

MP/.

17 FEB



336953

memoria descriptiva

CLASE DE
REGISTRO

una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y
NACIONA-
LIDAD DEL
SOLICITANTE

Ciba, Sociéte Anonyme
(sociedad suiza)

RESIDENCIA
Y DOMICILIO

Basel (Suiza)
Klybeckstrasse, 141

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA EL ENRIQUECIMIENTO DE ISOTOPOS DEL
NITROGENO Y/O DEL OXIGENO Y/O DEL CARBONO POR RECTIFI-
CACION".

INVENTORES:

Kuno Schleich y Werner Meier, ambos de nacionalidad
suiza.

PRIORIDAD:

Solicitud Patente suiza No. 5885 del día 18 de Febrero
de 1966.

17 FEB



336953

- 1 -

1 En la física, química, biología, medicina etc. adquie-
ren crecientemente importancia el isótopo pesado del nitrógeno
15N, así como los isótopos pesados del nitrógeno 17O y 18O,
5 e igualmente los isótopos pesados del carbono.

Un procedimiento especialmente favorable - con factor
de separación muy alto - para el enriquecimiento de isótopos del
nitrógeno y/o del oxígeno se creó según la patente suiza Nº.
358.070 (caso 3764) por la rectificación de un óxido de nitró-
10 geno.

Se ha encontrado ahora que el efecto de isotopía, res-
pectivamente de separación ya sorprendentemente alto en este
procedimiento patentado puede incrementarse todavía más cuando,
según el presente invento, se rectifica una mezcla de óxido de
15 nitrógeno y metano.

Ventajosamente se efectúa la rectificación entre apro-
ximadamente 106 a 109°K, estando situada la correspondiente pre-
sión de equilibrio en la columna entre aproximadamente 500 a
600 mm de Hg. En la columna, por encima de la vejiga, se esta-
20 blece en ello una mezcla aceotrópica de óxido de nitrógeno y
metano, cuya composición depende funcionalmente de la tempera-
tura y, por ejemplo, a 107,5°K se compone de 10% de óxido de ni-
trógeno y 90% de metano. En este alcance de temperatura el fac-
tor de separación alcanza su máximo, que está situado aproxima-
25 damente 2 a 3 veces más alto que en la rectificación de óxido
de nitrógeno sólo.

Como material de partida puede ser utilizado un óxi-
do de nitrógeno, que contiene los isótopos pesados con la fre-
cuencia existente en la naturaleza. El óxido de nitrógeno, por
30



17

336953

- 2 -

1 ejemplo, puede producirse por desproporcionamiento de tetróxido de dinitrógeno en agua ($3 \text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{HNO}_3 + 2 \text{NO}$).

5 Según una variante preferida, el procedimiento según el invento se ejecuta empleando un óxido de nitrógeno previamente enriquecido con isótopos pesados, realizándose el enriquecimiento previo preferentemente según la patente nº 358.070 suiza.

10 Además del elevado factor de separación, el procedimiento según el invento, entre otras cosas, tiene la ventaja que para su ejecución sólo se requieren cantidades reducidas de óxido de nitrógeno, Sin embargo, también con menores cantidades de óxido de nitrógeno así puede trabajarse en instalaciones relativamente grandes. Esto es ante todo de importancia cuando se trabaje con óxido de nitrógeno previamente enriquecido y por
15 ello costoso, respectivamente cuando deban producirse sólo cantidades menores de isótopo.

20 El invento posibilita especialmente también un enriquecimiento económico del raro, es decir existente sólo en cantidades muy pequeñas en el óxido de nitrógeno, isótopo pesado de oxígeno ^{17}O . Este isótopo tiene una importancia especial en la resonancia nuclear; el oxígeno posee como es conocido, tres isótopos estables, de los que solamente el ^{17}O tiene un momento magnético nuclear y por ello está capacitado para una resonancia magnética nuclear.

25 Después de la rectificación, el óxido de nitrógeno, por procedimientos conocidos en sí, puede separarse de la mezcla de óxido de nitrógeno/metano. Por ejemplo, el óxido de nitrógeno, por absorción en halogenuros de cobre en un disolven-

30



336953

- 3 -

1 te orgánico puede eliminarse cuantitativamente aproximadamente a - 10°C.

5 Como disolvente se elige con ventaja el acetonitrilo (CH₃CN), pero también pueden emplearse otros. Si se reúne una prueba de NO/CH₄ con la solución de CH₃CN - CuX₂ a - 10°C, entonces se absorbe cuantitativamente el NO en el plazo de pocos minutos. Por enfriamiento de la solución a - 80°C seguidamente puede desprenderse metano puro. NO se desorbe del CuX₂ aproximadamente a 40°C y en una trampa de refrigeración se libera de acetoneitrilo a -80°C.

10 Otra importante ventaja del invento consiste en que al lado de los isótopos pesados del nitrógeno y/o del oxígeno pueden obtenerse además los isótopos pesados del carbono.

15 A continuación se explica más detalladamente el invento mediante una tabla, un diagrama y tres ejemplos.

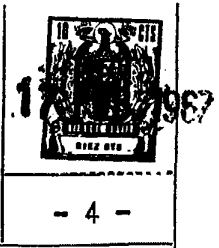
I. Tabla:

Dependencia de presión, respectivamente de temperatura de la mezcla aceotrópica de NO/CH₄.

20

Presion (en mm Hg)	% NO en CH ₄	Temperatura (en °K)	
563	10.26	107.8	
500	9.32	106.5	
380	7.54	103.7	
25	273	5.67	100.5
510	9.69	106.8	
378	7.58	103.6	
375	7.40	103.6	
265	5.75	100.3	

30



336953

1	262	5.40	100.2
	85	2.21	90.7
	173	3.66	96.3
	173	3.93	96.3
5	125	2.93	93.5
	786	13.50	111.2

El transcurso del punto azeótropo en función de la temperatura demuestra que NO sólo puede separarse por rectificación a 90,7°K hasta 2,2% respecto al CH₄. Por debajo del punto de fusión puede seguir separándose NO/CH₄ por sublimación, en lo que todavía debe investigarse si la disociación puede efectuarse en proporción a las presiones parciales de los componentes puros. Una disociación parcial en CH₄ puro y mezcla azeotrópica es posible por aumento de la temperatura, ya que en la cabeza de la columna se establece continuamente la mezcla correspondiente a la temperatura.

II. El diagrama de la figura 1 muestra el curso de la mezcla azeotrópica NO/CH₄ en función de la temperatura.

III. Ejemplos: Los enriquecimientos de isótopos, descritos en los tres ejemplos siguientes, se realizaron en la columna representada en la figura 2.

Ejemplo 1.

La columna de vidrio, representada en el dibujo, se sumergió en un vaso de Dewar D, lleno de nitrógeno líquido. La columna F de cuerpos de relleno, con una longitud de 68 cm y 20 mm de diámetro se relleno con serpentines de 2 x 2 mm de Brunswick de acero inoxidable de 0,1 mm de espesor. En el extremo inferior de la columna se encontraba un recipiente de

336953

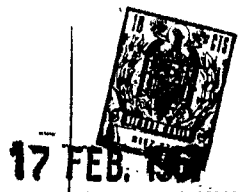


- 5 -

1 ebullición D, que junto con la columna de cuerpos de relleno es
2 taba rodeado por una camisa V de vacío. En el fondo del reci-
3 piente de ebullición se adosó por soldadura un tubo de vidrio
4 semi-circular, una de cuyas mitades soportaba el arrollamiento
5 de calefacción, que recibió una potencia eléctrica de 1,34 va-
6 tios. Gracias a esta asimetría se mantuvo el condensado en cons-
7 tante circulación y se mezcló bien. En el extremo superior de
8 la columna F de cuerpos de relleno se encontraba una ampliación
9 con una punta T de salida para observar la velocidad de goteo
10 del condensado. La punta estuvo situada todavía dentro de la
11 camisa de vacío, que estaba estrechada en S y unida por solda-
12 dura con la columna. Se evitó un contacto inmediato de S con
13 el nitrógeno líquido por la campana G. El nivel N del nitróge-
14 no líquido en la campana se ajustó de tal modo que la conduc-
15 ción de calor a lo largo de la pared de vidrio S y, por la fa-
16 se de gas, el calor de condensación de NO/CH₄ precisamente se
17 evacuaba de nuevo en el trozo de tubo de K que sirve de conden-
18 sador. N se reguló por la altura del tubo R de inmersión y era
19 independiente del nivel W de baño, en tanto W estaba situado
20 por encima de N. La columna F de cuerpos de relleno terminaba
21 en el recipiente B de ebullición en una punta de goteo, mien-
22 tras que el vapor penetraba por los agujeros laterales.

23 En la disposición descrita se condensaron 10 litros
24 de mezcla gaseosa de NO/CH₄ con 9,5% de NO y 90,5% de CH₄ y un
25 contenido de 15_N de 3,4%. La presión de equilibrio en una po-
26 tencia de calefacción eléctrica de 1,34 vatios importó 510 mm
27 de Hg, lo que corresponde a una temperatura de ebullición de
28 106,7°K. En el extremo superior, después de establecerse el
29

30



336953

1 equilibrio, pudo extraerse un producto desenriquecido de ¹⁵N de 0,21% de ¹⁵N, mientras que en la vejiga ¹⁵N se enriquecía a 8%. Esta separación corresponde a un factor de separación de 41.

5 Ejemplo 2

En la misma disposición que en el ejemplo 1 se condensaron 17 litros de NO/CH₄ igualmente con 9,5% de NO y 90,5% de CH₄. El contenido de isótopos pesados importó 1,13% de ¹³C, 3,42% de ¹⁵N, 0,62% de ¹⁷O y 5,18% de ¹⁸O. La concentración de los isótopos pesados en la cabeza de la columna importó, después de establecerse el equilibrio, 0,83 de ¹³C, 0,17% de ¹⁵N, 0,083% de ¹⁷O y 0,075% de ¹⁸O, mientras que en la vejiga se midió un enriquecimiento a 1,28% de ¹³C, 6,14% de ¹⁵N, 1,07% de ¹⁷O y 10,25% de ¹⁸O. Los factores de separación Q de los distintos sistemas importaron:

$Q(^{14}\text{N}/^{15}\text{N}) = 38,0$
 $Q(^{16}\text{O}/^{17}\text{O}) = 14,4$
 $Q(^{16}\text{O}/^{18}\text{O}) = 154,0$
 $Q(^{12}\text{C}/^{13}\text{C}) = 1,55$

20 Ejemplo 3

Para fines de comparación, en el equipo de aparatos descrito en el ejemplo 1, con iguales condiciones, se efectuaron dos ensayos separados, uno con NO puro y el otro con CH₄ puro. La potencia de la calefacción se iligió de tal modo, que por hora se evaporaba la misma cantidad de moles, que en la rectificación aceotrópica de NO/CH₄, e importó para NO, 2,22 vatios y para CH₄, 1,31 vatios. La presión del vapor se reguló



336953

1 para ambos ensayos también a 510 mm de Hg. Después de alcanzar el equilibrio, en la cabeza de la columna pudo extraerse 0,36% de ¹⁵N y en la vejiga, 5,60% de ¹⁵N para NO puro, y análogamente, 0,94% de ¹³C, respectivamente 1,36 de ¹³C para CH₄.

5 Los factores de separación importaron 16,5 para NO y 1,44 para metano.

N O T A

10 La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para el enriquecimiento de isótopos del nitrógeno y/o del oxígeno y/o del carbono por rectificación, caracterizado porque se rectifica una mezcla de óxido de nitrógeno y metano.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la rectificación de la mezcla de óxido de nitrógeno-metano se ejecuta aproximadamente a 106 hasta 109°K.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la mezcla de óxido de nitrógeno/metano se compone de óxido de nitrógeno aproximadamente de 9 a 11%.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque para el establecimiento de la mezcla de óxido de nitrógeno/metano se utiliza un óxido de nitrógeno previamente enriquecido con los isótopos deseados, por ejemplo con ¹⁵N, ¹⁷O y/o ¹⁸O, que se produce preferentemente según la patente 358.070 suiza por rectificación de óxido de nitrógeno, que contiene los isótopos pesados del oxígeno y

336953

17 FEB. 1967



- 8 -

1 del nitrógeno con la frecuencia existente en la naturaleza.

5.- Procedimiento para el enriquecimiento de isótopos del nitrógeno y/o del oxígeno y/o del carbono por rectificación.

5 Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva y se ilustra con los dibujos que a la misma se acompaña.

Consta esta patente de ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10

Madrid, 17 de Febrero de 1967.

CARLOS ROED

15

20

25

30



336953

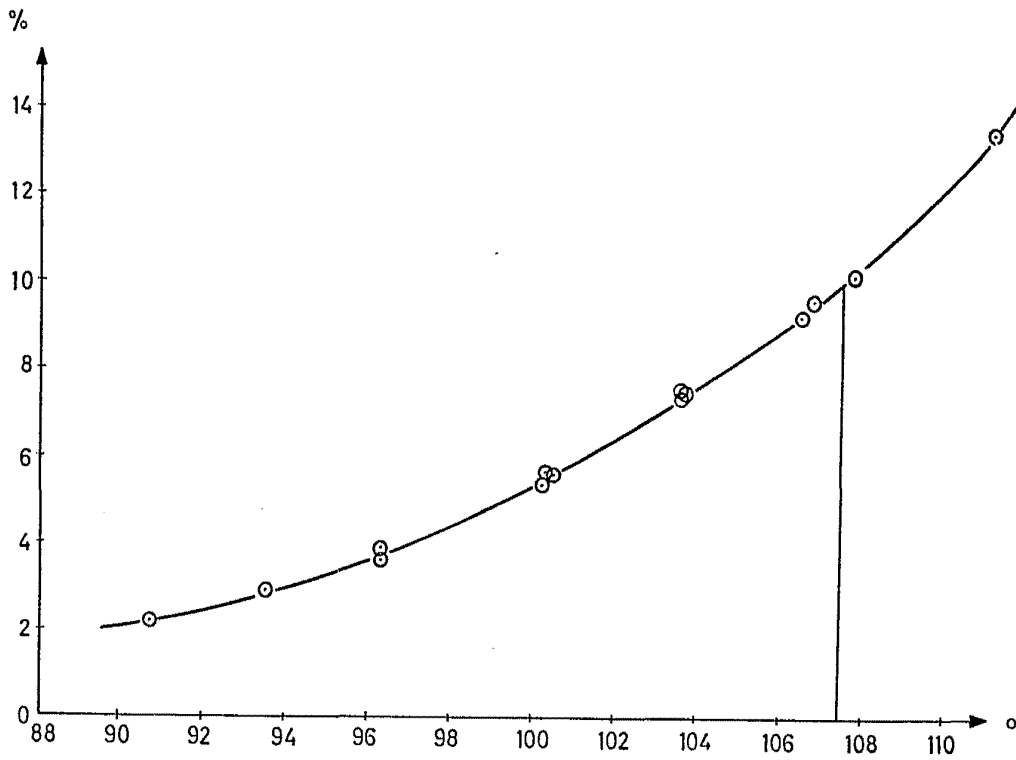


Fig.1

ESCALA VARIABLE

CARLOS ROSE
P.S.

336953 107

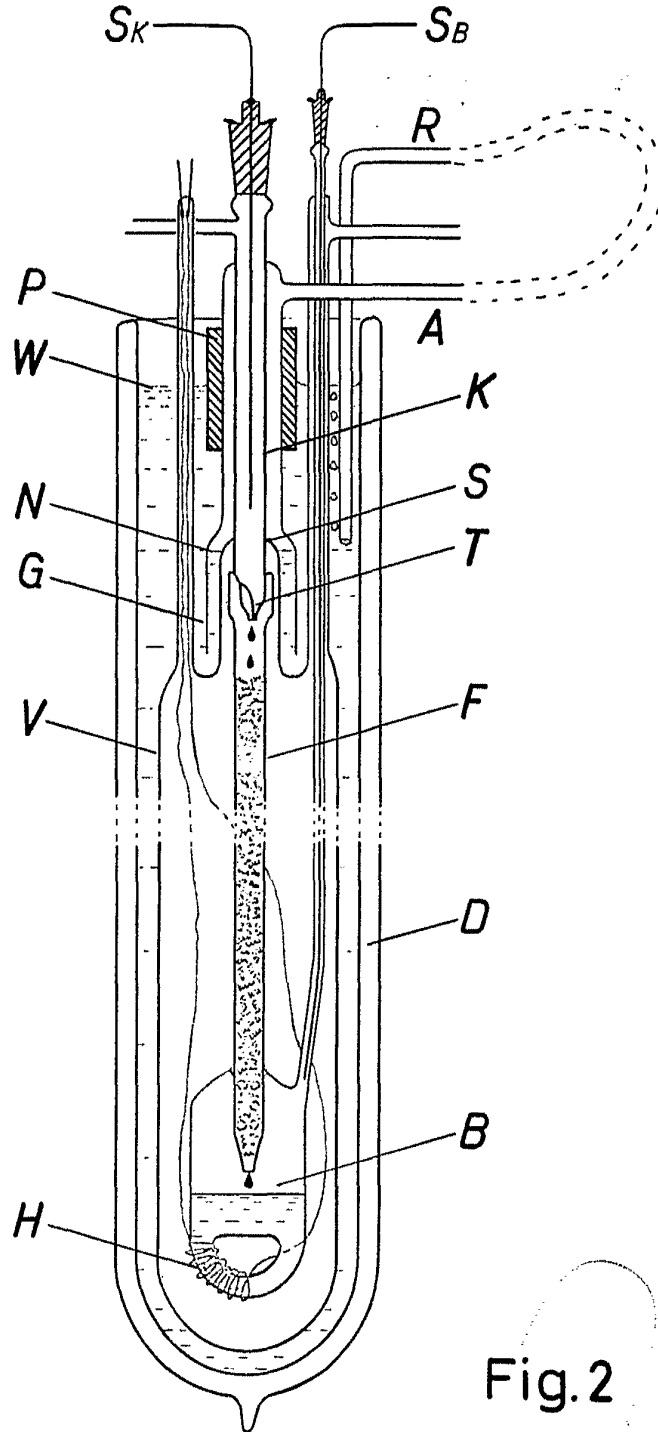


Fig. 2

ESCALA VARIABLE

CARLOS EGKES