

TECNICA  
C. 01  
SUBCLASE B

378021

P.- 44.554  
B 3237.3 AM

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE

entidad / ~~de nacionalidad~~ francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE RE-ENRIQUECIMIENTO DEL HIDROGENO EMPOBRECIDO CON DEUTERIO" (Clase Internacional 01b)

25.5.1970

378921



Las instalaciones de producción de agua pesada o, de modo más general, de compuestos deuterados extraían frecuentemente el deuterio a partir de hidrógeno o de compuestos hidrogenados, con un contenido isotópico inicial sensiblemente natural, pero disponibles en cantidad limitada en una instalación dada.

En teoría, la producción de sustancia enriquecida con deuterio en tal instalación está limitada, por lo tanto, por la cantidad de este isótopo disponible en la reserva almacenada de hidrógeno existente en el lugar de la instalación.

Para hacer a esta producción prácticamente independiente de las disponibilidades de la reserva de hidrógeno, es sabido enriquecer el hidrógeno desde el que se ha extraído el deuterio, por medio de un intercambio isotópico con agua natural, que constituye un contenedor de deuterio muy abundante. Se sabe igualmente que tal intercambio es económicamente desfavorable cuando se realiza en fase gaseosa, pero que es favorable cuando se realiza en fase líquida. Es necesario entonces recurrir a un catalizador, heterogéneo u homogéneo.

El empleo de los catalizadores heterogéneos presenta dos inconvenientes principales en fase líquida: por una parte, su envenenamiento es muy rápido, y por otra parte la recuperación y la recirculación de los catalizadores en suspensión fina, que son los más activos, son muy complicadas y onerosas; ahora bien, tal recirculación es no obstante necesaria por razón del precio elevado de estos catalizadores.

Los catalizadores homogéneos tienen la ven-



taja de no envenenarse (contaminarse) cuando los reactivos son suficientemente puros; para obtener, no obstante, una velocidad industrialmente rentable de la reacción de intercambio, es necesario emplear concentraciones elevadas de catalizadores, es decir finalmente cantidades importantes. En estas condiciones, se hace económicamente muy interesante recuperarlos, pero esto era muy difícil con catalizadores tales como sosa o potasa.

El presente invento tiene como objeto, precisamente, un procedimiento de re-enriquecimiento del hidrógeno empobrecido con deuterio en una instalación de producción de productos deuterados y, especialmente, de agua pesada, que permite superar los inconvenientes precedentes por el empleo de catalizadores homogéneos fácilmente recuperables.

El procedimiento de re-enriquecimiento del hidrógeno, objeto del invento, está caracterizado esencialmente porque, en un intercambio isotópico entre hidrógeno gaseoso empobrecido con deuterio y agua natural líquida, se utiliza como catalizador una base soluble en agua y con una tensión de vapor superior a la del agua, y porque después se efectúan de modo continuo la recuperación de este catalizador a partir de la fase líquida y su recirculación.

La puesta en práctica del procedimiento objeto del invento permite por lo tanto realizar el intercambio isotópico con grandes cantidades de catalizador, y por lo tanto lograr un rendimiento elevado, sin que sea necesario no obstante gravar la economía del procedimiento con el desecho de este catalizador. En efecto, la fir-

378921

30 MAY 1970



ma solicitante ha puesto en evidencia, dentro del marco del presente invento, que ciertos catalizadores homogéneos presentan, en concentración elevada, una actividad y una posibilidad de separación desde el agua que son su-  
5 ficientes para permitir el re-enriquecimiento del hidrógeno empobrecido con deuterio en una torre a elevada temperatura, así como una recuperación y una re-utilización del catalizador, en condiciones económicas muy ventajosas.

El catalizador empleado no debe degradarse, evidentemente, en contacto con el agua ni con el hidrógeno, ni constituir con el agua un azeótropo que entraña una pérdida considerable de la base en el agua residual o una recirculación demasiado importante, con el catali-  
10 zador, de agua empobrecida con deuterio, lo cual se opondría al resultado buscado.

Las sustancias utilizadas como catalizador deben tener finalmente, y sobre todo, un punto de ebullición suficientemente inferior al del agua para permitir su destilación a partir de su solución acuosa, sin consu-  
15 mo importante de calor.

Según el invento, se utilizan preferentemente, pero no de modo exclusivo, amoníaco o aminas volátiles y solubles en agua. A este título, aminas primarias, secundarias o terciarias tales como monometilamina, dime-  
20 tilamina, trimetilamina, monoetilamina y dietilamina han proporcionado muy buenos resultados.

El procedimiento de re-enriquecimiento del hidrógeno empobrecido con deuterio, objeto del invento, se puede llevar a la práctica en una torre de intercambio isotópico, de un tipo conocido, y que funciona a tempera-  
30



tura única donde el agua líquida y el hidrógeno gaseoso circulan en contracorriente. Como sistema de contacto pueden emplearse platos perforados o con válvulas de chapaleta, con un relleno o con eyectores. La temperatura en la

5 torre de re-enriquecimiento está comprendida entre 100 y 350°C, preferentemente entre 200 y 300°C., con el fin de que el valor correspondiente del factor de fraccionamiento isotópico permita re-enriquecer suficientemente el hidrógeno. Por tener que ser bastante elevada la presión para

10 que el agua y el catalizador sean líquidos a estas temperaturas, se trabaja entre 15 y 500 atmósferas, y preferentemente entre 150 y 300 atmósferas.

Según una característica del procedimiento objeto del invento, la recuperación del catalizador se realiza por destilación de la solución de agua empobrecida

15 cuando su volatilidad lo permite; en una variante interesante, esta destilación se realiza por expansión de la solución acuosa empobrecida cuando ésta abandona la torre de intercambio a presión y temperatura elevadas.

20 El catalizador, una vez recuperado, es reintroducido normalmente en la torre de intercambio con agua de alimentación de composición isotópica natural.

En el caso particular en que el catalizador es tal que, por haber participado en la torre ciertos de sus átomos de hidrógeno en la reacción de intercambio, se

25 ha reducido su contenido isotópico en deuterio, puede existir interés, según el invento, en enriquecerlo por intercambio isotópico con agua natural en una torre aneja, antes de recircularlo a la torre principal de intercambio.

30 Esto ocurre en particular con el amoníaco y las aminas

378921

30



primarias y secundarias, ya que se sabe, en efecto, que los átomos de hidrógeno fijados sobre el nitrógeno del amoníaco o de las aminas primarias y secundarias se intercambian isotópicamente con el agua, dando lugar a un factor de separación próximo a la unidad. Por consiguiente, los catalizadores recuperados tienen, para los átomos de hidrógeno de su función amina, sensiblemente el contenido isotópico del agua residual empobrecida; según la concentración en catalizador que se haya fijado para la solución de alimentación de la torre de intercambio, se puede desear evitar la dilución isotópica que resultaría de la reintroducción de catalizador empobrecido en el circuito de intercambio principal.

Haciendo referencia a las figuras esquemáticas 1 y 2 adjuntas, se van a describir a continuación diversos ejemplos de puesta en práctica del procedimiento de re-enriquecimiento del hidrógeno empobrecido que es objeto del invento. Las disposiciones de realización que se describirán a propósito de estos ejemplos deberán ser consideradas como formando parte del invento, entendiéndose que igualmente podrían utilizarse, sin salirse del marco de éste, cualesquiera otras disposiciones equivalentes.

La figura 1 representa el esquema general de una instalación de re-enriquecimiento destinada a poner en práctica el procedimiento del invento;

La figura 2 es una versión mejorada del dispositivo de la figura 1 en la cual se prevé una torre de intercambio isotópico para el re-enriquecimiento del catalizador antes de su reintroducción en la torre de in-



tercambio principal.

En los dos ejemplos de puesta en práctica descritos haciendo referencia a las figuras 1 y 2, el procedimiento objeto del invento es utilizado para el re-enriquecimiento con deuterio de un hidrógeno empobrecido procedente de una instalación de producción de agua pesada. En estos dos ejemplos, el catalizador utilizado es amoníaco gaseoso.

En la figura 1 adjunta, el agua de alimentación que llega por el conducto 1 es cargada en 2 con amoníaco catalizador, y después es introducida por el conducto 3 en el reactor 4, a la temperatura y a la presión deseadas para realizar el intercambio isotópico  $H_2-H_2O$  líquido en contracorriente. En la parte inferior del reactor de intercambio, el agua, empobrecida en deuterio y que contiene el catalizador, pasa por el conducto 5 a una sección de saturación 6 en contracorriente con hidrógeno. Esta sección de saturación tiene como misión saturar el hidrógeno empobrecido, que llega por 7 y que está seco, a la vez con  $H_2O$  y con  $NH_3$ . Dicho de otro modo, a partir de su entrada por 8 en la torre de intercambio 4, el hidrógeno tiene contenidos prácticamente constantes de  $H_2O$  y de  $NH_3$ . En esta sección de saturación, las condiciones operatorias, temperatura y presión, son las mismas que en el reactor de intercambio isotópico 4.

El catalizador, arrastrado por el agua que sale de la sección 6 por el conducto 9, es recuperado en un separador 10, por simple expansión y, como consecuencia, por ebullición de la solución. El agua residual es expulsada por el conducto 11, mientras que el catali-

378921



lizador es reinyectado por 2, en el agua de alimentación por el conducto 12. La compresión del catalizador y del agua de alimentación puede realizarse antes o después de su mezclado.

5 El hidrógeno empobrecido por un procedimiento principal de producción de agua pesada, llega por el conducto 7 al saturador 6. Entonces el hidrógeno se satura con vapor de agua y con catalizador y penetra por el conducto 8 en el reactor de intercambio isotópico 4. El hidrógeno re-enriquecido sale por el conducto 13 del reactor de intercambio 4 y es deshumidificado por enfriamiento en 14 antes de ser devuelto al circuito de producción principal por el conducto 16. El agua y el amoníaco condensador en 14 son introducidos de nuevo en el agua natural de alimentación por el conducto 15.

13 En una variante de puesta en práctica del procedimiento, no representada en las figuras, la sección de saturación 6 puede ser reunida con la parte inferior del reactor 4.

20 Para los intercambios de temperatura, pueden considerarse, según cada caso particular, numerosas variantes de puesta en práctica. Por ejemplo puede utilizarse el calor del hidrógeno que abandona por 13 el reactor 4 para calentar el hidrógeno que llega por el conducto 7. Este intercambio de temperatura permite deshumidificar en 25 14 el hidrógeno re-enriquecido. Esto puede realizarse por un intercambio indirecto gas-gas o con ayuda de un fluido intermedio por medio de un intercambiador no representado en la figura 1. Además, el agua de alimentación es calentada por un intercambio líquido-líquido indirecto en el 30

378921

30



agua residual, por medio de un intercambiador, igualmente no representado en la figura 1.

Una variante mejorada del procedimiento de re-enriquecimiento objeto del invento está descrita haciendo referencia a la figura 2. Consiste en re-enriquecer isotópicamente el catalizador por un intercambio en contracorriente entre la base volátil y el agua líquida con un contenido isotópico natural. Para esto, se efectúa este intercambio en una torre de intercambio isotópico en contracorriente 17 y el agua utilizada es introducida de nuevo por el conducto 18 en el separador 10 con el fin de recuperar la parte de catalizador arrastrada en la torre 17. Bien entendido, este modo de proceder es inútil cuando el catalizador es una amina terciaria, para la cual los átomos de hidrógeno no dan lugar a un apreciable intercambio isotópico.

En un ejemplo particular de puesta en práctica de una instalación según la figura 2, se ha re-enriquecido el hidrógeno que proviene de una fábrica principal de producción de compuesto deuterado, desde un contenido de 13,5 ppm hasta un contenido de 67,5 ppm. Para esto, se ha trabajado a 200°C con agua, que, entrando con 150 ppm en el reactor, salía de él a 42 ppm. Para una proporción molar del caudal líquido al caudal gaseoso de hidrógeno de 0,5, el número de platos teóricos necesario era entonces de 7,2. El catalizador empleado era amoníaco resultante de la disolución en agua de amoníaco gaseoso cuya concentración está comprendida entre 0,5 molar y 3 molar.

Hay que hacer observar, finalmente, que el procedimiento objeto del invento se aplica indiferentemen-

378921

30



5 te al re-enriquecimiento del hidrógeno que proviene de cualquier procedimiento de extracción de deuterio desde este hidrógeno, tal como por ejemplo la destilación de hidrógeno líquido con vistas a la producción de  $D_2$  o los intercambios isotópicos en los que participa el hidrógeno, tal como el procedimiento  $NH_3 - H_2$  o  $H_2 -$  aminas.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 23 de abril de 1969, bajo el número E. N. 6912753, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

15

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

20

1.- Procedimiento de re-enriquecimiento del hidrógeno empobrecido con deuterio en una instalación de producción de productos deuterados y especialmente de agua pesada, caracterizado porque, en un intercambio isotópico entre hidrógeno gaseoso empobrecido con deuterio y agua ordinaria líquida, se utiliza como catalizador una base soluble en agua y con una tensión de vapor superior a la del agua, y porque después se efectúan de modo continuo la recuperación de este catalizador a partir de la fase líquida y su recirculación.

25  
30



2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
en el cual la recuperación del catalizador se realiza  
por simple expansión de la solución que sale de la torre  
de intercambio, siendo tales las condiciones de tempera-  
5 tura y de presión que esta expansión provoca la ebullición y por consiguiente la evaporación del catalizador.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
en el cual la temperatura y la presión en la torre de  
intercambio están comprendidas respectivamente entre  
10 100°C y 350°C, preferentemente entre 200°C y 300°C, y  
entre 15 y 500 atmósferas, preferiblemente entre 150 y  
300 atmósferas.

4.- Procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones precedentes, en el cual el catalizador  
se escoge en el grupo de cuerpos que comprenden amoníaco,  
15 monoetilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetilamina o dietilamina.

5.- Procedimiento según una cualquiera de las  
reivindicaciones 1 a 4 anteriores, en el cual la base  
volátil es reenriquecida isotópicamente en una torre de  
20 transferencia en contracorriente con agua líquida, antes de ser introducida de nuevo en el agua de alimentación.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5,  
25 en el cual el agua que abandona la torre de transferencia es retirada al nivel de la separación catalizador-agua residual, con el fin de extraer de ella el catalizador arrastrado.

7.- PROCEDIMIENTO DE RE-ENRIQUECIMIENTO DEL  
30 HIDROGENO EMPOBRECIDO CON DEUTERIO.

378921

30



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

Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 30 MAY. 1970

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Per Podar

SAP%

25.5.1970

378921

30 MAY 1974

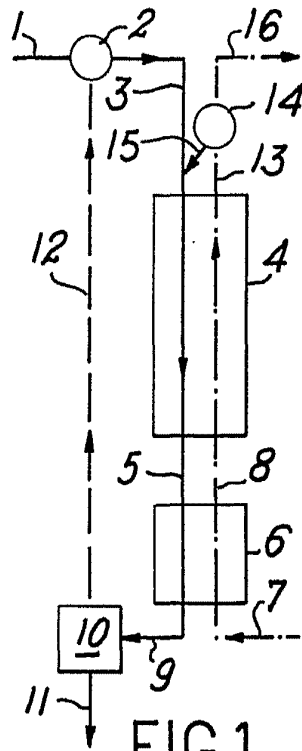


FIG.1

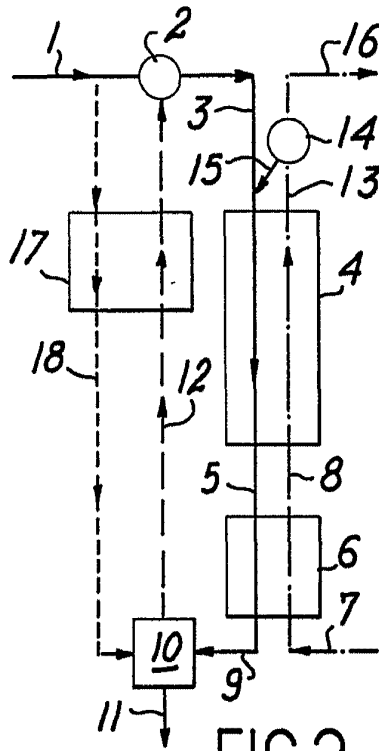


FIG.2

For Podes