

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 516**

51 Int. Cl.:

C01B 3/08	(2006.01)
C01B 5/00	(2006.01)
G21C 9/00	(2006.01)
G21C 9/06	(2006.01)
G21C 19/46	(2006.01)
G21G 1/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2012 PCT/US2012/020906**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2012 WO12097045**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2012 E 12702647 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2018 EP 2663523**

54 Título: **Proceso y aparato para tratar un chorro de gas**

30 Prioridad:

12.01.2011 GB 201100504

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2019

73 Titular/es:

**MALLINCKRODT NUCLEAR MEDICINE LLC
(100.0%)
111 Westport Plaza, Suite 800
St. Louis, Missouri 63146, US**

72 Inventor/es:

BARBOSA, LUIS

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 700 516 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

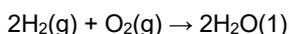
Proceso y aparato para tratar un chorro de gas

- 5 La presente invención se refiere a un proceso. En particular, se refiere a un proceso para tratar gas de hidrógeno liberado desde la disolución ácida o alcalina de un metal. También se refiere a un aparato de calentamiento.

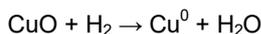
10 La disolución ácida o alcalina de un metal libera gas de hidrógeno. A temperatura y presión estándar, el gas de hidrógeno es un gas diatómico incoloro, inodoro, insípido y altamente combustible. Reacciona con cualquier agente oxidante. El gas de hidrógeno reacciona vigorosamente con oxígeno para producir agua en una reacción altamente exotérmica. También reacciona espontánea y violentamente a temperatura ambiente con cloro y flúor para formar los haluros de hidrógeno correspondientes, que son ácidos potencialmente peligrosos. Las propiedades altamente inflamables y explosivas del gas de hidrógeno lo convierten en un subproducto peligroso en muchos procesos.

15 El Tecnecio-99m es el radiometal más ampliamente usado para aplicaciones médicas diagnósticas y terapéuticas. El Tc-99m se prepara mediante la desintegración de Mo-99 en los denominados generadores de Tc-99m. Tal generador comprende típicamente una solución acuosa de Mo-99 cargada sobre un adsorbente (normalmente alúmina). Después de la desintegración de Mo-99 en Tc-99m, que tiene una afinidad inferior para la alúmina, el Tc-99m puede eluirse, usando típicamente una solución salina. Para la preparación de generadores de Tc-99m, resulta esencial, por lo tanto, una fuente de alta pureza de Mo-99.

20 Para obtener Mo-99 de alta actividad específica, se prepara comúnmente mediante fisión inducida por neutrones de una diana de U-235. Normalmente, U-235 está presente en forma de diana de papel metalizado de metal-U, o construcciones de U y Al (por ejemplo aleación de uranio-aluminio). La reacción de fisión conduce a una proporción de U-235 que se convierte en Mo-99, pero también conduce a un número de impurezas en la salida del reactor. Los procesos más conocidos para la producción de Mo-99 emplean disolución ácida o alcalina de la diana irradiada, seguido de purificación del producto Mo-99. Aparte de las impurezas sólidas y líquidas, que incluyen Cs, Sr, Ru, Zr, Te, Ba, Al y metales alcalinos y alcalino térreos, la reacción también produce gas de hidrógeno. Debido a las propiedades altamente inflamables y explosivas del gas de hidrógeno, uno de los tratamientos de gas de escape más importantes en el proceso de producción de Mo-99 es la oxidación de gas de hidrógeno para formar agua.



25 En los procesos de producción de Mo-99 más conocidos, la oxidación de gas de hidrógeno se lleva a cabo en presencia de óxido de cobre (II) (CuO) en la siguiente reacción irreversible:



30 En este proceso, desarrollado por primera vez por Sameh y Ache en 1987 (Sameh and Ache, 1987 Radiochim. Acta 41,65), se lleva a cabo en un denominado "horno de CuO", que es un reactor químico de lecho fijo. Después de la disolución de las dianas irradiadas, el hidrógeno evolucionado se pasa sobre CuO caliente en el horno de CuO para oxidar el hidrógeno a agua. El vapor de agua se condensa a continuación. Esta reacción es una reacción gas/sólido típica, durante la cual el frente de reacción se mueve a través del reactor hasta que se ha consumido todo el CuO.

45 Un lecho de reactor de CuO pesa significativamente más de 10 kg y funciona a un intervalo de temperatura de 360-400 °C (dirigiéndose a una temperatura de reacción de 385 °C). El calentamiento del lecho de CuO se realiza convencionalmente por medio de una placa de calentamiento, emplazada por debajo del horno de CuO. No resulta óptimo, que lleve 24 horas alcanzar condiciones de estado estable.

50 El lecho de reactor de CuO se proyecta para que se gaste completamente después de la disolución de un determinado número de dianas (o número de pases de producción). En una instalación de producción de Mo-99 más grande, por ejemplo, que permite el procesamiento de más de 6 dianas por pase, el tiempo de vida de este reactor de CuO se reduce a un número inferior de pases, por ejemplo, 8 pases.

55 Por lo tanto, existe la necesidad del desarrollo de un reactor con un tiempo de vida prolongado para el tratamiento de gas de hidrógeno.

60 El documento US2005/0220689 A1 desvela un método de purificación de gas de helio extrayendo hidrógeno y otras impurezas de un chorro de gas de helio. El método comprende 1) pasar el chorro de gas sobre un primer módulo adsorbente catalítico que contiene una mezcla de Cu-CuO, en el que se oxida hidrógeno y monóxido de carbono en agua y dióxido de carbono, respectivamente, y CuO se reduce a Cu, 2) pasar el chorro de gas resultante de la etapa 1) junto con gas de oxígeno, en un catalizador de oxidación para convertir metano y/o tritio en dióxido de carbono y/o agua, respectivamente y 3) pasar el chorro de gas resultante de la etapa 2) que contiene oxígeno en exceso, en un segundo módulo adsorbente catalítico que contiene una mezcla de Cu-CuO, en el que se usa gas de oxígeno para oxidar Cu en CuO. Una vez el CuO en el primer adsorbente catalítico se ha consumido, el orden en el que el primer y segundo adsorbente catalítico están conectados en la trayectoria de flujo del chorro de gas se cambia de ronda de

modo que el CuO generado en el segundo adsorbedor se usa para la oxidación de hidrógeno y monóxido de carbono y el Cu en el primer adsorbedor se usa para retirar el oxígeno en exceso del chorro de gas de helio purificado.

5 Sin embargo, este proceso se refiere a la extracción de hidrógeno de un chorro de gas que comprende un número de otros componentes y requiere el uso de dos reactores separados que contienen mezclas de Cu-CuO, que añade a los costes del proceso. Además, similar al gas de hidrógeno (es decir, ^1H), es tritio es un gas altamente explosivo. La adición de oxígeno a un chorro de gas que contiene tritio puede ser potencialmente peligroso. Por lo tanto, existe la necesidad del desarrollo de un método simple para el tratamiento de hidrógeno usando un agente oxidante, durante el cual el agente oxidante se regenera para prolongar el uso del mismo.

15 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso de tratamiento de gas de hidrógeno liberado desde la disolución ácida o alcalina de un metal, comprendiendo el proceso una etapa de pasar el gas de hidrógeno liberado a través de un reactor que contiene un agente oxidante para la oxidación del gas de hidrógeno en agua, seguido por una etapa de regeneración del agente oxidante, en donde el agente oxidante se diluye con un diluyente inerte, térmicamente conductor y en donde el reactor se sumerge al menos parcialmente en un vaso que contiene una cantidad de alúmina, denominada en lo sucesivo baño de alúmina.

20 En una realización preferida, una etapa de regeneración del agente oxidante se lleva a cabo después de cada etapa de oxidación. Al llevar a cabo una etapa de regeneración del agente oxidante frecuentemente, tal como después de cada etapa de oxidación, puede reducirse la cantidad del agente oxidante contenido inicialmente en el reactor. Por consiguiente, el reactor puede reducirse a escala, por ejemplo, a aproximadamente 11 o 12 kg para oxidar la misma cantidad de gas de hidrógeno. La reducción en el tamaño del reactor no solo permite una manipulación más sencilla de la operación de carga/descarga sino que también reduce el tiempo del reactor en calentarse o alcanzar condiciones de estado estable desde las actuales 24 horas a aproximadamente 3 horas, reduciendo, de este modo los costes del proceso.

30 Una ventaja adicional del proceso de acuerdo con la presente invención es que la reacción de oxidación del gas de hidrógeno puede llevarse a cabo potencialmente a temperaturas más bajas, tales como aproximadamente 200 °C, con la regeneración también aproximadamente a 200 °C. Este es particularmente el caso cuando se usa un agente oxidante finamente dispersado, tal como materiales de catalizador BASF mencionados en el presente documento. Tales sistemas finamente dispersados son más activos que los usados en procesos conocidos. La reacción de oxidación usada para la regeneración del agente oxidante es, en determinadas realizaciones, altamente exotérmica. Por lo tanto, El calor desprendido de la reacción de regeneración puede usarse para calentar o mantener la temperatura del reactor. Esto reduce adicionalmente los costes del proceso.

En algunas realizaciones, el agente oxidante es un óxido de metal, tal como óxido de cobre, tal como óxido de cobre (II), que se convierte en metal de cobre durante el proceso.

40 El óxido de cobre, tal como óxido de cobre (II), está presente o bien en forma de masa o bien finamente dispersado sobre la superficie de un soporte inerte, tal como en los catalizadores Puristar® R3-11G y R3-17 de BASF (BASF SE, Ludwigshafen, Alemania). Además, el agente oxidante, tal como óxido de cobre, puede diluirse (o bien en forma de masa o en forma finamente dispersada) con un diluyente inerte, térmicamente conductor, tal como microgránulos de acero inoxidable. El diluyente ayuda a evitar el calentamiento incontrolado del lecho del agente oxidante como un resultado del calor proporcionado por la reacción exotérmica.

Una ventaja adicional de usar agentes oxidantes finamente dispersados, tal como los materiales de BASF mencionados anteriormente, es que se consiguen mayores rendimientos durante el proceso de regeneración que con el material de óxido de metal en masa (por ejemplo, CuO).

50 En determinadas realizaciones, la etapa de regeneración del agente oxidante comprende pasar un gas que contiene oxígeno a través del reactor que contiene el agente oxidante a regenerar. Por ejemplo, se puede usar aire o aire en combinación con gas de nitrógeno.

55 Pues que el gas que contiene oxígeno usado para la etapa de regeneración no se mezcla con el gas de hidrógeno, la presente invención asegura que los potenciales peligros causados por el carácter altamente explosivo del gas de hidrógeno se mantienen al mínimo.

60 En algunas realizaciones, el metal, la disolución del cual libera el gas de hidrógeno, comprende uranio, opcionalmente en combinación con uno o más otros metales, por ejemplo, una aleación de uranio-aluminio.

El reactor que contiene el agente oxidante está sumergido al menos parcialmente en un baño de alúmina. Opcionalmente, el reactor está completamente sumergido en un baño de alúmina.

65 El término "baño de alúmina" se refiere a un caso que contiene una cantidad de alúmina (Al_2O_3), que puede usarse como medio para regular la temperatura de un reactor sumergido en el mismo. El baño puede tomar la forma de un

recipiente sustancialmente cilíndrico o cuboideo. Las paredes externas del baño están formadas preferentemente de metal, por ejemplo, acero inoxidable o aluminio. La alúmina puede formar un revestimiento dentro del recipiente y definir una cavidad en la que se puede colocar el reactor.

5 En una realización particular, el baño de alúmina se suministra con uno o más elementos de calentamiento externos. La relativamente alta conductividad térmica de la alúmina permite que el calor de los elementos de calentamiento pase eficazmente al reactor sumergido en el baño. Análogamente, durante el proceso altamente exotérmico de la conversión de H₂ y las etapas de regeneración del reactor, la alúmina ayuda a conducir el calor lejos del reactor, evitando, de este modo, que se sobrecaliente.

10 Cuando el baño de alúmina se emplea tal como se ha descrito anteriormente, el reactor también puede (o de forma alternativa) calentarse por medio de uno o más elementos de calentamiento posicionados en contacto con el reactor. Los elementos de calentamiento (los que están en contacto con el reactor o los que están asociados con el baño de alúmina) pueden ser convenientemente elementos de calentamiento eléctricos.

15 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato para llevar a cabo un proceso de acuerdo con el primer aspecto, comprendiendo el aparato un reactor que contiene un agente oxidante para la oxidación de gas de hidrógeno en agua, en donde el agente oxidante se diluye con un diluyente inerte, térmicamente conductor y en donde el reactor se sumerge al menos parcialmente en un vaso que contiene una cantidad de alúmina, denominada en lo sucesivo baño de alúmina.

20 En una realización preferida, el baño de alúmina se suministra con uno o más elementos de calentamiento. Los elementos de calentamiento son preferentemente externos al baño de alúmina.

25 En algunas realizaciones, el agente oxidante es un óxido de cobre, tal como óxido de cobre (II), bien o en forma de masa o bien finamente dispersado sobre la superficie de un soporte inerte, tal como en los catalizadores Puristar® R3-11G y R3-17 de BASF.

30 El agente oxidante se diluye (o bien en forma de masa o en forma finamente dispersada) con un diluyente inerte, térmicamente conductor, tal como microgránulos de acero inoxidable.

35 El aparato de calentamiento que comprende un baño de alúmina puede suministrarse con uno o más elementos de calentamiento externos, en donde el baño de alúmina define una cavidad en la cual un vaso a calentar puede colocarse en uso.

40 En el proceso de tratamiento de gas de hidrógeno liberado desde la disolución ácida o alcalina de un metal, el proceso comprende una etapa de pasar el gas de hidrógeno liberado a través de un reactor que contiene un agente oxidante para la oxidación del gas de hidrógeno en agua, en donde el agente oxidante puede comprender un óxido de metal finamente dispersado o un soporte o portador inerte y en donde el agente oxidante se diluye con un diluyente inerte, térmicamente conductor.

45 En una realización preferida, el óxido de metal comprende óxido de cobre, tal como óxido de cobre (II). Más preferentemente, el óxido de cobre finamente dispersado sobre un soporte o portador inerte comprende los catalizadores Puristar® R3-11G y/o R3-17 de BASF. El diluyente inerte puede comprender microgránulos de acero inoxidable.

50 Como se ha mencionado anteriormente, el uso de un agente oxidante finamente dispersado, tal como los materiales BASF especificados, proporciona la ventaja de que se puede usar una temperatura inferior (aproximadamente 200 °C) para la reacción de oxidación. Mientras que R3-11 se conoce por ser utilizable a temperaturas de 200 °C o más, R3-17 está indicado por el fabricante para su uso (en distintas aplicaciones) a temperaturas que no superen los 100 °C. Se ha encontrado que R3-17 es capaz de usarse en los procesos de la presente invención a aproximadamente 200 °C sin efectos nocivos para el material.

55 Una ventaja adicional del uso de los agentes oxidantes finamente dispersados es que se consiguen mayores rendimientos durante el proceso de regeneración que con el material de óxido de metal en masa (por ejemplo, CuO).

La invención se describirá ahora con más detalle a modo de ejemplo solo y haciendo referencia a las siguientes figuras:

60 La Figura 1 muestra un diagrama esquemático de un proceso ejemplar de la invención, empleado durante la producción de Mo-99;

65 La Figura 2 muestra un diagrama esquemático de la transferencia térmica entre el aparato de calentamiento de baño de alúmina y el reactor que contiene un agente oxidante para la oxidación de gas de hidrógeno en agua; y

La Figura 3 muestra un diagrama esquemático, de sección transversal de un aparato para llevar a cabo el

proceso no de acuerdo con la invención, en el que el vaso reactor que contiene el agente oxidante (en este caso, CuO) se calienta directamente por medio de abrazaderas/cintas.

5 Como se muestra en la Figura 1, después de la disolución de una diana de uranio-aluminio irradiado, el gas de hidrógeno liberado en el recipiente de disolución se pasa en un reactor de CuO, en el que el gas de hidrógeno se oxida en agua mientras que el CuO se convierte en Cu. Después de cada etapa de oxidación (y antes de empiece la siguiente ronda de oxidación), un chorro de gas de nitrógeno que contiene aire (N₂/aire) se suministra en el reactor de CuO para oxidar Cu para regenerar CuO.

10 El reactor de CuO puede calentarse usando un aparato de calentamiento de la presente invención como se muestra en la Figura 2. Tal aparato de calentamiento puede mejorar la transmisión de calor durante el funcionamiento del reactor. El reactor de CuO puede sumergirse en un baño de alúmina provisto con uno o más elementos de calentamiento externos (véase Figura 2). Los elementos de calentamiento pueden estar presentes como uno o más collares o fundas alrededor del baño, o como un serpentín de calentamiento. Los elementos de calentamiento se calientan preferentemente eléctricamente. El baño de alúmina funciona como un intercambiador térmico. En primer lugar, el baño calienta el reactor a la temperatura de reacción deseada (véase "Puesta en marcha" en la Figura 2). Puesto que las reacciones de conversión de H₂ y oxidación de Cu son altamente exotérmicas, sin embargo, el baño también trabaja como refrigerante durante estos procesos (agotamiento y regeneración de carga), evitando que el reactor se sobrecaliente (véase "Proceso" en la Figura 2). Cuando la reacción de conversión de H₂ está aún teniendo lugar, aunque no lo suficientemente para calentar el reactor a su temperatura de funcionamiento óptima, el baño reanuda su función de calentamiento para mantener la temperatura del reactor en el intervalo deseado (véase "Puesta en marcha" en la Figura 2).

25 En una alternativa, que no es de acuerdo con la presente invención, el uso de un baño de alúmina tal como se muestra en la Figura 2, es posible escuchar el reactor usando directamente una o más abrazaderas o cintas calentadas posicionadas en contacto con el reactor. La Figura 3 muestra tal disposición, con tres cintas de calentamiento visualizadas para fines ilustrativos. Se apreciará que las cintas pueden estar en la forma de una única cinta helicoidal que pasa a lo largo de la menos parte de la longitud del reactor. La parte izquierda de la Figura 3 (oxidación de H₂), se introduce gas de H₂ desde la disolución de un metal a través de un primer conducto que pasa el gas desde la parte inferior del reactor (tal como se muestra). El gas pasa a través del lecho de CuO y reacciona con el mismo llevando a la producción de agua gaseosa. El agua gaseosa sale a través de un conducto de ventilación posicionado hacia la parte superior del reactor (tal como se muestra). En la parte derecha de la Figura (oxidación de Cu), se introduce una mezcla de aire y nitrógeno a través del primer conducto. El oxígeno en el aire reacciona con el lecho de CuO parcial o completamente gastado, para reoxidar el Cu presente dentro del mismo. El gas de nitrógeno residual sale del reactor a través del conducto de ventilación.

40 Se llevó a cabo un número de ciclos de conversión de H₂ y regeneración oxidante usando un proceso de acuerdo con la invención. Los ciclos se llevaron a cabo usando 'dianas' de aluminio sólido como el metal para la disolución. Se llevaron a cabo veinte ciclos, con la disolución de una cantidad total de equivalente de Al para más de 200 dianas U-Al. La puesta en marcha experimental imitó la actual línea de proceso en una instalación de producción de Mo-99. En cada ciclo, el número de 'dianas' de Al disueltas fue equivalente a la cantidad máxima de dianas permitidas en la instalación de producción empleada.

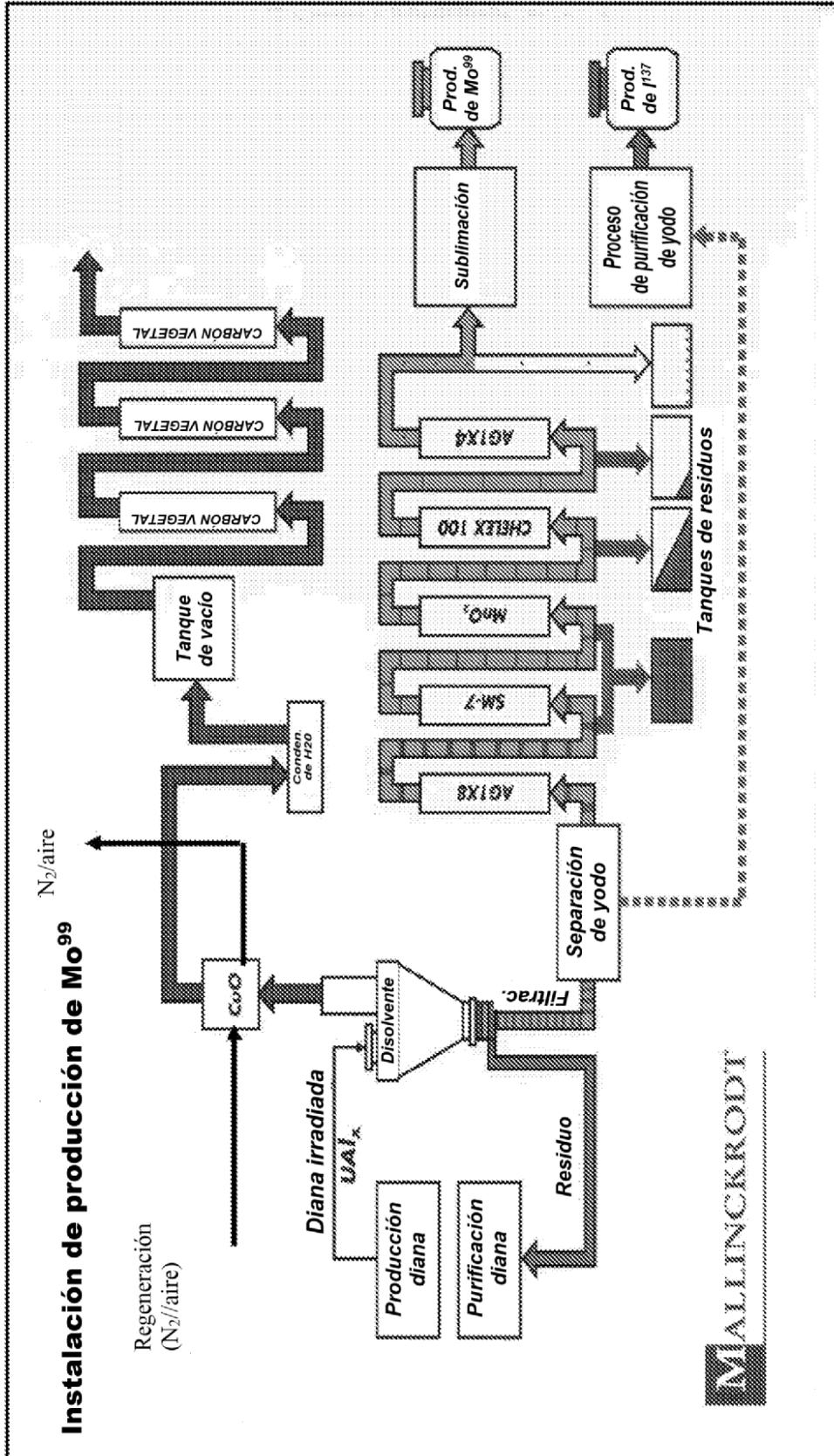
45 La temperatura inicial del reactor de CuO fue de 200 °C. La temperatura máxima en el reactor de CuO durante las reacciones de conversión y regeneración fue dentro de los límites que se consideran aceptables en procesos actuales para la retirada de H₂. El reactor de calentó directamente usando elementos de calentamiento en la forma de cintas alrededor del reactor. La cantidad de material de CuO fue aproximadamente 11 kg. Además, la parte de 1,5 kg inferior del lecho de CuO se diluyó al 50 % en peso con microgránulos de acero inoxidable

50 La conversión de H₂ promedia durante los 20 ciclos fue de > 95 %. Durante la fase de regeneración de los ciclos, la regeneración de lecho de CuO promedio fue de > 90 %.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso de tratamiento de gas de hidrógeno liberado desde la disolución ácida o alcalina de un metal, comprendiendo el proceso una etapa de pasar el gas de hidrógeno liberado a través de un reactor que contiene un agente oxidante para la oxidación del gas de hidrógeno en agua, seguido por una etapa de regeneración del agente oxidante, en donde el agente oxidante se diluye con un diluyente inerte, térmicamente conductor y en donde el reactor se sumerge al menos parcialmente en un vaso que contiene una cantidad de alúmina.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de regeneración del agente oxidante se lleva a cabo después de cada etapa de oxidación.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el agente oxidante comprende un óxido de metal en forma de masa o finamente dispersado sobre la superficie de un soporte inerte y/o en donde el diluyente inerte, térmicamente conductor comprende microgránulos de acero inoxidable.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el agente oxidante comprende un óxido de cobre.
- 25 5. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde la etapa de regeneración del agente oxidante comprende pasar un gas que contiene oxígeno a través del reactor que contiene el agente oxidante a regenerar.
- 30 6. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el metal, la disolución del cual libera gas de hidrógeno, comprende uranio, y opcionalmente en donde el metal es una aleación de uranio-aluminio.
- 35 7. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el vaso que contiene una cantidad de alúmina se suministra con uno o más elementos de calentamiento.
- 40 8. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el agente oxidante comprende un óxido de metal finamente dispersado sobre un soporte inerte.
- 45 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el óxido de metal comprende óxido de cobre.
- 50 10. Un aparato para llevar a cabo un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el aparato un reactor que contiene un agente oxidante para la oxidación de gas de hidrógeno en agua, en donde el agente oxidante se diluye con un diluyente inerte, térmicamente conductor y en donde el reactor se sumerge al menos parcialmente en un vaso que contiene una cantidad de alúmina.
- 55 11. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el vaso que contiene una cantidad de alúmina se suministra con uno o más elementos de calentamiento externos.
- 60 12. Un aparato de acuerdo con la reivindicación 10 o reivindicación 11, en donde el agente oxidante comprende un óxido de metal en forma de masa o un óxido de metal finamente dispersado sobre la superficie de un soporte inerte y/o el diluyente inerte, térmicamente conductor comprende microgránulos de acero inoxidable.
- 65 13. Un aparato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en donde el agente oxidante comprende un óxido de cobre.

Figura 1



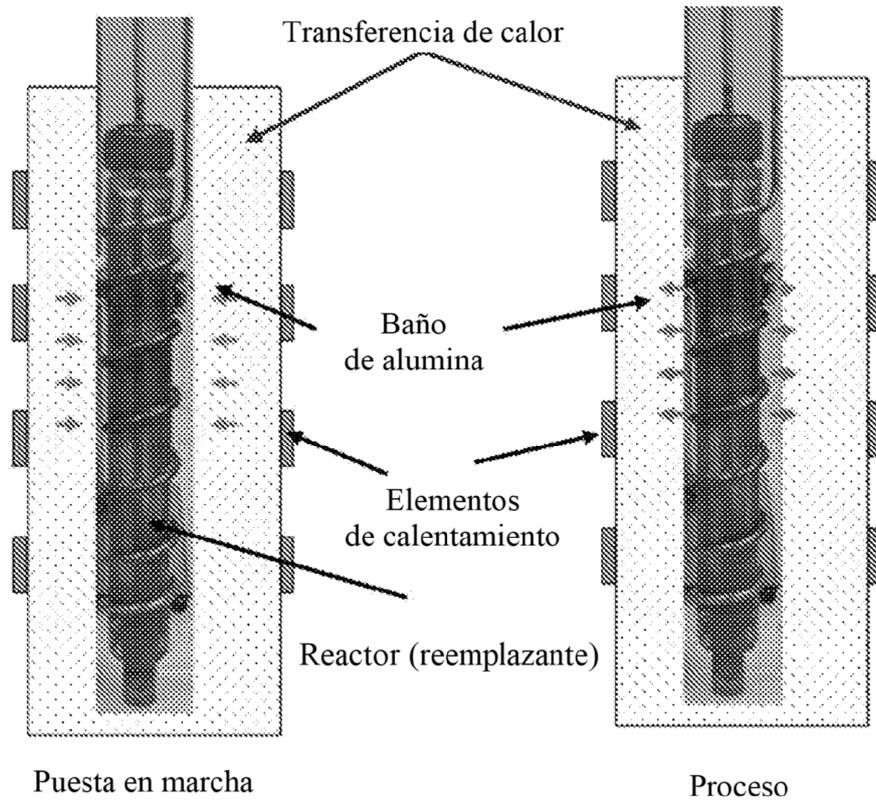


Figura 2

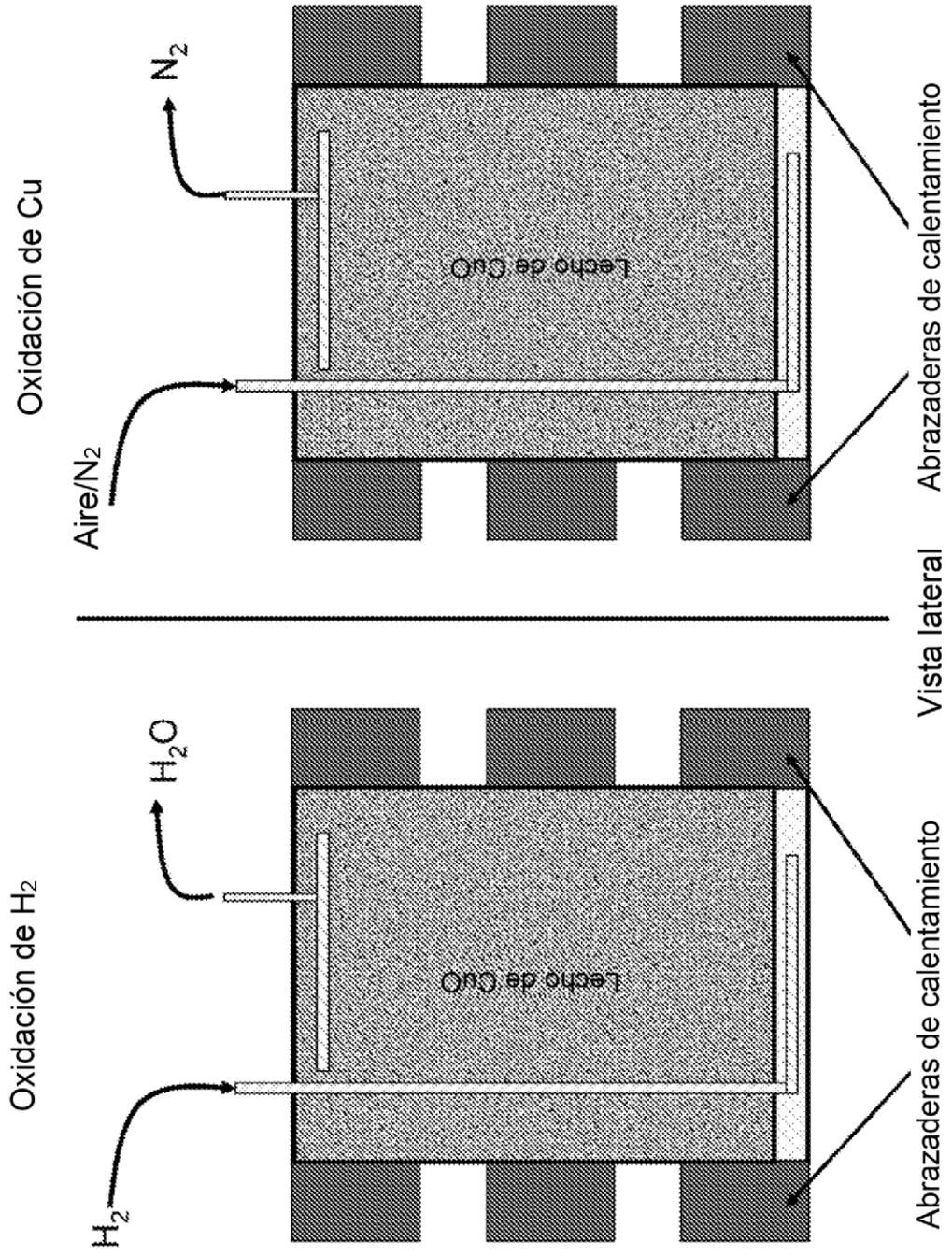


Figura 3