

31 AGO. 1955 **223 779**



1955

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de ERWIN WILLY ALBERT BECKER, de nacionalidad alemana, residente en Renthof 5, Marburg (Lahn), Alemania, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGUA O HIDROGENO ENRIQUECIDOS CON DEUTERIO "

=====  
El presente invento se refiere a un procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio con el empleo de las reacciones de intercambio del deuterio entre el hidrógeno y el agua en

223 779



presencia de un catalizador.

Para la obtención de deuterio ya se concen  
diferentes procedimientos, p. ej. métodos electrolíti-  
cos y procedimientos de destilación partiendo del agua  
o del hidrógeno. Ya se ha utilizado también el equili-  
brio de la reacción de intercambio entre hidrógeno y a-  
gua para un método de obtención técnica. En éste se con-  
ducen hidrógeno y agua líquida en contracorriente a tra-  
vés de una columna de platos de campana en cuyo extre-  
mo inferior el agua se transforma en hidrógeno por vía  
electrolítica. Se consigue así una graduación parcial  
del equilibrio de intercambio entre los platos de cam-  
pana en la fase gaseosa, conduciendo la mezcla de hidró-  
geno y vapor de agua por lechos catalíticos. El consu-  
mo excepcionalmente grande de energía eléctrica para la  
inversión de fase por electrólisis sólo facilita una  
aplicación industrial del procedimiento en aquellos ca-  
sos en los que, por tratamiento químico del hidrógeno  
resultante, empobrecido en deuterio, se puede cubrir u-  
na parte considerable de los gastos de servicio. Esta  
posibilidad ~~se da~~ sin embargo tan solo en casos poco  
frecuentes, ya que por lo general un hidrógeno elebo-  
rado por vía química es mucho más barato y suficiente  
en su pureza para la mayoría de los procesos químicos.  
Además resulta, por el gran contenido de líquido en las  
células electrolíticas, un tiempo de puesta en servi-  
cio del dispositivo separador, contado a partir de



223 779

muchos meses, lo que representa también un grave inconveniente, técnico y económico, del procedimiento conocido. La posible sustitución de la electrólisis por una reducción química del agua, de muestra, en la mayoría de los casos, ser también insoportable.

En otro procedimiento de intercambio conocido, el llamado procedimiento de -calor-frío, se evitan los citados inconvenientes de la inversión de fase en el extremo inferior de la columna porque se pone en contacto hidrógeno conducido en ciclo, primero a elevada temperatura y luego a temperatura más baja, en presencia de un catalizador, con vapor de agua conducido igualmente en ciclo. Con ello se alcanza ampliamente el equilibrio de intercambio tanto a altas como a bajas temperaturas de trabajo. El enriquecimiento en deuterio depende, no obstante, del número de ciclos y, así, del número de las vaporizaciones y condensaciones. Tales instalaciones pueden, pues, funcionar solamente entonces con un resultado técnicamente interesante, cuando se conecta en serie una pluralidad de ciclos de agua e hidrógeno con los correspondientes refrigeradores y evaporadores. Aparte de que el coste de aparatos es extraordinariamente elevado, la realización de este procedimiento exige, también con el empleo de permutadores térmicos un gran consumo de energía para la repetida vaporización y nueva condensación de las cantidades de agua en circulación.



223 779

También se ha propuesto realizar la catálisis del intercambio de isótopos entre agua e hidrógeno en la fase líquida, y ello de modo que se conduzca hidrógeno y agua líquida en contracorriente o en corriente del mismo sentido por columnas que contienen un relleno catalíticamente activo. Al mismo tiempo, en un extremo de la columna debe realizarse de nuevo una inversión de fase por electrólisis o reducción química del agua. Para asegurar una fijación especial del catalizador y una suficiente posibilidad de paso para la corriente de gas y líquido, el catalizador debe ser cargado en las columnas en forma de trozos gruesos o cuerpos prensados que desarrollan una actividad catalítica específica relativamente pequeña. Este hecho junto con las cantidades de energía elevadas, necesarias para la inversión de fase, requieren gastos técnicos y económicos tan elevados, que, por ello, resulta muy dudosa una realización práctica del procedimiento.

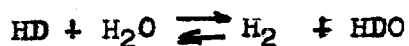
Conforme al procedimiento del invento, se evita la inversión de fase desventajosa y difícil entre el hidrógeno y el agua, porque se acopla en el extremo inferior de una columna de enriquecimiento una segunda columna que trabaja a temperatura elevada e igualmente con contracorriente entre agua líquida e hidrógeno gaseiforme.

Como columna de enriquecimiento trabaja en el procedimiento del invento, pues, solamente la columna



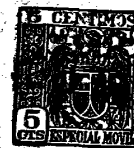
223 779

fría, mientras que la columna caliente sirve para igualar el contenido de deuterio del hidrógeno con el contenido de deuterio del agua saliente del pie de la columna fría. A este respecto, conforme el invento, ambas columnas funcionan a sobrepresión. Convenientemente se realiza la reacción de intercambio en la columna inferior a temperaturas mayores de 150° C, convenientemente a cerca de 200° C. La columna superior se mantiene correspondientemente a temperaturas más bajas, p.ej. por debajo de 100° C y preferentemente a temperaturas de 20° C a 50° C. Si se trabaja según el procedimiento del invento en dos columnas, de las cuales la inferior se mantiene a 200° C y la superior a 20° C. se calcula el efecto elemental a partir de la diferencia de las constantes de equilibrio para las reacciones de la columna fría y de la caliente. La constante de equilibrio de la reacción



asciende a 200° C a 2,0, a 20° C a 3,8, de modo que en el ejemplo elegido resulta un efecto elemental de 1,8. Se demuestra, por tanto, que el beneficio de tal instalación es relativamente favorable y la carga necesaria se mantiene así entre límites prácticamente soportables.

Como quedó indicado, según el procedimiento del invento, se realiza la reacción de intercambio en ambas columnas a sobrepresión, que debe ascender por lo menos a 10 atm. Preferentemente, se trabaja a



223 779

5 presiones de cerca de 100 atm. de sobrepresión. Así se  
obtienen otras ventajas, porque, debido al aumento de la  
solubilidad del hidrógeno en el agua líquida, se favorece  
la difusión del gas a la superficie del catalizador  
a través de la película del líquido. Por otra parte, la  
solubilidad del hidrógeno no es tan grande como para tener  
que soportar una disminución del efecto elemental efectivo.  
También la presión parcial del vapor de agua se encuentra  
por causa de las presiones elevadas, empleadas conforme  
el invento, en el procedimiento, incluso en la columna  
caliente, entre límites soportables.

10 Como quedó indicado, el intercambio del deuterio entre el agua y el hidrógeno se realiza en un catalizador que puede estar dispuesto de modo fijo en las  
15 columnas. Una ventaja esencial del procedimiento consiste, sin embargo, en que, conforme al invento, se puede trabajar con un catalizador circulante, cuando la sustancia catalíticamente eficaz, en dispersión acuosa o disolución coloidal pueda transportarse en ciclo cerrado en contracorriente al hidrógeno por ambas columnas.  
20 En esta forma de realización preferente del procedimiento del invento se muestra que es sorprendentemente posible vencer al mismo tiempo los inconvenientes ocasionados por la mala distribución del catalizador y la inversión de fase. No era de esperar, en efecto, que las  
25 dispersiones o soles catalíticas, usadas en el invento, fueran suficientemente resistentes a la temperatura para



223 779

soportar un funcionamiento continuo en las columnas ca-  
lientes a temperaturas de 200° C sin disminución de su  
eficacia catalítica y sin perjuicios por esponjamiento  
ó aglomeración. Por tanto, en la realización práctica del  
5 método preferido el catalizador se conduce en ciclo en  
forma altamente dispersada con la fase líquida por dos  
columnas aclopadas en serie, mantenidas a temperaturas  
diferentes, mientras que una corriente de hidrógeno nor-  
mal atraviesa ambas columnas una tras otra. Con tal mé-  
10 todo no necesitan las columnas, evidentemente, mas que  
estar cargadas con cuerpos de relleno inactivos o equi-  
padas con inserciones correspondientes, p.ej. platos de  
campana que sean capaces de producir un contacto íntimo  
entre el gas y el líquido.

15 Un ejemplo de este método de trabajo lo da  
la fig. 1, en la que 21 representa la columna superior  
fría y 22 la columna inferior caliente. Por 23 penetra  
hidrógeno con contenido normal de deuterio, abandona la  
columna 22 en 24 y llega a través de 25 a la columna  
20 fría, de la cual se extrae, en 26, empobrecido. El sol  
catalítico es conducido por 27 como se ha indicado, a la  
columna 21, en contracorriente, la atraviesa desde a-  
rriba hacia abajo y llega, atravesando 28, a la columna  
22, al pie de la cual sale en 29. Por medio de la bomba  
25 30 y la conducción anular correspondiente, se atiende a  
la circulación continua del sol catalítico a través de  
ambas columnas en contracorriente al hidrógeno. Una



223 779

parte de las cantidades térmicas transportadas por las corrientes de gas y de líquidos se puede intercambiar con los permutadores de calor 31 y 32. Otra parte es intercambiada automáticamente debido a la contracorriente interior entre el líquido catalizador frío, procedente de arriba, y el gas caliente, procedente de abajo.

5

Aparte de la extracción de hidrógeno enriquecido en deuterio en 24 o 25, también es posible obtener agua rica en deuterio, si se liberan continuamente

10

partes determinadas de la circulación catalítica en 28 y del catalizador, siendo entonces necesario proporcionar nuevamente al ciclo cantidades correspondientes de sol catalítico. Más ventajoso, en esencia, es, sin embargo, destilar del sol catalítico en la cabeza de la columna 22, valiéndose de las altas temperaturas allí reinantes, una cantidad correspondiente de agua líquida.

15

A l utilizar permutadores de calor, se puede extraer el agua líquida del agua de condensación resultante en 24, en el permutador 31.

20

Una modificación muy ventajosa de la forma de realización descrita anteriormente resulta entonces cuando se utiliza el agua como material de partida, de modo que también aquí se puede conducir el hidrógeno en ciclo cerrado, lo mismo que el sol del catalizador.

25

Para ello es únicamente preciso intercalar en el ciclo del hidrógeno una columna auxiliar cargada de cuerpos de relleno activos y que solo necesite tener

223 779



la eficacia de algunos platos teóricos. Por esta columna se envía agua con contenido normal de deuterio de arriba hacia abajo, es decir, en contracorriente al hidrógeno del ciclo que, a temperatura más elevada, se regenera continuamente en deuterio.

5 Tal modificación del procedimiento del invento se explica detalladamente con referencia a la fig. 2 como ejemplo. En la figura significan 38 y 39 las columnas fría y caliente por las que, de modo semejante a la fig, 1, circula sol catalítico por la bomba 33 con la conducción anular correspondiente. El hidrógeno penetra por 34 en la columna caliente 39 y es devuelto luego en forma análoga, tal como se ha descrito repetidamente, por la cabeza de la columna fría en 35 al ciclo. Durante el ciclo, éste recorre la columna auxiliar 36 que se encuentra a temperatura alta de, p.ej., 200° C y cargada de cuerpos de relleno activos. A la columna se suministra por 37 agua con contenido normal de deuterio y después de regenerar el hidrógeno se extrae en 38 como producto empobrecido. La retirada de hidrógeno enriquecido o líquido enriquecido se realiza como en la forma de realización según la fig. 1. También en la forma de realización representada esquemáticamente en la fig, 2, puede preverse una permutación térmica entre las columnas, con preferencia en fases iguales.

El procedimiento del invento en la forma de realización de la fig. 2 es especialmente apropiado



# 223 779

para el tratamiento del agua que posea un contenido mayor de deuterio que el normal, p.ej. agua de procesos industriales, en los que se realiza un enriquecimiento débil de isótopos. Para este propósito, en la disposición de la fig. 2, se suministraría el agua a elaborar a la columna 36 en corriente de paso o en ciclo, en vez del agua de contenido normal, pudiéndose elaborar también grandes cantidades de agua con pequeño contenido de deuterio con buen resultado técnico y económico.

Para alcanzar mayores grados de enriquecimiento puede ser útil, en interés de una disminución del volumen de los aparatos con reducción del tiempo de graduación y de la cantidad de catalizador, realizar el procedimiento del invento en todas las formas de realización con varios escalonamientos acoplados en serie alternando las columnas calientes y las frías, cuya carga disminuye según el grado de enriquecimiento conseguido en cada una.

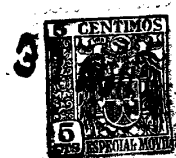
La aplicación de este método a la forma de realización del invento representada en fig. 1 está explicada en la fig. 3 como ejemplo para tres escalonamientos.

La fig. 3 muestra 3 pares de columnas 41,42/ 43,44/ 45,46. A la primera columna 41 fría se envía por la cabeza en 47 líquido catalítico que sale del pie en 48 y que penetra por la cabeza en 49 en la columna 42. El líquido abandona la columna 42 por 50 para



223 779

ser devuelto a través de la bomba 76 a la cabeza de la columna 41. El hidrógeno entra por 51 en la columna 42 y llega por 52 y 53 a la columna 41, abandonándola en 54, empobrecido en deuterio. Una parte del líquido catalítico que pasa de la columna 41 a la 42 es extraído de 55 y pasando por la bomba 56, se aplica en 57 a la columna fría 43 del segundo par de columnas, Sale por 58 de la columna 43 y penetra por 59 en la cabeza de la columna 44, abandonándola en 60 para ser devuelto a la columna 42 por la cabeza 61. La devolución puede efectuarse también en un punto de la columna 42 situado más abajo, p.ej. en 61a, donde las corrientes de líquidos que se mezclan, muestran una composición en isótopos aproximadamente igual. El ciclo del hidrógeno entre las columnas 43 y 44 se realiza por 62, 63 y 64 donde pasa el hidrógeno de la columna 44 a la 43. Al pie de la columna 43 se extrae de nuevo por 65 una cantidad parcial del líquido catalítico y se aplica, pasando por la bomba 66, por 67 a la cabeza de la columna 45. Abandona la columna en 68, al pie de ésta y llega por 69 a la cabeza de la columna 46, de la cual se extrae por 70 y en 71 se devuelve a la columna 44. El agua enriquecida se retira de 72 entre las columnas 45 y 46. También entre las columnas 45 y 46 existe un ciclo de hidrógeno en el cual se extrae el hidrógeno por 73 en la cabeza de la columna 45 y en el pie de la columna 46 se devuelve en 74 a ésta. La devolución del hidrógeno de la columna 46 a



223 779

la columna 45 se realiza por la unión 75.

El acoplamiento de los escalonamientos entre sí, como se ha descrito anteriormente, puede realizarse no solamente por la fase líquida sino que también lógicamente por la fase gaseiforme. También es posible efectuar la conexión de los escalonamientos por medio del agua de condensación resultante en el permutador térmico 31 (fig. 1).

Otras ventajas más se pueden conseguir en la realización del procedimiento del invento suministrado a la fase líquida sustancias superficialmente activas, que influyen favorablemente en las condiciones de intercambio entre las fases en las columnas. Además se pueden agregar a la fase líquida sustancias que regulen el valor pH, en especial que lo rebajen, lo que ha dado buen resultado ante todo al utilizar catalizadores del grupo Pt.

Una ventaja especial parece el procedimiento del invento en la forma de realización preferida con catalizador circulante por la posibilidad de regenerar el catalizador durante el funcionamiento. Mientras que con un catalizador especialmente fijado debe interrumpirse por completo el funcionamiento y descargarse eventualmente las columnas para separar los venenos del catalizador eventualmente acumulados, en el procedimiento que funciona con catalizador circulante han dado buen resultado las posibilidades indicadas a continuación



223 779

para la regeneración del catalizador durante el funcionamiento.

5 a) Al utilizar soles de catalizador o esponjamientos distribuidos finamente, es suficiente por lo general, insertar en cualquier punto del ciclo catalítico, p.ej. en el marcado con 77 de la fig. 1, cartuchos con permutadores de iones u otras sustancias que se combinen con los venenos. Los cartuchos pueden, después de agotados, ser extraídos por canalizaciones de desviación y ser sustituidos por otros durante el funcionamiento. También se ha demostrado como favorable para el aumento de la estabilidad del estado del sol, someter este sol en el funcionamiento a un tratamiento ultrasónico. Un dispositivo correspondiente puede insertarse también en cualquier punto del ciclo del sol, p.ej. en el punto marcado con 15 77 de la fig. 1.

20 b) Al utilizar dispersiones más gruesas y para la separación de venenos que no se combinen por completo químicamente con permutadores de iones u otras sustancias introducidas en el ciclo, puede ser extraída repetidas veces una pequeña parte del esponjamiento de catalizador durante el funcionamiento y ser sustituida por catalizador regenerado.

25 Como catalizadores dan buen resultado especialmente platino u otros metales del grupo del platino, así como níquel, aisladamente o en grupo. Se utilizan en la forma de realización preferida con catalizador



33779

circulante en forma de soles, en su caso estabilizados o en forma de esponjamientos en los que el metal catalítico puede estar precipitado en un soporte altamente disperso.

5                   En tanto que se trabaje en las columnas con catalizador fijo, éste puede estar dispuesto como película superficial de cuerpos de relleno de otros metales, como níquel o también de material cerámico. A sí mismo pueden usarse cuerpos de relleno constituidos ellos mismos por un metal catalíticamente activo. Igualmente es  
10 factible insertar el catalizador en forma reticular en la columna o revestir ésta superficialmente con capas catalíticamente activas. El procedimiento del invento se aclarará a continuación con ejemplos.

15                   1. Se utilizó una disposición según la fig. 1. En ella la columna 22 estaba constituida por un tubo de acero V2A de un diámetro interior de 14mm y 1,8 m de largo, la columna 21 por un tubo análogo de 9 m de largo. La columna 21 se mantuvo a 70° C y la columna 22 a 140° C.  
20 Las columnas estaban cargadas con espirales de vidrio de 5 mm. La bomba 30 transportaba por hora 200 ccm de un sol platínico con 1% de Pt en ciclo por las columnas (catalizador 1, Tab.1) Por 23 penetraban por hora 0,5 m<sup>3</sup> normales de hidrógeno en la columna 22, abandonando la columna 21 por 26. En las columnas el hidrógeno estaba  
25 sometido a una sobrepresión de 80 atm.

Después de una puesta en servicio de 40



3779

minutos resultaba en el hidrógeno extraído en 24 un contenido HD mayor en 1,36 veces que el hidrógeno de partida.

5 2. Las actividades de diferentes catalizadores, existentes en forma de sol o esponjamientos altamente dispersos, se compararon del siguiente modo. En una pipeta de vidrio de 20 ccm de capacidad se aplicaron 0,5 ccm del líquido catalítico sobre lana de vidrio. Después de una breve evacuación se agregaron 200 Torr de gas de deuterio  
10 puro. A continuación se sacaron de la pipeta muestras de gas a cortos intervalos de tiempo, que se examinaron en un espectrómetro de masas en cuanto a su contenido en deuterio. Para el tiempo medio de la permutación del deuterio resultaron a temperatura ambiente p. ej. los valores  
15 indicados en la tabla 1.

Número del catalizador.	clase del catalizador	tiempo medio (segundos)
1	sol platínico con aprox. 1% platino	80
2	sol de platino aprox. 3% Pt	20
3	20 g polvo de carbón activo con 10%Pt por 140 g agua	10

25 Utilizando el catalizador 3 en vez del catalizador 1, la disposición descrita en el ejemplo 1 suministraría un factor de enriquecimiento de 7,9.



223 779

Elevando la temperatura de la columna caliente a  $200^{\circ}\text{C}$ , lo que es posible sin más en el catalizador 3, sigue aumentando el esperado factor de enriquecimiento hasta cerca de 50 .

5 3. ) La eficacia del desvenenamiento del catalizador por permutadores iónicos se demuestra por la siguiente experiencia: 3 cc de un sol de platino al 0,6% con un tiempo medio de 100seg se combinaron con 0,01 cc de una solución 0,035 molar de sulfato cúprico. Por esta  
10 causa aumentó el tiempo medio de la permutación de deuterio (véase ej.2) a 380 seg. Después de una breve agitación del sol con una mezcla de 0,5 gr de un permutador de aniones y 0,5 gr de un permutador de cationes resultó un tiempo medio de 85seg. lo que corresponde dentro del límite de error al valor de partida. El sol fué,  
15 por tanto, desvenenado por completo.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Alemania con fecha 6 de Septiembre de 1954 bajo el número B 32.530 IVb/121, se acoge a los beneficios establecidos por el artículo 51 del vigente Estatuto  
20 Ley sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -



223 779

5 1.- Un procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio por permutación de deuterio entre hidrógeno y agua en presencia de un catalizador, caracterizado porque el hidrógeno y el agua líquida son conducidos en contracorriente a sobrepresión por dos columnas mantenidas a diferentes temperaturas.

10 2.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado por el empleo de dos columnas de permutación aclopadas en serie en el sentido de la corriente del agua, en las que se mantiene, en la primera una temperatura inferior a  $100^{\circ}$  C, preferentemente entre  $20$  y  $50^{\circ}$  C, mientras que la temperatura de permutación en la segunda columna asciende a  $150^{\circ}$  C, preferentemente a unos  $200^{\circ}$  C.

15 3.- Un procedimiento según los puntos 1 a 2, caracterizado porque las reacciones de permutación se realizan a una sobrepresión de por lo menos 10 atm; preferentemente a presiones unas 100 atm. de sobrepresión.

20 4.- Un procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado porque los gases y/o los líquidos en su paso de una columna a otra se someten a un intercambio térmico, preferentemente en iguales fases.

25 5.- Un procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado porque el catalizador es conducido en suspensión o disolución acuosa, especialmente como sol, preferentemente en forma de sol de platino o paladio

223 779



eventualmente estabilizado, en ciclo cerrado por ambas columnas.

5 6.- Un procedimiento según los puntos 1 a 5, caracterizado porque tanto la fase líquida como también el hidrógeno se conducen cada uno en un ciclo cerrado por la columna de intercambio y se intercala en el ciclo del hidrógeno una columna auxiliar cargada con cuerpos de relleno activos, por la que se envía agua en contracorriente con el hidrógeno a temperatura elevada, 10 preferentemente a unos 200° C.

15 7.- Un procedimiento según los puntos 1 a 6, caracterizado porque el enriquecimiento se realiza en varios pares de columnas aclopadas en serie, cuyas cargas disminuyen progresivamente correspondiendo al grado de enriquecimiento alcanzado en cada caso.

20 8.- Un procedimiento según los puntos 1 a 7, caracterizado porque se agregan al agua agentes humectantes y/o sustancias que regulan, sobre todo que rebajan, el valor pH.

25 9.- Un procedimiento según los puntos 1 a 8, caracterizado porque en el ciclo del catalizador se intercalan cartuchos con permutadores iónicos y/u otras sustancias que se combinen con los venenos del catalizador y que, después de agotamiento, se pueden sustituir en el funcionamiento.

10.- Un procedimiento según los puntos 1 a 9, caracterizado porque el líquido catalítico conducido

31 AGO



223 779

en ciclo es sometido a un tratamiento ultrasónico.

11.- Un procedimiento para la obtención de agua o hidrógeno enriquecidos con deuterio.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representada por los dibujos que se acompañan, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 31 AGO. 1955

P. A.

Alberto de Ezaburo  
Por P...

50 SE

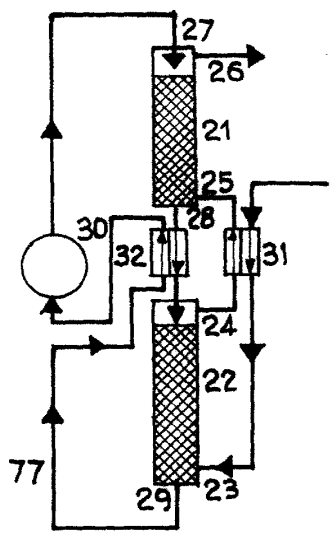


Fig: 1

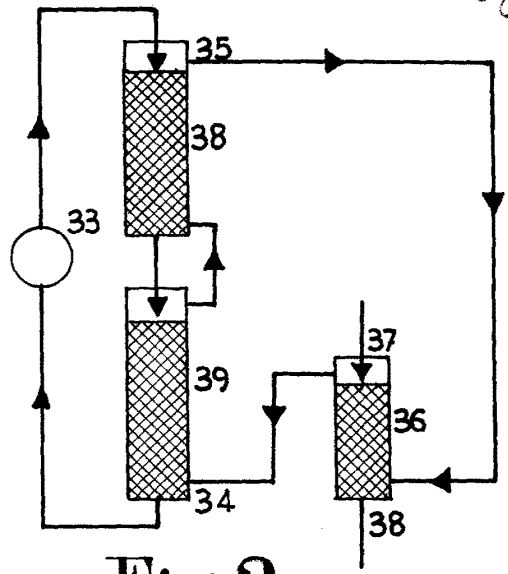


Fig: 2

223 779

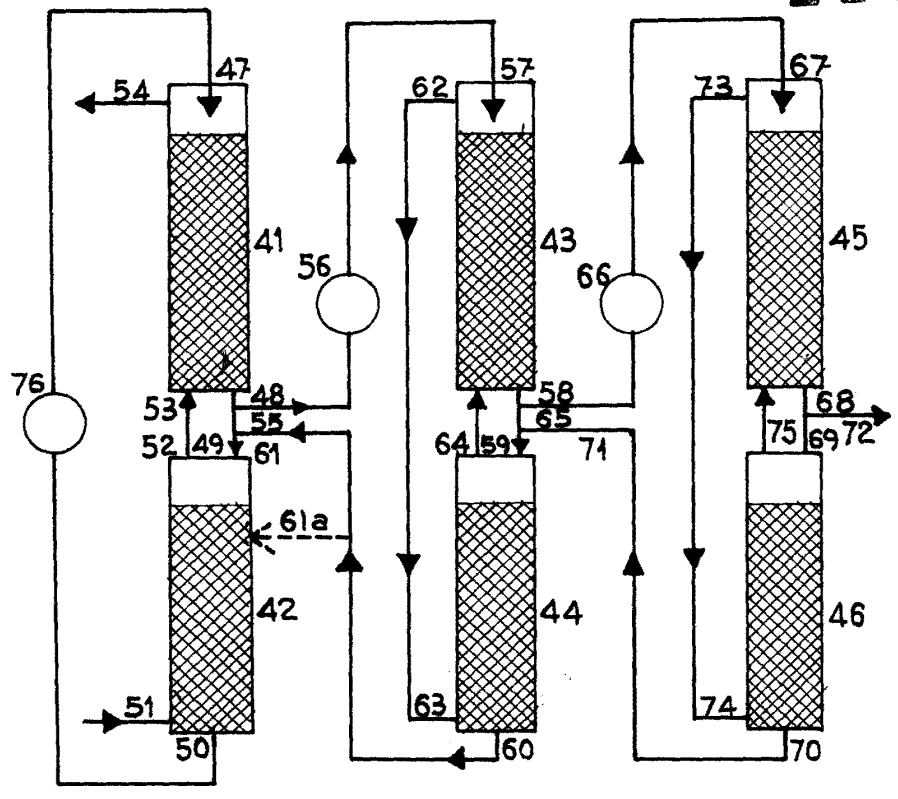


Fig: 3

Alberto de Elzabara  
Dra. Rojas