

1 FUNDAMENTO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para la separación de los isótopos de un elemento y, preferiblemente, de los isótopos de uranio, utilizando ciertas composiciones de materia que contienen este elemento.

5 Con el fin de apreciar la importancia de la presente invención, es importante, primeramente, entender el fundamento sobre el que se basó esta invención. Durante años, los expertos en esta técnica han tratado de aprovechar el hecho conocido de que los espectros de absorción de átomos o moléculas de un elemento dado, muestran un desplazamiento isotópico, y de que sería posible, por lo tanto, excitar isótopos de aquellos elementos con una luz de una longitud de onda seleccionada. La aplicación real de este principio, sin embargo, ha mostrado una gran dificultad en ciertos casos, principalmente por tres razones, a saber, que las líneas de absorción particulares implicadas están en unas longitudes de onda que requieren el uso de fuentes luminosas de las que no se dispone en el comercio o no son económicamente factibles; que los átomos o moléculas particulares en cuestión, no pueden obtenerse con facilidad en la fase de vapor, a temperaturas de operación razonables; o que el desplazamiento isotópico particular en cuestión, muestra bandas que se solapan, haciendo así considerablemente más difícil la excitación selectiva.

15
20
25
30 Un ejemplo del uso anterior de una fuente de luz láser, comercialmente disponible, para la separación isotópica de un compuesto gaseoso a la temperatura ambiente, se describe en dos referencias recientes. Así, Ambartzumian y

1 y otros, en un artículo publicado en Soviet Physica JEPT,
21, 375, 1975, y Lyman y otros en un artículo publicado en
Applied Physics Letters 27, 87 1975, informan sobre experi-
mentos en los que SF₆ gaseoso, a la temperatura ambiente,
se irradió mediante un láser de CO₂. La longitud de onda
5 del láser de CO₂ corresponde a una banda de absorción fun-
damental de moléculas de SF₆ que contienen un isótopo de
azufre, pero no de moléculas de SF₆ que contienen el otro
isótopo. Así, el láser de CO₂ proporciona una excitación
del SF₆ isotópicamente selectiva. Además, un láser de CO₂
10 es altamente eficaz, relativamente barato, y puede cons-
truirse en el tamaño necesario para las aplicaciones indus-
triales en gran escala. Si puede utilizarse en un procedi-
miento de separación isotópica, el láser de CO₂ es clara-
mente el láser que debe elegirse.

15 Cuando se ha intentado aplicar estas enseñanzas
a la separación del uranio, se han encontrado grandes difi-
cultades. El uranio es un metal altamente refractario, que
hierve solamente a temperaturas extremadamente altas. Así,
el uso del procedimiento arriba descrito, con átomos de ura-
20 nio, implica dificultades evidentes. La patente de Estados
Unidos 3.772.519, por ejemplo, describe el hecho de que el
metal uranio muestra un desplazamiento isotópico, y que
sus isótopos pueden ser separados mediante el empleo de va-
por de uranio. Sin embargo, en tal procedimiento son nece-
25 sarias temperaturas extremadamente altas.

Además, si se intenta emplear un láser de CO₂ pa-
ra separar isótopos en una molécula que lleva uranio, se
encuentran dificultades adicionales. Se ha prestado una
30 gran atención al uso de UF₆ para la separación con láser

1 del uranio, puesto que éste es un compuesto altamente volá
til. Sin embargo, el UF_6 tiene dos bandas de absorción fun
damentales, que se encuentran a 626 y 189 cm^{-1} , que tienen
algún desplazamiento isotópico, de tal modo que puede efec
tuarse la separación isotópica. Aunque está dentro de los
5 conocimientos de la técnica el construir láseres que fun
cionen a cualquier longitud de onda, tales láseres son ac
tualmente inferiores al láser de CO_2 , tanto en términos de
potencia como de coste.

La patente de Estados Unidos número 3.923.619 des
10 cribe el uso de UO_2F_2 para la separación de los isótopos
de oxígeno. Los titulares de la patente afirman, en este
caso, que esto puede efectuarse en un medio líquido, y
emplean radiación ultravioleta para inducir en él las reac
ciones fotoquímicas.

15 El ión UO_2^{+2} tiene una banda de absorción en el
espectro infrarrojo, que absorbe la luz emitida por los
láseres de CO_2 disponibles comercialmente. Además, el des
plazamiento isotópico del uranio del modo vibracional asi
métrico del ión UO_2^{+2} es de 0,7 cm^{-1} , mientras que la an
20 chura de esta banda es de aproximadamente 9 cm^{-1} y, por lo
tanto, las bandas de absorción de cada isótopo no se re
suelven (véase figura 2). Se creyó que esta banda de absor
ción no era homogénea y, por lo tanto, que con el fin de
conseguir la separación isotópica, era necesaria una irra
25 diación de banda estrecha en una banda precisa. En el caso
de ciertos desplazamientos isotópicos del oxígeno (véase
figura 1), la separación es de aproximadamente 19 cm^{-1} y,
por lo tanto, de una resolución completa.

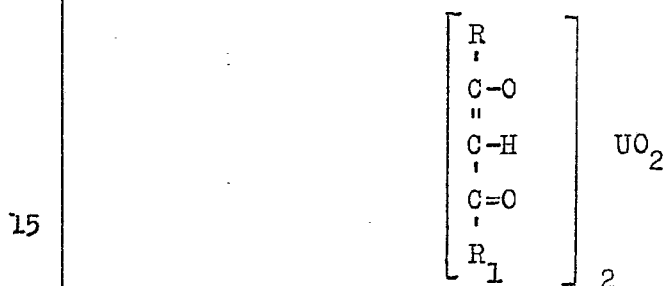
26058

30 Por lo tanto, aunque estos factores son conoci-

1 dos, no se han desarrollado anteriormente procedimientos
de separación de isótopos utilizables, que empleen el ra-
dical uranilo en la fase de vapor. Una de las razones prin-
cipales para ello ha sido el hecho de que nadie ha descu-
bierto anteriormente un compuesto que contenga uranilo vo-
5 látil, que pueda ser utilizado en tal procedimiento y que
satisfaga todos los parámetros necesarios para tal empleo.

La patente de Estados Unidos 3.951.768, que se
expidió el 20 de abril de 1976 a nombre de Karl Gurs, por
una solicitud presentada antes de la fecha efectiva de la
10 misma, describe el uso de un láser de CO_2 para la separa-
ción de isótopos. Uno de los compuestos mencionados, con
otros, como posiblemente utilizables para la separación
de compuestos de uranio, es el $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Por lo tan-
to, esta patente parece sugerir el uso de compuestos de
15 uranilo con un láser de CO_2 para la separación de isótopos.
Como este compuesto está enumerado con otros que no absor-
ben fácilmente la luz procedente del láser de CO_2 , no está
claro lo que se pretendía enseñar. Sin embargo, se mencio-
na un compuesto de uranilo. El compuesto de uranilo especí-
20 fico mencionado arriba, que está contenido en la patente
de Gurs se sabe, sin embargo, que no es volátil, en el sen-
tido de que se descompone y, por lo tanto, no puede ser em-
pleado en la fase de vapor para la separación de isótopos.
De hecho, la mayor parte de los compuestos de uranilo se
25 descomponen sin vaporización cuando se calientan. La siguien-
te exposición concierne por lo tanto, al estado de la téc-
nica, en lo que se refiere a los compuestos de uranilo en
general, sin tener en cuenta su uso en los procedimientos
30 de separación de isótopos.

1 Algunos informes primitivos sobre compuestos que
 contienen uranilo fueron efectuados por los Sres. Schlessin-
 ger y Brown a finales de los años de 1940. Así, en la soli-
 cidad de patente de Estados Unidos número de serie 662.600,
 publicada en la Official Gazette el 6 de Marzo de 1951,
 5 Chemical Abstract 46, 10192b, los autores describen una
 clase de compuestos de β -dicetona, que contienen urani-
 lo, que investigaron en relación con los procedimientos en
 fase de vapor para la difusión de gas y separación de mi-
 neral de uranio. Así, describen compuestos que tienen la
 10 fórmula general:



en la que R puede ser un grupo alcoholo sustituido con
 flúor, y R_1 un radical sustituido con halógeno. Sin em-
 bargo, subsiguientemente, estas mismas personas, en la re-
 20 vista Journal of the American Chemical Society, 75, pági-
 nas 2446-8 (1953) continuaron informando de que "existe
 poca probabilidad de encontrar compuestos tales que ten-
 gan tensiones de vapor superiores a 0,1 mm a 130°." En
 25 este artículo, la única presión de vapor de una β -diceto-
 na, a saber de la UO_2 (tenciltrifluoroacetona)₂, es de
 0,0027 mm Hg a 130°C.

Estos artículos, además de varios otros artículos,
 exponen, sin embargo, la relación entre el aumento de vo-

1 latilidad y la fluoración, exponiendo los Sres. Schlessin-
ger y Brown el aumento de volatilidad conseguido mediante
la sustitución de los radicales metilo de la acetilacetona
por el grupo trifluorometilo. Concluyen, sin embargo, que
basándose en sus observaciones, la búsqueda de un compues-
5 to de uranio significativamente más volátil, del tipo de la
dicetona "tiene escasas perspectivas de éxito". De manera
similar, en una revisión abarcativa de las propiedades de
varios compuestos de uranio con diversos ligandos quelan-
tes, Casellato y otros, en *Inorganica Chemica Acta*, 18
10 77-112 (1976), revisan el comportamiento de los actínidos
en sus diversos estados de oxidación, combinados con di-
versos ligandos quelantes orgánicos, tales como las β -dica-
tonas. Este artículo indica nuevamente la contribución que
la fluoración aporta a la volatilidad de estos compuestos,
15 pero en particular en lo que respecta a los complejos del
tipo $UO_2(\text{acetilacetonato})_2L$. Se indica que los ligandos
monodentados (L) empiezan a surgir entre los 83 y los 170°C,
seguidos por la descomposición del complejo, aún cuando se
dice que los ligandos que contienen átomos donadores de ni-
20 trógeno, dan como resultado temperaturas de descomposición
que son mucho mayores. De nuevo no está contenida ninguna
exposición directa de la volatilidad en esta porción del
artículo de Casellato y otros, que continúa exponiendo la
relación entre la selección del ligando y los desplazamien-
25 tos en los espectros de absorción de la molécula. Debe se-
ñalarse nuevamente, que este artículo no expone, de ningún
modo, el uso de ninguno de estos compuestos para la separa-
ción de isótopos.

30

Otras discusiones generales de diversos complejos

1 de β -dicetona uranilo en la técnica anterior incluyen la
de Subramanian y otros "complexes of Uranil (β -Diketones",
Journal of Inorganic Nuclear Chemistry, 33, 3001 (1971),
que expone varios compuestos de la clase UO_2 (hexafluoroace-
tilacetato) L, en los que los ligandos son diversos N-óxi-
5 dos de aminas, tales como N-óxido de piridina. No hay nin-
guna exposición de la volatilidad de estos compuestos en
el artículo, el cual indica, además, que los N-óxidos de
amina fueron seleccionados por los autores entre materia-
les tales como alcoholes, éteres y amidas, debido a la na-
10 turaleza más polar de estos compuestos y a la búsqueda de
un enlace más fuerte con ellos. También en el artículo de
Belford y otros, "Influence of Fluorine Substitution on the
Properties of Metal Chelate Compounds---III" Journal of
Inorganic and nuclear Chemistry, 14, 169-178 (1960), los
15 autores describen su preparación del UO_2 (hexafluoroacetil-
acetato)₂ tetrahidrato, el cual describen ellos que se
descompone por calentamiento a más de 58°C. Este artículo,
que muestra las bandas de absorción infrarroja de diversos
compuestos de uranilo, expone el efecto de la sustitución
20 de ligandos sobre los espectros visibles y las conclusio-
nes de los autores de que los ligandos más básicos se unen
con mayor seguridad al átomo de uranio, disminuyendo su ten-
dencia a la coordinación.

Una exposición adicional de tales compuestos del
25 tipo de UO_2 (hexafluoroacetilacetato)₂.L, donde L es un
sulfóxido o un óxido de fosfina, está contenida en varios
artículos, incluido uno de Sieck titulado "Gas Chromato-
graphy of Mixed-Ligand Complexes of the Lanthanides and
30 Related Elements", enviado para su tesis doctoral, Iowa

1 State University, 1971, así como otros dos artículos de
Sieck en Chemical Abstracts, 75, 147395Q y en Nuclear
Science Abstracts, 25 (17), 39410 (1971). En estos artícu
los, el autor expone estos complejos de ligandos mixtos pa
5 ra la separación y detección de UO_2^{2+} y la detección de
estos complejos mediante cromatografía gaseosa a tempera-
turas de columna de unos 200°.

Los efectos del quelato y de la sustitución de
ligandos sobre los espectros infrarrojos se expone también
por Haigh y Thornton en "Ligand Substitution Effects in
10 Uranyl -ketoenolates", Chemical Abstracts, 75, 55935n,
y una exposición adicional del efecto de la sustitución del
flúor por hidrógeno sobre la volatilidad la hace Swain y
otros en "Volatile Chelates of Quadrivalent Actinides",
Inorganic Chemistry, 9, (7) 1766-9, que se refiere a los
15 compuestos de uranio tetravalente, el más volátil de los
cuales es el $U(CF_3COCHCOCF_3)_4$, un compuesto que no muestra
ninguna absorción utilizable en el resultado espectral con
láser de CO_2 .

Hay también un artículo de Bloor y otros (Cana-
20 dian Journal of Chemistry, 42, 2201-2208) que enseña la
existencia de un compuesto descrito como ftalocianina de
uranilo, que es sublimable bajo un vacío "inferior a 0,01
mm de presión a 400-450°C". Sin embargo, estas condiciones
no habrían sido consideradas preferibles para ser utiliza-
25 das en los procedimientos de separación de isótopos gaseos-
sos, porque se requieren temperaturas muy altas para obte-
ner bajas presiones de vapor.

Sobre el hexafluoroacetilacetato de uranilo

1 mente baja. Las especies en estado de vapor estable cons-
tituyen una parte necesaria de cualquier procedimiento que
intente utilizar la excitación selectiva para producir un
desequilibrio de una manera específica para el isótopo, y
que intenten desestabilizar solamente las especies selec-
5 tivamente excitadas. Un segundo requerimiento que intenta
reducir a un mínimo la temperatura a la cual se consigue
la presión de vapor alta requerida, se invoca para reducir
a un mínimo la población de la banda caliente que puede
conducir a una selectividad reducida en el procedimiento.

10 El uso en un procedimiento de separación de isó-
topos con láser impone también otros requerimientos sobre
las propiedades de la molécula que contiene uranilo. Estos
incluyen la transparencia espectral de los ligandos para
15 las longitudes de onda infrarrojas y para las posibles lon-
gitudes de onda de excitación con luz visible-ultraviole-
ta.

RESUMEN DE LA INVENCION

20 De acuerdo con la presente invención, se ha des-
cubierto ahora un procedimiento para la separación de isó-
topos, que utiliza un compuesto que contiene ión uranilo,
que muestra presiones de vapor significativas a temperatu-
ras relativamente bajas, y que muestra una transparencia
25 espectral de los ligandos para las longitudes de onda de
excitación del ión uranilo, de tal manera que ahora es po-
sible excitar selectivamente el ión uranilo en condicio-
nes comercialmente aceptables. Además, es también posible,
por lo tanto, emplear un láser de CO_2 para tales fines,
30 con todas las ventajas acompañantes al mismo, que se han

1 expuesto arriba.

5 Esto puede conseguirse ahora, por lo tanto, vaporizando compuestos de uranilo volátiles, que tienen un espectro de absorción de infrarrojo desplazado isotópicamente, asociado con el elemento cuyos isótopos han de separar
10 se, preferiblemente a presiones de vapor de por lo menos aproximadamente 0,1 mm Hg, e irradiando el compuesto de uranilo vaporizado con radiación infrarroja, que es absorbida preferentemente por una vibración molecular de moléculas del compuesto que contiene un isótopo predeterminado
15 del elemento que ha de ser separado, con el fin de proporcionar moléculas excitadas de este compuesto, que están enriquecidas en las moléculas que contienen el isótopo predeterminado, permitiendo así la separación de aquellas moléculas excitadas. Lo más preferido es que el compuesto de uranilo volátil sea irradiado a una longitud de onda de
entre aproximadamente 810 y 1116 cm^{-1} , y se apreciará que los medios más preferidos para obtener dicha radiación infrarroja dentro de aquellas longitudes de onda, será utilizando un láser de CO_2 .

20 También se ha encontrado que cuando las grandes moléculas del mismo, que contienen ión uranilo, se vaporizan, ocupan una distribución de estados que están poblados sorprendentemente estrecha. Mientras que anteriormente se creía que era esencial utilizar un compuesto que pudiera
25 exhibir una presión de vapor tan alta como fuera posible, a una temperatura tan baja como fuera posible, con el fin de reducir a un mínimo la población de la banda caliente, para un procedimiento eficaz, se ha descubierto de manera
30 muy inesperada, que en el presente procedimiento esto no

1 constituye un problema tan serio como una persona experta en la materia habría anticipado, debido a la distribución de población, sorprendentemente estrecha, de estas moléculas, a pesar del gran contenido de energía interna.

5 También se ha encontrado, sorprendentemente, que las características de absorción infrarroja del modo de vibración asimétrica del ión UO_2^{+2} es de tipo homogéneo, en vez de ser no homogéneo como se creía anteriormente.

10 En una realización de la presente invención, la separación de las moléculas excitadas se consigue por irradiación del compuesto de uranilo volátil en condiciones tales que las moléculas excitadas se disocian. Como la irradiación es esencialmente un medio de calentar el compuesto de uranilo, cuando se realiza dicha irradiación, en las condiciones de la presente invención, los isótopos calentados selectivamente pueden ser convertidos, de una manera isotópicamente selectiva, en una forma químicamente diferente, por cualesquiera medios cuya velocidad sea sensible a la temperatura. Por lo tanto, la operación de excitación puede realizarse hasta tal punto que las moléculas calentadas selectivamente se disocian. En otra realización, sin embargo, la separación se consigue por irradiación de las moléculas excitadas, empleando una segunda radiación infrarroja, con el fin de convertir las moléculas excitadas en un producto separable.

25 En otra realización de la presente invención, la separación se consigue por irradiación de las moléculas excitadas con radiación visible o ultravioleta, con el fin de convertir las moléculas excitadas en un producto separable. Todavía en otra realización de la presente inven-

30

1 -ción, se consigue la separación mediante la conversión
química de las moléculas excitadas, preferiblemente hacién
dolas reaccionar con un reaccionante gaseoso, con el fin
de producir un producto separable, tal como, por ejemplo,
el reaccionante H_2 .

5 En una realización preferida de esta invención,
la irradiación se realiza a una temperatura inferior a
unos 200°C, preferiblemente inferior a unos 150°C, más
preferiblemente inferior a unos 130°C y, lo más preferi-
blemente, entre unos 50 y 130°C, en condiciones en las
10 cuales el compuesto de uranilo existe en una fase gaseosa
o de vapor. Más en particular, el procedimiento se reali-
za preferiblemente en condiciones en las cuales el compues-
to de uranilo tiene una presión de vapor de por lo menos
aproximadamente 0,02 mm Hg y, lo más preferiblemente, de
15 por lo menos aproximadamente 0,1 mm Hg en estas condicio-
nes de temperatura. En particular, el procedimiento se
realiza preferiblemente en un medio ambiente esencialmente
exento de colisiones. Esto puede efectuarse, por ejemplo,
ajustando la presión de vapor y la anchura del pulso de
20 excitación, de tal modo que el producto de esta frecuen-
cia de colisión y de la duración del pulso sea inferior a
1. Por otra parte, esto puede efectuarse también, mante-
niendo el compuesto de uranilo vaporizado, en un haz, en
condiciones esencialmente exentas de colisión, como se
25 muestra por ejemplo en la figura 3 de esta memoria y se
expone en los ejemplos 4 y 5.

30 Los isótopos de uranio u oxígeno pueden ser se-
parados, así, de acuerdo con esto, excitando selectivamen-
te un compuesto de uranilo vaporizado, de tal modo que o

1 bien se separe uno de los isótopos de uranio, que es bien
sea el U^{235} ó el U^{238} , o los iones uranilo que incluyen,
bien sea los átomos O^{16} y O^{18} , o un par de átomos O^{18} .

5 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una representación gráfica del
espectro de absorción de una mezcla de $UO_2^{16}(hfacac)_2 \cdot THF$
y $UO^{16}O^{18}(hfacac)_2 \cdot THF$; la figura 2 es el gráfico de la
figura 1, que muestra el espectro de absorción de una mez
cla de $U^{235}O_2(hfacac)_2 \cdot THF$ y $U^{238}O_2(hfacac)_2 \cdot THF$; y

10

La figura 3 es una representación esquemática de
un aparato para efectuar el procedimiento de separación de
isótopos de la presente invención.

15 DESCRIPCION DETALLADA

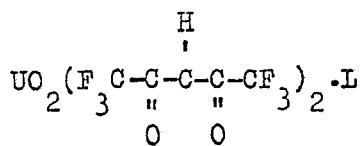
15

Como se ha indicado arriba, los compuestos que
contienen ión uranilo volátiles, que incluyen por lo menos
dos isótopos del elemento que ha de ser separado (por ejem
plo, uranio u oxígeno) y que tienen un espectro de absor-
ción desplazado isotópicamente asociado con aquel elemen-
to (véase figuras 1 y 2) se emplean en esta invención. Es
tos compuestos se emplean en la fase de vapor, preferible
mente a una presión de vapor de por lo menos aproximada-
mente 0,1 mm Hg. De acuerdo con ello, se han encontrado
ciertas nuevas composiciones de materia, a saber ciertos
compuestos de hexafluoroacetilacetato de UO_2^{+2} , que for
man complejo con un ligando neutro (L), de tal modo que
los productos $UO_2(hfacac)_2 \cdot L$ son estables y volátiles y
pueden ser utilizados en los procedimientos de la presente

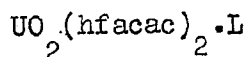
30

1 invención.

Las composiciones de materia más preferidas pueden formularse, en general, como:



6



10 en las que L es isopropanol, etanol, isobutanol, ter-butanol, acetato de etilo, n-propanol, metanol, tetrahidrofurano, acetona o dimetilformamida.

15 Las presiones de vapor de tales compuestos están en el margen comprendido entre aproximadamente 0,1 y 10 mm Hg, cuando la temperatura está en el margen comprendido entre aproximadamente 30 y 150°C. Además, las composiciones $\text{UO}_2 \text{ (hfacac)} \underset{2}{\text{L}}$ no tienen absorción en la región infrarroja de los $900\text{--}975 \text{ cm}^{-1}$, que interfiera con la vibración asimétrica del UO_2 , que pueden ser excitadas de manera isotópicamente selectiva con luz de láser de CO_2 .

20 Todas estas composiciones se vaporizan intactas a temperaturas inferiores a unos 100°C y satisfacen el criterio infrarrojo expuesto arriba.

25 Una vez formada la composición, puede ser vaporizada calentándola desde aproximadamente 50°C a 130°C, para formar un vapor cuya presión parcial es preferiblemente mayor de aproximadamente 0,1 mm Hg.

30 La irradiación de este vapor que contiene urani

1 lo se realiza, así, de la manera expuesta arriba. Los com-
puestos de uranilo particulares, como se muestran en la
tabla I de esta memoria, tienen todos ellos una absorción
infrarroja UO_2^{+2} dentro del margen comprendido entre apro-
ximadamente 810^2 y 1.116 cm^{-1} , es decir dentro del margen
5 del láser de CO_2 y, con mayor precisión, los compuestos
mostrados en ella están todos ellos dentro de un margen
muy estrecho comprendido entre aproximadamente 945 y 955
 cm^{-1} , un margen particularmente adecuado para aquel láser.
Se señala también que estos compuestos no absorben de otro
10 modo radiación infrarroja dentro de este margen.

Se señala que los ajustes de las longitudes de
onda de funcionamiento del láser de CO_2 pueden efectuarse
hasta cierto punto mediante la variación de la distribu-
ción de isótopos de carbono y/u oxígeno del CO_2 . Así, aun
15 que no está absolutamente prohibido el utilizar compues-
tos que absorban la radiación en la región del funciona-
miento, es decir 810 a 1116 cm^{-1} , de manera distinta que
en el modo de vibración asimétrica del UO_2 , es importante
que se evite la absorción en la región en la cual se está
20 haciendo funcionar el láser.

Cuando el procedimiento de la presente invención
se realiza mediante irradiación en la región de los 810 a
 1116 cm^{-1} solamente, se espera que la longitud de onda,
anchura de banda, energía, amplitud de pulso y carácter
25 temporal del pulso, pueden ajustarse algo, para propor-
cionar un rendimiento máximo para una separación de isó-
topos óptima. Esto puede requerir el uso de un segundo lá-
ser infrarrojo, que no funcione en resonancia con la ban-
30 da de absorción del estado básico fundamental o de la ban

1 da caliente poblada térmicamente, o una combinación de
ellas. Por ejemplo, la primera radiación infrarroja po-
dría emplearse a un nivel de potencia suficientemente al-
to para calentar las moléculas enriquecidas en un isótopo
5 seleccionado, pero todavía suficientemente bajo para ga-
rantizar que el calentamiento sea preferente en cuando a
que las moléculas no sean sobreexcitadas, como se expone
en el Ejemplo 5 de esta memoria. La segunda radiación in-
frarroja no sería absorbida sustancialmente por la vibra-
ción molecular fundamental de la molécula, pero sería subs-
10 tancialmente absorbida por las moléculas selectivamente
calentadas. Por ejemplo, la segunda radiación infrarroja
podría desplazarse hacia el rojo de la primera radiación
infrarroja para proporcionar radiación que sea resonante
con las moléculas selectivamente calentadas, pero que no
15 sea resonante con respecto a las moléculas no calentadas.
La intensidad de la segunda radiación infrarroja sería pre-
feriblemente suficiente para calentar adicionalmente las
moléculas selectivamente calentadas, hasta la disociación.

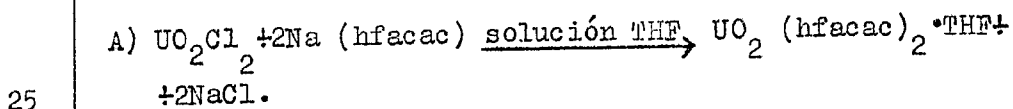
También se considera posible que el primer láser
20 de CO_2 pudiera sustituirse por más de una frecuencia entre
las transiciones vibracionales-rotacionales R(12) y P(6)
del láser de CO_2 de 10,6 micrometros, para excitar prefe-
rentemente las especies de U^{235} en el complejo $\text{UO}_2(\text{hfacac})_2$
THF. Se piensa, además, que puede utilizarse posiblemente
25 un solo dispositivo de láser de CO_2 , para generar radia-
ción a todas las frecuencias requeridas, tanto para la ex-
citación de resonancia selectiva de isótopos, como para la
excitación disociadora no resonante de las especies excita-
30 das de manera isotópicamente selectiva, si esto se requie-

1 re.

También se piensa que es posible que la radiación en la región de los $6.000 \text{ \AA} \pm 1000 \text{ \AA}$, pueda ser utilizada en lugar de la radiación proporcionada por el segundo láser de CO_2 de 10,6 micrometros descrito arriba, o posiblemente como otra alternativa, la radiación en la región de los $3.700 \text{ \AA} \pm 1000 \text{ \AA}$.

Las composiciones de uranilo descritas arriba pueden prepararse de la manera descrita a continuación. En las siguientes preparaciones, el compuesto $\text{UO}_2(\text{hfacac})_2 \cdot \text{THF}$ será el caso descrito. Exactamente el mismo procedimiento servirá para preparar otros compuestos, tales como para sustituir el THF por compuestos tales como metanol, etanol, i-propanol, i-butanol, t-butanol, n-propanol, dimetilformamida, acetato de etilo y acetona. Una vez preparado cualquiera de los compuestos, puede prepararse cualquier otro a partir de aquél, por el procedimiento de intercambio de ligandos, es decir, tratando la primera composición con un exceso (aproximadamente 50 moles por mol) del ligando que ha de ser sustituido, y separando por evaporación el exceso de ligando y el ligando reemplazado.

Se ha encontrado que sirven tres métodos diferentes, para preparar $\text{UO}_2(\text{hfacac})_2 \cdot \text{THF}$, y se exponen a continuación.



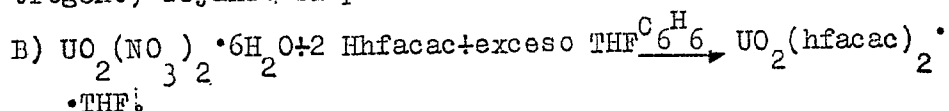
Se combina cloruro de uranilo anhidro con unos 2 equivalentes molares de hexafluoroacetilacetato sódico disueltos en tetrahidrofurano, que funciona como disolvente y como ligando neutro.

1 Por cada mol de cloruro de uranilo se utiliza un disolvente, THF (tetrahidrofurano) en una cantidad de por lo menos 1 mol. Para aumentar la disolución puede utilizarse más de 1 mol.

5 La concentración de cloruro de uranilo en el disolvente puede variar entre 0,01 y 14 moles/litro. Un margen de concentración preferido está comprendido entre 0,1 y 3 moles/litro.

10 La reacción puede someterse a reflujo a la temperatura de ebullición del tetrahidrofurano, durante un período de tiempo, para aumentar la velocidad de la reacción (menor de 24 horas).

15 El producto deseado formado es soluble en el disolvente y el producto y el disolvente son aisladas por filtración desde el cloruro sódico, que es insoluble en la solución. El disolvente en exceso se evapora (bajo nitrógeno) dejando el producto.

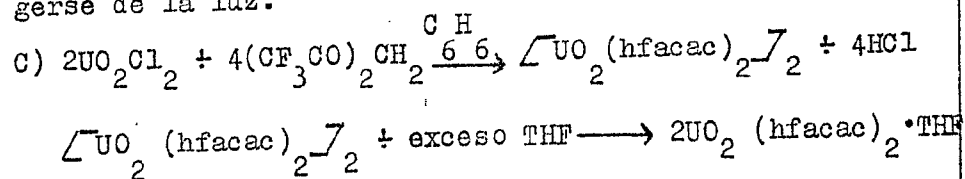


20 Una sal de uranilo, tal como nitrato de uranilo, se disuelve en una cantidad de agua suficiente, a las temperaturas ambientes. El pH debe mantenerse entre 0 y 7 y puede ajustarse mediante la adición de ácidos inorgánicos, como HCl ó HNO₃. La concentración de la sal de uranilo puede oscilar entre 0,001 y 10,0 moles/litro.

25 En un embudo de separación, se añade esta solución a una solución de benceno, que contiene por lo menos dos equivalentes molares de hexafluoroacetilacetona y por lo menos un equivalente molar del ligando neutro tetrahidrofurano. Se utiliza un volumen de benceno aproximadamen

30

1 te igual al volumen de agua. Después de agitar los líquidos
 mediante sacudidas, y de separar la fase acuosa inferior,
 que separa la mayor parte del agua y de otros coproductos,
 la solución bencénica resultante, que contiene el produc-
 to deseado, se seca sobre sulfato sódico anhidro. El sul-
 5 fato sódico se separa y la solución bencénica se evapora,
 dejando el producto. Es decir que el disolvente puede sepa-
 rarse por destilación a vacío convencional, en las condi-
 ciones del ambiente, o mediante separación con una corrien-
 te de nitrógeno en circulación. El producto final debe al-
 10 macenarse preferiblemente en una atmósfera inerte y prote-
 gerse de la luz.



15

Se prepara primeramente hexafluoroacetilacetato
 de uranilo sin que esté en forma de complejo, haciendo reac-
 cionar cloruro de uranilo con 2 moles por lo menos de la
 dicetona, en benceno a reflujo. Estas operaciones se efec-
 20 túan preferiblemente en ausencia de aire.

20

La concentración de cloruro de uranilo, que es
 una suspensión, oscila entre 0,001 y 10 moles/litro, y se
 le hace reaccionar con dos equivalentes molares por lo me-
 nos de la dicetona. Se separa el HCl generado en la reac-
 25 ción. El producto $\text{UO}_2(\text{hfacac})_2$ se recupera después
 de evaporar el disolvente bencénico. Este se convierte
 fácilmente en el complejo THF, disolviéndolo en por lo
 menos un equivalente molar de tetrahidrofurano, y puede
 30 recuperarse como en el Ejemplo A.

30

1 Ejemplos de métodos de preparación de compuestos

EJEMPLO 1: Preparación de $UO_2(Hfacac)_2 \cdot THF$ por el método A.

5 Se disuelve cloruro de uranilo anhidro (3,4 g, 10 milimoles) en 25 ml de tetrahidrofurano, y se añaden a esta solución 25 ml de una solución de 4,6 g (20 milimoles) de sal sódica de hexafluoroacetilacetona. La reacción se mantiene a reflujo durante una hora, el cloruro sódico se separa por filtración y el filtrado se evapora para dar aproximadamente 7,5 g de un sólido amarillo, de punto de fusión 85-86°C.

EJEMPLO 2: Preparación de $UO_2(Hfacac)_2 \cdot L$ por el método B.

15 Se disuelven 5,0 g de nitrato de uranilo (10 milimoles) en 100 ml de agua mantenida a pH 3. En un embudo de separación se añade esta solución a 100 ml de una solución bencénica que contiene 4,2 g de hexafluoroacetilacetona y 5 ml de tetrahidrofurano. Después de agitar los líquidos son sacudidas y de separar la fase acuosa inferior, la solución bencénica resultante se seca sobre sulfato sódico anhidro y se evapora, dejando 3,0 g de un sólido amarillo de punto de fusión 90°C.

EJEMPLO 3: Preparación de $UO_2(Hfacac)_2 \cdot L$ por el método C.

25 Se prepara hexafluoroacetilacetonato de uranilo por reflujo de cloruro de uranilo (3,4 g, 10 milimoles) en benceno (50 ml) con hexafluoroacetilacetona (8,3 g, 40 milimoles). El producto es soluble en benceno y se recristaliza fácilmente en él. Cuando se disuelve en tetrahidrofurano y se evapora hasta sequedad, queda un sólido amari

1 llo de punto de fusión 85-87°C.

Todos los productos crudos obtenidos arriba eran esencialmente idénticos. Para los fines previstos para las composiciones, estas pueden ser purificadas por uno de dos métodos generales, bien sea por sublimación a vacío a una
5 presión de aproximadamente 0,1 mm Hg (temperaturas de 50 a 70°C), o por recristalización en benceno o en hidrocarburos, tales como hexano. En ambos casos se obtuvieron bonitos cristales amarillos, de punto de fusión 91 a 92,5°C.

10 El análisis elemental del $\text{UO}_2(\text{hfacac})_2 \cdot \text{THF}$ (peso molecular 756) dió los siguientes resultados:

	<u>Calculado</u>	<u>Encontrado</u>
C	22,2	22,5
H	1,3	1,5
F	30,1	28,6

15

El peso molecular por espectrometría de masas es 756 y por crioscopia en benceno es 752.

20 Por sublimaciones repetidas permaneció constante la composición del compuesto. Es decir, que el ligando neutro permanece unido al grupo UO_2^{+2} durante y después de la vaporización (a diferencia de las otras β -dicetonas de UO_2^{+2} que se describen en Casellato y otros, y en los otros artículos a que se hace referencia anteriormente).

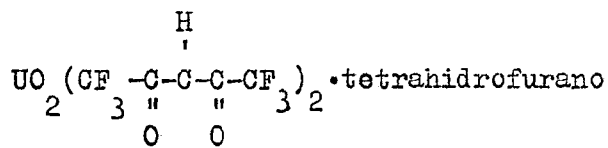
25 Las composiciones descritas arriba se caracterizaron (además de por los análisis elementales) por espectrometría de masas, espectroscopía infrarroja y ultravioleta, y espectroscopía RMN. Los puntos de fusión y las temperaturas de sublimación, así como la banda de vibración
30 asimétrica en el infrarrojo, se resumen en la Tabla I.

1

Ejemplos de procedimientos de la invención

EJEMPLO 4: El nuevo compuesto representado por la fórmula

5



10

debido a su combinación de estabilidad en las condiciones en que se realiza el procedimiento de la presente invención, y de elevada volatilidad, es el compuesto más preferido para ser utilizado en el procedimiento de la presente invención.

15

20

25

30

1
5
10
15
20
25
30

TABLA I

Resumen de los complejos de $\text{UO}_2(\text{hfacac})_2 \cdot \text{L}$

<u>L</u>	<u>pf (°C)</u>	Temperatura de sublimación *	Absorción infrarroja $\text{UO}_2 \cdot 2$ (cm ⁻¹ , solución en benceno)	Absorción infrarroja $\text{UO}_2 \cdot 2$ (fase gaseosa)
THF	91-92,5°	70°c	950	956
CH_3OH	117-120°	50°	947	966
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	110-115°	40°	947	964
$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	128-129°	45°	948	963
$\text{i-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	51-55°	80°	948	-
$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	105-117°	60°	948	962
CH_3COCH_3	89-92°	55°	948	-
acetato de etilo	58-63°	100°	948	-
dimetilformamida	119,5-120,5°	60°	950	968

* Todos tenían presiones de vapor de por lo menos 0,1 mm Hg a 100°c

1 Este compuesto puede ser vaporizado, por lo tan-
to, para proporcionar una presión de más de 0,02 mm Hg, a
una temperatura inferior a unos 130°C. Este vapor puede
ser irradiado seguidamente mediante un láser de CO₂ sinto-
nizable a lo largo de la transición 10,6 micrometros, para
5 un nivel de potencia entre aproximadamente 10⁴ wátios/cm²
y 10⁶ wátios/cm², con una anchura de pulso entre aproxima-
damente 10⁻⁹ y 10⁻⁶ segundos. Como resultado de tal irra-
diación, la muestra puede convertirse, de una manera iso-
tópicamente selectiva, en una nueva especie que es menos
10 volátil y/o menos estable, pero que puede ser separada
desde las moléculas no convertidas. La longitud de onda,
anchura de pulso, energía y temperatura de funcionamiento,
pueden ajustarse mutuamente para hacer óptimo el enrique-
cimiento o el rendimiento.

15

EJEMPLO 5

Con referencia a la figura 3, los isótopos de
oxígeno del UO₂(hfacac)₂.THF (véase figura 1) fueron sepa-
rados de acuerdo con el procedimiento de la presente inven-
20 ción. El compuesto de uranilo fue colocado en un horno 1
calentado, construido de acero inoxidable, y calentado me-
diante medios de calentamiento 2. El horno tenía un orifi-
cio 3 de un diámetro de aproximadamente 0,127 mm y se ca-
lentó hasta unos 120°C. El compuesto de uranilo así fundi-
25 do y el material fundido tenía una presión de vapor de
unos pocos mm Hg a esta temperatura y se produjo así un
haz 18 en el orificio 3. En el orificio 3 del horno se
produjo un flujo en haz de aproximadamente 10²⁰ moléculas/
30 /segundo por cm² y el haz molecular propiamente dicho se

1 mantuvo en un aparato a una presión de aproximadamente
1 x 10⁻⁷ mm Hg. El haz molecular 8 estaba claramente defi-
nido por el colimador 4 enfriado con nitrógeno líquido,
que permitía el paso de solamente aquellas moléculas que
emanaban de la abertura 3 con una variación predetermina-
5 da de vectores de velocidad. El haz 8 estaba cruzado a
unos 2 cm por delante del orificio 3 del horno, más allá
del colimador 4 enfriado con N₂ líquido, por un láser TEA
de CO₂ pulsante, como se muestra por el haz 5 de la figu-
ra 3. El haz 5 pasaba a través de un par de ventanas 6 de
10 BaF₂, utilizadas para acoplar la radiación de 10,6 micro-
metros dentro del sistema mantenido sustancialmente bajo
vacío como se ha expuesto arriba. El láser tenía una forma
de pulsación tal que aproximadamente el 70% de la energía
de pulsación total estaba contenida en una pulsación ini-
15 cial de 70 nanosegundos (FWHM) con aproximadamente un 30%
de la energía de pulsación en una cola ancha de 500 nano-
segundos. El diámetro del haz 5 del láser, en su intersec-
ción con el haz, era de aproximadamente 1 cm. La irradia-
ción mediante una transición del láser de CO₂ hizo que
20 ocurriera la descomposición unimolecular, produciendo frag-
mentos de la misma. Este procedimiento de disociación co-
municó una energía de traslación al azar suficiente para
que los fragmentos se desplazaran en su gran mayoría fuera
25 del haz. El haz propiamente dicho continuó hasta un colec-
tor 7 de la parte residual del haz conocida como las co-
las, después de pasar por la abertura 9 enfriada con ni-
trógeno líquido, para la recogida de los fragmentos diso-
ciados, que estaba situado a unos 50 cm aguas abajo del
30 orificio 3 del horno, y que abarcaba un ángulo sólido de

1 10^{-4} estereorradianes. El colector 7 estaba también enfria
do con nitrógeno. Con el fin de reducir la concentración
de la especie de UO_2^{16} (hfacac) .THF en las colas en apro
ximadamente un 90%/pulsación/paso, se sintonizó el láser
5 CO_2 con la transición P(6) de la banda de láser de 10,6
micrometros, y el haz molecular se irradió a 140 mJ/pulsa
ción. Con el fin de reducir la concentración de la espe
cie $UO_2^{16} O^{18}$ (hfacac) .THF en las colas en aproximadamente
un 90%/pulsación/paso, el láser de CO_2 se sintonizó con
la transición P(26) de la banda de 10,6 micrometros y se
10 irradió a 140 mJ/pulsación. Estas colas se recogieron en
el colector de colas 7, que comprende colectores crióge
nos, y pudo convertirse seguidamente para uso ulterior.
Las cabezas pueden ser recogidas también por un colector
15 ll de cabezas, que comprende un colector de ellas, cilín
drico, enfriado con nitrógeno líquido.

Con el fin de aumentar el agotamiento integra
do con el tiempo en cada uno de estos casos, podría aumen
tarse el número de tránsitos del haz del láser a través
del haz molecular, tal como mediante paredes reflectan
20 tes angulares. La utilización fotónica más eficaz tendrá
lugar si se tiene cuidado de no volver a exponer previa
mente las porciones expuestas del haz molecular a la ra
diación en tal caso. La velocidad de repetición de la pul
sación puede ajustarse de tal modo que cuando se vuelve a
25 llenar el volumen de interacción de pasos múltiples por
el haz, éste está expuesto nuevamente en su totalidad a
la radiación del láser. La irradiación puede repetirse
tantas veces como se desee. Alternativamente, podría em
30 plearse un láser de CW. En tal caso, la intensidad puede

1 ajustarse de acuerdo con el tiempo de tránsito de las molé-
culas a través de la anchura del haz del láser. Este tiem-
po de contacto es, de muchas maneras, análogo a la anchura
de pulsación del láser en el modo de pulsación.

5 EJEMPLO 6

Con el fin de separar los isótopos de uranio
(véase figura 2) se efectuó nuevamente un ejemplo similar
al descrito en el Ejemplo 4, utilizando el aparato de la
figura 3. En este caso, con el fin de reducir la concentra-
10 ción de $U^{238}O_2$ (hfacac) .THF en las colas y de conseguir
un enriquecimiento de U^{235} en las colas ($\alpha = 1,22$)^{*}, se hi-
zo funcionar el láser de CO_2 de 10,6 micrometros sobre la
transición P(10) con una energía del láser de 120 mJ/cm^2 ,
con una anchura de pulsación de 400 nanosegundos (FWHM),
15 utilizando una muestra enriquecida (es decir, $U^{238}/U^{235} =$
 $\frac{47\%}{53\%}$), y se consiguió aproximadamente un 60% de agotamien-
to de la muestra.

$$20 \quad * \alpha = \frac{[U^{235}/U^{238}] \text{ después de la irradiación}}{[U^{235}/U^{238}] \text{ antes de la irradiación}}$$

Con el fin de invertir el procedimiento y de re-
ducir así la concentración de la especie U^{235} en la cola
y de conseguir un enriquecimiento de 1,12 de la especie
25 U^{238} en las colas, se utilizó radiación de 87 mJ/cm^2 de la
transición P(4) de la banda del láser de CO_2 de 10,6 micro-
metros, y se observó un agotamiento de aproximadamente un
50%.

Era interesante señalar que si la fluencia de

30

1 energía del láser de CO_2 sobre la transición P(4) se ele-
vaba hasta 150 mJ/cm^2 desde los 87 mJ/cm^2 que se han des-
crito arriba, no se observaba tal enriquecimiento (se ob-
servó un agotamiento de aproximadamente un 69%). Una ca-
5 racterística esperada de los absorbedores en forma de lí-
nea de tipo homogéneo, que han solapado las absorciones
de isótopos (véase figura 2) es que es bastante fácil so-
breexcitar el sistema y, así, perder con esto selectividad
isotópica. Las implicaciones de ello son que cada molécula
de cada componente de isótopo tiene la característica mos-
10 trada por la forma de la línea. La forma de la línea no
es, por lo tanto, una representación estadística como en
muchos casos, sino que es una representación real de las
características de absorción de cada molécula. Así, la
línea de emisión del láser puede ser bien sea estrecha o
15 bien sea tan ancha como sea práctico para los dispositi-
vos del láser de CO_2 , mientras no sea más ancha que la mi-
tad de la anchura en la mitad del máximo de la banda de
absorción. Así, de acuerdo con el presente procedimiento,
contrariamente a los procedimientos anteriores, se puede
20 utilizar una pluralidad de láseres que tengan frecuencias
ajustadas u anchuras amplias para proporcionar un procedi-
miento de separación de isótopos altamente eficaz.

25

30

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se --
presentan para que sean objeto de esta solicitud de paten-
te de invención en España, por VEINTE años, son los que se
recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la separación de isó-
topos de uranio, comprendiendo dicho procedimiento irradiar
un compuesto de uranio a una longitud de onda de 810 a 1116
cm⁻¹, de manera que se obtenga una porción selectivamente
excitada de dicho compuesto de uranio, la cual está enri-
quecida en uno de dichos isótopos de uranio, y separar di-
cha porción enriquecida, caracterizado porque la operación
de obtener dicho compuesto de uranio comprende vaporizar -
un compuesto de uranio que incluye por lo menos dos isóto-
pos de uranio, de tal modo que dicho compuesto está en fa-
se de vapor para una presión de vapor de por lo menos apro-
ximadamente 0,1 torr.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, -
caracterizado porque la operación de irradiar dicho compues-
to de uranio vaporizado, se hace mediante un láser de CO₂.

3ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 1ª
ó 2ª, caracterizado porque dicho compuesto de uranio está
en fase de vapor a una temperatura inferior a aproximadamen-
te 200°C.

4ª.- El procedimiento de las reivindicaciones 1ª
ó 2ª, caracterizado porque dicho compuesto de uranio vapo-
rizado, está en fase de vapor a una temperatura inferior a
aproximadamente 130°C.

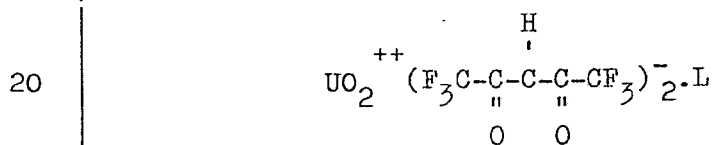
5ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivin

1 - dicaciones precedentes, caracterizado además por convertir
 dicha porción selectivamente excitada de dicho compuesto
 de uranilo enriquecida en uno de dichos isótopos de uranio,
 en un producto separable enriquecido en dicho isótopo de
 5 uranio mediante radiación visible o ultravioleta.

6a.- El procedimiento de la reivindicación 5a,
 caracterizado porque la operación de conversión con dicha
 radiación visible o ultravioleta, se proporciona mediante
 un segundo láser.

10 7a.- El procedimiento de cualquiera de las rei-
 vindicaciones 1a a 4a, caracterizado además porque dicha
 porción excitada selectivamente de dicho compuesto de ura-
 nilo enriquecida en uno de dichos isótopos de uranio, se
 convierte en un producto separable enriquecido en dicho
 15 isótopo de uranio por medio de un láser de infrarrojos.

8a.- El procedimiento de cualquiera de las rei-
 vindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho com-
 puesto de uranilo comprende



en la cual L es un ligando.

9a.- El procedimiento de la reivindicación 8a,
 caracterizado porque dicho ligando (L) está seleccionado
 25 del grupo que consiste en isopropanol, etanol, isobutanol,
 terc-butanol, metanol, tetrahydrofurano, acetona, dimetil-
 formamida, n-propanol y acetato de etilo.

10a.- El procedimiento de la reivindicación 8a,
 caracterizado porque dicho ligando (L) es tetrahydrofura-
 30 no.

11a.- Un procedimiento para la separación de isótopos de uranio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

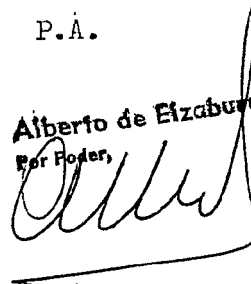
5

Esta Memoria consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 01 JUN. 1978

P.Á.

Alberto de Eizaburu
Por Poder,



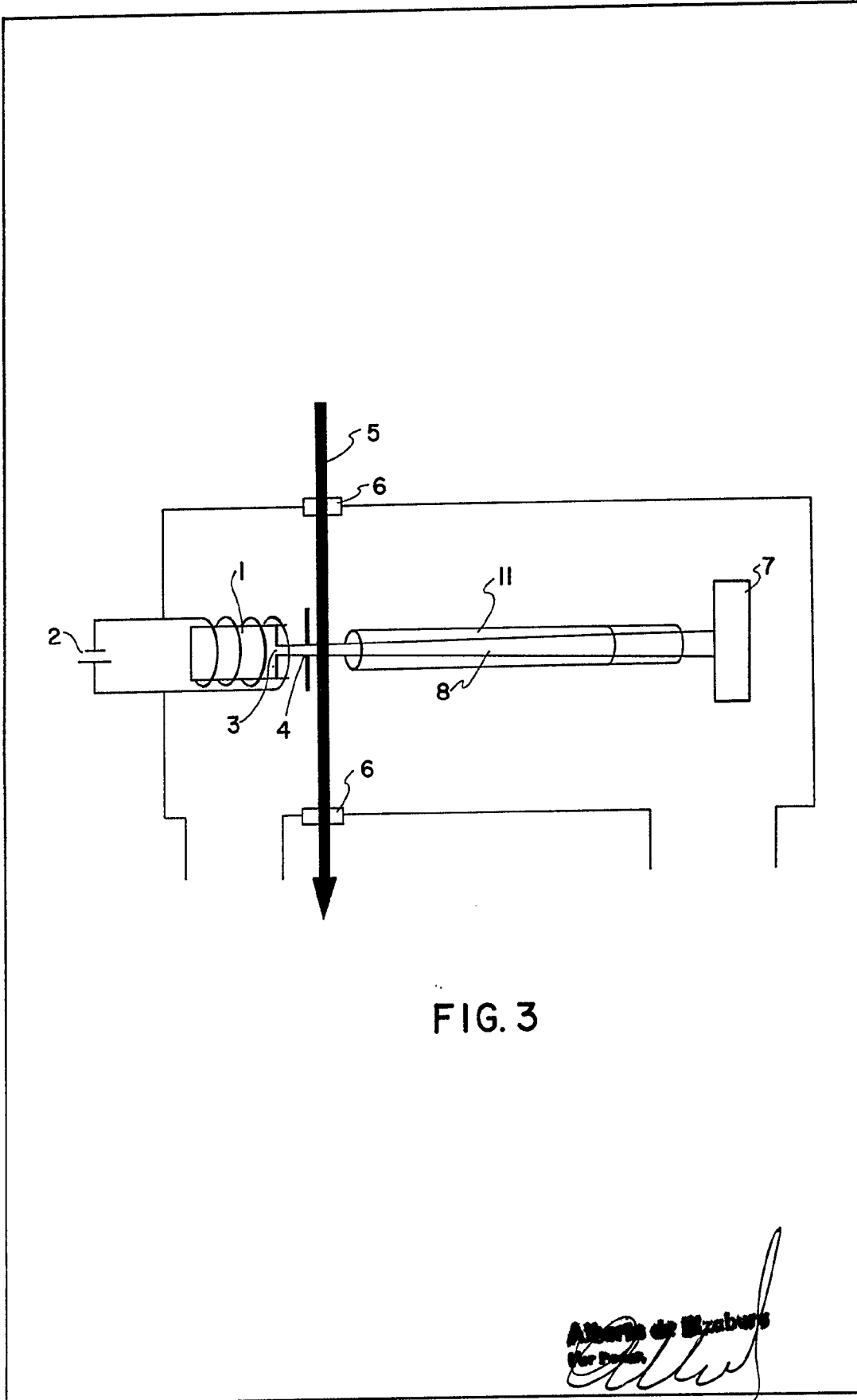


FIG. 3

Alberto de Elizabete
Per. Eng.
Alberto de Elizabete