

P.- 37.069

B. 1.958.3 JCM/MD.

348529

| |
|-------------------|
| SECCION I. COMIDA |
| INDUSTRIAL |
| Clase <u>G 21</u> |
| Subclase <u>H</u> |

Memoria descriptiva

23



para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

entidad / de nacionalidad francesa

con domicilio en 29, rue de la Federation, París, Francia,

por: "UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS MAR -
CADOS POR EL CARBONO 14". (Clase Internacional G21h)

ANNUAIRE

PROHIBIDA LA CONSULTA
Y LA EXPEDICION DE
COPIAS Y CERTIFICACIONES



El presente invento de Jen-Pierre Adloff y Jean Georges Kuhry, tiene como objeto un procedimiento de preparación de compuestos marcados con carbono 14 , de actividad específica elevada.

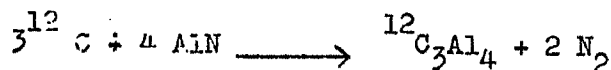
5 El método usual de preparación del radio - carbono por la reacción nuclear $^{14}\text{N} (\text{n.p.}) ^{14}\text{C}$, está basado en la irradiación neutrónica de nitruro de berilio o de aluminio, seguida por la disolución de los objetivos - o blancos, y por la oxidación catalítica a la forma de -
10 $^{14}\text{CO}_2$ de los gases liberados, o por el tratamiento térmico de las muestras irradiadas en una corriente de oxígeno.

La actividad específica de este radiocarbono está determinada por el contenido en carbono ^{12}C del blanco u objetivo, así como de los reactivos o productos utilizados en el curso del tratamiento. La actividad del -
15 $^{14}\text{CH}_4$ isotópicamente puro es de 64 mli/milimol. Esta actividad está lejos de alcanzarse con los blancos u objetivos indicados que tienen un contenido variable de carbono
20 (de 100 a 1.500 ppm), cuyo origen puede ser variado:

a). La presencia de vestigios de carbono en los metales berilio y aluminio que provienen, por ejemplo, de los ánodos de grafito utilizados en las operaciones de purificación por electrolisis.

25 b). Los nitruros de berilio y de aluminio son preparados a temperatura elevada por combinación directa de los elementos; el carbono experimenta bajo estas condiciones una reacción de carburación:

30



en el momento de la hidrólisis, el carburo de aluminio produce metano.

5

c). El nitruro de aluminio contiene litio que proviene del fluoruro de litio añadido como fundente en el momento de la preparación del compuesto. En el curso de la irradiación, se forma una cantidad importante de tritio; la relación de las actividades de ^{14}C y T es del orden de 0,01.

10

d). La oxidación catalítica sobre óxido de cobre a 900°C de los productos liberados por la hidrólisis del blanco u objetivo irradiado, aumenta el contenido de $^{12}\text{CO}_2$, conteniendo los materiales y los productos empleados siempre un poco de carbono.

15

El procedimiento conforme al invento permite preparar compuestos marcados con carbono 14 , de actividad específica elevada. Comprende la hidrólisis de nitruros metálicos previamente irradiados por neutrones térmicos y la acción de una descarga eléctrica sobre el metano ^{14}C , liberado en el curso de la hidrólisis.

20

Los nitruros metálicos utilizados para la reacción del procedimiento son el nitruro de berilio, el nitruro de aluminio y de una manera preferente el nitruro de magnesio.

25

El nitruro de magnesio se caracteriza, en efecto, por un pequeño contenido de carbono, debido esencialmente a los hechos siguientes:

30

a). El nitruro de magnesio es preparado a una temperatura inferior a 400°C, en la que ya no se producen las reacciones de carburación.

348529



b). La purificación del magnesio se realiza por sublimación, lo cual evita la introducción de carbono en el metal.

5 La tabla siguiente dá los contenidos de nitrógeno y las características nucleares de los elementos metálicos de los nitruros de berilio, de aluminio y de magnesio:

| | : Be_3N_2 | : AlN | : Mg_3N_2 |
|---|---------------------------|----------------|---------------------------|
| 10 % de nitrógeno (en peso). | : 85% | : 34% | : 28% |
| Sección eficaz total de absorción neutrónica (barns). | : 0,01 | : 0,23 | : 0,063 |
| 15 | | | |

Por sus características nucleares, el nitruro de magnesio está próximo al nitruro de berilio. Si bien por su contenido de nitrógeno, el nitruro de magnesio resulta o parece menos favorable que el nitruro de aluminio para la producción del radiocarbono, su precio netamente menos elevado (el precio del nitruro de aluminio es aproximadamente 1,5 veces el del nitruro de magnesio), su solubilidad elevada en la mayor parte de los reactivos y su pequeño coeficiente de absorción neutrónica hacen al fin de cuentas más ventajosa su utilización que la del nitruro de aluminio.

20

25

La irradiación del nitruro de magnesio puede realizarse en tubos de aluminio montados. Es necesario evitar la oxidación (muy fácil) del nitruro de mag-

30

348520



nesio, a éste efecto, los tubos deben ser preparados bajo
atmósfera de nitrógeno, o bien deben estar enteramente -
lentos para evitar cualquier volumen libre por encima de
la muestra. Se recomienda pulverizar el producto antes de
5 la irradiación para facilitar la reacción de hidrólisis.

Después de la irradiación, el producto es -
disuelto en un ácido tal como ácido sulfúrico. La hidró-
lisis libera $^{14}\text{CO}_2$ y $^{14}\text{CH}_4$ que son recogidos en un ma -
tra_z de fondo redondo enfriado hasta la temperatura del -
10 nitrógeno líquido, que permite separar el metano de los -
vestigios de oxígeno, de nitrógeno y de hidrógeno.

Las figuras 1 y 2 representan una instala -
ción particularmente apropiada para la preparación del -
 $^{14}\text{CH}_4$ de alta actividad específica a partir de nitruro -
15 de magnesio.

Sobre el nitruro introducido en el matraz de
fondo redondo de reacción 1, y enfriado hasta la tempe -
ratura del nitrógeno líquido, se introduce el reactivo -
de disolución (H_2SO_4 1N a 5N) después de haber estable -
20 cido el vacío en el conjunto del aparato. El colector 2 -
destinado a retener el agua está colocado en una mezcla -
de hielo carbónico y acetona. La reacción de hidrólisis -
se realiza por nuevo caldeo y el metano ^{14}C formado se -
25 difunde hacia el matraz_z de fondo redondo; de esta manera,
se pueden recoger 3,90% del $^{14}\text{CH}_4$. Para una recuperación
total del $^{14}\text{CH}_4$, éste es arrastrado hacia el matraz de -
fondo redondo 3 con ayuda, por ejemplo, de anhídrido car-
30 bónico, de etano o de xenón contenido en el matraz de fon-
do redondo 5. Un análisis radiocromatográfico puede efec-
tuarse por tomas de muestras gaseosas del matraz de fondo



redondo 3 gracias a un dispositivo del tipo 4. Las principales impurezas presentes con el $^{14}\text{CH}_4$ son O_2 , N_2 , H_2 , HT y CO_2 .

5 Por estar colocado el matraz de fondo redondo 3 en nitrógeno líquido, se recoge el metano ^{14}C en un recinto metálico 6, tal como el representado en la figura 2. En esta figura, las referencias 7 y 8 designan respectivamente un grifo con membrana, y una unión o empalme de vidrio y metal. El recinto está enfriado igualmente hasta la temperatura del nitrógeno líquido y contiene un tamiz molecular, previamente desgasificado de manera cuidadosa. Bajo estas condiciones, el anhídrido carbónico es retenido enteramente en el matraz de fondo redondo 3. Los gases fijados sobre el tamiz molecular son $^{14}\text{CH}_4$, O_2 , 15 N_2 , H_2 , HT. Las impurezas (O_2 , N_2 , H_2 , HT) son eliminadas, antes de la utilización del $^{14}\text{CH}_4$, por fijación sobre una cinta de litio a 350-400°C. Para efectuar esto, los gases adsorbidos sobre el tamiz molecular son recogidos en otro recinto (análogo al de la figura 2) enfriado en nitrógeno líquido (para una mejor difusión, el tamiz molecular es 20 calentado hasta aproximadamente 100°C). El segundo recinto contiene una cinta de litio limpiada y desgasificada que permite retener de forma cuantitativa las impurezas gaseosas.

25 Según el procedimiento de acuerdo con el invento, la conversión de $^{14}\text{CH}_4$ en $^{14}\text{CO}_2$ con la misma actividad específica se realiza en algunos instantes con la ayuda de una descarga eléctrica en presencia de oxígeno. Este procedimiento de oxidación presenta la doble ventaja de ser 30 más simple que la combustión en presencia de un cataliza -



dor, y de eliminar cualquier riesgo de dilución del pro - ducto por parte del carbono 12.

Una descarga eléctrica en ausencia de oxí - geno conduce a una mezcla de hidrocarburos: propano, bu -
5 tano, etano, propeno y acetileno, cuya actividad especí - fica es la misma que la del metano.

Se va a describir ahora un ejemplo de rea - lización del procedimiento conforme al invento:

Ejemplo: 25 g. de nitruro de magnesio pre -
10 viamente reducidos a la forma de polvo han sido colocados en un tubo de aluminio que ha sido montado. El tubo ha - sido sometido durante 2.000 horas a un flujo de 5×10^{13} n. cm.⁻²s.⁻¹. Al retirar del horno, la actividad inducida, - principalmente ⁶⁰Co, ⁵⁹Fe, ⁵⁴Mn, ⁶⁵Zn, ¹¹⁵Cd y ¹²⁴Sb era -
15 poco importante, del órden de 2.000 mR/h. Después de cua - tro meses de almacenamiento, la actividad no es ya más que igual a 300 mR/h. No ha aparecido ningún gas radioactivo - durante la irradiación.

20 El producto ha sido disuelto rápida y total - mente a la temperatura de 0°C por el ácido sulfúrico dilui - do (1 N a 5 N). 3 cm³ de reactivos son suficientes para - disolver 100 mg. del nitruro. La hidrólisis ha liberado - ácido cianhídrico, que se arrastra con un gas de ba -
25 rrido y que es condensado en un colector enfriado por una mezcla de acetona y de hielo carbónico, así como ¹⁴CO₂ y ¹⁴CH₄ que son recogidos en un matraz de fondo redondo en - friado hasta la temperatura del nitrógeno líquido, que -
30 permite separar el metano con vestigios de oxígeno, de - nitrógeno y de hidrógeno, por cualesquiera procedimientos apropiados.



16

La repartición de las formas químicas del radiocarbono, después de la hidrólisis del nitruro de magnesio, era la siguiente.

| | | |
|----|--|-----|
| 5 | $^{14}\text{CH}_4$ | 50% |
| | ^{14}CNH | 19% |
| | $^{14}\text{CO}_2$ | 2% |
| | $^{14}\text{C}(\text{NH})_2$ | 25% |
| 10 | pérdidas y no dosificados o no analizados. | 4% |

La actividad específica media era de 46 mCi/mmol y el contenido de ^{14}C del metano era de 72%.

15 Las impurezas presentes con el $^{14}\text{CH}_4$ pueden ser eliminadas con la ayuda del dispositivo representado en la figura 2, tal como se ha indicado más arriba.

La conversión del $^{14}\text{CH}_4$ en $^{14}\text{CO}_2$ de la misma actividad específica se ha realizado en algunos instantes con la ayuda de una descarga eléctrica de una frecuencia de 1 Mhz, en presencia de oxígeno.

20 En ensayos realizados siguiendo el invento, se han observado los siguientes resultados:

a) Las descargas eléctricas, obtenidas con ayuda de un generador de frecuencia 4 MHz, fabricado por EDWARDS (Gran Bretaña), cuya designación comercial es HF TESTER modelo T2, no se ceban más que cuando la presión inicial es superior a algunos torr.

b) La conversión de $^{14}\text{CH}_4$ en $^{14}\text{CO}_2$ es total cuando la descarga se efectúa en presencia de oxígeno.

30 c) El rendimiento de la conversión de $^{14}\text{CH}_4$ en

348529



5 hidcarburos superiores depende de las condiciones experimentales y, en particular, de la duración de la descarga. A título de ejemplo, después de 0,5 segundos se descompone un 60% de $^{14}\text{CH}_4$ y se forman los hidrocarburos marcados siguientes: etano 6%, etileno 3,2%, propano 0,3% acetileno 1%, isobutano 0,56%. La reacción dominante sigue siendo la oxidación de $^{14}\text{CH}_4$ en $^{14}\text{CO}_2$, siendo muy difícil la eliminación de las últimas trazas de oxígeno.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 23 de Diciembre de 1.966, bajo el Nº PV. 88.713, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

25 1).- Un procedimiento de preparación de compuestos marcados por el carbono 14, caracterizado porque comprende la hidrólisis de nitruros metálicos previamente irradiados con los neutrones térmicos, y la acción de una descarga eléctrica sobre el metano ^{14}C liberado en el curso de la hidrólisis.

3 2).- Un procedimiento según la reivindicación 1,

348529



16 JUN

caracterizado porque el metano $-^{14}\text{C}$ es convertido en gas carbónico $-^{14}\text{C}$ de la misma actividad específica, por descarga eléctrica en presencia de oxígeno.

5 3).- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metano $-^{14}\text{C}$ es convertido en una mezcla de hidrocarburos de la misma actividad específica por descarga eléctrica en la ausencia de oxígeno.

4).- Un procedimiento de preparación de compuestos marcados por el carbono 14.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 JUN 1969

15

Madrid,

P.A.

Oficina Española de Patentes

348529

348529

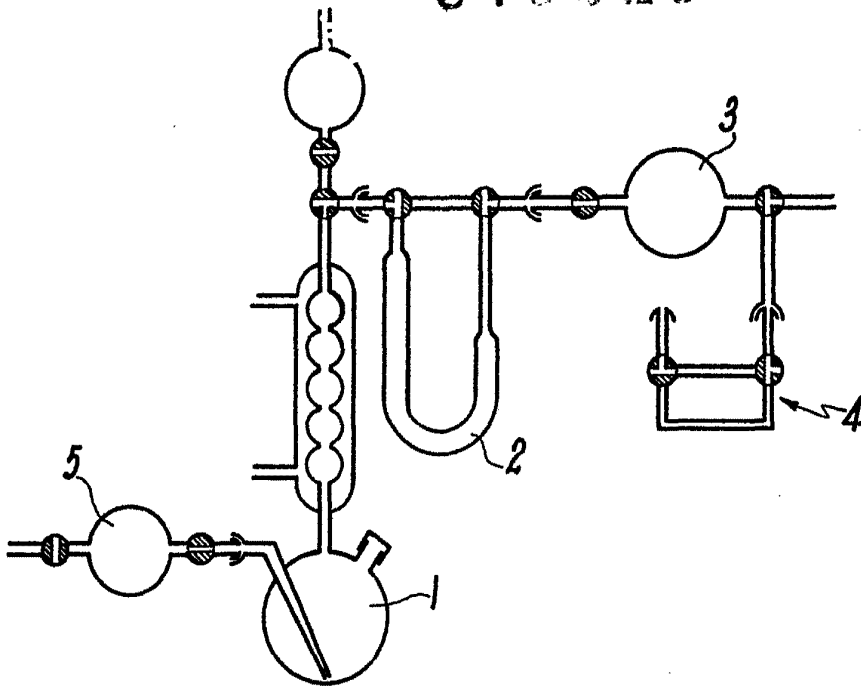


FIG. 1

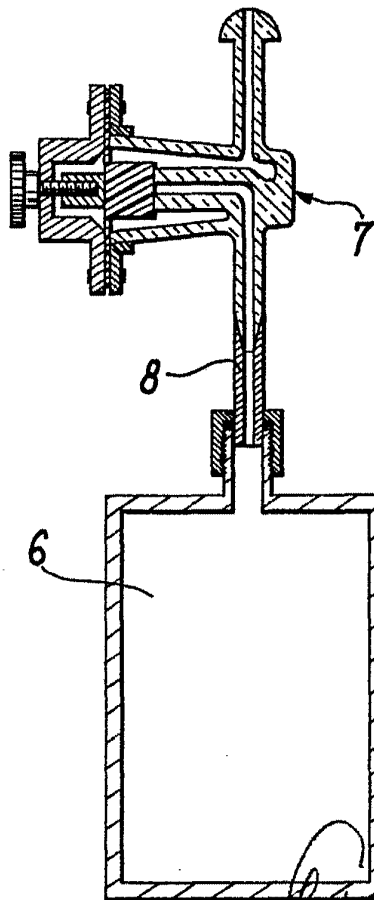


FIG. 2

Alonso de Eizabara
Pat. 3706