANEI DE SEPARARE A IZOTOPULUI ¹⁵N
PRIN SCHIMB IZOTOPIC ÎN SISTEMUL OXIZI
DE AZOT - SOLUȚIE DE ACID AZOTIC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă și la un sistem de control continuu automat al debitului de dioxid de sulf în refluxorul coloanei de separare a izotopului ¹⁵N prin schimb izotopic în sistemul oxizi de azot - soluție de acid azotic. Metoda conform invenției constă în controlul linear al debitului de dioxid de sulf prin citirea temperaturii de-a lungul refluxorului (1) de oxizi de azot cu ajutorul a 7 senzori (2) de temperatură, poziționați de-a lungul refluxorului (1) de oxizi de azot, de unde informația ajunge la interfața (3) care afișează temperaturile și efectuează calcule pentru a face compatibile datele afișate cu cele preluate de calculator (5) prin portul (6) de transmisie MODBUS, calculatorul (5) având rolul de a afișa în mod grafic gradientul de temperatură și de a închide bucla de control continuu automat a debitului de dioxid de sulf în refluxorul (1) de oxizi de azot pentru a menține zona de reacție din refluxor (1) într-o poziție stabilă, evitându-se astfel șocurile de presiune datorate reglării discontinue a debitului de dioxid de sulf, care provoacă reamestecări izotopice pe coloana de separare. Sistemul conform invenției este alcătuit dintr-un refluxor (1) în care sunt poziționați 7 senzori (2) de temperatură, o interfață (3), un debitmetru (4) masic - controler, un calculator (5) și un port (6) de transmisie MODBUS.

Revendicări: 2
Figuri: 2

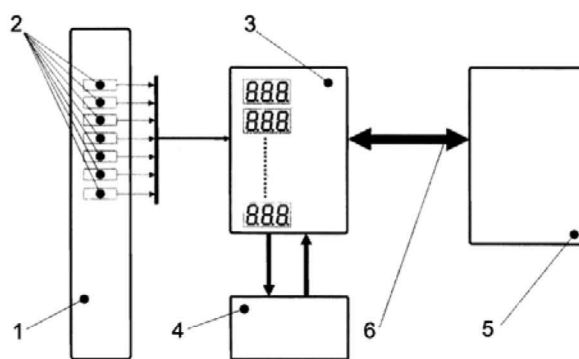


Fig. 2

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).



10

BUREAUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MARCI
 Cerere de brevet de invenție
 Nr. a 2018 0537
 Data depozit1.8.-07.-2018.

Descrierea invenției

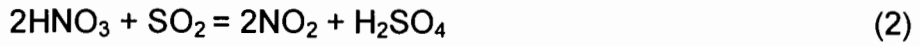
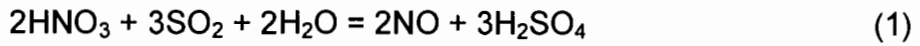
METODĂ ȘI SISTEM DE CONTROL CONTINUU, AUTOMAT A DEBITULUI DE DIOXID DE SULF ÎN REFLUXORUL COLOANEI DE SEPARARE A IZOTOPULUI ¹⁵N PRIN SCHIMB IZOTOPIC ÎN SISTEMUL OXIZI DE AZOT – SOLUȚIE DE ACID AZOTIC

Invenția se referă la metodă și sistem de control continuu, automat a debitului de dioxid de sulf în refluxorul coloanei de separare a izotopului ¹⁵N prin schimb izotopic ¹⁵N/¹⁴N în sistemul (NO, NO₂)_(g) – HNO_{3(s)}, NITROX. Metoda și sistemul constă în poziționarea precisă a valorii maximului de temperatură, de pe curba care indică gradientul termic de-a lungul refluxorului, prin controlul liniar al debitului de dioxid de sulf admis în refluxor.

Prezenta invenție se aplică în cazul producerii izotopului ¹⁵N prin schimb izotopic în sistemul NITROX.

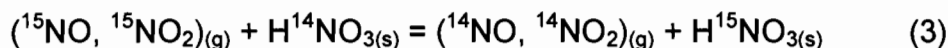
Este cunoscută metoda de producere a izotopului ¹⁵N prin schimb izotopic în sistemul oxizi de azot în fază gazoasă – soluție 10M de acid azotic, în faza lichidă, în care separarea izotopului ¹⁵N are loc într-una sau mai multe coloane de separare cu umplură, [1–7]. Pentru simplificarea prezentării acestei metode ne vom referi în continuare la o instalație cu o coloană de separare, prezentată schematic în Fig. 1.

Coloana de separare (1) Fig. 1, este alimentată (F, N_f) în partea superioară cu soluția de acid azotic de concentrație 10M, care curge pe umplură și ajunge în refluxorul de oxizi de azot (2) unde HNO₃ este convertit în oxizi de azot prin reacție cu dioxid de sulf, conform reacțiilor:



Galy

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



$$\alpha = 1,055; [\text{HNO}_3] = 10\text{M}; T = 25^\circ\text{C}$$

izotopul ^{15}N se concentrează la baza coloanei de separare, în moleculele de acid azotic și se extrage sub formă de $\text{H}^{15}\text{NO}_{3(s)}$ (P , N_p).

În partea superioară a coloanei de separare se găsește refluxorul de acid azotic, 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 (W , N_w).

Unul dintre dezavantajele acestei metode de separare a izotopului ^{15}N o reprezintă faptul că în refluxorul (2) reacțiile dintre soluția de acid azotic și dioxidul de sulf trebuie să se desfășoare pe umplutura neutră a refluxorului (inele Raschig de sticlă) într-o zonă de reacție poziționată în partea superioară a refluxorului. Dacă zona de reacție se deplasează în sus, spre capul refluxorului, există posibilitatea ca să intre dioxid de sulf în coloana de separare, iar dacă se deplasează spre baza refluxorului, se poate pierde azot îmbogățit în izotopul ^{15}N , sub formă de acid azotic și/sau oxizi de azot, în acidul sulfuric, care se evacuează din instalație. Ambele situații sunt nedorite și, pentru evitarea lor, se procedează la controlul automat al debitului de dioxid de sulf admis la baza refluxorului astfel încât zona de reacție să aibe o poziție stabilă în partea superioară a refluxorului. Menționăm că, datorită complexității reacției dintre soluția de acid azotic, în fază lichidă și dioxidul de sulf, gaz, într-un reactor de tip coloană pe umplutură inertă, nu există un model care să descrie acest proces. Acest lucru a impus realizarea unui model matematic de ordinul unu, care oferă o funcție simplă de transfer.

Un dezavantaj al metodei actuale de control a debitului de dioxid de sulf admis în refluxor, este faptul că se utilizează un controler de tip on – off apelându-se la măsurarea temperaturii într-un singur punct pe refluxor. Această metodă constă în admiterea sau oprirea unui debit suplimentar de dioxid de sulf (cca. 10% din debitul total) în funcție de temperatura măsurată într-un anumit punct pe refluxor. Acest mod de control are dezavantajul că reglarea debitului de dioxid de sulf se face discontinuu provocând

8

șocuri de presiune. Acestea se transmit în coloana de separare și duc la reamestecări izotopice și deci la mărirea înălțimii echivalente unui taler teoretic cu efecte negative asupra eficienței de separare.

Metoda și sistemul de control continuu, automat a debitului de dioxid de sulf în refluxorul coloanei de separare a izotopului ^{15}N conform invenției constă în poziționarea precisă a valorii maximumului de temperatură de pe curba ce indică gradientul de temperatură de-a lungul refluxorului prin controlul liniar al debitului de dioxid de sulf admis în refluxor.

Avantajul metodei și sistemului conform invenției, față de metoda clasică de control, constă în faptul că debitul de dioxid de sulf se reglează continuu pentru a menține zona de reacție din refluxor într-o poziție dorită, stabilă. Se evită astfel șocurile de presiune datorate reglării discontinue a debitului de dioxid de sulf, care provoacă reamestecări izotopice pe coloana de separare.

Controlul liniar al debitului de dioxid de sulf conform invenției presupune închiderea unei bucle de reglare pentru un proces caracterizat de un timp de în târziere lung, în comparație cu valoarea constantei de timp a refluxorului. Funcția de transfer a procesului controlat este echivalată cu o funcție de ordinul I, având prezentă o componenta specifică timpului mort. Procesul este reglat automat având funcția de transfer integrată într-un controler cu model intern (IMC). Utilizarea acestui tip de controler presupune determinarea constantelor de timp, care definesc funcția de transfer a procesului controlat. Astfel, pentru un timp de eșantionare dat (egal cu 10 secunde în cazul de față) se determină timpul mort, respectiv constanta de timp, care rezultă dintr-un algoritm de evaluare [8]. Acesta se bazează pe răspunsul în variație de temperatură a refluxorului de oxizi de azot la o variație de tip treaptă a debitului de dioxid de sulf, rezultând deplasarea punctului de maxim al gradientului de temperatură.

Schema bloc a sistemului de automatizare a debitului de dioxid de sulf conform invenției este prezentată în Fig. 2.

Temperatura de-a lungul refluxorului de oxizi de azot (1) Fig. 2 este citită cu ajutorul a 7 senzori de temperatură (2). De la senzorii de temperatură informația ajunge la interfața (3) care afișează temperaturile, dar are și rolul de a efectua calcule pentru a face compatibile datele afișate (pe interfață) cu cele preluate de calculator (5) prin portul

Gulp

7

de transmisie MODBUS (6). Calculatorul are rolul de a afișa în mod grafic gradientul de temperatură și de a închide bucla de control continuu, automat a debitului de dioxid de sulf admis în refluxorul de oxizi de azot. De asemenea interfața (3) furnizează informația pentru debitmetrul masic-controler (4) care are rolul de a măsura și de a regla continuu debitul de dioxid de sulf admis în refluxor. Prin interfata (3), debitmetrul masic-controler permite funcționarea autonomă în cazul în care se produce o cădere a calculatorului. În această situație se trece automat pe un control primar, bipozițional, pentru a nu pierde controlul asupra poziției zonei de reacție dintre acidul azotic și dioxidul de sulf din refluxor. În felul acesta se asigură menținerea poziției zonei de reacție astfel încât să nu aibă de suferit procesul de separare izotopică, păstrându-se stabil gradientul de concentrație izotopică stabilit de-a lungul coloanei de separare. Acest lucru este foarte important având în vedere că intrarea în regim staționar a coloanei de separare, când concentrația izotopică ajunge la valoarea de palier, este de cca. 14 zile.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

Sistemul de automatizare conform invenției evaluează continuu distribuția temperaturii de-a lungul refluxorului de oxizi de azot al coloanei de separare și efectuează o interpolare de tip Spline restricționat [9, 10] între fiecare pereche de valori de temperatură furnizată de senzori. Se determină automat valoarea temperaturii maxime și valoarea abscisei (poziției) de pe lungimea refluxorului, care se compară cu valoarea fixată (setată) determinată experimental. Aceasta corespunde poziției dorite a zonei de reacție $\text{HNO}_3 - \text{SO}_2$ în partea superioară a refluxorului, astfel încât să nu intre dioxid de sulf în coloana de separare și să nu se piardă azot îmbogățit în izotopul ^{15}N în acidul sulfuric care este evacuat la baza refluxorului.

Când maximului de temperatură, de pe curba de-a lungul refluxorului, îi corespunde o abscisă cu o valoare mai mică decât cea fixată (setată) prin experimentarea refluxorului, înseamnă că există tendința ca zona de reacție să se deplaseze spre baza refluxorului. Sistemul de automatizare conform invenției dă comanda de admitere a unui debit ceva mai mare de dioxid de sulf pentru a se opune acestei tendințe. În situația în care poziția maximului de temperatură depășește valoarea setată, înseamnă că există tendința ca zona de reacție să se deplaseze spre capul (vârful) refluxorului. Sistemul de automatizare conform invenției comandă

A. C. C.

6

micșorarea debitului de dioxid de sulf pentru a se opune acestei tendințe. În felul acesta se asigură o poziție stabilă a zonei de reacție în refluxor în mod automat.

Invenția se aplică în cazul refluxorului metalic când nu există posibilitatea urmăririi vizuale a zonei de reacție.

C. Alup

Bibliografie

- [1] G.M. Begun, J. S. Drury and E. F. Joseph, Ind. Eng. Chem., 51, 9, 1035 (1959).
- [2] E. Krell, H. Schmidt, S. Thiel, Kernenergie, 5, 4/5, 269 (1962).
- [3] J. Mahenc, J. Chim. Phys. 11-12, 1399 (1965).
- [4] 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, GDR.
- [5] H. Ionas, „30 let proizvodstvo vâsoko obogašcenovo azota-15 v GDR”, International Conference on Stable Isotopes, Tbilisi, 1989, SSSR.
- [6] A.V. Horošilov, S. G. Katalnikov, Isotopenpraxis, 26, 1, 22 (1990).
- [7] D. Axente, M. Abrudean, A. Bâldea, „Separarea izotopilor ^{15}N , ^{18}O , ^{10}B și ^{13}C prin schimb izotopic”, Ed. Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, 187 (1994).
- [8] S. Rajendram, Dr. S. Palani, Moskambigai, College of Engineering, Keeranur, Padukkotai, Tamil Nadu, LabView Based Modeling of Dynamic System, 149103-6565-IJMME-IJENS, (c) June (2014).
- [9] M. Kaucsar, D. Axente, V. Cosma, A. Bâldea, Rev. Chim., Bucharest, 58, 8, 809-815,(2007)
- [10] C.J.C. Kruger, "Constrained Cubic Spline Interpolation for Chemical Engineering Applications", August 2002., <http://www.korf.co.uk/spline.pdf>

J

Revendicări

Revendicare 1

Metodă de control continuu, automat a debitului de dioxid de sulf admis în refluxorul de oxizi de azot al coloanei de separare a izotopului ^{15}N prin metoda schimbului izotopic $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ în sistemul oxizi de azot – soluție de acid azotic 10M, NITROX.

Revendicare 2

Sistem de control automat, continuu conform revendicării 1 prin aceea că este alcătuit din: 7 senzori de temperatură distribuiți de-a lungul refluxorului de oxizi de azot al coloanei de separare izotopică; interfață care are rolul de a afișa temperaturile indicate de cei 7 senzori și de a efectua calcule pentru a compatibiliza datele afișate cu cele preluate de calculator; debitmetrul masic – controler, cu rol de a măsura și regla continuu debitul de dioxid de sulf admis în refluxor; calculator care are rolul de a face posibilă închiderea buclei de control automat a debitului de dioxid de sulf admis în refluxor; port de transmisie MODBUS.

G. Filip

Y

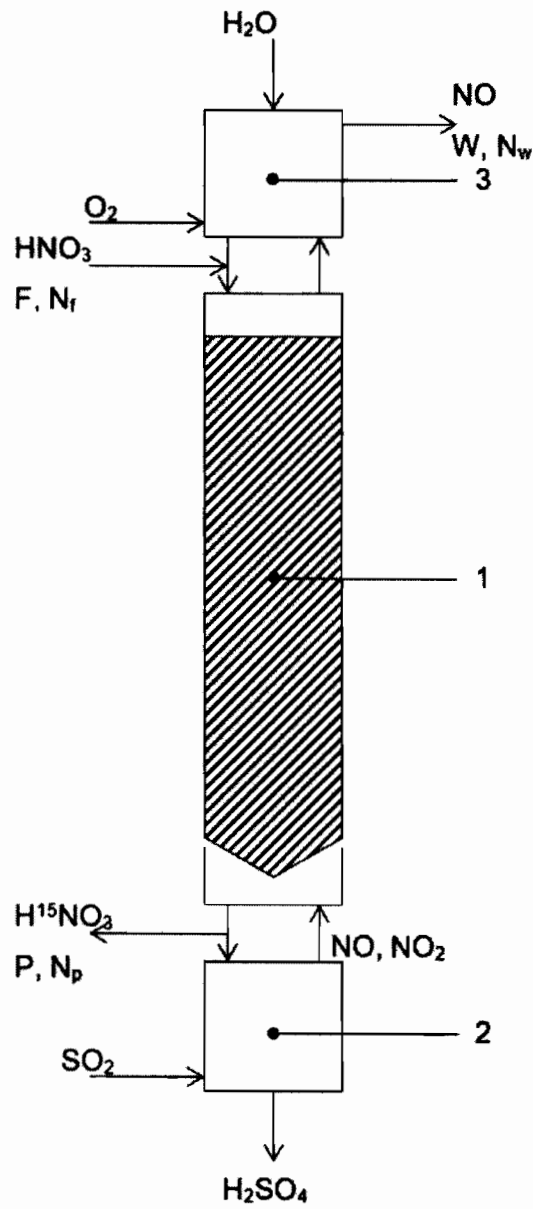


Fig.1

Orkup

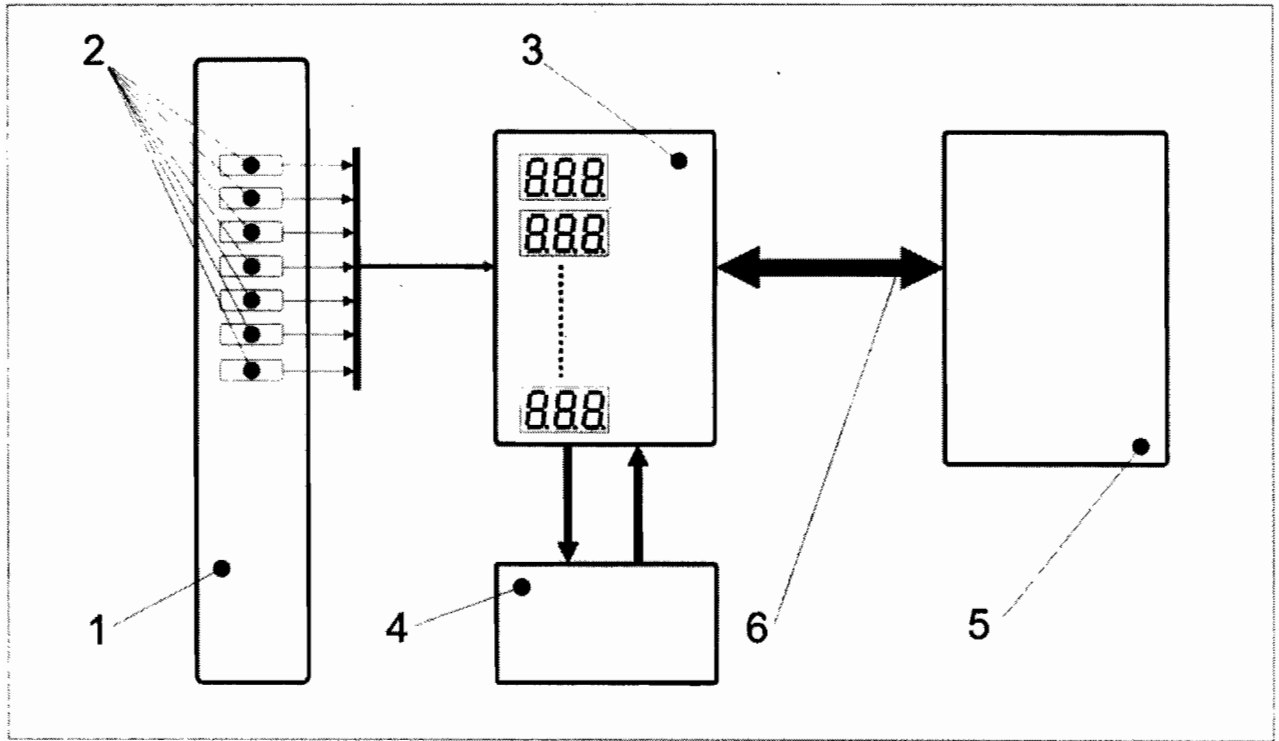


Fig. 2

Crump