

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	(11) NUMERO 446.328	A1
	(22) FECHA DE PRESENTACION 24-3-76	

P.- 62.511
U.S. 570.850

PATENTE DE INVENCION

A1 446328 771216 BOLD 59/34

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO 570.850	23-4-75	EE.UU.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL G21G 1/00	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	---	--

(54) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO DE SEPARACION DE ISOTOPOS"

(71) SOLICITANTE (S) EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Linden, Nueva Jersey, Estados Unidos de América
--

(72) INVENTOR (ES) Andrew Kaldor

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

POOR
QUALITY

1 Esta Solicitud de Patente se refiere a procedimientos
de separación de isótopos en los que, en una primera etapa,
se utiliza radiación IR para excitar selectivamente un isó-
topo de una mezcla isotópica en condiciones en que tiene lu
5 gar la absorción múltiple de fotones infrarrojos, y dicho
isótopo excitado se convierte en una segunda etapa, en una
forma que puede ser separada de dicha mezcla. La segunda e
tapa se limita a la combinación de electrones térmicos con
dicho isótopo excitado para formar iones negativos que su -
10 fren una descomposición unimolecular formando un fragmento
iónico que puede ser separado seguidamente de dicha mezcla
isotópica.

La presente invención se refiere a un procedimiento
para separar un compuesto en dos o más partes, en cada una
15 de las cuales las abundancias de los isótopos de un elemen
to dado difieren de las abundancias de los isótopos del mis
mo elemento en dicho compuesto. En una realización, la in -
vención se refiere a un método para la excitación vibracio
nal, isotópicamente selectiva, de compuestos gaseosos, que
20 tienen preferiblemente la fórmula general MF_6 , en la que M
se selecciona del grupo que consta de U, S, W, Se, Te, Mo,
Re y Tc, más preferiblemente UF_6 y SF_6 mediante absorción
múltiple de fotones infrarrojos, seguido por la unión simul
tánea y/o subsiguiente de electrones térmicos a dichos com
25 puestos excitados por vibraciones, para formar iones negati
vas que se descomponen en fragmentos iónicos y son separados
de los compuestos sin excitar. Los compuestos de fórmula
 MF_6 que son excitados por vibraciones hasta una energía crí
tica se descomponen en especies MF_5^- , por ejemplo UF_5^- y SF_5^- .
30 Los iones producidos de este modo pueden ser separados por

1 medios conocidos en la técnica. Estos iones negativos esta
rán enriquecidos en el isótopo de la especie que haya sido
excitada por las vibraciones de modo preferente. Los iones
negativos formados a partir de compuestos sin excitar, por
5 ejemplo, UF_6^- y SF_6^- pueden ser recogidos también proporci
nando una fracción que está enriquecida en el isótopo sin
excitar.

Con objeto de que la presente invención pueda ser com
prendida con claridad, es útil pasar revista a la técnica
10 anterior relativa a la separación fotoquímica de isótopos.
La Patente de EE.UU. 2.713.025 y la Patente Británica
1.237.474 son buenos ejemplos de procedimientos para la se
paración fotoquímica de los isótopos de mercurio. El primer
requisito para una separación fotoquímica de isótopos es
15 que se encuentren condiciones tales que átomos o moléculas
de un isótopo de un elemento dado absorban luz más fuerte
mente que los átomos o moléculas de otro isótopo de dicho
elemento. El mercurio es un metal volátil y forma con faci
lidad un vapor de átomos. Dichos átomos absorben luz ultra
20 violeta a 2537 \AA . La línea de absorción del Hg^{202} está des
plazada en $0,01 \text{ \AA}$ con respecto a la línea de absorción del
 Hg^{200} . Dado que las líneas de absorción son sumamente es
trechas, puede, mediante el uso de una luz en una región de
longitud de onda críticamente estrecha, excitarse o bien el
25 Hg^{200} o el Hg^{202} .

El segundo requisito para una separación fotoquímica
de isótopos es que aquellos átomos o moléculas que son ex
citados por luz sufran algún proceso que no sufran los áto
mos o moléculas que no han sido excitados, o por lo menos,
30 no lo sufran tan rápidamente. Un cuanto de luz ultravioleta-

1 ta de 2537 Å comunica una excitación de 112,7 Kcal/mol, al
átomo de mercurio que le absorbe. El número de átomos de
mercurio que son excitados térmicamente a temperatura am-
5 biente hasta esta energía es pequeño y tiende a disminuir,
de aquí que los átomos excitados por luz no se diluyan con
átomos excitados por medios térmicos. Los átomos de esta
excitación elevada sufren fácilmente reacciones con el H₂O
(como se enseña en la patente de EE.UU.) o con O₂, HCl o
butadieno (como se enseña en la patente Británica), no te-
10 niendo lugar dichas reacciones a temperatura ambiente con
mercurio sin excitar.

Sin embargo, el uranio es un metal muy refractario,
y hierve sólo a temperaturas extremadamente elevadas. Así
pues, el uso del procedimiento antes descrito con átomos de
15 uranio en lugar de mercurio, implica dificultades evidentes.
La forma más volátil del uranio es el UF₆. El U²³⁵F₆ y el
U²³⁸F₆ absorben ambos luz ultravioleta y lo hacen casi en
la misma extensión en todas las longitudes de onda en el
UV; por tanto, la excitación UV del UF₆ no satisface el pri-
20 mer requisito de la separación fotoquímica de isótopos. Sin
embargo, el UF₆ puede absorber también luz infrarroja en la
región de alrededor de 626 cm⁻¹ (la banda V₃) y de 189 cm⁻¹
(la banda V₄). Ambas bandas, la V₃ y V₄ del U²³⁵F₆ están des-
plazadas respectivamente, pero la magnitud de estos despla-
25 zamientos es pequeña comparada con la anchura de las bandas;
en otras palabras, los espectros de absorción infrarrojos
del U²³⁸F₆ y U²³⁵F₆ no coinciden exactamente, pero se super-
ponen en todas las longitudes de onda de modo que si un isó-
topo absorbe luz también lo hará el otro en un grado sustan-
30 cial. Por tanto, la excitación infrarroja de UF₆ por absor-

1 ción de un fotón IR solo, es un proceso de selectividad isotópica limitada.

5 Existe un problema semejante con respecto a otras especies tales como el azufre. La composición del vapor de azufre es muy compleja y se determina mediante la temperatura del sistema. Uno de los compuestos más volátiles de azufre es el SF_6 . El $^{32}SF_6$ y el $^{34}SF_6$ absorben ambos luz ultravioleta en vacío, y con la posible excepción de la estructura vibrónica, no hay diferencia en los espectros de absorción. El SF_6 absorbe radiación infrarroja en la región de 948 cm^{-1} aproximadamente y el espectro de absorción infrarrojo del $^{32}SF_6$ y del $^{34}SF_6$ muestran un desplazamiento isotópico. En este caso, en contraste con el UF_6 , es posible encontrar regiones del espectro de absorción infrarrojo donde un isótopo absorberá luz, y en un grado sustancial, el otro no. Las especies de banda caliente, térmica, limitan, sin embargo, la utilidad de la excitación con un solo fotón en términos de preparar las especies para su separación.

20 El segundo requisito para la separación isotópica es también una cuestión de cierta dificultad para el UF_6 , el SF_6 y otras especies MF_6 . Las moléculas MF_6 que son excitadas por la luz IR no son necesariamente diferentes de moléculas que han sido excitadas al mismo nivel de energía por excitación térmica. La mayor parte de los procesos que sufrirán las moléculas excitadas por la luz, los sufrirán también aquellas moléculas que son excitadas térmicamente al mismo nivel de energía. Esta dilución de las moléculas excitadas por la luz con moléculas excitadas térmicamente hará descender además el factor de separación isotópica.

30

1 La presente invención es un procedimiento de tres etapas, que puede ser ilustrado mediante la separación de isótopos de UF_6 . En la primera etapa las moléculas UF_6 que han de ser separadas isotópicamente se irradian con un láser infrarrojo potente durante un tiempo inferior a 10^{-3} segundos bajo condiciones tales que al menos el 0,1% de las moléculas $U^{235}F_6$ o $U^{238}F_6$ que se irradian absorbe una energía de más de 2400 cm^{-1} que es equivalente a un contenido de energía vibracional de $4\text{ } \nu_3$. Esto puede hacerse usando el procedimiento de absorción fotónica múltiple sucesiva, es decir, si se irradia UF_6 a una densidad de potencia superior a 10^4 vatios por cm^2 por torr de presión de UF_6 en presencia de un segundo gas, el cual tiene una presión parcial de 5 veces por lo menos la presión parcial del UF_6 , entonces el UF_6 puede ser excitado sucesivamente desde el estado vibracional fundamental al primer estado vibracional excitado, al segundo estado vibracional excitado, al tercer estado vibracional excitado, al cuarto estado vibracional excitado, etc., componiéndose la selectividad isotópica de cada etapa de excitación a medida que prosigue la excitación sucesiva. Esta excitación puede ser conseguida también mediante cierto número de otros procesos de absorción multifotónicos conocidos ahora en la técnica, ninguno de los cuales requiere, necesariamente, la presencia del segundo gas. Condiciones semejantes podrían mantenerse para el SF_6 y otras especies MF_6 . Ha de apreciarse que una separación de isótopos eficaz mediante unión de electrones requiere que las moléculas excitadas de modo preferente sean excitadas por encima del contenido de energía vibracional térmica. Esto es, las moléculas excitadas de

1 modo preferente deben ser excitadas al menos con 4 cuantos
en el modo vibracional γ_3 .

La segunda etapa de la presente invención es la --
reacción del compuesto excitado por vibraciones, por ejem-
5 plo, el UF_6 , el SF_6 y otras especies MF_6 , con electrones
términos, siendo generados dichos electrones térmicos por
medios conocidos en la técnica. La proporción de electro-
nes térmicos a especies MF_6 en total debe ser de 0,1 por
lo menos. La neutralidad de carga en el aparato experimen-
10 tal puede ser mantenida usando medios conocidos en la téc-
nica como se ilustra adicionalmente a continuación. El tie-
po total durante el que las especies MF_6 están en contac-
to con los electrones térmicos, tanto antes como después
de dicha irradiación, debe ser inferior a 10^{-3} segundos.

15 Las razones para los requisitos anteriores y la pre-
ferencia por electrones térmicos son complejas y están en
relación con el problema de la dilución térmica. Según se
ha indicado anteriormente, las moléculas UF_6 así como tam-
bién otros compuestos excitados por vibraciones, que se ex-
20 citan de un modo selectivo isotópicamente mediante un lá-
ser IR, se diluyen con UF_6 u otras moléculas MF_6 excitados
térmicamente a los mismos niveles energéticos. La enseñan-
za de la presente invención es que este efecto indeseable
de dilución sea reducido al mínimo excitando rápidamente
25 una fracción significativa (más de 0,1%) de dicho compues-
to isotópico, que en el caso del UF_6 puede ser o bien
 $U^{235}F_6$ o $U^{238}F_6$. Una vez formadas las moléculas fotoexcita-
das (excitadas por vibraciones) son convertidas en iones
por reacción con los electrones térmicos y son separadas
30 mediante procedimientos de desexcitación. Las moléculas ex-

1 citadas térmicamente también serán separadas mediante --
reacción y desexcitación pero se formarán continuamente
nuevas moléculas de UF_6 excitadas térmicamente a partir de
moléculas de UF_6 sin excitar. Así, después de irradiación
5 con el láser IR la relación de moléculas fotoexcitadas res-
pecto a moléculas excitadas térmicamente disminuirá conti-
nuamente y la dilución indeseable aumentará continuamente.
Bajo la mayor parte de las condiciones la vida del UF_6 fo-
toexcitado, por ejemplo, será de 10^{-3} segundos o menos, y
10 es la enseñanza de la presente invención que tanto el tiem-
po de irradiación como el tiempo de contacto sean inferior-
es a 10^{-3} segundos con objeto de reducir al mínimo el efec-
to de dilución.

Dado que este tiempo muy limitado está disponible pa-
15 ra reacción entre UF_6 fotoexcitado y los electrones térmi-
cos, es necesario usar dichos electrones térmicos en un ex-
ceso considerable sobre el UF_6 fotoexcitado con objeto de
conseguir una recuperación aceptablemente eficaz del últi-
mo. Por tanto, la presente invención enseña que la propor-
20 ción de electrones térmicos con respecto a UF_6 total, por
ejemplo, debe ser de 0,1 por lo menos.

El uso de electrones térmicos como reactivo con el
que reacciona el UF_6 fotoexcitado, es ventajoso por cierto
número de razones. En primer lugar existe una ventaja ge-
25 neral de los electrones térmicos sobre otros reactivos. Se
sabe que la constante de velocidad de unión de los electro-
nes térmicos es muy grande, mayor que cualquier constante
de velocidad de reacción química conocida. En segundo lu-
gar es bien sabido que cuando una molécula excitada con vi-
30 braciones choca con una molécula sin excitar, la excitación

1 puede ser transferida quedando la primera molécula sin ex-
citar y la última molécula excitada. Este proceso es deno-
minado transferencia V-V y puede ser un proceso sumamente
eficaz. Si se intenta hacer reaccionar el UF_6 fotoexcitado
5 con un reactivo molecular, la transferencia V-V podría dar
como resultado la pérdida rápida del UF_6 fotoexcitado. El
uso de electrones térmicos que no pueden sufrir la trans-
ferencia V-V evita este riesgo.

10 En tercer lugar, los electrones térmicos tienen la
ventaja de ser generados in situ rápidamente bombardeando
gas helio con partículas emitidas a partir de radioisótopos
y por otros medios conocidos en la técnica.

15 En cuarto lugar, las especies formadas por unión de
electrones térmicos a SF_6 , UF_6 y otras especies MF_6 exci-
tadas, se disociarán rápidamente proporcionando especies
 MF_5^- . Aquellas moléculas que no poseen la energía interna
crítica se ponen en contacto forman sólo MF_6^- . Las dos es-
pecies pueden ser separadas después mediante cierto número
de métodos conocidos en la situación de la técnica.

20 Entre otros, éstos pueden ser, por ejemplo, reaccio-
nes químicas de los iones tales como $MF_5^- + X \rightarrow X^- + MF_5$,
cuando MF_5 es un precipitado, y $MF_6^- + X \rightarrow X^- + MF_6$, cuan-
do MF_6 es una especie en fase gaseosa.

25 Según la descripción anterior, la presente invención
se distingue fácilmente de la técnica anterior. Así la Pa-
tente de EE.UU. 3,443,087 enseña la separación de $U^{235}F_6$ a
partir de $U^{238}F_6$ excitando selectivamente uno de ellos con
un láser infrarrojo, ionizando luego dichas moléculas exci-
tadas con luz ultravioleta y recuperando los iones por me-
30 dio de campos eléctricos y/o campos magnéticos o reaccio-

1 nes químicas. En una revista titulada "Photochemical Isotope Separation As Applied to Uranium" (Union Carbide Corporation Nuclear Division, Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, 15 de Marzo de 1972, K-L-3054, Revisión 1, página 29), Farrar y Smith discuten la patente anteriormente citada y comentan desfavorablemente la practicabilidad de la segunda etapa de fotoionización propuesta. Como alternativa ellos sugieren fotodisociación.

10 La Patente Británica 1.284.620, la Patente Alemana 1.959.767 y la Patente Alemana 2.150.232 enseñan el uso de radiación infrarroja para excitar selectivamente moléculas que sufren después una reacción química que las moléculas sin excitar sufren más lentamente. Sólo se proporciona un ejemplo de una de tales reacciones, la descomposición térmica del $U(OH_4)_4$.

15 En todas las referencias anteriores se enseña explícitamente que la energía dada a las moléculas en la etapa de fotoexcitación es la de un fotón IR, lo que para el UF_6 es menos de la excitación de 2400 cm^{-1} enseñada en la presente invención. Ninguna de las referencias anteriores enseña, ni muestra, ni sugiere la ventaja de excitar una fracción sustancial del $U^{235}F_6$ o el $U^{238}F_6$ reduciendo con ello la dilución térmica, ni enseña, ni muestra, ni sugiere la necesidad de un tiempo de irradiación muy corto y un tiempo de contacto muy corto, ni enseña, ni muestra, ni sugiere el uso de electrones térmicos para recuperar eficazmente el UF_6 fotoexcitado, ni enseña, ni muestra, ni sugiere el uso de descomposición unimolecular de iones negativos excitados por vibraciones producidos mediante la unión de electrones térmicos, como medio de recuperar eficazmente el

20
25
30

1 SF₆, UF₆ y otras especies MF₆ fotoexcitadas.

Puede ser separado azufre de distribución isotópica natural conforme al esquema dado seguidamente con referencia a la Figura 1.

5 Se convierte azufre en vapor de SF₆ por medios conocidos en la técnica y se mezcla con helio en la zona 1. Esta mezcla se hace pasar a una zona de reacción 2 donde es irradiada, de modo pulsado, con un láser de CO₂ (3) y dicha mezcla irradiada se pone en contacto simultáneamente con
10 electrones térmicos procedentes de una fuente de los mismos (4) que puede ser, por ejemplo, una pistola electrónica. Los iones así formados, es decir SF₆⁻ y SF₅⁻ son retirados por medio de un extractor de iones (5) y separados unos de otros por medio de un Filtro de masas (6) que puede ser un campo electromagnético aplicado. Tanto el SF₅⁻
15 que está enriquecido en ³²S, como el SF₆⁻, que está enriquecido en ³⁴S, pueden ser recogidos ajustando dicho filtro de masas, en la zona de recogida (7).

20 El láser de CO₂ se hace funcionar en las transiciones P(12) y P(14) de la banda de 10,6 μ a una densidad de potencia de 10⁴ vatios/cm² por torr. de SF₆, durante un tiempo de irradiación de 10⁻³ a 10⁻⁶ segundos, produciendo moléculas de ³²SF₆ con una energía interna de 3760 a 4000
25 cm⁻¹. La presión parcial de SF₆ en dicha zona de reacción se mantiene entre 10⁻⁴ y 10 torr. Los electrones térmicos son proporcionados a una presión parcial comprendida entre 0,01 y 100 veces la presión parcial de SF₆, y se proporciona helio a una presión parcial comprendida entre 0,01 y
30 1000 veces la presión parcial del SF₆.

El contacto de dicho SF₆, dichos electrones térmicos

1 y dicho helio, se lleva a cabo a la temperatura equivalente de 40°K a 500°K durante un tiempo de menos de 10^{-3} segundos.

5 Bajo las condiciones anteriores, la sucesión de --
reacción $SF_6^+ + e^- \rightarrow (SF_6)^+ \rightarrow SF_5^- + F$ tiene lugar con selectividad isotópica y el SF_5^- puede ser recuperado mediante cualquiera de los medios conocidos en la técnica, por ejemplo, filtración de masas mediante un campo electro-
magnético aplicado.

10 El procedimiento puede ser llevado a cabo de modo continuo. La mezcla de gas en el reactor se somete a suficientes impulsos de láser para producir el grado de conversión deseado de SF_6 . Si se deseara una mayor grado de enriquecimiento, entonces, por medios bien conocidos en la técnica,
15 los productos recogidos pueden ser convertidos en SF_6 y puede repetirse el proceso de la presente invención. Asimismo, si el SF_6 sin descomponer no es agotado hasta el nivel deseado, puede conseguirse un agotamiento adicional repitiendo el procedimiento de la presente invención. Las
20 técnicas de separación isotópica por etapas para conseguir los niveles de enriquecimiento deseados en el producto y el agotamiento de las colas son bien conocidas. Una vez alcanzado el nivel de enriquecimiento deseado el producto puede ser convertido en la forma química deseada por métodos bien
25 conocidos en la técnica. Aún cuando la realización preferida es para la separación de los isótopos del azufre, se requieren condiciones semejantes pero diferentes frecuencias de láser y diferentes contenidos de energía interna crítica para las especies UF_6 , etc. No obstante, como se ha indicado
30 anteriormente, los requisitos de energía interna se cal

1 culan en cada caso por los expertos en la técnica, haciendo
do referencia al requisito de que la molécula excitada pre-
ferentemente debe ser excitada al menos por 4 cuantos en el
modo de vibración ν_3 .

5

REIVINDICACIONES

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presen-
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España por VEINTE años, son los que se reco-
gon en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Un procedimiento de separación de isótopos que
comprende irradiar un compuesto que está constituido por
una mezcla isotópica, en condiciones en que un isótopo es
selectivamente excitado y absorbe más de un fotón, forman-
do un compuesto excitado por vibraciones, combinar un elec-
trón térmico con dicho compuesto excitado para formar iones
20 negativos que sufren una descomposición unimolecular for-
mando un fragmento iónico que puede ser separado de dicha
mezcla isotópica, y recoger dicho fragmento iónico.

25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en
el que dicho compuesto tiene la fórmula general MF_6 en don-
de M se selecciona del grupo constituido por U, S, W, Se,
Te, Mo, Re y Tc.

30 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª, en
el que dicho isótopo excitado selectivamente absorbe por
lo menos 4 cuantos en el modo de vibración ν_3 .

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, en

1. el que M se selecciona entre el grupo constituido por S y U.

5^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 4^a, en el que M es U.

6^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que la proporción de electrones térmicos a SF_6 es de 0,1 por lo menos.

7^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 6^a, en el que el tiempo durante el que el SF_6 y dichos electrones térmicos están en contacto es inferior a 10^{-3} segundos.

8^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 3^a, en el que por lo menos el 0,1% de los isótopos que se irradian absorbe al menos 4 cuantos en el modo de vibración 3°

9^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que se se para una mezcla isotópica de SF_6 en dos o más partes, en cada una de las cuales la abundancia de los isótopos de azufre es diferente de la abundancia de los isótopos de azufre en dicha mezcla, que comprende irradiar en una zona de reacción una mezcla gaseosa de SF_6 y helio, manteniéndose la presión parcial de SF_6 en dicha zona de reacción entre 10^{-4} y 10 torr, y manteniéndose la presión parcial de helio en un valor comprendido entre 0,01 y 1000 veces la presión parcial del SF_6 , con un láser de CO_2 que actúa en la banda de 10,6 μ a una densidad de potencia de 10^4 vatios/cm² por torr de SF_6 , por lo menos, durante un tiempo de irradiación de 10^{-8} a 10^{-6} segundos, para producir moléculas excitadas de $^{32}\text{SF}_6$ con una energía interna comprendida entre 3760 y 4000 cm^{-1} , y poner en contacto simultáneamente dicha mezcla gaseosa con electrones térmicos a una presión parcial de 0,01 a 100 veces la presión parcial de SF_6 , en donde dicho contacto se lleva a cabo a una temperatura equivalente comprendida entre 40°K y 600°K durante un tiempo inferior a 10^{-3} segundos, en donde dichas moléculas excitadas de $^{32}\text{SF}_6$ son convertidas en $^{32}\text{SF}_5^-$, y recoger dichas moléculas convertidas.

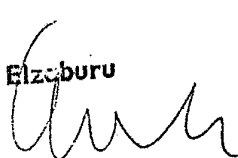
10^a.-- Un procedimiento de separación de isótopos.

1 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representa-
do en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.
Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una so-
la cara.

5 Madrid, 14. JUN. 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder,



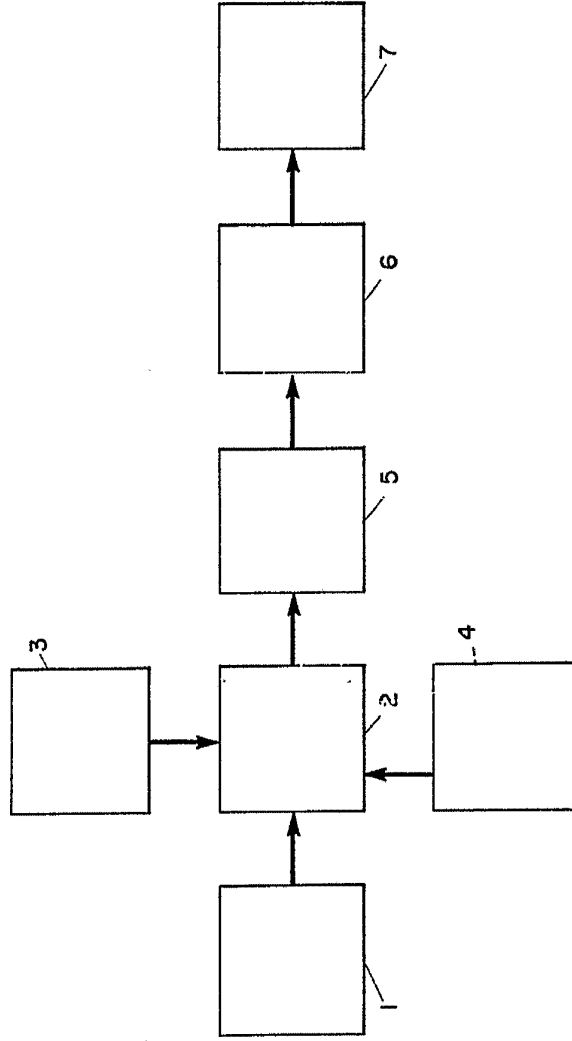
10

15

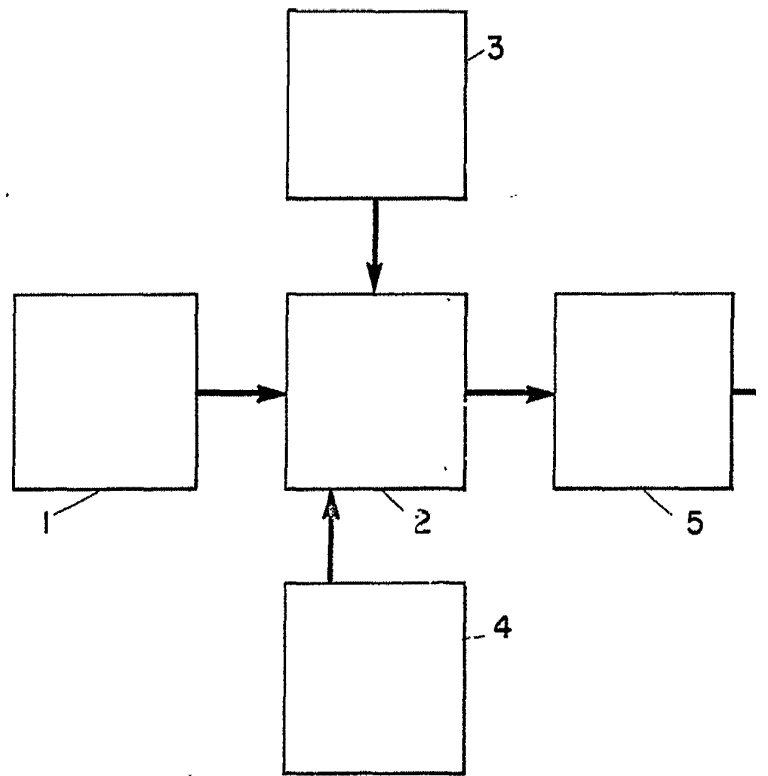
20

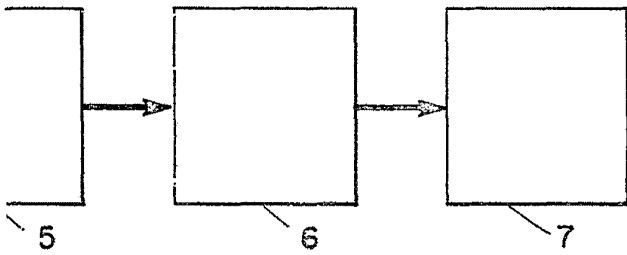
25

30



Alberto de Elizalde
For Exxon





Alberto de Elizabere
For Fodet