

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES 11 401934 10 A 1  
27 MAR. 1978 21  
FECHA DE PRESENTACION 29 AGO. 1977 22

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76.26954	2 de Septiembre de 1.976	Francia.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C23 F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	---	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO DE LIMPIEZA DE LAS PAREDES INTERNAS DE REACTORES QUIMICOS

71 SOLICITANTE (S)

PECHINEY UGNE KUHLMANN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

23, rue Balzac, PARIS 8<sup>e</sup> (Francia)

72 INVENTOR (ES)

Michel PERROT, Ing. Michel JACCAUD, Ing.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y COME.

POOR  
QUALITY

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de limpieza físico-química de las paredes internas de un reactor que permite mantenerlas en un estado próximo de sus características principales iniciales, evitando así que se recubran de una fase parásita que se desarrolla durante la reacción.

5

Por "limpieza físico-química" se quiere dar a entender los medios diferentes de los mecánicos que proceden de un fenómeno ligado a las características específicas de uno al menos de los constituyentes contenidos en una fase voluntariamente puesta en contacto con las paredes.

10

Desde hace algún tiempo ya, el experto ha tropezado con numerosas dificultades, a menudo insalvables, para mantener en estado las características esenciales de los reactores en virtud de la aparición frecuente de una fase parásita en las paredes durante la reacción, fase parásita que, por ejemplo, hacia variar la sección útil del reactor, ó los coeficientes de intercambio térmico de éste.

15

Desde el momento mismo que la fase parásita podía provocar una evolución nefasta de las características fundamentales de los reactores, se han propuesto soluciones más ó menos felices para el experto a fin de eliminar esta fase.

20

Entre las soluciones clásicas más evolucionadas, conocidas y descritas en la literatura especializada, para combatir este fenómeno, un primer tipo de procedimiento de limpieza consistía en una limpieza mecánica del reactor por rascado de las paredes mientras se desarrollaba la propia reacción por medio, por ejemplo, de un agitador con ancla, que gira lentamente y que limita el espesor de la fase parásita en las paredes del reactor, ó incluso por acción de choques, vibraciones, cepillado, ó por acción combinada de estos medios.

25

Un segundo tipo de procedimiento de limpieza, que necesita una puesta en paráda del reactor, consistía en realizar un tratamiento químico de las paredes del reactor solubilizando ó descomponiendo la fase con-

30

densada.

Otro tipo de procedimiento de limpieza física ha sido preconizado y consistía en fundir ó en volatilizar la fase parásita por calentamiento de las paredes del reactor. Ahora bién, si este procedimiento parecía seductor en su concepción, se ha revelado muy limitado por la existencia de un umbral de temperatura relativamente baja que no podía sobrepasarse sin provocar daños importantes y a menudo irreversibles en el reactor, daños que se manifiestan, por ejemplo, por fenómenos de corrosión de las paredes, caracterizaciones, disminuciones de las cualidades mecánicas de los materiales que constituyen el reactor etc.

Otros han sugerido la práctica de materiales refractarios en el interior de los reactores para proteger las paredes de los choques térmicos, y limitar el depósito de la fase parásita, utilizando materiales dotados de un pequeño coeficiente de transmisión térmica. Si esta sugerencia ha permitido encontrar una solución al problema propuesto en algunos casos particulares, se ha puesto de manifiesto que la incompatibilidad de este material con algunos reactivos ó ciertos productos de reacción, tales como por ejemplo el fluor ó los fluoruros, hacía su empleo ilusorio en numerosos casos.

Desde el momento mismo que el problema de la limpieza de las paredes no era bién resuelto puesto que los procedimientos planteados presentaban los inconvenientes mayores ya mencionados, y, desde el momento mismo que este mismo problema permanecía sin solución en cuanto a la eliminación de fases parásitas en las paredes y constituidas por productos que tienen un punto de fusión, ebullición ó sublimación superior a un umbral de temperatura soportable sin daño por el reactor, la entidad solicitante, que ha continuado sus investigaciones en este campo, ha encontrado y puesto a punto un procedimiento de limpieza muy mejorado que permite aportar una solución segura y eficaz a las dificultades con que el experto se ha tropezado.

El procedimiento de limpieza físico-química de las paredes internas de reactor según la invención, destinado a conservar las paredes en un estado próximo de sus características principales iniciales requeridas por la reacción, características que son perjudicadas por el depósito de una fase parásita durante la reacción, se caracteriza porque las características son mantenidas merced a la intervención de un agente protector renovable que pertenece al grupo constituido por al menos uno de los reactivos, un producto resultante de la reacción, un producto extraño a la reacción pero compatible con los cuerpos de la reacción u obtenido por reacción de éste con al menos uno de los cuerpos de la reacción, o de su mezcla, formando sobre las paredes una película protectora renovable.

Según la invención, el agente protector renovable, interviene de forma diferente según que sea vaporizable o que esté en un estado líquido en las condiciones propias a las necesidades de la reacción.

Cuando el agente protector es vaporizable, el procedimiento según la invención consiste en incorporar el agente en la fase parásita constituida por productos menos volátiles que se desea eliminar, ya sea:

- realizando un depósito previo sobre las paredes del reactor antes de la puesta en producción de éste,

- efectuando simultáneamente el depósito del agente protector mientras que se efectúa el de la fase parásita,

- ejecutando un depósito del agente protector después de que el correspondiente de la fase parásita sobre las paredes haya sido realizado, ocupando el agente protector los espacios disponibles ligados a la porosidad de la fase parásita.

Igualmente es posible poner en práctica simultáneamente dos al menos de las formas de realización mencionadas para el depósito del agente protector.

Como ya se ha explicado, cuando se realiza un depósito protector denominado en "precapa", previo a la puesta en funcionamiento del reactor

tor, la conducción del reactor es realizada de forma discontinua. Puesto que, desde el momento mismo de que el reactor es puesto en funcionamiento, se produce un depósito de la fase parásita en las paredes durante un periodo de tiempo eminentemente variable. Tan pronto como las características esenciales del reactor tienden a atrofiarse, el reactor se para para lo tocante a su función principal y comienza entonces la limpieza físico-química de las paredes. Cambiando las condiciones de funcionamiento del reactor, el agente protector previamente depositado en las paredes es sublimado y provoca la fisuración y después el estallido de la fase parásita, recogida en forma de restos en la parte inferior del reactor.

Cuando el depósito del agente protector se realiza mientras el reactor está en estado de funcionamiento, la fase parásita se forma sobre las paredes simultáneamente al depósito del agente protector. Merced a una variación poco importante de las condiciones de operación del reactor y, sin por ello estar en la obligación de detener la reacción principal en curso, el agente protector se vaporiza y provoca, escapándose, la ruptura de la fase parásita sobre las paredes internas del reactor.

Finalmente, en el caso en que el agente se deposite después de que la fase parásita haya sido realizada, el cambio de las condiciones de explotación del reactor puede realizarse tanto cuando éste está en estado de funcionamiento como en parada.

El agente protector según la invención puede ser creado "in situ" cuando se trata de uno de los productos que resultan de la reacción principal, ó por reacción de un tercer cuerpo con uno al menos de los reactivos introducidos, ó uno al menos de los productos formados. Pero, puede ser igualmente uno de los reactivos introducidos en el reactor, y entonces, su introducción se efectúa en exceso con respecto a la estequiometría de la reacción. Finalmente, puede ser igualmente un tercer cuerpo - inerte frente a los diversos reactivos que intervienen en la reacción.

Cuando el agente protector renovable está en un estado líquido

según las condiciones de explotación del reactor, puede cumplir su misión de una forma diferente puesto que no se deposita sobre las paredes del reactor sino que chorrea a lo largo de éstas de una forma continua mientras se produce la reacción. En este caso, el agente protector renovable puede ser uno al menos de los productos gaseosos de la reacción que, por condensación sobre las paredes, procura el fenómeno de chorreo provocando un lavado renovado de las paredes. Pero el agente protector puede ser inerte frente a los reactivos y productos de la reacción. En este caso, si es inicialmente gaseoso, puede introducirse de forma continua en el reactor al mismo tiempo que los reactivos y, merced a las condiciones de explotación del reactor, se condensa sobre las paredes cumpliendo su misión de protección. Pero el agente protector puede estar en forma líquida antes de su introducción: en ese caso se elige de tal forma que esté en un estado líquido cuando se somete a las condiciones internas del reactor. Finalmente el agente protector puede estar en un estado inicial sólido y pasar a un estado líquido desde el momento mismo que es introducido en el reactor; tiene la misma misión que la llevada a cabo por los agentes protectores gaseosos ó líquidos mencionados.

Finalmente, puede ser interesante, dentro del marco de la invención, combinar la acción de agentes protectores que se presentan bajo sus formas condensadas líquida y sólida creando una película protectora compuesta.

El procedimiento según la invención se refiere a la limpieza de los reactores en los que se efectúan reacciones entre gases, entre gas y líquido, entre gas y sólido, eventualmente en presencia de al menos un gas extraño a la reacción, Otras características y ventajas de la invención serán mejor comprendidas con ayuda de los ejemplos de puesta en práctica del procedimiento.

EJEMPLO 1

En un reactor vertical enfriado, constituido por un tubo de

"Monel", que tiene un diámetro de 80 mm y una altura de 1.000 mm, se han introducido un contínuo en la extremidad superior del reactor, merced a un dispositivo apropiado, los reactivos constituidos por una mezcla de  $UO_2$  y de físis y  $F_2$ , mientras que la pared del reactor era mantenida a una temperatura de  $-12^{\circ}C$  durante la reacción.

Se entiende por físis una mezcla de productos de fisión simulados.

La carga sólida constituida por una mezcla de  $UO_2$  y de físis contenía 94 % de  $UO_2$  y 6 % de físis y era introducida en el reactor según un caudal de 1 kg/h.

El fluor era simultáneamente introducido en el reactor a razón de 375 l/h.

La puesta en contacto de la mezcla  $UO_2$ -físis con el fluor provocaba espontáneamente una llama.

Como la pared del reactor era mantenida a una temperatura de  $-12^{\circ}C$ , una pequeña fracción de los gases  $UF_6$  que proceden de la reacción se condensaba en la pared del reactor al mismo tiempo que los fluoruros de físis que constituían la fase parásita, mientras que la fracción más importante del gas  $UF_6$  era extraída en la extremidad inferior del reactor para ser filtrada y después tratada.

Al cabo de 3 horas, se ha detenido la reacción de fluoración, y después recalentado la pared del reactor. El  $UF_6$  co-depositado con los fluoruros del físis provocaban al sublimarse la ruptura de la fase parásita condensada que se recogía en la parte inferior del reactor en un recipiente de residuos.

El grado de este residuo sólido constituido por fluoruros del físis representaba el 5,83 % de peso del combustible tratado, mientras que solo permanecía el 0,37 % en peso del combustible en las paredes del reactor.

A título comparativo, operando en el mismo reactor en ausencia

de todo enfriamiento de su pared, se han introducido los mismos reactivos que anteriormente, según los mismos caudales.

El gas  $UF_6$  era extraído en la base del reactor para ser filtrado y después tratado.

5 Al cabo de tres horas, se ha detenido la reacción y después se ha determinado el grado global de residuos sólidos procedentes del físico que alcanzaba el 6,9 % de la carga de la que más de la mitad, 3,7 % era depositada sobre la pared del reactor.

10 Así pues, aplicando el procedimiento de la invención, el grado de residuos sólidos depositados sobre la pared del reactor se revelaba entre 1/10 del que era determinado durante el ensayo comparativo.

#### EJEMPLO 2

15 Conforme a la invención, se ha realizado un depósito protector denominado en "precapa" previo a la puesta en funcionamiento del reactor descrito en el ejemplo 1.

Para lograr esto, estando enfriadas las paredes del reactor a  $-12^{\circ}C$ , se ha alimentado el reactor en  $UO_2$  puro y en  $F_2$  según los caudales precisados en el ejemplo 1, permitiendo así constituir por condensación un revestimiento de  $UF_6$  cristalizado sobre las paredes.

20 Después se ha efectuado la fluoración de una carga  $UO_2$ -físico en las condiciones del ejemplo 1.

25 Después de la misma duración de funcionamiento que en el ejemplo 1, se ha detenido la reacción de fluoración y después recalentado la pared del reactor. El  $UF_6$  depositado en precapa se sublimaba rompiendo la fase parásita depositada sobre las paredes.

La fase parásita que constituye el residuo era entonces recogida en el receptáculo de residuos dispuesto al pie del reactor.

30 El grado de residuo sólido que procede del físico alcanzaba el 6,7 % de la carga, porcentaje del que el 0,1 % permanecía en la pared del reactor.

EJEMPLO 3

Utilizando el mismo reactor que en el ejemplo 1, se ha inyectado  $UF_6$  puro gaseoso mientras la pared externa al reactor era mantenida a la temperatura ambiente. Así pues se ha obtenido una precapa de  $UF_6$  sólida sobre la pared interna del tubo.

Después se ha procedido a la fluoración habitual de una carga  $UO_2$ -físio según los caudales y condiciones del ejemplo 1.

Al cabo de 3 horas, se ha detenido la reacción de fluoración y después recalentado la pared del reactor.

El  $UF_6$  depositado en precapa se sublimaba fisurando la fase parásita condensada de los fluoruros del físio.

Esta fase parásita era recogida en el receptáculo de residuos dispuesto al pie del reactor.

El grado de residuo sólido procedente del físio alcanzaba el 6,4 % en peso de la carga, porcentaje del que el 0,08 % permanecía en la pared interna del reactor.

EJEMPLO 4

Utilizando el mismo reactor que en el ejemplo 1, se ha efectuado la fluoración de una carga  $UO_2$ -físio a una presión de 12 bares manteniendo a la vez la temperatura de la pared a 70°C.

La carga de  $UO_2$ -físio era introducida a razón de 1 kg/h y el fluor a razón de 375 l/h.

Además, se ha introducido igualmente  $UF_6$  líquido a razón de 10 l/h como agente protector.

Bajo esta presión de 12 bares, el hexafluoruro de uranio producido "in situ" y el añadido contribuían a la limpieza de las paredes por chorreo mientras se producía la reacción impidiendo prácticamente la formación de la fase parásita. El  $UF_6$  era vaporizado en el receptáculo de residuos y trasegado en continuo.

El grado de residuo sólido recogido constituido por físio re-

presentaba el 6,7 % en peso de la carga  $UO_2$ -físio mientras que no permanecía en las paredes del reactor más que el 0,1 % del residuo expresado con respecto a la carga.

EJEMPLO 5

5 Se ha realizado la fabricación del hexafluorurano de nitróxido,  $NOUF_6$ , haciendo reacción  $UF_6$  a razón de 60 l/h en estado gaseoso con  $NO$  a razón de 60 l/h de gas en el reactor ya descrito en los ejemplos anteriores.

10 Se ha comprobado que durante la reacción, la mayor parte de  $NOUF_6$  se depositaba en forma de un polvo fino muy adherente sobre las paredes del reactor.

15 Practicando el procedimiento según la invención, es decir introduciendo en el reactor un suplemento de 10 l/h de  $UF_6$  gaseoso como agente protector, se ha provocado la cristalización del  $UF_6$  suplementario en las paredes del reactor, al mismo tiempo que se reproducía el depósito de  $NOUF_6$ .

Después de haber sublimado, al final de la operación, el  $UF_6$  co-depositado sobre las paredes, se ha recogido el 97,2 % de  $NOUF_6$  en el receptáculo de residuos y solamente el 2,8 % en las paredes.

20 EJEMPLO 6

Se ha realizado a la presión atmosférica la producción de  $NH_4F$  sobre la base de 2 kg/h introduciendo en un reactor de tipo conocido  $NH_3$  y  $HF$  gaseoso.

25 Se ha comprobado entonces que el reactor tenía tendencia a ser obstruido rápidamente por el producto de la reacción del que se recogía directamente el 86 %, permaneciendo adherido el resto a las paredes del reactor.

30 Practicando entonces el procedimiento según la invención, es decir introduciendo en el reactor ya descrito en los ejemplos anteriores un suplemento de 10 l/h de  $HF$  líquido, se ha provocado un chorreo de  $HF$

líquido sobre las paredes, y el HF en exceso era vaporizado en la parte inferior del reactor para ser reciclado. Así pues se ha recogido en la parte inferior del reactor el 99,9 % del producto fabricado.

5            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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento de limpieza de las paredes internas de reactores químicos, utilizados en la obtención de diversos productos que aparecen durante la fluoración, con el fin de conservar las paredes en un estado próximo de sus características principales iniciales, estando constituidas estas características por el mantenimiento de las paredes internas a una temperatura soportable sin daño para el reactor, y por ausencia de depósito de fase parásita que tendría una incidencia nefasta en los coeficientes de intercambio térmico, caracterizado porque se deposita sobre las paredes internas un agente protector renovable constituido por un derivado del fluor.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente protector renovable se deposita por condensación sobre las paredes enfriadas del reactor antes de la puesta en funcionamiento de éste y después es vaporizado, provocando la vaporización el agotamiento de la fase parásita.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente protector renovable es condensado sobre las paredes enfriadas del reactor simultáneamente con la fase parásita y después es vaporizado, provocando la vaporización el agotamiento de la fase parásita.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente protector renovable es condensado sobre las paredes enfriadas del reactor después de que la fase parásita haya sido depositada, y después es vaporizado, provocando la vaporización el agotamiento de la fase parásita.

30 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente protector renovable es líquido en las condiciones de la reacción y chorrea a lo largo de las paredes durante la reacción principal, arrastrando este chorreo la fase parásita.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado -



porque el agente protector renovable, inicialmente en estado sólido, es líquido en las condiciones de la reacción y chorrea a lo largo de las paredes durante la reacción principal, arrastrando este chorreo la fase parásita.

5                   7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, caracterizado porque la película protectora renovable se obtiene por combinación de los métodos de depósito mencionados del agente protector.

10                   8.- Procedimiento según las reivindicaciones 5, 6 y 7, caracterizado porque la película protectora renovable compuesta se obtiene por combinación de las formas condensadas de agentes protectores que pertenecen al grupo constituido por los líquidos y los sólidos.

9.- Procedimiento de limpieza de las paredes internas de reactores químicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15                   Esta Memoria, consta de 12 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 AGO 1977  
BECHINEY UGINE KURZMANN.

I. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO  
p.p. Firmador/Alejando Calle López