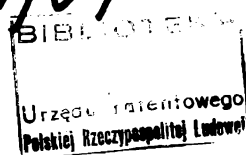


Opis wydano drukiem dnia 12 września 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47150

120, 1/3h

Kl. ~~42~~ 1/02

Kl. internat. B 01j

VFB Vakutronik

Drezno, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób stężania deuteru

Patent trwa od dnia 27 lutego 1960 r.

Pierwszeństwo: 21 grudnia 1959 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wynalazek dotyczy sposobu stężania deuteru na drodze destylacji przeciwprądowej cieczy i pary, znajdującej się w stanie równowagi termodynamicznej z tą cieczą.

Znane są sposoby otrzymywania związków wzbogaconych w deuter, opierające się na destylacji jak też na wymianie chemicznej. Często stosowane metody destylacji wodoru, wody, amoniaku wykazują jednak szereg wad. W przypadku destylacji wody i amoniaku, współczynnik rozdziału wyznaczający koszty urządzenia i energii, różni się tylko nieznacznie od wartości 1.

W czasie destylacji w celu uzyskania dostatecznie wysokiego współczynnika rozdziału należy prowadzić destylację pod zmniejszonym

ciśnieniem, skutek czego objętość urządzenia, a tym samym koszty inwestycji znacznie wzrastają. Na opłacalność destylacji wodoru w niskich temperaturach wpływają ujemnie zagadnienia technologiczne, np. bardzo dokładne oczyszczenie wodoru, stosowanie niezbędnych w procesie kompresorów, niekorzystne w niskich temperaturach właściwości materiałów, straty zimna i inne.

W przypadku chemicznych sposobów oddzielania izotopów wodoru opierających się na wymianie pomiędzy układem wodór/woda, siarkowodór/woda, amoniak/woda współczynniki rozdziału znacznie odbiegają od wartości 1. W sposobach tych oddzielanie izotopów przeprowadza się naprzemian w kolumnie pracującej w niskiej temperaturze, a następnie w kolumnie pracującej w wysokiej temperaturze (układ „gorąco-zimno”), przy czym wymia-

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest dr Klaus Wetzel.

nę w układach wodór/woda i wodór/amoniak trzeba przyspieszać za pomocą katalizatorów. Do wymiany wodór/woda nadają się jedynie katalizatory z metali szlachetnych w postaci zawiesziny, które są bardzo czułe na trucizny a poza tym trudne do regeneracji. Do wymiany wodór/amoniak stosowany jako katalizator amidek potasowy wytwarza z tlenem wybuchowe produkty utlenienia a ponadto jest jeszcze wrażliwy na działanie wody. Oplącalność wymiany siarkowodór/woda obniżają bardzo znacznie właściwości korozyjne siarkowodoru. Poza tym dla tego układu elementarny współczynnik rozdziału jest niższy od współczynnika rozdziału otrzymywanych w innych chemicznych sposobach wymiany.

Znany jest też chemiczny sposób wymiany, w którym zagadnienie przemiany fazy jest rozwiązane nie przez zastosowanie sposobu „gorąco—zimno”, lecz przez dodanie do układu środków chemicznych. Przy stosowaniu tego sposobu wytwarza się w jednej kolumnie przeciwprąd między wodą, względnie wodnym roztworem chlorowodoru i gazowym chlorowodem. Do wypływającej u dołu kolumny wody wprowadza się $SOCl_2$ w wyniku czego powstaje gazowy HCl . Ten sposób wyróżnia się tym, że przemiana fazy jest wymuszana nie przez doprowadzenie ciepła, względnie zastosowanie gorącej kolumny, lecz przez ciągłe doprowadzanie $SOCl_2$ przez co ciecz i gaz nie znajdują się względem siebie w stanie równowagi destylacyjnej. Ciśnienie i temperatura w kolumnie nie są więc ze sobą związane krzywą ciśnienia pary. Sposób ten ze względu na znaczne zużycie $SOCl_2$ nie jest stosowany do oddzielania izotopów wodoru.

Zadaniem wynalazku jest usunięcie względnie złagodzenie niedomagań wyżej wspomnianych sposobów.

Według wynalazku zadanie to rozwiązuje się w ten sposób, że przez kolumnę destylacyjną prowadzi się w przeciwprądzie ciecz i parę, znajdującą się w stanie równowagi termodynamicznej z tą cieczą, przy czym jako ciecz stosuje się azeotropową mieszaninę silnego kwasu z wodą. Azeotropową mieszaninę wzbogaconą w deuter odbiera się u szczytu kolumny destylacyjnej.

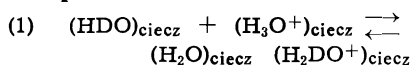
Sposób według wynalazku wyróżnia się tym, od znanych sposobów, że umożliwia uzyskanie wysokiego współczynnika rozdziału charakterystycznego dla chemicznych procesów wymiany, a oprócz tego można go przeprowadzać w technicznie prosty sposób. Temperaturę w urzą-

dzeniu rozdzielczym można przez odpowiedni dobór ciśnienia nastawić tak, że zależny od temperatury współczynnik rozdziału przyjmuje wartość korzystną.

Dalszą cechą wynalazku jest to, że jako cieklą mieszaninę silnego kwasu z wodą stosuje się wodny azeotrop kwasu azotowego. Można przy tym stosować azeotrop, utworzony z wody i kwasu azotowego, odzyskanego ze zubożonej w deuter mieszaniny kwasu azotowego i wody przez destylację ze stężonym kwasem siarkowym. W wyniku takiego postępowania otrzymuje się prawie absolutny kwas azotowy, który następnie rozcieńcza się wodą w pożądanym stopniu. Zubożoną w deuter mieszaninę kwasu azotowego i wody można również poddać reakcji z zasadą, odparować, a zawarty w pozostałości azotan termicznie rozszczepić w wyniku czego powstają gazy nitrozowe. Gazy nitrozowe wprowadza się następnie do wody o naturalnym składzie izotopowym w celu otrzymania wodnego azeotropu kwasu azotowego. Trzecia możliwość polega na tym, że do zubożonej w deuter mieszaniny kwasu azotowego i wody dodaje się wody o naturalnym składzie izotopowym. Tak rozcieńczony kwas, jednak uzupełniony świeżą ilością deuteru doprowadza się w urządzeniu pomocniczym za pomocą destylacji do składu azeotropowego i zwraca do obiegu w urządzeniu rozdzielczym. Stwierdzono, że oprócz wodnego azeotropu kwasu azotowego, jako ciecz do wymiany w sposobie według wynalazku można stosować również wodny azeotrop kwasu nadchlorowego.

Poniżej na przykładzie objaśnia się bliżej sposób wielokrotnej wymiany według wynalazku:

Stała równowagi K_{HW} dla reakcji wymiany izotopu



$$(2) \quad K_{HW} = \frac{CHDO \cdot CH_3O^+}{CH_2O \cdot CH_2DO^+} \text{ leży między } 1.95 \text{ i } 2.25$$

Współczynnik rozdziału

$$(3) \quad \alpha_{HW} = \frac{(D/H)_{woda}}{(D/H)_{jon \text{ hydroksioniowy}}} = \frac{2}{3} \quad K_{HW}$$

wynosi więc 1,3 do 1,5.

W celu zwielokrotnienia tego procesu rozdziału wytwarza się w kolumnie przeciwprąd między mieszaniną silnego kwasu HX np. HNO_3 i $HClO_4$ z wodą i parą znajdującą się

w stanie równowagi termodynamicznej z tą mieszaniną. W tej ciekłej mieszaninie jako cząsteczki zawierające wodór zdolny do wymiany występują:

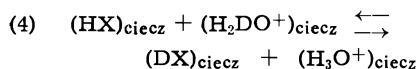
H ₂ O	(ułamek molowy CH ₂ O)
HDO	(" " CHDO)
HX	(" " CH _X)
DX	(" " CD _X)
H ₃ O ⁺	(" " CH ₃ O ⁺)
H ₂ DO ⁺	(" " CH ₂ DO ⁺)

W parze występują tylko cząsteczki:

H ₂ O	(C'H ₂ O)
HDO	(C'HDO)
HX	(C'H _X)
DX	(C'CX)

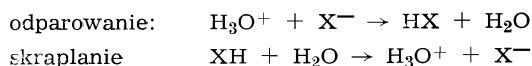
Cząsteczki, które zawierają więcej aniżeli 1 atom deuteru można pominąć jeżeli deuter występuje w niskich stężeniach. Jeżeli wytwarza się przeciwprąd między cieczą i parą zostają wówczas zwielokrotnione dwa chemiczne procesy wymiany:

wymiana jon hydrokseniowy/woda
i wymiana jon hydrokseniowy/kwas



$$(5) \quad \alpha_{KH} = \frac{1}{3} K_{KW} = \frac{1}{3} \frac{CD_X \cdot CH_3O^+}{CH_X \cdot CH_2DO^+}$$

Reakcje przemiany fazy dla obydwu procesów wymiany (1) i (4) przebiegają spontanicznie przy odparowywaniu względnie przy skraplaniu na końcach kolumny.



Bez zachowania szczególnych środków w kolumnie takiej zamiast oddzielenia izotopu wodoru nastąpiłoby rozdzielenie mieszaniny kwas/woda. Takiemu rozdzieleniu mieszaniny kwas/woda można jednak według wynalazku zapobiec, jeżeli do procesu wymiany zastosuje się azeotropową mieszaninę kwas/woda. W tym przypadku stężenia cząsteczkowe c i c' przy niskich stężeniach deuteru są ze sobą powiązane następującymi stosunkami:

$$\frac{C'H_X}{C'H_2O} = K_A i \frac{CH_3O^+}{CH_3O^+ + CHNO_3} = q$$

K_A oznacza stosunek molowy kwas/woda; q — stopień dysocjacji kwasu w mieszaninie aze-

otropowej. Dla współczynnika całkowitego rozdziálu α obowiązuje wtedy:

$$(6) \quad \alpha = \frac{(D/H)_{\text{para}}}{(D/H)_{\text{ciecz}}} = \frac{1}{K_{KH} \alpha_W} + \frac{K_A}{K_{HW} \alpha_K}$$

$$= \frac{1}{K_{KH} \left(1 - K_{Aq} + \frac{K_{Aq}}{K_{HW}} \right)} + \frac{K_A}{K_{HW}} (1 - q)$$

α_W i α_K oznaczają destylacyjne efekty rozdziálu dla wody i kwasu, przy czym na ogół różnią się one nieznacznie od wartości 1. W przypadku azeotropu kwasu azotowego wartość ta wynosi 1,1 — 1,2, natomiast dla azeotropu kwasu solnego 1,02 — 1,03.

Destylacja azeotropowego kwasu azotowego umożliwia ponadto odbieranie u dołu kolumny produktu wzbogaconego w izotop azotu 15N.

Jak już wcześniej wspomniano zamiast azeotropowej mieszaniny kwas azotowy/woda można też stosować w sposobie według wynalazku azeotrop kwas nadchlorowy/woda, przy czym w tych ostatnich przypadkach proces jest trudny do przeprowadzenia. Ogólnie można powiedzieć, że do oddzielania izotopów wodoru chemicznym sposobem według wynalazku nadają się azeotropowe mieszaniny kwas/woda szczególnie takie, w których woda i kwas znajdują się w ilościach mniej więcej równoważnych i w których woda występuje w postaci H₃O⁺ co ma miejsce kiedy stopień dysocjacji elektrolityczny kwasu jest bardzo wysoki.

Przykład. Kocioł destylacyjny kolumny z wypełnieniem (długość: 200 cm, średnica: 3,5 cm, materiał wypełniający: 3,5 mm porcelanowe siodełka Berla) wypełnia się 2 litrami azeotropowego kwasu azotowego (68% wag.). Przez ogrzanie kotła destylacyjnego nastawia się odciążenie cieczy wynoszące 1,56 ml cm⁻² min⁻¹ (temperatura wrzenia azeotropu przy ciśnieniu atmosferycznym — 121°C). Za pomocą automatycznie sterowanego leja wahliwego, przez który kondensat musi przechodzić przed swym powrotem do kolumny, nastawia się określony stopień deflegmacji.

$$v = \frac{\text{flegma}}{\text{pobranie produktu}}$$

W niżej zamieszczonym zestawieniu podane są stężenia x_E deuteru w produkcie pobranym u szczytu kolumny (w % atom) przy określonych stopniach deflegmacji:

v	x_0	x_E	S
∞	1,196	1,82	9,28
40,0	0,14	0,43	3,07
21,7	0,22	0,48	2,18
14,0	0,147	0,28	1,90
6,23	0,29	0,41	1,41

Ostatnia kolumna zestawienia zawiera współczynniki ogólnego wzbogacenia $S = x_E/x_0$. Wielkość x_0 oznacza względną czystość deuteru w kotle destylacyjnym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stężania deuteru przez destylację w przeciwprądzie cieczy i pary, znajdujące się w stanie równowagi termodynamicznej z cieczą, znamienny tym, że jako ciecz stosuje się azeotropową mieszaninę mocnego kwasu z wodą, przy czym wzbogaconą w deuter azeotropową mieszaninę po jej przeprowadzeniu przez kolumnę destylacyjną odbiera u szczytu tej kolumny.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako azeotropową mieszaninę mocnego kwasu z wodą stosuje się wodny azeotrop kwasu azotowego.
3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się azeotrop wytworzony z wody i kwasu azotowego, odzyskanego z mieszaniny kwas azotowy/woda zubożonej w deuter na drodze destylacji ze stężonym kwasem siarkowym.
4. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że stosuje się azeotrop wytworzony z wody i kwasu azotowego, odzyskanego z mieszaniny kwas azotowy/woda zubożonej w deuter przez reakcję z zasadą, odparowanie i termiczne rozszczepienie powstałego azotanu do wytworzenia gazów nitrozowych.
5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako wodny azeotrop silnego kwasu stosuje się mieszaninę azeotropowego kwasu nadchlorowego.—

VEB Vakutronik

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy