



Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

⑫ FASCICOLO DEL BREVETTO A5

⑪

643 751

②1 Numero della domanda: 6300/79

⑦3 Titolare/Titolari:
 Agip Nucleare S.p.A., Roma (IT)
 Hidetake Kakihana, Minato-ku/Tokyo (JP)
 Yoichi Sakuma, Toshima-ku/Tokyo (JP)

②2 Data di deposito: 05.07.1979

③0 Priorità: 05.07.1978 IT 25353/78

⑦2 Inventore/Inventori:
 Sergio Gallone, Milano (IT)
 Giovanni Brambilla, Stagni/Livorno (IT)
 Hidetake Kakihana, Minato-ku/Tokyo (JP)
 Yoichi Sakuma, Toshima-ku/Tokyo (JP)

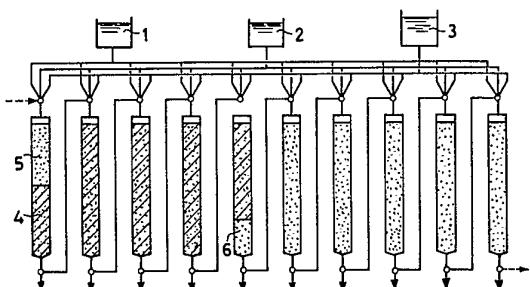
②4 Brevetto rilasciato il: 29.06.1984

④5 Fascicolo del
brevetto pubblicato il: 29.06.1984

⑦4 Mandatario:
 Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

⑤4 Procedimento per aumentare l'efficienza di produzione in processi di separazione isotopica.

⑤7 Il problema tecnico di una precisa separazione di vari isotopi l'uno dall'altro mediante processi cromatografici viene risolto creando nell'interno del cromatogramma una ampia banda di assorbimento e così mantenendo una piattaforma isotopica, senza prelevare alcuna frazione isotopica sino a che la frazione atomica dell'isotopo ricercato non abbia raggiunto la percentuale di arricchimento voluta. Si evita così il rimescolamento degli isotopi e l'allargamento eccessivo delle zone arricchite e deplete in testa ed in coda al cromatogramma mentre si può rifornire la parte centrale del cromatogramma con quantità addizionali della soluzione di partenza.



RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di separazione isotopica cromatografica (liquida o gassosa), consistente nel mantenimento di una piattaforma in equilibrio isotopico con la soluzione originale di alimentazione all'interno del cromatogramma, che permette una più efficiente produzione dell'isotopo arricchito desiderato, caratterizzato dal fatto che la piattaforma isotopica viene mantenuta formando in colonna una banda di assorbimento molto ampia, nella quale le zone arricchita e depleta che si formano in testa o in coda al cromatogramma rimangono sempre separate l'una dall'altra.

2. Procedimento di separazione isotopica secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il mantenimento di una piattaforma in equilibrio isotopico con la soluzione originale di alimentazione permette di evitare il rimescolamento degli isotopi, l'allargamento delle zone arricchite o deplete e di fornire nella parte centrale del cromatogramma soluzione addizionale di alimentazione senza interrompere il processo.

3. Procedimento di separazione isotopica secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che alla fase preliminare di avviamento, condotta mantenendo una piattaforma senza prelevamento di prodotto fino a che la frazione atomica dell'isotopo desiderato non abbia raggiunto il valore richiesto di arricchimento in testa o in coda al cromatogramma, segue una fase di produzione in cui il prodotto della frazione atomica desiderata viene prelevato semi-continuamente o continuamente dalla testa o dalla coda del cromatogramma.

4. Procedimento di separazione isotopica secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che con il processo sopra menzionato possono essere prodotti oltre agli isotopi litio-6 e boro-10 esemplificati, anche altri isotopi tra i quali uranio-235.

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento di separazione isotopica cromatografica che mantiene una piattaforma (in equilibrio isotopico con la soluzione originale di alimentazione) all'interno del cromatogramma, permettendo così una più efficiente produzione dell'isotopo arricchito desiderato.

Con il procedimento del presente trovato è possibile separare il litio-6 dal litio-7, il boro-10 dal boro-11 ed altri isotopi, fra i quali l'uranio-235 dall'uranio-238.

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento che semplifica le operazioni e aumenta l'efficienza di separazione totale in processi di cromatografia liquida o gassosa per produrre isotopi arricchiti.

I processi cromatografici per produrre isotopi arricchiti secondo l'invenzione comportano le seguenti due fasi:

- (1) una fase preliminare di arricchimento («avviamento»)
- (2) una fase di produzione.

La fase preliminare di arricchimento è quella in cui l'apparecchiatura cromatografica viene avviata e condotta senza prelevare una corrente di prodotto fino a che la frazione atomica dell'isotopo desiderato non abbia raggiunto il valore richiesto in testa o in coda al cromatogramma.

La successiva fase di produzione è quella in cui un prodotto della desiderata frazione atomica è prelevato semi-continuamente o continuamente dalla testa o dalla coda del cromatogramma.

L'efficienza di separazione dei sistemi di separazione isotopica cromatografica della tecnica antecedente tende infatti ad abbassarsi, perché le zone arricchite e deplete si sovrappongono, provocando il rimescolamento degli isotopi.

Nel presente procedimento, la cromatografia è realizzata in modo tale che i fronti di spostamento si formano in testa e/o in coda al cromatogramma e la somma delle concentrazioni delle due specie isotopiche rimane costante.

La banda cromatografica viene creata abbastanza ampia

così che le zone arricchita e depleta rimangono sempre separate l'una dall'altra, non avendosi mai sovrapposizione delle stesse.

Le caratteristiche salienti del procedimento oggetto della presente invenzione possono essere riassunte come segue:

- (1) viene evitato il rimescolamento isotopico mantenendo una piattaforma (in equilibrio isotopico con la soluzione di alimentazione) tra le zone arricchita e depleta;
- (2) è prevento l'allargamento delle zone arricchita e depleta, dovuto a cambiamenti nella concentrazione totale;
- (3) può essere fornita alla parte centrale del cromatogramma soluzione di alimentazione addizionale senza interrompere il processo.

Da questo conseguono una più efficiente produzione dell'isotopo arricchito desiderato.

- A titolo esemplificativo e non limitativo sono descritti con maggiori dettagli esempi di applicazione di questo procedimento, mediante cromatografia in fase liquida:

Esempio 1 - PRODUZIONE DI LITIO-6

- Il litio naturale è composto da due isotopi: litio-6 (7,2%) e litio-7 (92,8%).

Una serie di colonne come mostrato in fig. 1 (ciascuna colonna di diametro 22 mm e lunghezza 1300 mm) fu riempita con resina di scambio cationico Dowex 50 W fino ad un'altezza di 1200 mm e detta resina convertita alla forma acida R-H.

Venne formata una banda di assorbimento alimentando alle colonne una soluzione acquosa 0,3 M di acetato di litio CH_3COOLi e quindi effettuata una cromatografia eluendo la banda di assorbimento con una soluzione acquosa 0,3 M di acetato di sodio CH_3COONa .

In questo modo fu possibile arricchire litio-7 in testa e litio-6 in coda alla banda di assorbimento.

I) Con il mantenimento di una piattaforma isotopica:

- Venne formata e spostata attraverso le colonne una banda di assorbimento di litio larga 6 m.

Dopo migrazione su una distanza totale di 202 m, la frazione atomica di litio-6 all'estremità della coda della banda fu accresciuta dal 7,2% al 15,0%.

- Fu quindi possibile produrre litio-6 arricchito al 15,0% alla velocità di $2,9 \text{ mmoli.cm}^{-2} \cdot \text{giorno}^{-1}$ rifornendo litio naturale nella sezione centrale del cromatogramma.

In testa alla banda, la frazione atomica di litio-6 fu ridotta dal 7,2% al 2,9% dopo migrazione su una distanza di 202 m, come mostrato nella fig. 2.

II) Senza il mantenimento di una piattaforma isotopica:

- Venne formata e spostata attraverso le colonne una banda di litio larga 3 m.

Per arricchire la frazione atomica di litio-6 in testa alla banda dal 7,2% al 15,0% fu necessario spostare la banda su una distanza totale di 450 m.

A questo punto avrebbe potuto essere prodotto litio-6 arricchito al 15%, ad una velocità di $1,4 \text{ mmoli.cm}^{-2} \cdot \text{giorno}^{-1}$.

Risultò però difficile fornire nuova soluzione di alimentazione al centro della banda senza rompere il cromatogramma e in conseguenza la velocità di produzione declinò, come mostrato nella fig. 3.

Esempio 2 - PRODUZIONE DI BORO-10

- Il boro naturale è composto da due isotopi: boro-10 (19,8%) e boro-11 (80,2%).

Una colonna come mostrato in fig. 4 (diametro 22 mm, lunghezza 4100 mm), fu riempita con resina di scambio anionico, debolemente basica, Diaion WA 21 in forma di base libera fino ad una altezza di 4000 mm, detta resina convertita alla forma basica R-OH e lavata con acqua pura.

Venne quindi caricata in colonna una soluzione acquosa di

acido borico per formare una banda di assorbimento ed effettuata una cromatografia eluendo la banda di boro con acqua.

In questo modo fu possibile arricchire boro-10 in testa a boro-10 in coda alla banda.

I) Con il mantenimento di una piattaforma isotopica:

Una colonna di scambio ionico di 4 m venne dapprima equilibrata con 5,0 litri di soluzione acquosa 0,1 M di acido borico.

La parte frontale della banda di assorbimento fu scaricata e quindi il boro-10 arricchito non fu recuperato.

Fu effettuata una cromatografia eluendo la banda di assorbimento con acqua e il boro-10 fu arricchito dal 19,8% al 33,3% all'estremità della coda della banda.

La larghezza della zona arricchita era 34 cm, come è mostrato nella fig. 5.

II) Senza il mantenimento di una piattaforma isotopica:

Dopo che furono originariamente caricati in colonna 2,0 litri di soluzione 0,1 M di acido borico, risultò impossibile effettuare cromatografia di spostamento o mantenere una piattaforma isotopica all'interno del cromatogramma.

Dopo migrazione su una distanza di 4 m, la frazione atomica di boro-10 all'estremità della coda della banda raggiunse solo il 25,8% e la larghezza della zona arricchita crebbe a 96 cm, come mostrato nella fig. 6.

Esempio 3 - PRODUZIONE DI BORO-10 al 90%

La produzione di boro-10 al 90% fu realizzata con la stessa procedura descritta nell'esempio 2 sopra riportato.

Una serie di colonne come mostrato in fig. 7 (ciascuna colonna di diametro 21 mm, lunghezza 1100 mm) furono riempite con resina fino ad un'altezza di 1000 m, e detta resina pretrattata come descritto in esempio 2.

Ogni colonna fu dapprima equilibrata con 2,0 litri di acido borico 0,1 M.

In ogni colonna fu alimentato un eccesso di soluzione così che le zone deplete in boro-10 furono scaricate, lasciando la resina in equilibrio sia chimico che isotopico con la soluzione di alimentazione.

Le colonne furono quindi collegate in serie mediante tubazione di cloruro di vinile avente diametro interno 0,8 mm ed effettuata una cromatografia alimentando acqua alla prima colonna della serie e spostando l'acido borico attraverso le altre colonne.

L'ampiezza della banda di assorbimento venne tenuta molto larga così che una piattaforma (in equilibrio isotopico con la soluzione di alimentazione) fosse mantenuta durante l'intera operazione.

Dopo che l'acido borico era stato completamente eluito dalla prima colonna, questa fu rimossa dalla serie, equilibrata ancora una volta con soluzione di alimentazione e connessa, seguendo la corrente, alla fine della serie.

In questo modo la banda di assorbimento poté essere facilmente spostata su una lunga distanza senza interrompere il processo. Dopo che la banda era migrata su una distanza totale di 250 m, la frazione atomica di boro-10 all'estremità della coda della banda risultò arricchita al 90% e boro-10 arricchito al 90% venne prodotto ad una velocità di 0,09 mmoli.cm⁻².giorno⁻¹, come mostrato in fig. 8.

Come appare chiaro da questi esempi, isotopi arricchiti possono essere prodotti più efficacemente mantenendo una piattaforma isotopica all'interno del cromatogramma di separazione.

La fig. 1 mostra schematicamente la disposizione della serie di colonne per la produzione di litio-6.

Il numero di riferimento (1) indica la soluzione di acetato di litio impiegata per la formazione della banda di assorbimento di litio; con (2) si indica la soluzione di acetato di sodio eluente, mentre con (3) si indica la soluzione di acido acetico impiegato per la rigenerazione della resina.

La parte tratteggiata (4) delle colonne indica la banda di assorbimento del litio.

La parte punteggiata indica la resina eluita in forma sodica R-Na (5) oppure in forma acida R-H (6).

In fig. 2 è mostrato il cromatogramma del litio con il mantenimento della piattaforma isotopica, avente una lunghezza di 6 m e risultante dalla migrazione della banda di assorbimento su un percorso di 202 m.

La curva di eluzione (1) indica la concentrazione di litio, espressa in moli/litro e riportata sull'asse delle ordinate a sinistra, in funzione della posizione sul cromatogramma espressa in metri e riportata sull'asse delle ascisse.

La curva della frazione atomica (rapporto tra il numero di atomi di un isotopo presenti nell'elemento e il numero di atomi totali) (2) indica il valore percentuale della frazione atomica di litio-6 riportato sull'asse delle ordinate a sinistra in funzione della posizione sul cromatogramma in metri, riportata sull'asse delle ascisse.

La linea tratteggiata (3) indica la frazione atomica originale di litio-6 (7,2%).

In fig. 3 è mostrato l'analogo cromatogramma senza il mantenimento della piattaforma isotopica. Le notazioni sono le stesse che in fig. 2.

In fig. 4 è mostrata una colonna singola per l'arricchimento di boro-10.

Con il numero di riferimento (1) si indica la soluzione di acido borico impiegata per l'assorbimento, mentre con (2) si indica l'acqua eluente.

La parte tratteggiata (3) della colonna indica la banda di assorbimento del boro.

La parte punteggiata (4) indica la resina già eluita.

In fig. 5 è mostrato il cromatogramma del boro con il mantenimento della piattaforma isotopica in corrispondenza della frazione atomica originale di boro-10 (19,8%).

In fig. 6 è mostrato l'analogo cromatogramma senza il mantenimento della piattaforma isotopica.

Le notazioni sono le stesse che in fig. 5.

In fig. 7 è mostrata schematicamente la disposizione della serie di colonne per la produzione di acido borico arricchito in boro-10.

Le notazioni sono le stesse che in fig. 4.

In fig. 8 è mostrato il cromatogramma del boro con il mantenimento della piattaforma isotopica, nel caso della produzione di boro-10 al 90%.

Le notazioni sono le stesse che in fig. 5.

È possibile rilevare come ad una lunghezza del cromatogramma di 250 m corrisponde in coda alla banda boro-10 arricchito al 90%.

Sebbene la presente invenzione sia stata descritta in correlazione con determinate forme di realizzazione, il concetto inventivo è suscettibile di numerose altre applicazioni che si presenteranno agli esperti del ramo.

Inoltre, senza allontanarsi dallo spirito del trovato, molte varianti possono essere apportate nella realizzazione pratica, tutte però da considerarsi comprese nei concetti fondamentali sopra esposti.

