

51

Int. Cl. 2:

**C 01 B 4/00**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 01 D 59/34

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DE 27 32 573 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 27 32 573**

21

Aktenzeichen: P 27 32 573.1

22

Anmeldetag: 19. 7. 77

43

Offenlegungstag: 26. 1. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

19. 7. 76 V.St.v.Amerika 706252

---

64	Bezeichnung	Verfahren zum Trennen und Anreichern von Deuterium enthaltenden Molekülen
71	Anmelder:	Benson, Sidney W., Palos Verdes Estates, Calif. (V.St.A.)
74	Vertreter:	Ruschke, H., Dr. Ing.; Ruschke, O., Dipl. Ing.; Ruschke, H.E., Dipl. Ing.; Pat. Anwälte, 1000 Berlin u. 8000 München
72	Erfinder:	gleich Anmelder

---

**DE 27 32 573 A 1**

**1 BERLIN 33**  
Auguste-Viktoria-Straße 65  
Pat.-Anw. Dr. Ing. Ruschke  
Pat.-Anw. Dipl.-Ing.  
Ulrich Ruschke  
Telefon: 030 / 8 26 38 95  
              8 26 34 91  
Telegramm-Adresse:  
**Quadratür Berlin**  
**TELEX: 183788**

**Dr. RUSCHKE & PARTNER**  
**PATENTANWÄLTE**  
**BERLIN - MÜNCHEN**

München, den 19. Juli 1977

**8 MÜNCHEN 80**  
Grenzmannstraße 2  
Pat.-Anw. Dipl.-Ing.  
Ulrich E. Ruschke  
Telefon: 089 / 98 04 21  
              98 22 58  
Telegramm-Adresse:  
**Quadratür München**  
**TELEX: 522787**

25/3

Unsere Akte: B 1171/Ro/He

Sidney W. Benson, Palos Verdes Estates, Kalifornien /V.St.A.

---

Patentansprüche

1. Verfahren zum Trennen und Anreichern von Deuterium enthaltenden Molekülen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Quelle an organischen Molekülen geschaffen wird, welche Deuterium-Atome enthalten, daß diese organischen Moleküle eine Strukturformel RX aufweisen, in welcher R ein organischer Rest ist, der aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Äthyl, Isopropyl, t-butyl und 3-cyclopentenyl besteht und X aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus F, Cl, Br und OH besteht, daß diese Moleküle der Strahlung wenigstens einer Infrarotlaserquelle ausgesetzt werden, welche besonders abgestimmt und gebündelt worden ist, um selektiv Deuterium enthaltende RX-Moleküle zu zersetzen, um eine angereicherte Olefin-Art zu bilden, die Deuterium und HX enthält, und daß die mit Deuterium angereicherte Olefin-Art von den nichtzersetzten an Deuterium verarmten RX-Molekülen

709884/0973

ORIGINAL INSPECTED

und HX getrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Deuterium angereicherte Olefinart in Wasser mit einem angereicherten Deuteriumgehalt umgewandelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Deuterium angereicherte Olefinart hitzebehandelt wird, um Wasserstoffgas mit einem angereicherten Deuteriumgehalt zu bilden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtzersetzte, an Deuterium verarmte RX und die HX-Moleküle nachfolgend mit einer Deuterium enthaltenden Quelle behandelt werden, um in den letzteren an Deuterium verarmten Molekülen eine Zuführung von Deuterium-Atomen wieder zu ergänzen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtzersetzte an Deuterium verarmte RX und die HX-Moleküle katalytisch behandelt und in ein an Deuterium verarmtes Olefin und HX getrennt werden, dann individuell mit Wasser oder  $H_2$  ausgetauscht werden, um darin einen normalen Reichtum an Deuterium wiederherzustellen, und daß dann das ausgetauschte Olefin und HX wieder kombiniert werden, um eine Zuführung von RX zu bilden, die dem Infrarotlaser zwecks weiterer selektiver Zersetzung und Trennung der Deuterium-Art auszusetzen ist.

709884/0973

ORIGINAL INSPECTED

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Laser besonders abgestimmt wird, um impulsförmige Frequenzen in dem Bereich von ungefähr  $900\text{ cm}^{-1}$  bis  $2100\text{ cm}^{-1}$  zu schaffen.
7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Deuterium angereicherte Wasser ungefähr 10% bis 20% Deuterium enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Deuterium angereicherte Wasserstoffgas ungefähr 10% bis 20% Deuterium enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Deuterium ergänzten Moleküle als Quelle von RX-Molekülen wieder in Umlauf gebracht werden, um der Infrarotlaserstrahlung zwecks weiterer Zersetzung und Trennung der Deuterium enthaltenden Moleküle ausgesetzt zu werden.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Infrarotlaser ein  $\text{CO}_2$  - oder  $\text{N}_2\text{O}$  -Laser ist.
11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Infrarotlaser ein CO-Laser ist.

704884/0973

ORIGINAL INSPECTED

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R 3-cyclopentenyl und X aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus F, Cl, Br, OH und H besteht.

"Verfahren zum Trennen und Anreichern von Deuterium enthaltenden Molekülen"

---

Die vorliegende Erfindung betrifft im allgemeinen eine Deuterium-Isotopentrennung und -anreicherung und insbesondere eine Deuterium-Isotopentrennung und -anreicherung, wobei Infrarotlaserverfahren in Kombination mit chemischen Verfahren zum Behandeln und Rückführen der nicht zur Reaktion gebrachten und an Deuterium verarmten Ausgangsmaterialien angewandt werden.

Deuterium tritt in der Natur in dem Ausmaß von ungefähr 0,014% auf. Gegenwärtig werden Mehrstufen-Gleichgewichtsverteilungsverfahren angewandt, um das natürlich vorkommende Deuterium zu konzentrieren. Solche Verfahren umfassen eine massige Anordnung und große Materialhandhabungsprobleme wegen der geringeren Anreicherungs-faktoren pro Stufe. Demzufolge ergibt

sich ein geringer Durchsatz und lange Zeitperioden, um die Endstufen-Gleichgewichtsbedingungen zu erzielen.

Bekannte Systeme, die Gegenstromextraktions- und Austauschverfahren verwenden, sind bekannt und in Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 2.Ausgabe, John Wiley & Sons, New York, Vol. 8 - Kapitel "Extraction", E.G. Scheibel (1965) und Vol. 13 - Kapitel "Mass Transfer", A.H.P. Skelland (1967) beschrieben.

Auch beschreiben die nachfolgenden Veröffentlichungen einige der gegenwärtig bekannten Isotopen-Trennverfahren. William Spindel, "Isotope Separation Processes", A.C.S. Symposium Series, 11, "Isotope and Chemical Principles", Seite 77, Am. Chem. Soc. (1957), Washington, D.C. (einschließlich dort genannter Literatur, z.B. F. T. Barr und W.P. Drews, Chem. Eng. Progress, 56, 49 (1960); und P.B. Lumb, Nucl. Eng. Int., Seite 64 (Juni, 1976).

Die Lasertechnologie wurde in der neueren Zeit für isotopisch selektive chemische Reaktionen und Isotopentrennung verwendet. Entwicklungen in der Lasertechnologie haben die Verwendung von abgestimmten Infrarotlaser gezeigt, um die innere Energie eines besonderen Moleküls zu dem Punkt "aufzupumpen", in welchem es verfallen kann. Beispielsweise sind verschiedene, das Trennen von Isotopen einschließende

Laserverfahren beschrieben in "Experimental and Theoretical Studies of Laser Isotope Separation" von J.P.Aldridge et al, vorbereitet durch The Los Alamos Scientific Laboratory (LA-UR-75-2368) und "Isotopically Selective Photochemistry", von R.V. Ambartzumian und V.S. Letokhov, veröffentlicht Juli 1975, Ausgabe von Laser Focus. Jedoch umfaßt keine dieser Techniken das erfindungsgemäss vorgeschlagene Verfahren zur Deuteriumisotopen-Anreicherung unter Anwendung der Technologie stark abgestimmter Infrarotlaser, um selektiv eine besondere Klasse organischer Moleküle zu dissoziieren, welche einen hohen normalen Bestand an Deuterium aufweisen, um die mit Deuterium angereicherten molekularen Arten von den verarmten molekularen Arten zu trennen (ohne die Notwendigkeit an Restspülern) und das verarmte molekulare Material mit einem nicht teuren Material wie beispielsweise Wasser zu behandeln, um den Deuteriumgehalt zwecks Wiederauflaufens zu ergänzen.

Eine Aufgabe der Erfindung besteht in einem nicht teuren wirksamen Verfahren zum Trennen von Deuterium von natürlich vorkommenden Wasserstoffquellen wie beispielsweise Wasser. Die Verfügbarkeit von Deuterium in großen Mengen ist von großer praktischer Wichtigkeit für die Technologie der Kernspaltungsreaktoren. Deuterium (in schwerem Wasser) wird als Moderator in Kernspaltungsreaktoren verwendet. Die vorliegende Erfindung macht die Herstellung von Energie aus

709884/0973



einem mit schwerem Wasser moderierten Reaktor wirtschaftlicher. Ein Schwerwasserreaktor hat einen wesentlichen Vorteil, weil er mit natürlichem Uran betrieben werden kann und kein angereichertes Uran erfordert. Da die Kosten für reines schweres Wasser ein beträchtlicher Teil der Kapitalkosten und ein geringerer, jedoch wesentlicher Teil der Gesamtbetriebskosten eines Schwerwasserreaktors sind, ist die Verfügbarkeit von nicht teurem schwerem Wasser von großer Wichtigkeit auf dem Gebiet der Kernspaltungsreaktoren.

Wie oben beschrieben ist, wurde die Lasertechnologie entwickelt, so daß starke abgestimmte Infrarotlaser nun verwendet werden können, um zu verursachen, daß sich ein bestimmtes Molekül selektiv zersetzt. Die vorliegende Erfindung macht von diesem Verfahren Gebrauch, um besondere Klassen organischer Moleküle zu dissoziieren, die sich bevorzugt in stabile Molekularprodukte anstatt reaktive Radikale zersetzen. Wenn reaktive Radikale erzeugt werden, müssen gleichzeitig Restspüler eingesetzt werden, um ein "Verwürfeln" bzw. Verschlüsseln der Identität zwischen den isotopisch gewählten bestrahlten Molekülen und den keine Isotopen tragenden Molekülen in einem Kessel oder einem Behälter zu verhindern. Stabile Molekularfragmente, die nicht leicht reagieren, verhindern derartige "Verwürfelungs"-Probleme. Mit der vorliegenden Erfindung werden die herabgesetzten Ausbeuten eliminiert, die typischerweise auftreten, wenn reaktive Radikale

709884/0973

erzeugt werden, und es wird auch die Notwendigkeit ausgeschaltet, große Mengen an Restspülern zu handhaben.

Die Molekül-Klassen, die selbst leicht der selektiven Laserbestrahlung gemäss Erfindung ausgesetzt werden können, sind organische Moleküle, welche die allgemeine Formel RX haben, in welcher R aus Äthyl-, Isopropyl-, t-butyl- oder Cyclopentenylgruppen ausgewählt ist und X eine funktionelle Gruppe wie beispielsweise F, Cl, Br oder OH ist und in dem besonderen Fall von Cyclopenten selbst H sein kann.

Gemäss Erfindung werden die ausgewählten normalen RX-Moleküle (d.h. solche Moleküle, welche einen normalen Reichtum an Wasserstoff und Deuterium enthalten) einem Strahl eines geeignet gebündelten starken Infrarotlasers ausgesetzt. Die Infrarot-Spektren der RX-Moleküle, welche Deuterium aufweisen, unterscheiden sich beträchtlich von ihren nicht deuterierten Arten. Durch zweckmässiges Abstimmen, Bündeln und Impulsgeben eines Infrarotlasers können im wesentlichen alle Deuterium enthaltenden RX-Moleküle, die dem Laser ausgesetzt sind, wahlweise dissoziieren bzw. zerfallen und dann von dem Ausgangsmaterial und anderen Reaktionsprodukten getrennt werden.

Unter geeigneten Bedingungen nach dem Aussetzen der Laserstrahlung wird ein Olefin gebildet, welches das Deuterium-

Atom und HX enthält. Das Olefin mit Deuterium (Olefin D) wird von dem unzersetzten, an Deuterium verarmten Strom an RX und HX abgezogen. Das angereicherte Olefin (D) kann dann gebrannt werden, um Wasser mit einem angereicher- ten Deuteriumgehalt zu bilden oder pyrolysiert bzw. wärme- behandelt zu werden, um Wasserstoffgas mit einem angereicher- ten Deuteriumgehalt zu bilden.

Die nichtzersetzten oder nicht zur Reaktion gebrachten RX- Moleküle, verarmt an ihren Deuterium enthaltenden Arten, können dann in an Deuterium verarmte Olefine und HX durch Erhitzen über einem Katalysator zersetzt werden. Die letzte- ren Produkte können dann getrennt und mit normalem Wasser (oder  $H_2$ ) katalytisch ausgetauscht werden, um die normale isotopische Zusammensetzung wiederzubilden und dann not- wendigenfalls katalytisch wieder kombiniert werden, um normales RX zu bilden, das wieder in Umlauf gebracht werden kann.

Die Einzelheiten des erfindungsgemässen Verfahrens und sein Ablauf ergeben sich aus den nachfolgenden Erläuterungen an bevorzugten Verfahren anhand der beigefügten Zeichnung.

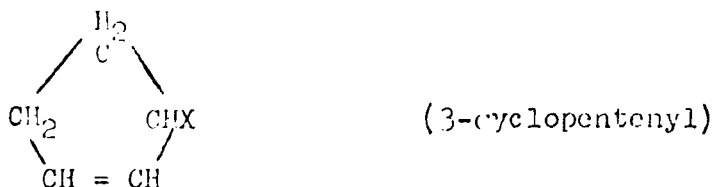
In der Zeichnung ist ein Blockdiagramm gezeigt, wobei sche- matisch eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens zum Erzielen einer Deuteriumisotopen-Anreicherung

dargestellt ist, wobei die Umlaufanordnung gezeigt ist, um Deuterium in einer kontinuierlichen Weise zurückzuführen bzw. zu ergänzen, wobei normales Wasser als Deuteriumquelle verwendet wird.

Es ist höchst wünschenswert, die anfängliche Deuteriumkonzentration in Verfahren zu untersuchen und zu erhöhen, welche die Herstellung von schwerem Wasser einschliessen oder in Verfahren, die im wesentlichen reines Deuterium erfordern. Das erfindungsgemässe Verfahren ergibt ein Erhöhen der anfänglichen Deuteriumkonzentration um ungefähr 10-20% von dem normalen verfügbaren Reichtum von 0,014% in einer Stufe. Eine solche tausendfache Zunahme der Größe der anfänglichen Konzentration von Deuterium verbessert wesentlich die Wirksamkeit, so daß selbst Niedertemperatur-Destillationsverfahren wirksam angewandt werden können, um das Deuteriumisotop auf ungefähr 90 bis 99,9% Reinheit zu konzentrieren (entweder als  $D_2O$  oder  $D_2$ ).

Die vorliegende Erfindung verwendet bestimmte RX-Moleküle, in denen R vorzugsweise ein organisches Radikal, ausgewählt aus den Äthyl-, Isopropyl-, t-butyl- oder 3-cyclopentenyl-Gruppen und X vorzugsweise eines der anorganischen Radikale F, Cl, Br oder OH ist. In dem besonderen Fall von Cyclopenten ist  $X = H$  wirksam und vorteilhaft und wird nachfolgend beschrieben.

Die nachfolgenden Strukturformeln geben die bevorzugten R-Strukturen wieder.



Zum Beispiel hat ein Molekül wie beispielsweise Äthyl-X ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ ), das 5 Wasserstoffatome aufweist, eine 5-fach größere Chance, ein Deuterium-Atom zu enthalten als ein Molekül mit lediglich einem Wasserstoffatom. Somit hat die Gesamtheit solcher  $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ -Moleküle eine Chance von 0,07% ein Deuteriumatom-Molekül zu enthalten. Durch ähnliche Schlußfolgerung wird das Isopropyl-X-Molekül ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{X}$ ) ein natürliches Vorkommen von 0,001 Deuterium-Molekül erhalten, d.h. 1 in 1000 Molekülen wird ein Deuterium-Atom enthalten usw.

Die Infrarotspektren der Moleküle wie beispielsweise  $\text{C}_2\text{H}_4\text{DX}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{DX}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{DX}$  und  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{DX}$  unterscheiden sich beträchtlich von ihren entsprechenden nichtdeuterierten Arten. Insbesondere haben sie alle eine einheitliche Streckfrequenz bei ungefähr

2100  $\text{cm}^{-1}$  und eine einheitliche Biegefrequenz bei ungefähr 900  $\text{cm}^{-1}$ , welche sich deutlich von den Verformungsfrequenzen in dem gleichen Bereich unterscheiden, die nur auf Wasserstoff bezogen sind. CO-Laser können leicht in dem Frequenzbereich von 2100  $\text{cm}^{-1}$  abgestimmt werden, während  $\text{CO}_2$ - und  $\text{N}_2\text{O}$ -Laser auf die zweckmässige Frequenz in dem Bereich von 900  $\text{cm}^{-1}$  abgestimmt werden können. Geeignete Spektrendaten sind veröffentlicht in G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", D. van Nostrand Co., New York (1945); und in A.P.I. Res. Project 44, "Selected Infrared Spectral Data", Thermodynamics Research Center, Texas A & M University, Bryant, Texas. Beispielsweise zeigen Daten der Flüssigkeitsspektren von i-Propylchlorid und 2-Deuteroisopropylchlorid, daß das Letztere stark bei 1205  $\text{cm}^{-1}$ , 1120  $\text{cm}^{-1}$  und 918  $\text{cm}^{-1}$  absorbiert, während das Erstere bei jeder dieser Frequenzen durchlässig ist.

Durch Auswählen der gewünschten RX-Moleküle und durch Bestimmen ihrer Spektroskopie mit Hilfe bekannter Verfahren aus verfügbarer Literatur können starke abgestimmte Infrarot-Laser-Quellen optimaler Wellenlänge verwendet werden, um die gewünschte Trennung und die erhöhten Anfangskonzentrationen an Deuterium zu erhalten. Für jedes RX-Molekül sollte die notwendige Spektroskopie bei nichtdeutერიerten und der einen oder mehreren möglichen monodeutერიerten Arten vorgenommen werden, um die optimale zu verwendende

Wellenlänge beim Erregen des Deuterium enthaltenden Moleküls mit dem Infrarot-Laser zu bestimmen. Die Feststellung zweckmässiger Spektralbänder umfaßt Annäherungs- und Fehlerverfahren. Man beginnt, indem man die Frequenzen findet, bei denen die monodeuterierte Verbindung absorbiert, während die nichtdeuterierte durchlässig ist. Lediglich diese Frequenzen brauchen untersucht zu werden, um zu sehen, welche zu hoch wirksamem Zerfall in dem Laserstrahl führt. Wenn dies durchgeführt ist, wird die normal vorkommende Gesamtheit der ausgewählten RX dem zweckmässig gebündelten Infrarotlaserstrahl ausgesetzt. Das zweckmässige Bündeln hängt von dem Druck und dem zu verwendenden Molekül ab, wobei herkömmliche Vorversuch- und Optimierverfahren verwendet werden, die auf dem Gebiet der Infrarotlaser bekannt sind. Normale Lichtrohre können gewünschtenfalls verwendet werden, um die Verwendung des Laserstrahles wirksamer zu machen.

Im Betrieb kann ein einziger Laserstrahl in pulsierender Schwingungsart mit einem ausgewählten Lichtrohr verwendet werden, so daß 50% oder mehr der auftreffenden Energie von den Deuterium enthaltenden Arten in der Weglänge absorbiert wird. Alternativ können zwei Laserstrahlen verwendet werden, von denen einer ein relativ schwach gebündelter Strahl ist, der jedoch sorgfältig abgestimmt ist, um eine hohe isotope Selektivität zu geben und ein zweiter Strahl gebündel-

ter ist und höherer Energiedichte ist mit geringeren Anforderungen an Strahlqualität und Abstimmung, um die notwendige Dissoziationsenergie zu schaffen, um die von dem schwachen Strahl erregten Moleküle zu dissoziieren.

Beispielsweise sind die Bedingungen bei  $C_2H_5X$  so, daß nahezu jedes Deuterium enthaltende Glied in dem Lichtrohr dissoziiert wird. Unter Gestatten einer Verwürfelung und verschiedener anderer Verluste würde eine höchst ausreichende Dissoziationsmenge 50% sein. Dies macht ungefähr 0,04% der anfänglichen Charge aus. Nach der Dissoziation sind die Molekularprodukte  $C_2H_3D + HX$ . Unter Umgebungsbedingungen ist die Gegenreaktion vernachlässigbar, und die Produkte können nach der Bestrahlung leicht von dem Ausgangsmaterial getrennt werden. Wegen der Isotopen-Effekte bei solchen Reaktionen haben die  $C_2H_3D$ -Produkt-Moleküle eine Wahrscheinlichkeit von 85%, das Deuteriumatom zu erhalten, und somit kann eine um 20% Deuterium angereicherte Zuführung erhalten werden.

Die Wahrscheinlichkeiten des Erhaltens des Deuterium-Atoms können aus der Literatur bestimmt werden. Wenn alle Wahrscheinlichkeiten gleich wären, um das D-Atom in einer Lage zu finden, würden die maximalen Mengen des erzeugten DX ungefähr 20% von  $C_2H_5X$ ; ungefähr 14% von  $i-C_3H_7X$ ; ungefähr 11% von  $t-C_4H_9X$  und ungefähr 12,5% von Cyclopentenyl-X sein.



Wo jedoch H und D in äquivalenten Lagen gefunden werden, besteht ungefähr eine 2-3 mal höhere Chance, das H-Atom zu eliminieren. Hierdurch werden die ersten 3%-Angaben (dividieren durch 2,5) auf ungefähr 8%, 5,6% und 4,4% entsprechend reduziert. Für das Cyclopentenyl gibt es keine Herabsetzung, weil lediglich das cis-H (oder D)-Atom an dem Ring von X mit X reagieren muss.

Referenzen für die oben beschriebenen Ergebnisse können gefunden werden in P.J. Robinson und K.A. Holbrook, "Unimolecular Reactions", Kapitel 9 (insbesondere Seite 303), Wiley-Interscience, London (1972); und C.J. Collins und N.S. Bowman, ed., "Isotope Effects in Chemical Reactions", Am. Chem. Soc. Monograph (1970), Washington, D.C.

Demzufolge kann die Wahrscheinlichkeit bei den Olefinprodukten, ein Deuteriumatom zu erhalten, von ungefähr 85% bis 96% variieren, wie dies oben erläutert ist und sich auf den genannten Literaturstellen stützt.

Die unzersetzten Moleküle  $C_2H_5X$ , die oben beispielsweise beschrieben sind, die an ihren Deuterium enthaltenden Arten verarmt sind, können nun durch Erwärmen auf ungefähr  $200^{\circ}C$  bis  $300^{\circ}C$  über einem Kieselerdekatalysator zersetzt oder dissoziiert werden, um  $HX + C_2H_4$  zu erhalten.  $HX$  und  $C_2H_4$  können katalytisch mit normalem Wasser oder  $H_2$  ausgetauscht, um sie

auf normalen Gehalt zu bringen, und dann bei niedrigen Temperaturen und höheren Drücken wiedervereinigt werden, um normales  $C_2H_5X$  wiederzubilden.

Die Moleküle an angereichertem Olefin (D), die in dem Produkt erhalten sind, können gebrannt werden, um  $CO_2$  + Deuterium angereichertes  $H_2O$  (20 Mol% Deuterium) zu erhalten, das als Material bei weiterer Anreicherung verwendet wird.

Die Gleichgewichte für  $RX \rightleftharpoons$  Olefin +  $HX$  sind alle studiert worden, und die optimalen Bedingungen für Temperatur und Druck, die für jedes R und für jedes X zweckmässig sind, können aus den veröffentlichten thermochemischen Daten abgeleitet werden (siehe z.B. S.W. Benson und A.N. Bose, J.Chem. Phys., 39, 3463 (1963); oder D. Stull, D. Westrum und G. Sinke, The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York (1969).)

Verschiedene  $RX$ -Moleküle können theoretisch bei dem erfindungsgemässen Verfahren verwendet werden. Jedoch steht der Vorteil der Verwendung grösserer gegenüber kleinerer Moleküle (z.B.  $C_4H_9X$  oder  $C_3H_7X$  gegenüber  $C_2H_5X$ ) in Verbindung mit den relativen anfänglichen Zersetzungsgeschwindigkeiten und den Eigenschaften des Druckes und der Energie als auch mit der spektroskopischen Selektivität. Kleine

Moleküle zersetzen sich schneller mit geringerer Energieabsorption aus dem Laserstrahl, und somit sind weniger Nebenreaktionen eingeschlossen. Grössere Moleküle sind näher an ihren Hochdruck-Grenzgeschwindigkeiten, ergeben höhere Isotopeneffekte in Reaktion und werden zu grösseren Ausmassen zersetzt. Die optimalen Bedingungen, die Wirtschaftlichkeit und die Praxis sollte für ein Ausgangsmaterial betrachtet werden, bevor ein solches Material ausgewählt wird. Moleküle wie  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{X}$  haben ungefähr doppelt so viele Deuterium enthaltende Glieder wie  $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ . Jedoch wird die in den Produkten  $i\text{-C}_4\text{H}_8$  erhaltene Konzentration halb so gross wie bei dem Produkt  $\text{C}_2\text{H}_4$  aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$  sein. Die Gesamtspektroskopie und Abstimmerfordernisse können auch beträchtlich von Molekül zu Molekül variieren. Jedoch umfaßt die Bestimmung solcher Anforderungen Annäherungsversuche, die bekannt sind und keinen Teil der Erfindung bilden.

Es sei hervorgehoben, daß große Moleküle (d.h. solche mit vielen Atomen) viele Innenschwingungen relativ geringer Frequenz aufweisen. Somit werden einige von ihnen bei Raumtemperatur Vibrationsenergiequanten besitzen. Wenn sie genug Quanten aufweisen, kann ihre spektrale Absorption komplexer als bei nicht erregten Molekülen sein und die Frequenzen der Deuterium enthaltenden Moleküle überlappen. Da letztere lediglich ungefähr 1 Teil in 1000 der Gesamt-

menge ausmachen, gibt es nicht viele durch Vibration erregte Moleküle, die konkurrenzfähig stören (oder reagieren).

Auf Grund dieses Problems ist es wesentlich zu versuchen, die Spektrallinien auszuwählen, welche nicht durch Absorptionen der erregten Moleküle überlappt werden.

Das obenbeschriebene erfindungsgemässe Verfahren wird nachfolgend anhand der beigefügten Zeichnung näher erläutert, in welcher ein schematisches Flußdiagramm nach einer bevorzugten Ausführungsform gezeigt ist. Es sei hervorgehoben, daß alle RX-Moleküle, die oben erläutert und diskutiert sind, sich im wesentlichen in der gleichen Weise verhalten und funktionieren, wenn dies nicht anders erwähnt ist.

Wie es oben erläutert ist, ergeben die verschiedenen RX-Moleküle leicht selbst eine selektive Bestrahlung von Deuterium enthaltenden Molekülen, wenn sie stark abgestimmten Infrarotlasern wie beispielsweise CO-, CO<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>O-Lasern ausgesetzt sind. Wie in der Zeichnung gezeigt ist, werden normale RX-Moleküle 10 (d.h. solche Moleküle, die einen normalen Gehalt an Wasserstoff und Deuterium enthalten) einem geeignet gebündelten Infrarotlaserstrahl ausgesetzt, der in dem Laserreaktor A pulsmoduliert ist. Solche RX-Moleküle (ungefähr 1 Teil pro 1000), welche ein Deuterium-Atom enthalten, werden die Strahlung absorbieren und werden

vorzugsweise zersetzt, und führen unter geeigneten Bedingungen zu der Ausbildung eines Olefins R (-H), welches das Deuterium-Atom (Olefin (D)) und HX enthält. Beispielsweise nach Durchlaufen durch den Laserreaktor A bildet das nichtbehandelte RX (d.h.  $RX_{(-D)}$ ) typischerweise ungefähr 99,9% des Ausganges 12, und das Olefin (D) und HX zusammen bilden ungefähr 0,1% des Ausganges 12.

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren ergibt sich, daß die RX-Moleküle vorzugsweise in stabile molekulare Fragmente und nicht in reaktive Radikale zersetzt werden. Demzufolge werden keine Restspüler benötigt, um das "Verwürfeln" der Identität zwischen den isotopisch ausgewählten, bestrahlten Molekülen und den RX-Molekülen, die keine Isotopen tragen, zu verhindern.

Der Ausgang 12 aus dem Laserreaktor A wird dann in einen Separator B geführt, wo das an Deuterium angereicherte Olefin (D) von dem nicht zur Reaktion gebrachten  $RX_{(-D)}$  und HX abgestreift wird. Die angereicherten Olefin (D)-Moleküle haben einen Deuteriumgehalt von ungefähr 10-20%. Die Trennung kann leicht im Separator B mit Hilfe bekannter Absorptionsverfahren (beispielsweise mit Ammoniak), durch Destillation oder durch andere einfache chemische Trennverfahren durchgeführt werden, indem beispielsweise Silber-salze wie Silbernitrat verwendet wird, um komplexe Salze

zu bilden, welche die Olefine binden und sich nach weiterem Erhitzen trennen. Auch können Übergangsmetalle wie beispielsweise Palladium und Ruthenium in dem Trennverfahren verwendet werden.

Das angereicherte Olefin (D)-Produkt 14 aus dem Separator B kann dann in  $O_2$  in einer Brenneinheit F gebrannt werden, um  $H_2O$  und  $CO_2$  zu bilden. Der  $H_2O$ -Strom 15, der so gebildet wird, enthält ungefähr 10-20% Deuterium. Die abschliessende Deuteriumzusammensetzung wird durch die Formel  $C_n H_{2n+1}^X$  bestimmt. Sie wird  $1/(2n+1)$  geringer sein, welche Nebenreaktionen oder ungewollte Effekte auch ein Verdünnen erzeugen. Gewünschtenfalls kann das angereicherte  $H_2O$  15 als Ausgangsmaterial für ein weiteres Anreichern verwendet werden, und dies wird normalerweise auch gemacht. Das angereicherte Olefin (D)-Produkt kann wahlweise über Graphit bei hohen Temperaturen (beispielsweise ungefähr 1000 bis  $1200^\circ C$ ) in einem Ofen F' wärmebehandelt oder pyrolysiert werden, um direkt Wasserstoffgas und Kohlenstoff zu bilden. Das Wasserstoffgas 15', das so gebildet ist, weist typischerweise einen Deuteriumgehalt von 10-20% auf und kann wirtschaftlich durch Tiefsttemperatur-Destillation konzentriert werden, um im wesentlichen reines Deuterium zu erhalten (d.h. 90-99,9% Reinheit).

Die nicht zur Reaktion gebrachten, an Deuterium verarmten Moleküle (d.h.  $RX_{(-D)}$ ) und HX verlassen den Separator B als Strom 16, der zu dem katalytischen Stripper C geführt wird, in welchem  $RX_{(-D)}$  in ein Olefin  $R(-H)$ , das an Deuterium verarmt ist und in HX durch Erhitzen der Einheit 16 auf ungefähr 200 - 300°C über einem geeigneten Katalysator wie beispielsweise Kieselerdegel zersetzt wird. Die letzten Olefin- und HX-Arten von dem Stripper C werden dann als Ströme 18 bzw. 20 getrennt und zu einem katalytischen Austauscher D geleitet, in den herkömmliches oder normales Wasser 26 eingebracht und mit (i) dem an Deuterium verarmten Olefinstrom 18, um ein normales Olefin mit einem natürlichen Reichtum an Deuterium zu erzeugen, und (ii) mit dem an Deuterium verarmten HX-Strom 20 katalytisch ausgetauscht wird, um seinen Deuteriumgehalt auf normal HX wiederherzustellen. Bei solchen katalytischen Austauschverfahren wird es vorgeschlagen, daß bekannte Gegenstromaustauschverfahren zwecks Wirksamkeit angewandt werden. Bekannte Katalysatoren für diesen Zweck sind gesäuertes Kieselsäuregel, Kieselsäure-Tonerdegel, Schwefelsäure und Übergangsmetallionen in sauren wässrigen Medien. Das an Deuterium verarmte Wasser verlässt den katalytischen Austauscher D als Strom 28 und wird nicht wieder in dem Verfahren verwendet.

Das normale Olefin verlässt den katalytischen Austauscher D als 22, und das normale HX verlässt den Austauscher D als 24.

Das normale Olefin 22 und das normale HX 24 werden dann zu einer katalytischen Wiedervereinigungseinheit E geführt, um isotopisch normales RX wiederzubilden, das als Eingang 10' in den Laserreaktor A zwecks Wieder-in-Umlauf-bringens verfügbar ist, und der gesamte genannte Zyklus wird wiederholt, um die gewünschte Deuteriumtrennung und -anreicherung zu erhalten. Die katalytische Wiedervereinigung in der Einheit E kann an einer katalytischen Oberfläche unter Verwendung homogener Katalysatoren der gleichen allgemeinen Beschreibung durchgeführt werden, wie dies oben für den katalytischen Austauscher D genannt ist. Auch können  $H_2$ - oder Platin-Katalysatoren oder Supersäuren (beispielsweise Chlorschwefelsäure und  $H_2$  bei etwas geringeren Temperaturen verwendet werden.

Es sei hervorgehoben, daß das oben beschriebene Verfahren im allgemeinen für die verschiedenen RX-Moleküle anwendbar ist, die oben erläutert sind. Jedoch sind in dem besonderen Fall von Cyclopenten (wobei  $X = H$  ist) die Produkte nach dem Bestrahlen mit dem Laserreaktor A  $H_2$  und Cyclopentadien, wobei letzteres ungefähr 85% des angereicherten Deuteriums (d.h. 81% Deuterium-Absolutzusammensetzung) und das  $H_2$  ungefähr 15% (d.h. ungefähr 2% absolut) enthält. Beide letztere Produkte können leicht von dem ursprünglichen Cyclopenten getrennt und behandelt werden, um Kohlenstoff und  $H_2$  zu bilden, das ungefähr 10% Deuterium enthält. Das nicht zur Reaktion gebrachte oder nicht dissoziierte Cyclopenten kann dann



direkt mit normalem Wasser ausgetauscht werden unter Verwendung saurer Katalysatoren, um den normalen Deuteriumgehalt wieder zu bilden, und es kann dann ohne Dissoziation und Wiedervereinigung wieder in Umlauf gebracht werden. Cyclopenten kann wesentliche Vorteile gegenüber den anderen RX-Materialien aufweisen. Beispielsweise können der Katalysatorstripper C und die katalytische Wiedervereinigungseinheit E in dem Wiederumlaufbetrieb fortgelassen werden.

Aus dem Gesichtspunkt der Kosten ist die billigste funktionelle Gruppe X Cl. Es scheint ebenfalls die einfachste in Bezug auf Spektren und Spektralreinheit bezüglich des isotopischen Abstimmens zu sein und weist eine sehr geringe Fraktion von Hitzebändern bzw. radioaktiv verseuchten Bändern auf.

H = Br ist weniger wünschenswert als Cl sowohl auf Grund des Kostenfaktors und wegen des Spektralreinheitsgrades.

X = OH ist nicht teuer, aber die Reaktionen scheinen komplexer als X = Cl wegen möglicher konkurrierender Radikalherstellung zu sein. X = F ist teurer als X = Cl; und ähnlich kann X = OH weitere Komplikationen auf Grund der Radikalausbildung einschliessen.

Während Wasser in der bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens als Quelle zum Ergänzen des verarmten Deuteriums beschrieben ist, sei hervorgehoben, daß andere verfügbare

Quellen (beispielsweise  $H_2$ ) ebenfalls verwendet werden können, die wenigstens einen normalen oder natürlichen Überfluß an Deuterium aufweisen. Die verschiedenen verwendeten %-Angaben beziehen sich auf Mol-%, wenn nicht anders angegeben.

Die vorliegende Erfindung schafft ein höchst wirksames und wirtschaftliches Verfahren zum Trennen des Deuteriumisotopen und zum Schaffen einer angereicherten Deuteriumzufuhr für Anwendungen wie beispielsweise die Herstellung von schwerem Wasser, welches als Moderator für Kernspaltreaktoren eine grosse Nachfrage aufweist. Auch wird das Deuteriumisotop häufig als Leitisotopen-Element verwendet.

Das in der Zeichnung gezeigte und oben beschriebene bevorzugte Verfahren dient den Zwecken der Illustration und soll die Erfindung nicht beschränken. Es lassen sich bestimmte Modifikationen durchführen, ohne sich jedoch dabei vom Kern der Erfindung zu entfernen. Beispielsweise können andere geeignete und bekannte Katalysatoren und herkömmliche Trennverfahren anstatt derer verwendet werden, die bei der bevorzugten Ausführungsform beschrieben sind. Es sei hervorgehoben, daß ein Weg, mit der Erfindung zu arbeiten, in Verbindung mit einer Einrichtung liegt, welche Produkte wie beispielsweise Äthylen (beispielsweise eine Polyäthylen- oder PVC-Anlage) oder Propylen erzeugt. Wirksamer können jedoch die verschiedenen Olefine (beispielsweise  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  usw.)

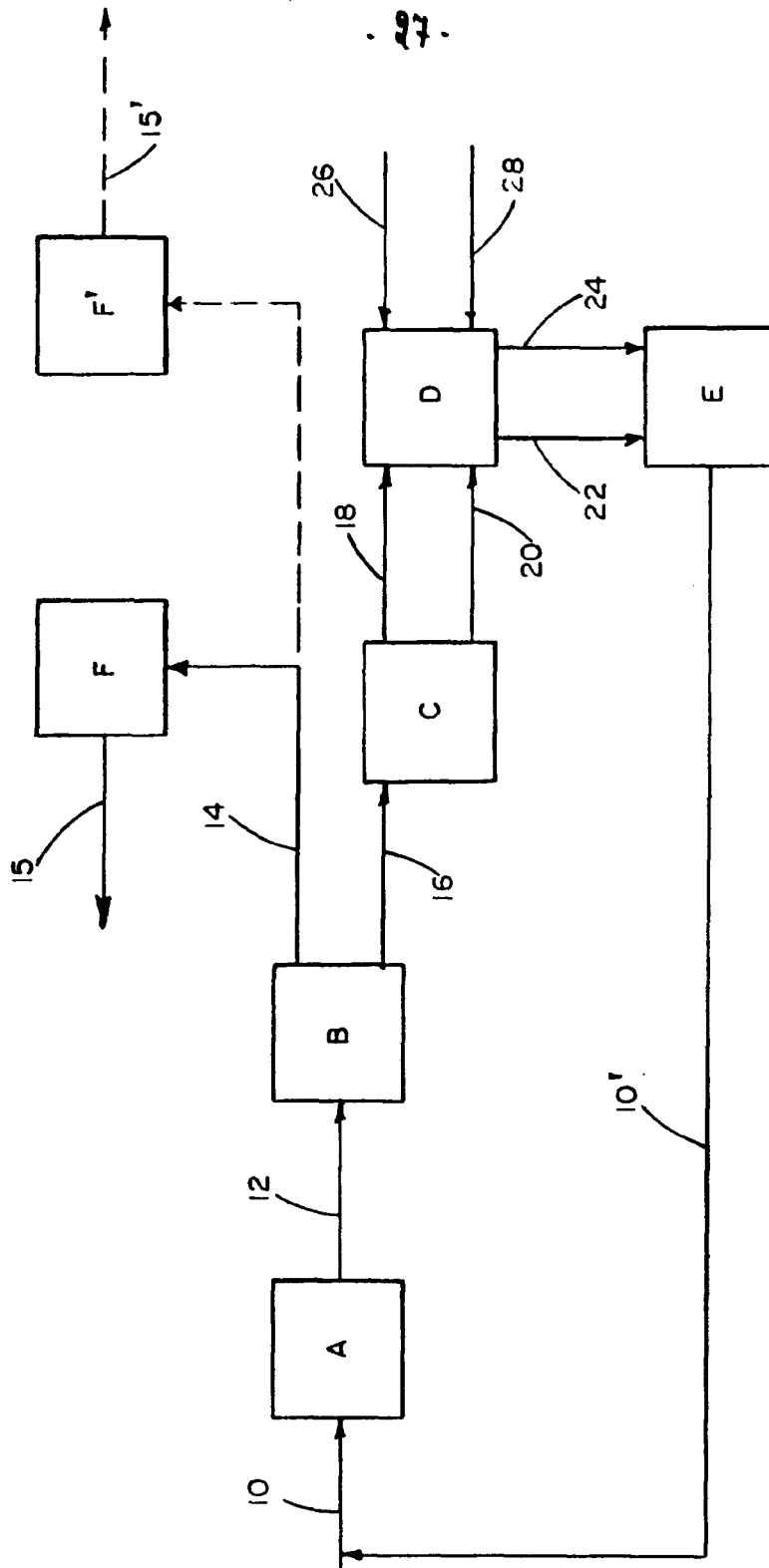
kontinuierlich wieder in Umlauf gebracht werden, indem sie mit normalem  $H_2O$  ausgetauscht werden, um ihren Überfluß an Deuteriumisotopen wiederherzustellen, wie das in der beigefügten Zeichnung erläutert ist.

Es wird auch hervorgehoben und erhofft, daß das Grundverfahren zum Trennen der isotopischen Arten, wie dies oben beschrieben ist, für Moleküle angewandt werden könnte, die ähnlich den  $RX$ -Molekülen sind, welche oben diskutiert worden sind. Beispielsweise  $R = Cl$  zum Trennen von  $^{35}Cl$  und  $^{37}Cl$ ;  $R = Br$  zum Trennen von  $^{79}Br$  und  $^{81}Br$ ; und  $R = OH$  zum Trennen von  $^{18}O$  und  $^{17}O$  und  $^{16}O$ .

2732573

Nummer:  
Int. Cl. 2:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

27 32 573  
C 01 B 4/00  
19. Juli 1977  
26. Januar 1978



709884/0973