

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00256

(22) Data de depozit: 11/05/2022

(41) Data publicării cererii:
29/11/2023 BOPI nr. 11/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE INCDTIM,
STR.DONAT, NR.67-103, POB 700,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• BALLA ANCUȚA CARMEN,
SAT CRISTEȘTII CICEULUI NR. 132,
BISTRIȚA-NĂȘĂUD, BN, RO;
• SZÜCS-BALAZS JOZSEF-ZSOLZ,
STR.DONATH, NR.90, BL.U, SC.III, ET.II,
AP.35, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

• MARCU MARIANA CRISTINA,
STR. ROVINE NR. 31, BL. RO 12, AP. 37,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• BUGEAC ȘTEFAN,
STR.ALEXANDRU VLAHUȚĂ, BL.LAMA F,
SC.B, AP.45, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• VARODI CODRUȚA MIHAELA,
STR.ȘTEFAN MORA, NR.2, BL.T1, SC.2,
AP.14, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• LAR CLAUDIA, STR.FAGULUI, NR.7,
BL.C5, AP.5, FLOREȘTI, CJ, RO;
• RADU STELIAN, STR.LUTOASĂ, NR.24,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) **METODĂ ȘI INSTALAȚIE PENTRU PRODUCEREA,
SEPARAREA ȘI STOCAREA $^{13}\text{CO}_2$ PENTRU UTILIZARE CA
PRECURSOR ÎN SINTEZA DE COMPUȘI MARCAȚI CU ^{13}C**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă și la o instalație pentru producerea, separarea și stocarea dioxidului de carbon marcat cu ^{13}C , cu aplicație principală ca precursor în sinteza compușilor marcați cu ^{13}C , $^{13}\text{CO}_2$ poate fi obținut prin reacția dintre ^{13}CO (gaz) și O_2 (gaz) la temperatură și presiune atmosferică, în prezența unui catalizator. Metoda conform invenției are următoarele etape:

a) activarea catalizatorului în flux de hidrogen la 350°C și conversia ^{13}CO la $^{13}\text{CO}_2$ la temperatura de 250°C într-un reactor tubular,

b) separarea $^{13}\text{CO}_2$ din amestecul de reacție la temperatura de $-140 \dots -155^\circ\text{C}$ și stocarea lui sub presiune într-o butelie de captare din inox,

c) colectarea O_2 nereacționat și a He și

d) utilizarea directă a $^{13}\text{CO}_2$ ca precursor în sinteza de compuși marcați cu ^{13}C . Instalația conform invenției este constituită din butelii (1, 2 și 3) cu gaze de reacție de ^{13}C , de O_2 și respectiv de He, prevăzute cu debitmetre (DE) electronice pentru controlul fluxului de gaze, un vas (4) de preamestecare a gazelor, un reactor (5) tubular din cuarț prevăzut cu pat de catalizator (7) pentru conversia ^{13}CO la $^{13}\text{CO}_2$, un cuptor (6) elec-

tric, gaz (8) cromatograf pentru analizarea gazelor care ies din reactorul (5), o butelie (9) de captare pentru separarea și stocarea $^{13}\text{CO}_2$ prevăzută cu manometru (M) și o butelie (11) pentru colectarea O_2 nereacționat și a He.

Revendicări: 2
Figuri: 1

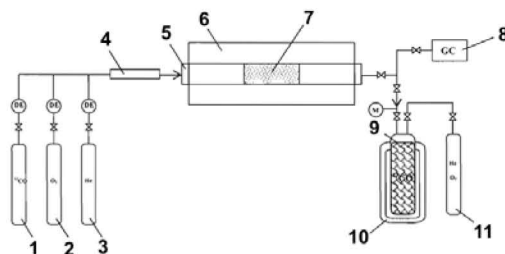


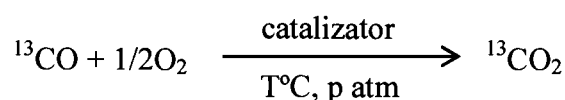
Fig. 1

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).



METODĂ ȘI INSTALAȚIE PENTRU PRODUCEREA, SEPARAREA ȘI STOCAREA $^{13}\text{CO}_2$ PENTRU UTILIZARE CA PRECURSOR ÎN SINTEZA DE COMPUȘI MARCAȚI CU ^{13}C

Invenția se referă la o metodă și o instalație pentru producerea, separarea și stocarea dioxidului de carbon marcat cu ^{13}C , cu aplicație principală ca precursor în sinteza compușilor marcați cu ^{13}C . $^{13}\text{CO}_2$ poate fi obținut prin reacția dintre ^{13}CO (gaz) și O_2 (gaz) la temperatură și presiune atmosferică, în prezența unui catalizator:



Prin documentarea efectuată am identificat această reacție ca fiind studiată pentru oxidarea CO nemarcat la CO_2 cu aplicație directă în controlul poluării mediului [S. Day, G.C. Dhal, "Catalytic conversion of carbon monoxide into carbon dioxide over spinel catalysts: An overview", *Materials Science and Energy Technologies* 2019, 2(3):575-588], sau în elucidarea mecanismului reacțiilor catalitice heterogene [R. Kopelent, A. Tereshchenko, A. Guda, G. Smolentsev, Luca Artiglia, V.L. Sushkevich, A. Bugaev, I.I. Sadykov, T. Baidya, M. Bodnarchuk, J.A. van Bokhoven, M. Nachtegaal, O.V. Safonova, "Enhanced reducibility of the ceria–tin oxide solid solution modifies the CO oxidation mechanism at the platinum–oxide interface", *ACS Catalysis* 2021, 11(15):9435-9449], dar nu a fost identificată o instalație pentru producerea, separarea și stocarea $^{13}\text{CO}_2$.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția propusă este legată de randamentul procesului, deoarece condiția obligatorie în reacțiile în care sunt implicați compuși marcați izotopic (în cazul de față ^{13}CO) este tocmai randamentul ridicat la o singură trecere a reactanților prin reactor, având în vedere că aceștia sunt valoroși și orice pierdere sub formă de produși secundari mărește costul întregului proces.

Un alt avantaj al metodei și al instalației propuse sunt costurile relativ reduse având în vedere că se folosește un singur reactor catalitic și se obține un singur produs de reacție, ușor de separat și stocat.

În instalația propusă în prezenta invenție poate fi produs $^{13}\text{CO}_2$ pornind de la ^{13}CO cu orice concentrație izotopică în ^{13}C , fără diluție izotopică.

1

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00256
Data depozit	11-05-2022

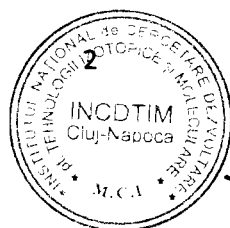


Instalația pentru producerea, separarea și stocarea $^{13}\text{CO}_2$ este prezentată schematic în Figura 1 și are trei module principale: (i) partea de debitare și pre-amestecare a gazelor de lucru, (ii) partea de conversie termo-catalitică a ^{13}CO la $^{13}\text{CO}_2$ constând dintr-un reactor tubular din cuarț și (iii) partea de captare și separare a $^{13}\text{CO}_2$ constând dintr-o butelie din inox, umplută cu sârmă (sau șpan) de inox, dotată cu o manta cu gaz inert.

Se dă în continuare un exemplu concret de realizare a invenției. În reactorul tubular din cuarț **5** (fig. 1), având diametrul interior de 10 mm, se fixează un pat catalitic **7** având o lungime de 30 mm, format din catalizator (de exemplu, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ granule 0,1-0,2 mm) amestecat cu granule de cuarț (0,2-0,3 mm) cu rol în anularea căderii de presiune în reactor. Reactorul se plasează în cuptorul electric **6** și se cuplează cele trei butelii cu gazele de reacție: ^{13}CO (butelia **1**), O_2 (butelia **2**) și He (butelia **3**) la vasul de pre-amestecare gaze **4**. Heliul are rol de gaz purtător asigurând un flux constant prin patul catalitic. Se cuplează reactorul la gaz cromatograf **8** (GC-2010 Shimadzu), echipat cu detector HID (Helium Ionisation Detector). Înainte de a iniția reacția de conversie a ^{13}CO la $^{13}\text{CO}_2$, catalizatorul se activează în flux de hidrogen de 15 ml/min, la 350°C pentru 2 h, apoi se trece pe flux de heliu 80 ml/min și temperatura din cuptorul electric **6** se reduce la 250°C , temperatură la care are loc conversia ^{13}CO la $^{13}\text{CO}_2$. Când temperatura a ajuns la 250°C se admite heliu în instalație până la presiunea în butelia de captare $^{13}\text{CO}_2$ **9** (vidată în prealabil) atinge valoarea de 1 bar, iar temperatura interiorul acesteia atinge valoarea de -110°C , utilizând un vas Dewar **10** cu azot lichid ca agent de răcire. Odată aceste condiții îndeplinite se admit în instalație ^{13}CO cu un debit de 25 ml/min și O_2 cu un debit de 20 ml/min, debite controlate cu ajutorul unor debitmetre electronice **DE**. Conversia ^{13}CO la $^{13}\text{CO}_2$ este imediată, formarea acestuia, precum și excesul de oxigen se analizează on-line în gaz cromatograful **8**. Gazele care ies din reactor sunt colectate continuu în butelia de captare **9**, termostată la $-140 \div -155^\circ\text{C}$, temperatură la care $^{13}\text{CO}_2$ condensează, iar oxigenul nereacționat și gazul purtător (He) părăsesc această butelie de produs, în flux continuu, fiind colectate în butelia **11**.

Pentru determinarea randamentului global, necesar pentru validarea metodei pentru producerea $^{13}\text{CO}_2$, s-au oxidat 4,214 L de ^{13}CO , din care s-a obținut 4,018 L de $^{13}\text{CO}_2$, randamentul chimic obținut fiind 95,3 %.

Având în vedere că sistemul catalitic nu conține surse de carbon, bilanțul izotopic nu suferă modificări pe parcursul oxidării, adică nu se pot observa diluții izotopice. Acest lucru este confirmat și rezultatele obținute prin analiza izotopică a produsului $^{13}\text{CO}_2$, efectuată cu un



spectrometru de masă ISOPRIME 100, pornind de la ^{13}CO marcat cu ^{13}C $2,07 \pm 0,02$ % at. s-a obținut $^{13}\text{CO}_2$ cu o concentrație izotopică de $2,02 \pm 0,02$ % at., diferența observată se datorează erorilor analizelor izotopice.

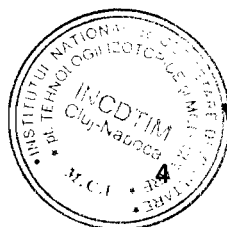
Instalația propusă în prezentul brevet are o capacitate de producție de 100 sl. $^{13}\text{CO}_2$ pe lună.



REVENDICĂRI

1. Metodă pentru producerea, separarea și stocarea dioxidului de carbon marcat cu ^{13}C **caracterizată prin aceea că**, va cuprinde următoarele etape: activarea catalizatorului în flux de hidrogen la 350°C și conversia ^{13}CO la $^{13}\text{CO}_2$ la temperatura de 250°C într-un reactor tubular; separarea $^{13}\text{CO}_2$ din amestecul de reacție la temperatura de $-140 \div -155^\circ\text{C}$ și stocarea lui sub presiune într-o butelie de captare din inox; colectarea O_2 nereacționat și a He; utilizarea directă a $^{13}\text{CO}_2$ ca precursor în sinteza de compuși marcați cu ^{13}C .

2. Instalație pentru aplicarea metodei conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, este alcătuită din: butelii cu gazele de reacție (de lucru) – ^{13}CO (1), O_2 (2) și He (3), debitmetre electronice pentru controlul fluxului de gaze (DE), vas preamestecare gaze 4, reactor tubular din cuarț (5), prevăzut cu pat de catalizator (7) pentru conversia ^{13}CO la $^{13}\text{CO}_2$, cuptor electric (6), gaz cromatograf 8 pentru analizarea gazelor care ies din reactor, butelie de captare (9) pentru separarea și stocarea $^{13}\text{CO}_2$ prevăzută cu manometru (M), butelie (11) pentru colectarea O_2 nereacționat și a He.



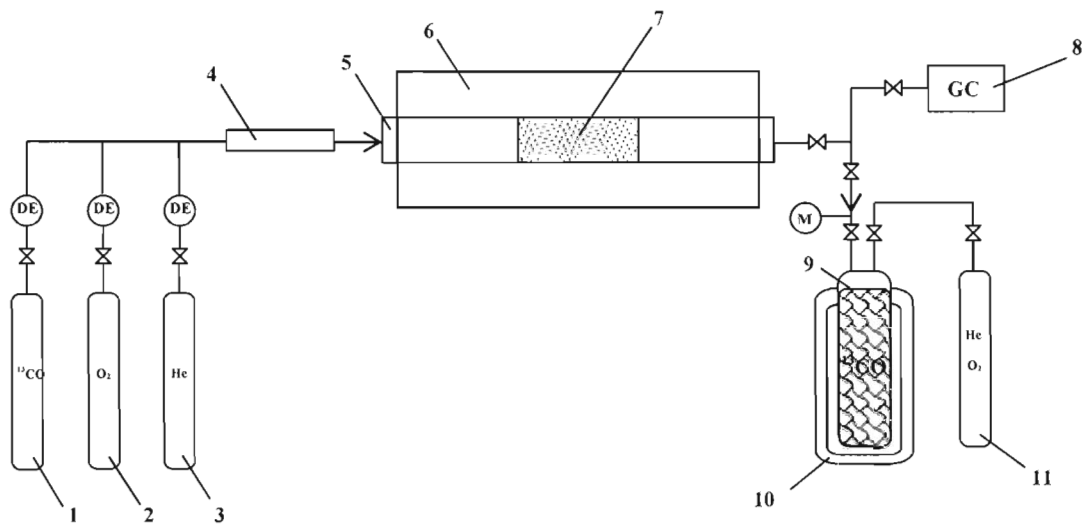


Fig. 1.



5