

PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: B. 1377-3/I

316925



*Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Perfeccionamientos en la preparación de  
un absorbente para cromatografía"



*Solicitante:* COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa,  
residente en: 29, rue de la Fédération, PARIS 15ème,  
Francia.

=====

La presente invención se refiere a un proce-  
dimiento de preparación de una masa de absorción se-  
lectiva, para relleno de columnas de separación de  
isótopos de hidrógeno según el procedimiento denomi-

5. nado de cromatografía.



La columna de absorción a la que se encuentra ligado este procedimiento es la descrita según la Patente española nº 316.925, presentada en el mismo día.

5. Es sabido que al efectuarse la disolución del hidrógeno en el paladio, se produce un fraccionamiento isotópico, al ser el protonio más soluble que el deuterio, y éste por su parte más soluble que el tritio. Este efecto se ha propuesto para la separación de las mezclas protonio-deuterio o protonio-tritio. Puede igualmente utilizarse para la separación de las mezclas deuterio-tritio:

10. El factor de separación elemental del equilibrio se define así:

$$\alpha = \frac{\text{Relación isotópica en la fase gaseosa}}{\text{Relación isotópica en la fase absorbida}}$$

15. donde se designa como "relación isotópica" la relación entre el número de átomos del isótopo ligero y el número de átomos del isótopo pesado. A la temperatura de 20°C, tenemos aproximadamente:

$$\alpha = 2 \text{ para el sistema protonio-deuterio}$$

$$\alpha = 2,8 \text{ para el sistema protonio-tritio}$$

$$\alpha = 1,4 \text{ para el sistema deuterio-tritio}$$

20. Es sabido también que en el método de desplazamiento de banda -que es el que ofrece la mejor eficacia- se dispone el paladio bajo una forma dividida en el interior de lo que se convenido en llamar una columna de separación; que se envía a esta columna, por uno de los



extremos, la mezcla gaseosa a tratar, en cantidad tal que sólo una parte de la columna quede saturada en esta mezcla; que se envía entonces protonio más absorbido que el isótopo pesado; que se recoge a la salida de la columna sucesivamente cierta cantidad del isótopo pesado prácticamente puro, después una fracción mixta constituida por una mezcla de composición variable de este isótopo con protonio, y finalmente protonio puro. Estas diversas fracciones se representan en el cromatograma de la fig. 1, donde se han señalado las concentraciones en isótopo pesado en función del volumen recogido:

En tal fig., se ha representado en el eje vertical la concentración de isótopo pesado en %, y en el horizontal, el volumen de gas recogido; a representa el isótopo pesado puro, b la fracción mixta, c el isótopo ligero puro y d es la separación correspondiente al efecto elemental.

El rendimiento de extracción del isótopo pesado queda definido por

$$\frac{\text{Cantidad de isótopo pesado recogido en cabeza}}{\text{Cantidad de isótopo pesado contenido en la mezcla introducida}}$$

Se designa por fracción residual la relación

$$\frac{\text{Cantidad de isótopo pesado contenido en la fracción mixta}}{\text{Cantidad de isótopo pesado contenido en la mezcla introducida}}$$

316025



Es evidente que tendremos la relación

$$\text{Rendimiento} + \text{Fracción residual} = 1,6 \text{ } 100 \%$$

Es también evidente que la cantidad de deuterio contenida en la fracción mixta será tanto mayor, y por ende el rendimiento tanto más débil, cuanto más lenta sea la variación de la concentración isotópica en función del volumen recogido.

5.

En estas condiciones, la eficacia de una columna de separación puede definirse por una o varias de las características siguientes, que son interdependientes y no limitativas:

10.

1ª) La altura de columna equivalente a un plano teórico, que habitualmente se designa por a.e.p.t.; o bien la cantidad de paladio, metal precioso, equivalente a un plano teórico, que designaremos a continuación por p.e.p.t.; como es sabido, el plano teórico designa habitualmente una sección de columna en cuyos límites el efecto de separación obtenido es igual al factor de separación elemental  $\alpha$  (indicado en la figura 1).

15.

2ª) La cantidad de isótopo pesado contenido en la fracción mixta (parte marcada en la fig. 1), o también la cantidad total de gas que representa esta fracción mixta.

20.

3ª) El rendimiento de extracción del isótopo pesado, designado a continuación "rendimiento".

25.

Para una descripción más detallada del principio de este método de cromatografía, se podrán consultar, entre otros, los documentos publicados siguientes:



- 1a) E. GLUECKAUF y G.P. KITT  
Proceedings of the International Symposium  
on Isotope Separation,  
1958, North Holland Publishing Company,  
Amsterdam, páginas 210-226.
- 2a) C.O. THOMAS y H.A. SMITH  
J. Phys. Chem. U.S.A., 1959, 63, páginas  
427-432.
- 3a) F. BOTTER, J. MENES, S. TISTCHENKO, G. DIRIAN  
Memoria C.E.A. nº R. 2545.

En una variante posible del procedimiento de desplazamiento de banda, después de haber saturado parcialmente la columna de la mezcla gaseosa a separar, según explicado anteriormente, se calienta dicha columna progresivamente a partir de su extremo superior, a fin de desorber progresivamente el hidrógeno. Los productos recogidos a la salida de la columna son los mismos que en el procedimiento principal, y pueden definirse las mismas características antes indicadas. Queda pues, entendido que, aun cuando esta variante no se tome aquí en consideración, lo que se expondrá a continuación es aplicable asimismo a ella.

Es cosa conocida, aparte del hecho de que las cantidades de isótopos separados son proporcionales a la cantidad de paladio utilizada, que la separación obtenida es tanto mejor cuanto más dividida sea la forma en que se halle el paladio, y más uniformemente repartido se encuentre. Debe ser fácilmente accesible al gas. Además, debe quedar sólidamente mantenido en su lugar, para evitar que sea arrastrado por la corriente gaseosa, o simplemente que las partículas se aglomeren. La forma del soporte que mantiene el paladio disperso debe ser



tal que permita un paso cómodo de los gases a través del lecho, sin pérdida de carga inadmisiblemente exagerada. Finalmente, como el paladio, al mismo tiempo que su propiedad de absorber el hidrógeno y sus isótopos, posee la de catalizar las reacciones de cambios isotópicos entre el hidrógeno y los compuestos hidrogenados, y más particularmente el agua, la presencia de este último compuesto ha de temerse particularmente.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Todas estas exigencias son hasta tal punto contradictorias que ninguno de los rellenos de columnas propuestos hasta hoy da entera satisfacción. Las masas constituidas por paladio mezclado al amianto son demasiado heterogéneas. Se puede remediar esto precipitando el paladio en el interior de las fibras del soporte, pero, además, el amianto es un soporte poco apropiado: no sólo permite mal el paso de los gases, sino que contiene cantidades de agua considerables.

Puede obtenerse un excelente reparto del paladio sobre gránulos de alúmina activada o de carbón activado por precipitación de una capa de paladio por vía química sobre la propia superficie de estos soportes; por desgracia, las cantidades de paladio así depositadas son escasas; además, los soportes que permiten un depósito de esta clase tienen una superficie específica notable y pueden absorber, pues, grandes cantidades de agua. La utilización de gel de sílice en cuyo seno se precipita el paladio, presenta también este último inconveniente, y, además, la accesibilidad del gas a las partículas de paladio es mala. En cuanto a los soportes fundidos o calcinados no porosos (esferillas o anillos



de vidrio, sílice fundido triturado, etc...), no absorben agua y ofrecen una buena accesibilidad del gas al paladio, pero presentan dos inconvenientes graves: no aseguran una dispersión suficiente del paladio, y retienen el paladio muy mal, por lo que resulta imposible introducir una cantidad suficiente sin que sea arrastrado por el caudal gaseoso.

5. La invención tiene por objeto hacer el llenado de las columnas de separación tal que responda mejor que hasta el presente a las diversas exigencias de la práctica, particularmente en el hecho de que conduzca a un rendimiento de separación isotópica más elevado y a una mayor pureza de los isótopos separados.

10. Dichas columnas -al mismo tiempo que están constituidas dichas columnas por un tubo, provisto de una entrada y de una salida de gas y de un dispositivo que permita a voluntad su calentamiento o su enfriamiento- están guarnecidas con gránulos de una sustancia sólida calcinada, de pequeña superficie específica, que no absorbe más que cantidades ínfimas de agua, pero porosa, en cuyos poros se deposita el paladio bajo la forma de espuma, siendo tal el diámetro medio de estos poros que permite el depósito del paladio, pero también su mantenimiento en situación en forma muy dispersa, y ofrece al mismo tiempo una buena accesibilidad de gas al paladio, siendo además el relleno de gránulos paladiados o ceronado eventualmente por un relleno de gránulos de una sustancia desecadora de la que puede separarse por una tela metálica u otro dispositivo.

15. Esta invención tiene por objeto un procedimiento

- 316925



- de preparación de dicha sustancia sólida calcinada paladiada según el cual se hace pasar, sobre granos de masa calcinada, triturados y lavados, una solución de una sal de paladio en un disolvente, se seca dicha masa por una circulación de nitrógeno calentando progresivamente hasta alrededor de 180°C, se espera a la terminación del desprendimiento del vapor del solvente, y después se deja enfriar bajo una corriente de nitrógeno, se envía a continuación una corriente de hidrógeno, se espera la disminución del desprendimiento gaseoso del ácido formado, se caldea progresivamente hasta los 200°C, regulando dicho desprendimiento; cuando cesa este último, se expulsa el hidrógeno mediante nitrógeno y se deja enfriar bajo una corriente de nitrógeno, se extrae la masa calcinada paladiada con agua y se la coloca en un recipiente donde se separan los granos, se lava con agua destilada hirviendo hasta la eliminación completa de las sales restantes, se seca en estufa, y se tamiza finalmente el producto obtenido para eliminar de él el polvo de negro de paladio.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

Se comprenderá mejor, de todas maneras, con ayuda del complemento de descripción que sigue y de los planos anejos, los cuales, complemento y planos, no se dan, bien entendido, más que a título indicativo y en modo alguno limitativo. En los planos adjuntos:

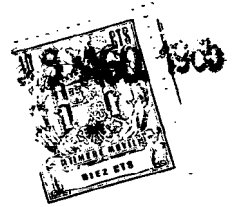
- 25.

- la fig. 2 es una vista en sección vertical de un dispositivo que permite la preparación del relleno, y
  - la fig. 3 es una vista en sección vertical del relleno, en el momento de la última etapa de su preparación, en un horno.
- 30.



Con referencia a continuación a las figs. 2 y 3, describiremos a continuación un procedimiento de preparación del relleno.

5. El producto de partida es alúmina calcinada porosa, en gránulos de dimensiones comprendidas, por ejemplo, entre 0,63 y 0,80 mm; esta granulometría no es imperativa y puede ajustarse según la forma de la columna, sus dimensiones, los caudales gaseosos deseados, o cualesquiera otros parámetros. El volumen de los poros está comprendido entre 50 y 500 mm<sup>3</sup> por gramo, o, de preferencia, entre 200 y 500 mm<sup>3</sup> por gramo. El diámetro medio de los poros es del orden de 10 micras, pero son igualmente utilizables productos que posean diámetros de poros comprendidos entre 1 micra y 200 micras.
10. Se lava la alúmina calcinada y triturada a fin de eliminar los finos, y después se coloca este producto en un recipiente 1 en vidrio provisto en su base de una placa 2, igualmente en vidrio, perforada de orificios. El vidrio puede sustituirse, por otra parte, por cualquier material químicamente inerte respecto a las soluciones utilizadas. El tubo 1 queda cerrado en su parte superior por un obturador 3 atravesado por un tubo 4. Se prolonga en su parte inferior por un tubo 5 que atraviesa el obturador 6 de un recipiente inferior 7 igualmente de vidrio. En el interior de este recipiente 7 se sitúa una solución acuosa 8 de un cloruro de paladio, por ejemplo una solución saturada y filtrada sobre Cl<sub>4</sub>PdNa<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O calcinado. Esta solución 8 es expulsada al recipiente superior 1 gracias a una sobrepresión de aire provocada por una pera de caucho 9 adaptada sobre
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- una embocadura lateral 10 del recipiente inferior 7. Después de varios pasos de la solución 8 se extrae el líquido intersticial por una ligera aspiración con la pera 9. La ventaja de esta disposición con respecto a las demás, tales como la inmersión directa en la solución, o por medio de un receptáculo que contenga los gránulos, es doble: por una parte, se puede así efectuar la impregnación de los gránulos con una cantidad, en muy pequeño exceso de solución, y, por otra parte, de esta manera la impregnación, el secado y la reducción por hidrógeno pueden hacerse en el mismo recipiente 1.

- Se desolidariza entonces el recipiente inferior 7 del recipiente superior 1 y se coloca este último en un horno 11 (fig. 3). Se conecta entonces el tubo 5, por intermedio de un rotámetro 12, a una llave de tres pasos 13, cuyas embocaduras 14 y 15 van respectivamente acopladas a unas llegadas de nitrógeno y de hidrógeno.

- Se seca entonces la masa contenida en el recipiente 1 por una circulación de nitrógeno, calentando progresivamente en el horno 11 hasta aproximadamente 180°C.

- La progresividad del caldeo impide que el agua arrastrada se condense a la salida del tubo 4, vuelva a caer al depósito, y vuelva a disolver la sal de las capas superiores. Otro medio de evitar este inconveniente consistiría en utilizar una circulación descendente del gas.

- Cuando ya no se produce nada de vapor de agua



5. a la salida del tubo 4, se deja enfriar el recipiente 1 bajo una corriente de nitrógeno. Se envía a continuación una corriente de hidrógeno. Se desprende inmediatamente ácido clorhídrico. Cuando este desprendimiento disminuye, se calienta progresivamente hasta aproximadamente 200°C.

10. Se verifica el desprendimiento de ácido clorhídrico, por ejemplo mediante un papel, indicador de pH situado a la salida. Cuando cesa este desprendimiento, se expulsa el hidrógeno mediante nitrógeno, manteniendo caliente el horno, y se deja enfriar bajo corriente de nitrógeno.

15. Es bien sabido que en todos los casos hay que tomar la precaución de no poner nunca en presencia el oxígeno del aire y el hidrógeno, sobre la masa que desempeñaría entonces la misión de catalizador de recombinación de la mezcla  $O_2 + H_2$  y ello implicaría un calentamiento nefasto.

20. En esta fase, los granos de la guarnición se aglomeran fuertemente por el cloruro de sodio formado; se extrae la masa con agua y se la deseca. Se separan los granos. Se lava con agua destilada hirviendo hasta la completa eliminación de los cloruros.

25. Se seca en estufa, y se puede volver a iniciar el ciclo completo de operaciones. Un tamizado final elimina el polvo de negro de paladio.

Procediendo de este modo se han podido depositar aproximadamente en:

- 1 operación 7,3 g de Pd por 100 g de alúmina
- 2 operaciones 14,0 g " " " " "



3 operaciones 19,9 g de Pd por 100 g de alúmina,  
 4 " 24,8 " " "

5. La determinación de las cantidades de paladio fijadas proviene, ya sea de una pesada de la alúmina sola y de la alúmina paladiada, teniendo en cuenta las pérdidas de alúmina en forma de partículas de polvo, ya sea de un análisis gravimétrico de una parte de la masa paladiada después de volver a poner en disolución paladio por ataque por agua regia.

10. A continuación, con ayuda de dos ejemplos de realización de la columna perfeccionada según el invento, mostraremos las ventajas que brinda la utilización de dicha columna.

15. Ejemplo 1 - Se ha efectuado con ayuda de una columna perfeccionada, conforme al invento, (citado en la solicitud española 316.925), guarnecida de una masa de alúmina contentiva de 24,8 gramos de paladio por cada 100 gramos de alúmina, una separación entre el hidrógeno y el deuterio. Se ha obtenido para el p.e.p.t. (tal como definido más arriba) un valor de 9,65 miligramos de paladio.

20. En una experiencia de separación idéntica, pero en la que el paladio se dispuso por el método objeto de la invención, sobre gránulos de vidrio calcinado, este valor era de 13 mg de paladio.

25. A título de comparación, en experiencias idénticas en las que se emplearon masas de contacto del tipo de las preconizadas antes del presente invento, los valores hallados del p.e.p.t. fueron los siguientes:

-346925



- 80 miligramos cuando el soporte era carbón,
- más de 100 miligramos cuando el soporte era amianto.

Los métodos de depósito del metal en estos dos últimos casos se indican en el ejemplo 2 que sigue.

Ejemplo 2 - Se utilizó una columna perfeccionada según el ejemplo 1, que permitía tratar 80 litros de una mezcla de aproximadamente 10 % de deuterio o de tritio, para estudiar comparativamente los comportamientos de varias masas absorbentes.

5. En el cuadro que sigue se han agrupado los resultados obtenidos por los dos sistemas protonio-deuterio y protonio-tritio.

10. Los soportes de alúmina calcinada (columna 1), de vidrio calcinado (columna 2) y de piedra pómez (columna 3) se cargaron de paladio según el procedimiento objeto de la invención. Se paladió el soporte de carbón activo (columna 4) por ebullición con una solución acuosa de cloruro de paladio. El soporte de amianto (columna 5) fue paladiado por precipitación del metal por formol en medio alcalino. El soporte de gránulos de sílice vítreosa se cubrió de paladio por evaporación de una solución de una sal de paladio y reducción por hidrógeno, según el procedimiento preconizado en la 2ª referencia mencionada en el preámbulo.

15.

20.

316925

28



SOPORTE	1 alúmina calcificada	2 vidrio calcificado	3 piedra pómez	4 carbón activo	5 amiante	
Sistema protonio + deute- rio	(Volúmen de la fracción mixta(en ml)	260	430	810	3500	5200
	(Deuterio contenido en la frac- ción mix- ta (en ml)	120	190	320	1100	2000
	(Rendimien- to (%))	98,5	97,6	96	86,3	75
	(Pureza iso- tópica del deuterio producido (%))	99,5 ± 0,2	99,5 ± 0,2	99,3 ± 0,2	99,0 ± 0,2	98,5 ± 0,2
Sistema protonio + tritio	(Volúmen de la fracción mixta en ml)	120	175	410	-	-
	(Tritio conteni- do en la fracción mixta (en ml)	56	80	160	-	-
	(Rendimien- to (%))	99,3	99	98	-	-
	(Pureza iso- tópica del tritio pro- ducido(%))	99,5 ± 0,3	99,4 ± 0,3	99 ± 0,3	-	-



Puede verse la considerable ventaja que brinda el procedimiento objeto del invento, tanto por lo que se refiere al rendimiento como en cuanto a la pureza isotópica del producto. Se ve igualmente que el empleo de la piedra pómez conduce a resultados ligeramente menos favorables; la razón de ello es que, como es sabido, este soporte presenta poros de dimensiones muy heterogéneas, lo que implica una distribución menos regular del paladio.

Quede bien entendido, como por otra parte se deduce de cuanto antecede, que la presente invención no se limita en modo alguno a la forma de aplicación ó a los ejemplos de realización más particularmente descritos y concebidos; por el contrario abarca todas las variantes:

N O T A

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; también se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia con fecha 28 de agosto de 1964, nº PV. 986.580, acciéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DE UN ABSORBENTE PARA CROMATOGRAFIA"; caracterizándose por lo siguiente:

5.  
10.  
15.

20.

25.

30.

316925<sup>28</sup> 490



5.  
5.  
5.  
5.  
5.  
10.  
15.

1<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos en la preparación de un absorbente para cromatografía, a base de paladio para la separación de isótopos del hidrógeno, caracterizados porque comprenden hacer pasar, sobre granos de masa calcinada triturados y lavados una solución de una sal de paladio en un disolvente, secar dicha masa por medio de una circulación de nitrógeno calentado progresivamente hasta aproximadamente 180°C, esperar a que termine el desprendimiento del vapor del disolvente, y dejar después enfriar bajo una corriente de nitrógeno, enviándose a continuación una corriente de hidrógeno, separar el desprendimiento gaseoso de ácido formado, calentar progresivamente hasta 200°C., controlando el indicado desprendimiento, expulsar, cuando éste cesa, el hidrógeno por medio de nitrógeno y dejar enfriar la masa bajo una corriente de nitrógeno, extraer dicha masa calcinada paladiada con agua y colocarla en un recipiente donde se separan los granos, lavar con agua destilada hirviendo hasta la completa eliminación de las sales restantes, secar en una estufa y tamizar por último el producto obtenido para eliminar de él el polvo de negro de paladio.

25.

2<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizados porque dicho disolvente es agua.

30.

3<sup>a</sup>.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizados porque dicha solución contiene un cloruro de paladio, particularmente el  $Ce_4 PdNa_2.H_2O$ .

316925



4.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1ª, caracterizados porque el paso de dicha solución, situada en un recipiente inferior, sobre la citada masa calcinada colocada en un recipiente superior prolongado por un tubo inmerso en la indicada solución, se efectúa mediante una sobrepresión de aire aplicada a dicho recipiente inferior.

5.- "Perfeccionamientos en la preparación de un absorbente para cromatografía", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria é ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 AGO 1946

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
 P. P. Firmado: F. Hernández Ruiz

5.  
 10.

316925

FIG.1

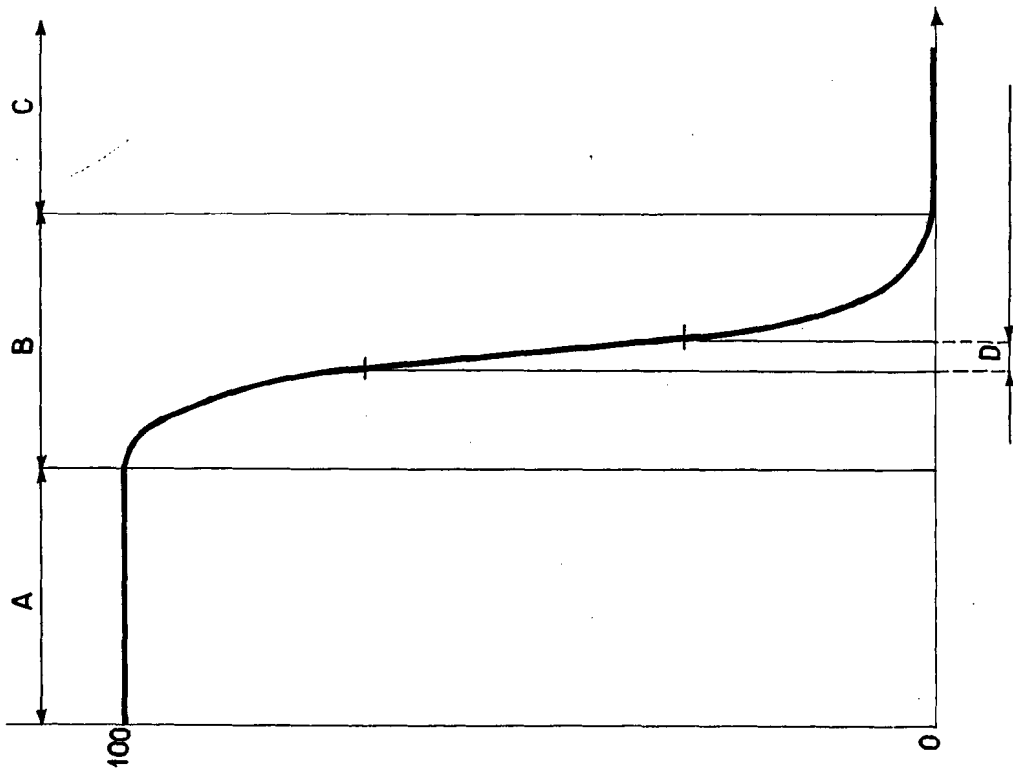


FIG.2

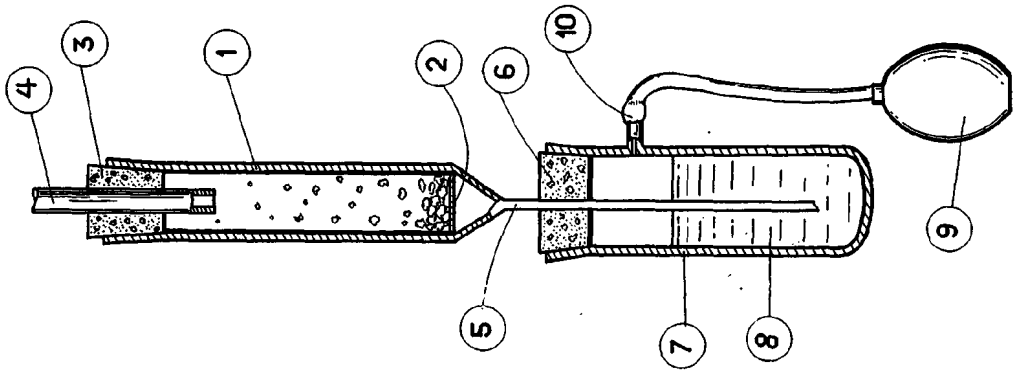
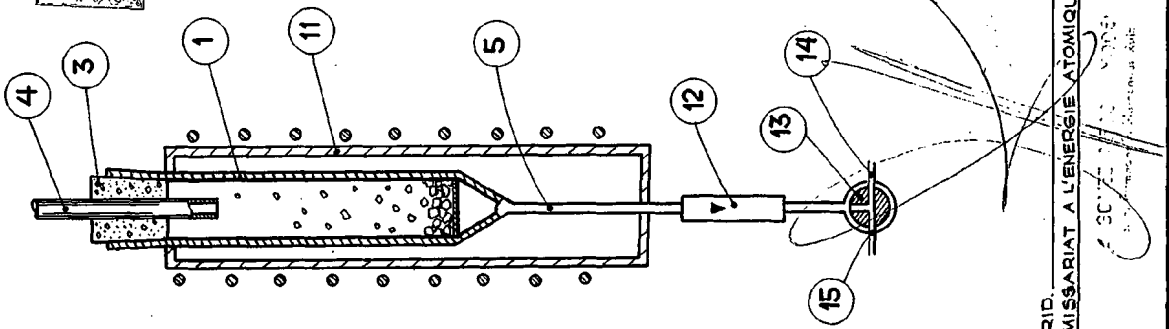


FIG.3.



MADRID. COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.