

Clarke, Modet & C.^o

Agencia General de Patentes y Marcas

342116

Av. Generalísimo, 56 - Teléfs. 250 33 07 - 250 33 06 - 250 33 05
Madrid (16) España

PATENTE DE INVENCION

B.2022.3.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la separación de
isótopos del boro"

==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, resi
dente en 29, rue de la Fédération, Paris 15^a, Francia.-

==.==.==.==.==.==.==

342116

PATENTE DE INVENCION

B. 2022.3.

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

s o b r e :

" Procedimiento para la separación de
isotopos del boro".

..=..=..=..=..=.

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad fran-
cesa, residente en 29, rue de la Fédération,
Paris 15^e, Francia.

..=..=..=..=..=.

El presente invento se refiere a un proce-
dimiento de separación de los isótopos del boro B¹⁰
y B¹¹ por intercambio químico, presentando dicha se-
paración un gran interés para aplicaciones en la in-
dustria nuclear.

5.

Los procedimientos de separación de isótopos por intercambio químico son de una aplicación interesante como consecuencia de los factores de separación elementales puesto en juego generalmente importantes.

5.

Sabido es que el valor de la relación isotópica B^{11}/B^{10} es de 4,15 para el boro natural. Para separar los isótopos del boro, se conoce el sistema de utilizar la reacción de intercambio entre el trifluoruro

10.

de boro gaseoso y su complejo líquido con el éter metílico (factor de separación α igual a 1,027), o la reacción de intercambio entre el trifluoruro de boro y su complejo líquido con el éter etílico (α igual a 1,026) o también la de entre el trifluoruro de boro

15.

y su complejo líquido con el anisol (α igual a 1,03).

El factor de separación elemental α se define por el cociente del valor B^{11}/B^{10} de la parte destilada por el valor B^{11}/B^{10} de la parte líquida en el equilibrio. La

20.

utilización de estas reacciones de intercambio a escala industrial tropieza con dificultades de orden tecnológico; es además de un precio de coste elevado. La instalación de separación isotópica, en efecto, debe

25.

ser perfectamente estanca dada la reactividad química del trifluoruro de boro y exenta de indicios de humedad que aumenta el poder corrosivo de BF_3 . La descomposición rápida e irreversible de los complejos de éter con el trifluoruro de boro a su temperatura de ebullición obliga

30.

a trabajar a presión reducida, lo que complica la instalación y obliga a absorber los productos volátiles corrosivos para evitar el ataque de las bombas de

vacio. La conversión del trifluoruro de boro rebajado en isótopos de masa 10 de ácido bórico, es una operación económicamente deficitaria con relación al precio comercial del ácido bórico.

5. El procedimiento que propone el presente invento palia estos inconvenientes. Los productos que utiliza son productos químicos muy baratos; además su agresividad es prácticamente nula con respecto a la instalación utilizada.

10. El procedimiento según el invento consiste en separar el isótopo del boro de masa 10 del isótopo del boro de masa 11 por intercambio químico entre un éster bórico y un borato de una base volátil, efectuándose el intercambio en una columna por paso en contracorriente del éster bórico en forma de vapor y del borato de la base volátil en forma líquida.

15. La reacción de intercambio entre el éster bórico y el borato de la base volátil puede efectuarse en una columna de destilación de tipo clásico. Esta debe permitir, sin embargo, un número de equilibrios de intercambio suficiente entre el éster bórico y la solución de borato de la base volátil. En esta columna tiene lugar el intercambio entre un flujo ascendente de vapor del éster bórico y un flujo descendente de borato de la base volátil en solución. El reciclado de los reactivos en los dos extremos de la columna se realiza de la manera siguiente. Se somete a hidrólisis en la parte baja de la columna el borato de la base volátil, liberando así el ácido bórico que reacciona con el alcohol presente para dar un éster bórico que destila. Al

20.

25.

30.

mismo tiempo, esta misma hidrólisis libera la base volátil que destila también hacia la cabeza de la columna. En la cabeza de la columna se condensa la base y provoca la saponificación del éster bórico, formando nuevamente una solución del borato de la base que refluye.

5.

El ester bórico está con preferencia constituido por el borato de metilo y la base volátil por la dietilamina que forma con el ácido bórico el borato de dietilamonio.

10.

La dietilamina es particularmente apropiada para la realización del procedimiento, puesto que esta base, cuya temperatura de ebullición es de 55°C, forma con el metanol que se utiliza para la esterificación un azeótropo cuyas características, a presión atmosférica normal, son las siguientes: temperatura de ebullición igual a 67°C, 47% dietilamina -53% metanol. La existencia de este azeótropo permite obtener una alcalinidad constante en el calderín, a lo largo de la columna de destilación y en el condensador, lo cual simplifica las condiciones de reflujo total. Pero debe quedar bien entendido que el empleo de cualquier otra base volátil y de cualquier otro alcohol debe considerarse que forma parte del invento.

15.

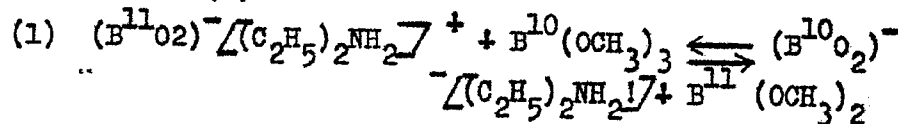
La existencia de este azeótropo permite obtener una alcalinidad constante en el calderín, a lo largo de la columna de destilación y en el condensador, lo cual simplifica las condiciones de reflujo total. Pero debe quedar bien entendido que el empleo de cualquier otra base volátil y de cualquier otro alcohol debe considerarse que forma parte del invento.

20.

El inter cambio isotópico entre el borato de metilo y el borato de dietilamonio puede resumirse por la reacción (I)

25.

El inter cambio isotópico entre el borato de metilo y el borato de dietilamonio puede resumirse por la reacción (I)

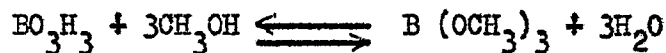


30.

El principio de funcionamiento de una columna alimentada por una solución que contenga simultáneamente

te ácido bórico, la mezcla azeótropo metanol dietilamina y una pequeña cantidad de agua, cuya presencia, según podrá verse ulteriormente, es necesaria, puede esquematizarse por las tres reacciones siguientes:

5. 1ª) Reacción de esterificación:



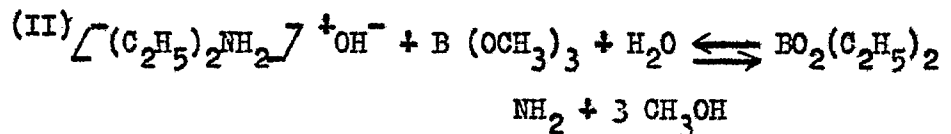
En el equilibrio, los 4 constituyentes expuestos anteriormente coexisten y en la medida en que uno de ellos - por ejemplo el borato de metilo - se elimina por destilación, se prosigue la reacción de esterificación, como consecuencia del desplazamiento del equilibrio.

10.

2ª) Reacción de saponificación (II)



15.



Debe quedar bien entendido que la fórmula simplificada $\text{BO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ atribuida aquí al borato de dietilamonio no es sino una escritura simbólica que no prejuzga la estructura real de esta especie química.

20.

Como muestra esta reacción, la saponificación del borato de metilo en la cabeza de la columna no puede hacerse más que en presencia de una pequeña cantidad de agua.

25.

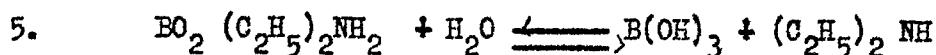
También allí, en la medida en que se elimina el borato de dietilamonio refluendo en la columna, la reacción de saponificación progresa.

3ª) Reacción de hidrólisis y reesterificación:

30.

En presencia de alcohol metílico, el borato de dietilamonio que se acumula en la parte inferior de la co

luma es reesterificado sin que sea necesario añadir un reactivo químico. En efecto, como se trata de una sal de ácido débil con una base débil, esta sal es muy fuertemente hidrolizada según la reacción:



Así puede verse que el ácido bórico es regenerado y que puede reaccionar sobre el metanol para reformar el éster que asciende de nuevo a la cabeza de la columna.

10. En resumen, en una solución que se supone en equilibrio, el boro debe existir simultáneamente bajo las formas químicas siguientes: ácido bórico, borato de metilo y borato de dietilamonio; las proporciones respectivas de estos tres constituyentes están condicionadas esencialmente por el contenido en agua de la mezcla, puesto que los
15. contenidos de metanol y dietilamina son constantes. De estos tres compuestos, solo el borato de metilo es volátil: de ello se desprende que si la composición del medio varía en el sentido de que desplaza los equilibrios hacia un enriquecimiento en borato de metilo, va a crecer la
20. relación $\frac{\text{boro en fase vapor}}{\text{boro en fase líquida}}$. En cambio, si se desplazan estos equilibrios en sentido inversos, por ejemplo por adición de agua, va a disminuir la relación $\frac{\text{boro en fase vapor}}{\text{boro en fase líquida}}$. Por consiguiente, es posible encontrar
25. un contenido en agua para el cual el contenido en boro de la fase vapor es idéntico al contenido en boro de la fase líquida. Cuando se ha realizado esta condición, el contenido en boro del líquido (o del vapor) es prácticamente el mismo en cualquier punto de la columna. En ese
30. momento, todo pasa como si en la cabeza de la columna el

borato de metilo se saponificase, y en la cola de la columna el borato de diatilamonio se hidrolizase formando ácido bórico; este último se esterifica entonces en forma de borato de metilo que sube de nuevo a la cabeza de la columna.

5.

Se observa que el contenido en agua de la mezcla es crítico y que su valor debe terminarse de manera que haya, en cada etapa, equipartición aproximativa del boro entre la fase líquida y la fase vapor a fin de simplificar el problema de la realización de una cascada.

10.

La distribución del boro, es decir, la relación del contenido en boro de la fase vapor al contenido en boro de la fase líquida, ha sido medida experimentalmente en función del contenido en agua de la mezcla por medio de un aparato de destilación. Los resultados se representan en la figura (1) en la cual se ha llevado en abscisas el contenido en agua expresado en tanto por ciento y en ordenadas la relación del contenido en boro de la fase vapor al contenido en boro de la fase líquida;

15.

20.

la forma de la curva no se modifica sensiblemente cuando se hacen variar las concentraciones en boro de las mezclas iniciales, al menos en el intervalo de las concentraciones estudiadas, es decir, entre 20 y 100 g de ácido bórico por litro de solución. Esta curva muestra que hay equipartición del boro cuando la mezcla inicial contiene 2,2 por ciento de agua. Ha sido determinada a presión atmosférica normal. Pueden obtenerse otros valores si se opera a presión reducida.

25.

30.

El factor de separación isotópica elemental a presión atmosférica varía también en función del con-

tenido de agua. Es en la figura 2 donde se ha representado la variación del factor de enriquecimiento isotópico $\xi = \alpha - 1$ (multiplicado por el factor 10^2) en función del contenido en agua de la mezcla. Se observa que el factor de enriquecimiento aumenta con contenidos en agua crecientes. Alcanza 3 por ciento para un contenido en agua igual a un 5 por ciento.

Sin embargo, como se ha visto anteriormente, el funcionamiento de una cascada de separación isotópica impone la equipartición del boro entre la fase líquida y la fase gaseosa. Esta condición no se cumple si no es con un contenido en agua bien definido del líquido, igual a 2,2 por ciento, y que fija las condiciones prácticas de explotación del procedimiento. La curva representada en la figura 2 muestra que en estas condiciones el factor de enriquecimiento ξ es aproximadamente 2,5 por ciento, es decir, ligeramente inferior a su valor máximo. No obstante, permanece muy comparable a los factores de separación obtenidos en las reacciones de intercambio entre el trifluoruro de boro gaseoso y su complejo líquido con el éter metílico ($\alpha = 1,027$), entre el trifluoruro de boro y su complejo con el éter etílico ($\alpha = 1,026$) e incluso con el del intercambio entre trifluoruro de boro y su complejo con el anisol ($\alpha = 1,03$). Además el procedimiento que propone el presente invento presenta la ventaja de utilizar únicamente productos químicos de agresividad prácticamente nula con respecto a la

instalación utilizada. No precisa la adición de ningún reactivo químico durante el intercambio, ni la eliminación de productos de reacción que podrían ser perturbadores para una marcha continua del aparato.

5.

A título de ejemplo no limitativo se describe a continuación una instalación de destilación en contracorriente que ilustra la aplicación del procedimiento de acuerdo con el invento.

10.

La reacción de intercambio entre borato de metilo y borato de dietilamina se efectúa en una columna de destilación de tipo clásico. Esta debe permitir un número de equilibrios de intercambio suficiente entre el borato de metilo y el borato de dietilamina.

15.

En esta columna, el intercambio tiene lugar entre un flujo ascendente de vapor de borato de metilo, y un flujo descendente de borato de dietilamina disueltos en una solución de azeótropo metanol-dietilamina con 2,2% de agua.

20.

El reciclado de los reactivos en los dos extremos de la columna se efectúa de la manera siguiente: en la cabeza de la columna, se condensa el borato de metilo en un refrigerante al mismo tiempo que un excedente de azeótropo metanol-dietilamina. Una llegada continua de agua por medio de una bomba dosificadora, asegura la saponificación del borato de metilo liberando el alcohol y formando una solución hidro-metanólica de borato de dietilamina que refluye hacia la columna. El intercambio

25.

30.

se efectua a todo lo largo de la columna entre el flujo de borato de metilo que asciende en fase de vapor y el flujo de borato de dietilamina que desciende en fase líquida; en la parte inferior de la columna, a condición de que el contenido en agua del calderin permanezca constante, todo pasa como si el borato de dietilamina se hidrolizase formando nuevamente ácido bórico que se esterifica inmediatamente, regerando el flujo ascendente de borato de metilo.

En ausencia de azeótropo ternario agua-metanol-dietilamina, el funcionamiento de esta columna se traduce por la acumulación progresiva de agua en el calderin, según lo que se ha expuesto más arriba a propósito de la influencia del contenido en agua sobre la distribución del boro entre el líquido y el vapor, se producirá como consecuencia una acumulación progresiva del boro en el calderin y una reducción progresiva en boro de la columna. He aquí la razón por la cual la instalación descrita comprende un dispositivo anexo para la eliminación en continuo del agua del calderin, cuya composición constante es mantenida de este modo. Pero debe quedar bien entendido que cualquier otro sistema que utilice otras bases orgánicas u otros alcoholes, o condiciones físicas diferentes que permitan asegurar la constancia de agua gracias a la existencia de un azeótropo ternario alcohol-base-agua, entra en el marco de este invento.

A título de ejemplo, se describirá el fun-

cionamiento de la columna de separación así como los dispositivos anexos que permiten la eliminación del agua.

5. El conjunto de los dispositivos se halla representado en la figura 3. Comprende un matraz 1 con tres tubos de vidrio pyrex sobre el cual va montada una columna de destilación adiabática de dobles paredes plateadas designadas por 2. La columna está llena de anillos de Dixon 3 que permiten aumentar su
10. eficacia. La guarnición se interrumpe en el medio de la columna en un pequeño intercalo a cuyo nivel tiene lugar la alimentación 4 de la solución a tratar, es decir, la solución de ácido bórico natural en el azeótropo dietilamina-metanol. La columna está coronada
15. por un refrigerante tipo condensador 5 que permite recoger directamente el destilado en el depósito 6

La aportación de agua se efectúa en la parte superior del depósito por medio de una bomba dosificadora 7. El caudal de agua se ajusta convenientemente de modo que se mantenga el contenido de 2,2%
20. y se realice la saponificación del borato de metilo. La homogeneización de la solución en el depósito 6 se efectúa permanentemente por medio del agitador magnético 8. La extracción de la solución de borato de dietilamina enriquecido en B¹¹ se realiza por medio de la espita 9. La solución condensada refluye a
25. la columna por intermedio del medidor de caudal 10. El aparato está protegido de los riesgos de sobrepresión por el manómetro 11.

30. Para mantener constante el contenido de

- agua en el calderin 1, es decir, para evitar la acumulación de agua en el mismo, hace falta extraer de este calderin, por unidad de tiempo, un volumen de agua igual al añadido en la cabeza de la columna. Se
5. extrae por tanto del calderin 1, por intermedio de la bomba 12, el líquido a rebajar de agua. Una columna anexa de rectificación 13 separa el agua de los constituyentes volátiles de la mezcla: borato de metilo, dietilamina y metanol. Estos elementos volátiles
10. s condensan en la cabeza de la columna en el depósito 15, y son enviados de nuevo al calderin 1 de la columna principal por intermedio de la bomba dosificadora 17. La fracción acuosa de la solución refluye al calderin 18 y arrastra una proporción importante de boro como deja prever el examen de la curva
15. 1. Para asegurar el funcionamiento permanente de la instalación se debe por tanto: extraer por unidad de tiempo del calderin 18 una cantidad de agua igual a la añadida en la cabeza de la columna principal e impedir que la totalidad del boro se acumule en el calderin 18 gracias a un dispositivo de reciclado.
- 20.

- La extracción del agua se realiza insertando entre el calderin 18 y la columna 13 un elemento de condensación parcial 20. La solución bórica del
25. calderin 18 destila; su vapor, que no contiene sino indicios insignificantes de boro, se escapa por el embudo en dirección a la columna 13. Una fracción débil, pero suficiente, de este vapor se condensa en las paredes del elemento 20 dando lugar a la formación de finas gotitas de agua que se acumulan en el
- 30.

fondo del recipiente. Este agua es eliminada, en una proporción conveniente, por la bomba dosificadora 22, en tanto que una fracción calculada de la solución acuosa saturada del calderin 18 es enviada de nuevo al calderin 1 del elemento principal por la bomba dosificadora 21.

El reciclado del boro se efectúa por parte del elemento de bomba 21 que reinyecta permanentemente en el primer calderin una fracción de la solución rica en boro del calderin 18. La relación de las concentraciones del boro en los calderines 1 y 18 está en función de la relación de los caudales de las bombas de extracción 12 y de reinyección 21.

En la figura 3 puede observarse que el depósito 15 va unido al depósito 6 para evitar las diferencias de presiones entre las columnas 2 y 13; por otra parte, una junta de mercurio 16 realiza la estanqueidad del conjunto del dispositivo.

A título de ejemplo, se ha medido el factor de enriquecimiento en equilibrio de una columna de un tipo determinado para un caudal asimismo determinado. Se ha operado con una columna principal 2 de 25 mm de sección, 120 mm de altura con relleno de anillos de Dixon de 3 mm que funciona con una producción de 300 ml/h. La columna de rectificación poseía un diámetro de 25 mm y una altura de 180 mm. El relleno estaba constituido por hélices de vidrio.

Se ha repartido el ácido bórico en la forma siguiente:

1,25 g/l en el depósito 6 con la relación $\frac{B11}{B10} = 5,00 \pm 0,05$

1,4 g/l en el calderin 1)
30 g/l en el calderin 18) con la relación $\frac{B11}{B10} =$
0,84 g/l en el depósito 15) $= 0,04 \pm 0,04$

5. El factor de enriquecimiento en el equilibrio es por tanto muy próximo a 1,25 lo cual corresponde a una altura de plato teórico de 15 cm.

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada
15. en Francia con el número PV. 66.348 de 21 de junio de 1966, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención
20. por veinte años en España sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE ISOTOPOS DEL BORO", caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la separación de isótopos del boro, caracterizado porque se separa
25. el isótopo del boro de masa 10 del isótopo del boro de masa 11 por intercambio químico entre un éster bórico y un borato de una base volátil, efectuándose el intercambio en una columna por paso en contracorriente del éster bórico en forma de vapor y del
30. borato de la base volátil en forma de solución.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster bórico está constituido por el borato de metilo

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la base volátil está constituida por la dietilamina.

10. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el borato de la base volátil se hidroliza en la cola de la columna liberando ácido bórico, reaccionando dicho ácido con alcohol para proporcionar un éster bórico que destila en la cabeza de la columna al mismo tiempo que la base volátil igualmente liberada por la hidrólisis.

15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la base volátil se condensa en la cabeza de la columna provocando la saponificación del éster bórico.

20. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la saponificación del éster bórico se efectúa en presencia de una pequeña cantidad de agua.

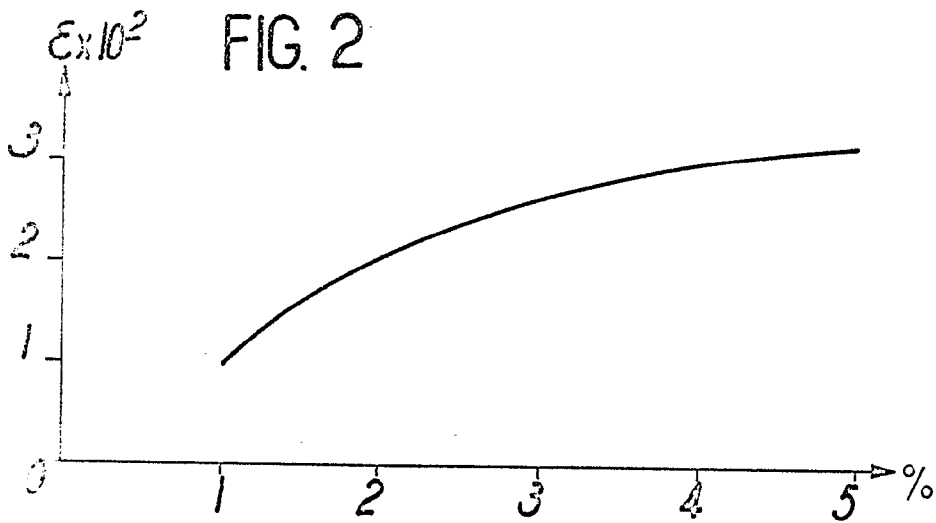
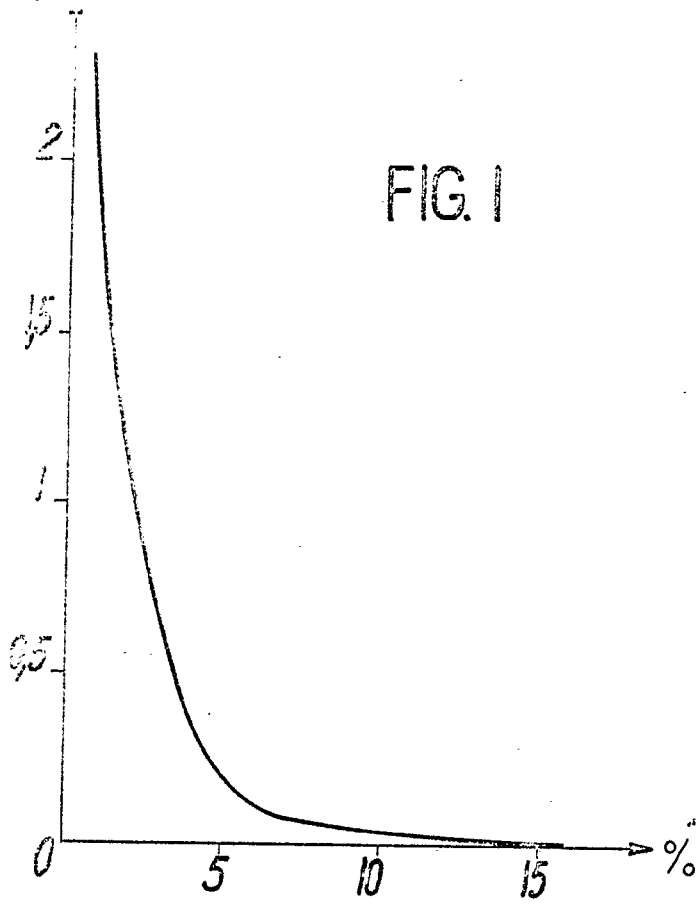
25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el contenido en agua es del orden de 2,2% para obtener una equipartición del boro entre la fase vapor y la fase líquida.

30. 8.- " PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE ISOTOPOS DEL BORO", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y en los dibujos adjuntos.

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

Madrid,

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.



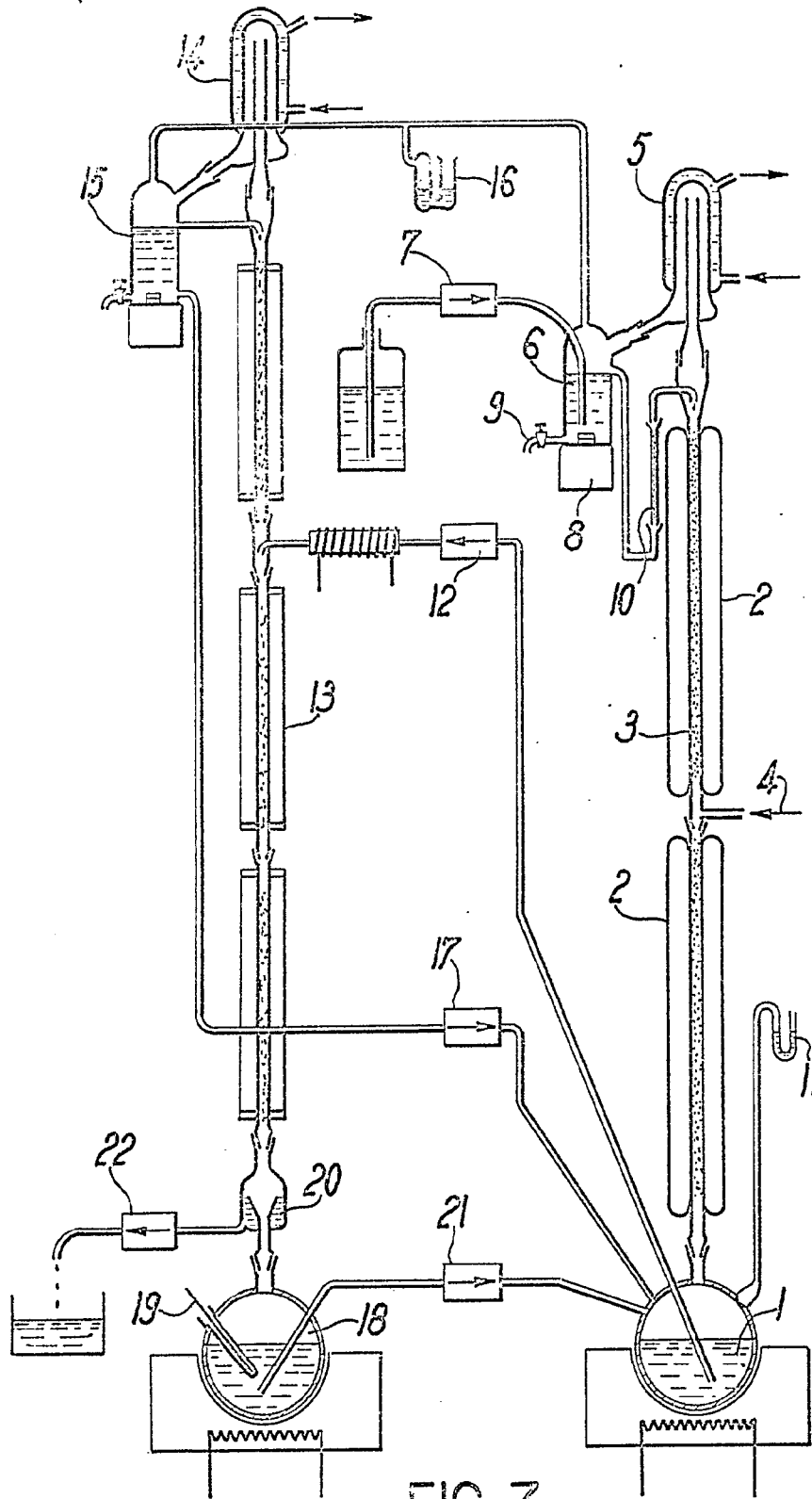


FIG. 3