

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

DIRECCION INVESTIGACION Y DESARROLLO

GERENCIA DESARROLLO

Departamento Química

CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y FACTOR DE DISTRIBUCION DE DEUTERIO
EN EL INTERCAMBIO SULFURO DE HIDROGENO-AGUA.

M.A. Molinari, E.A. Rojo y J. Botbol

1976

CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y FACTOR DE DISTRIBUCION DE DEUTERIO
EN EL INTERCAMBIO SULFURO DE HIDROGENO-AGUA

Por: Marcelo A. MOLINARI, Enrique A. ROJO, José BOTBOL

C.N.E.A.
Dirección de INVESTIGACION Y DESARROLLO

Setiembre 1976

CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y FACTOR DE DISTRIBUCION DE DEUTERIO EN EL INTER-
CAMBIO SULFURO DE HIDROGENO-AGUA

INTRODUCCION

El presente informe tiene por objeto reunir la información disponible sobre el tema y realizar un análisis crítico de la misma en relación a su utilización en cálculos de diseño de instalaciones de intercambio.

Incluye los siguientes temas:

- I) Resumen de la información bibliográfica,
- II) Cálculos teóricos de la constante de equilibrio,
- III) Determinaciones experimentales y semiempíricas,
- IV) Factor efectivo de distribución,
- V) Influencia de la presión,
- VI) Solubilidad y humedad,
- VII) Conclusiones, recomendaciones y Bibliografía.

I) RESUMEN DE LA INFORMACION BIBLIOGRAFICA

a) Intercambio Isotópico

La información incluye:

- 1) Cálculos teóricos de constantes de equilibrio.
- 2) Determinaciones experimentales de constantes de equilibrio.
- 3) Cálculos del factor efectivo de distribución (β).
- 4) Estudios sobre influencia de la presión.

Sobre el punto 1) existen muchos antecedentes generales del método de cálculo y su fundamento teórico pero el primer cálculo específico de la reacción de intercambio que nos interesa parece ser el de Jones y Sherman (2). Posteriormente Stockmeyer (3) repitió el cálculo y son estos datos los más comúnmente citados en la bibliografía. Sobre ambos solo poseemos referencias indirectas, lo que sucede también con otras publicaciones de difícil acceso. En estos casos o bien se decidió que su consulta directa no se justificaba o bien hasta este momento no llegó a nuestro poder, como por ejemplo sucedió para la referencia (3), y por lo tanto, se acompaña en la Bibliografía la referencia indirecta que se consultó.

Otros trabajos sobre el tema son los de Varshavsky (4) el que hace una buena recopilación de antecedentes y bibliografía y realiza un cálculo propio.

Como referencia final de este método, se realizó un trabajo (9) en este grupo de la C.N.E.A., que basándose en un procedimiento similar, permitió obtener una fórmula de computación y aplicando los datos espectroscópicos más recientes ha suministrado valores de la constante en función de la temperatura.

A fin de reducir las limitaciones del cálculo teórico Geib (8) en Alemania, desarrolló una complementación del mismo mediante datos experimentales.

El mismo procedimiento fue usado en Francia por el grupo de la CEA (5) (6) para determinar nuevos valores de la constante de equilibrio denominándolos semiempíricos. Un trabajo de revisión de esa misma línea fue publicado por Marx (7).

Respecto del punto 2) existen mediciones experimentales de Small (10), Taylor y Hammell (11), Maclure y Herrick (12), Haul, Behnile y Dietrich (13) y Marx (7).

Otras determinaciones experimentales de Clusius (14) y Geib (8) (citadas en una revisión general (15)), permiten también el cálculo de esta constante.

Existen también referencias a publicaciones de Spevack y Bigeleisen en un Simposio (16) realizado en 1957.

El desarrollo más completo del punto 3 es el del informe de AERE (17) en el que se tiene en cuenta también la concentración de deuterio del sistema. Otros trabajos coincidentes entre sí, solo incluyen un tratamiento más simple, similar al originado por Spevack (18) y reproducido en otros trabajos (19) (20) (28).

Con relación al punto 4), existen estudios experimentales a presión (12) y un tratamiento teórico sobre otra reacción de intercambio (21), que se trata más adelante de aplicar a la que nos interesa.

b) Solubilidad en agua y humedad del SH_2

Existen solo 3 trabajos experimentales (22, 23 y 24) sobre los que se basan diversas tablas, curvas y fórmulas de distintos autores (20) (25) (26), (27).

II) CALCULOS TEÓRICOS DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

El método de cálculo está explicado en la publicación de la C.N.E.A. ya referida (9) y su fundamentación y teoría se encuentra en diversos textos de termodinámica estadística y estructura molecular así como en publicaciones específicas, que se citan en la misma.

En resumen, consiste en calcular la constante de equilibrio en función de la temperatura a partir de las frecuencias vibracionales fundamentales y los momentos de inercia de los compuestos isotópicos que forman parte de la reacción considerada y es aplicable para todo tipo de reacciones en fase gaseosa.

Teniendo en cuenta la diversidad existente en la nomenclatura, para esta constante de equilibrio en fase gaseosa nosotros utilizaremos el símbolo K_g en la que va del texto.

Como contribución particular a este informe se recalculó valores a otras temperaturas además de las incluidas en el trabajo original, las que se presentan en la Tabla I y se representan en la Figura 1.

En la misma tabla y figura se citan los valores de Stockmeyer (3) y de otros autores (4) (5) (29).

Los datos de Stockmeyer disponibles corresponden a las temperaturas de 0, 25, 100 y 200°C y se calcularon para otras temperaturas con la ecuación suministrada por Spevack (18):

$$\ln K_g = \frac{93,7}{T} - 0,0105 \text{ ó bien su equivalente}$$

$$K_g = 0,976 e^{215,75/T}$$

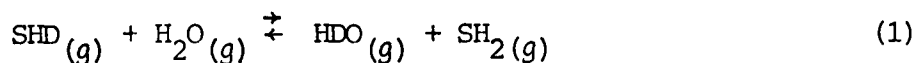
En la misma forma calculamos los datos de la columna 3 con la ecuación citada en (5) como suministrada por Bigeleisen:

$$K_g = 1,051 e^{218/T}$$

y los de la 4 con la ecuación de Varshavski (4a) y (5 p. 501).

$$K_g = \frac{1}{2} e^{b_1 - b_2/T} = 1,0084 e^{219/T} \quad (4a \text{ Tabla 1})$$

Conviene aquí establecer que este cálculo de la constante de equilibrio puede referirse a cualquiera de las reacciones bimoleculares de intercambio isotópico posibles entre las distintas especies del agua y del sulfuro de hidrógeno, las cuales pueden producirse simultáneamente en mayor o menor grado. De ellas, la que seguramente tiene mayor importancia, sobre todo a bajas concentraciones de D, es la siguiente:



Constante de equilibrio:

$$K_g = \frac{[\text{HDO}]_g [\text{SH}_2]_g}{[\text{SHD}]_g [\text{H}_2\text{O}]_g} \quad (2)$$

donde $[\]_g$: concentración de la especie indicada dentro del corchete, en la fase gas.

Esta constante es llamada también por otros autores $K(7)$, $k(5)$, $k_y(18)$, $k_3(17)$ y $k_2(13)$.

La exactitud del método de cálculo teórico depende de la exactitud que posean los datos espectroscópicos usados y para las reacciones de intercambio isotópico cuya energía cero (E_0) puede obtenerse con el mínimo de error se logran los mejores resultados posibles en general.

Eligiendo cuidadosamente los juegos de datos espectrales, realizando el mínimo de aproximaciones que permite la teoría y probablemente debido a una compensación de errores, los resultados obtenidos poseen un error menor del 6% (7 p 47).

Se hace notar que en los cálculos de Stockmeyer, se disponía de un solo dato de frecuencia de HDS, lo que ha sido superado en nuestros últimos cálculos.

Los trabajos anteriores de Jones y Sherman (2), fueron criticados por otros autores (3), señalándose diferencias debido a errores en los momentos de inercia usados. Su omisión en esta discusión se considera por lo tanto justificada.

TABLA 1

VALORES TEORICOS DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K_g

t °C	1	2	3	4	5(*)	6
0	2,243	2,151	2,335	2,249	2,276	2,227
15	2,152	2,064	2,240	2,157	2,201	
25	2,108	2,013	2,184	2,102	2,154	2,084
50	1,982	1,896	2,055	1,978	2,049	1,969
100	1,808	1,741	1,885	1,814	1,880	1,789
140	1,706	1,646	1,782	1,713	1,774	

1) Ref. 9 (C.N.E.A.)

2) " 3 y 18: $K_g = 0,976 e^{215,75/T}$ (Stockmeyer)

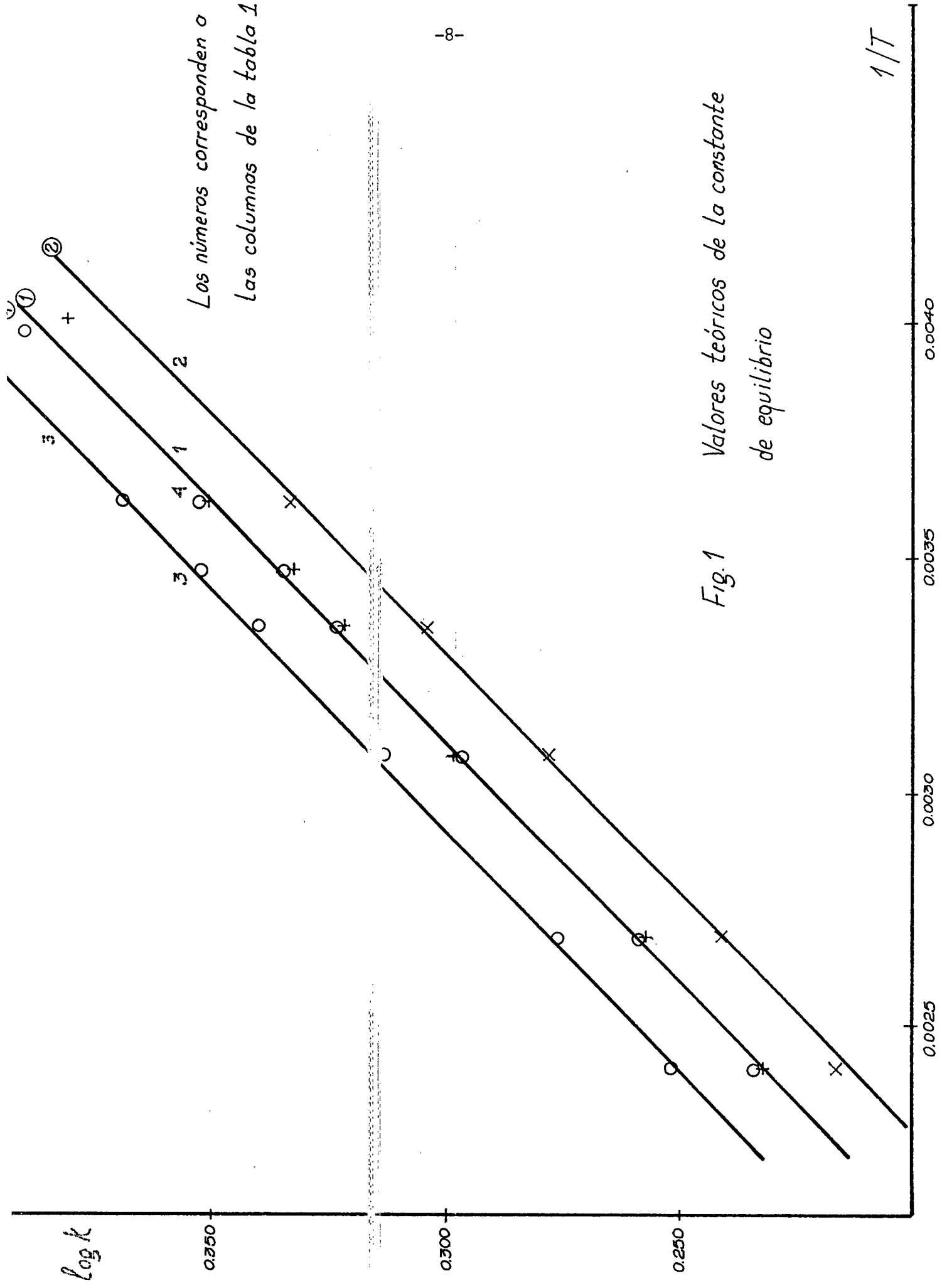
3) " 5 p 501: $K_g = 1,051 e^{218/T}$ (Bigeleisen)

4) " 4a: $K_g = 1,0084 e^{219/T}$ (Varshavsky)

5) $K_{gexp} = K'_l / (K_{18} \cdot K_{19})$ Datos de tabla 2 y tabla 4 (Ver Pag. 10)

6) Ref. 29: Fórmula no disponible (Jackson).

(*) No son valores teóricos. Se agregan como comparación.



III) DETERMINACIONES EXPERIMENTALES Y SEMIEMPIRICAS

En ambos casos se recurre a experiencias de intercambio de deuterio entre sulfuro de hidrógeno gaseoso y agua líquida. En los métodos semiempíricos aplicados por Geib (8) en Alemania y el grupo de la CEA en Francia (Roth, Dirian, Grandcollot y colaboradores) (5) (6) (7) se corrigen datos experimentales obtenidos a ciertas temperaturas, mediante términos deducidos teóricamente, lo que permite además calcular sin dificultad datos a las temperaturas que se deseen.

Otros autores (10, 11, 12, 13, 14) se limitan a realizar determinaciones experimentales en ciertas condiciones de temperatura y presión.

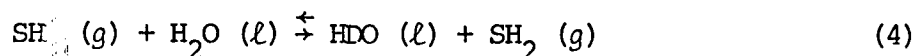
A diferencia de los estudios teóricos, las determinaciones experimentales se refieren a la reacción que es de interés práctico, o sea a la que tiene lugar al estar en contacto agua líquida con sulfuro de hidrógeno gaseoso. Sin embargo su comparación con dichos cálculos teóricos y su introducción en las fórmulas que dan el factor efectivo de distribución se ve dificultada por este motivo.

La reacción de intercambio más importante que debe tener lugar en las condiciones experimentales, con baja concentración de deuterio, sería la siguiente:



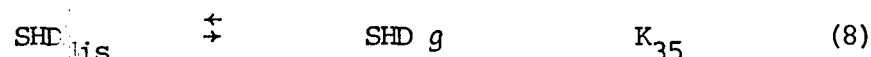
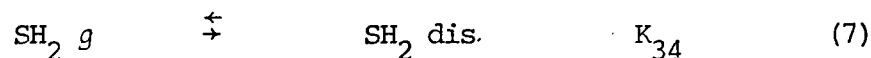
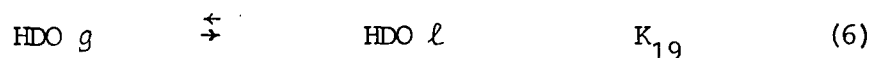
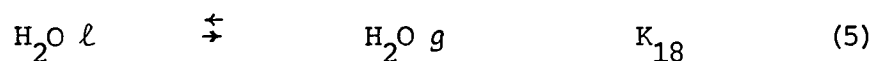
Constante de equilibrio: K_ℓ (equivalente a K_x (20), donde se usa ℓ en vez de disuelto y K'_3 (17)).

En muchos trabajos (18) (7) (5) aparece en cambio la siguiente ecuación:



Constante de equilibrio: K'_ℓ (equivalente a k (7), K (5) y K_{yx} (18)).

Las reacciones (1) (3) y (4) están relacionadas entre sí mediante otras ecuaciones:



$$\text{Siendo: } K'_\ell = K_{18} K_{19} K_{34} K_{35} \quad (9)$$

$$K'_\ell = K_{18} K_{19} \quad (10)$$

El valor $(K_{18} \cdot K_{19})$ es presentado por algunos autores (7) (5) (18) como relación de presiones de vapor o de "volatilidades" de las especies consideradas $(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HDO}}})^{(*)}$, y el valor $(K_{34} K_{35})$ es, en la misma forma, una relación de solubilidades. Una de las aproximaciones que se hace por lo tanto al tomar la ecuación (4) como representativa del proceso es suponer que la relación de solubilidades es la unidad, o sea $K_{34} K_{35} = 1$.

En las determinaciones experimentales se analiza el contenido en D del agua líquida (después de eliminar el sulfuro de hidrógeno disuelto) y del sulfuro de hidrógeno gaseoso (después de eliminar el vapor de agua que contiene). Algunos autores (13) analizan solamente una de las dos fases y calculan la concentración de la otra por balance de masas de deuterio.

La relación de esas concentraciones para bajos contenidos de D, es igual a la constante de equilibrio K'_ℓ :

$$\frac{\left| \frac{[\text{HDO}]}{[\text{H}_2\text{O}]} \right|_\ell}{\left| \frac{[\text{SHD}]}{[\text{SH}_2]} \right|_g} = \frac{[\text{HDO}]_\ell [\text{SH}_2]_g}{[\text{H}_2\text{O}]_\ell [\text{SHD}]_g} = K'_\ell \quad (11)$$

(*) En (7) se denmina h.

O sea, que aún cuando la reacción de intercambio que tiene lugar es la (3), la determinación experimental en la forma descripta conduce a valores de la constante de la reacción (4).

De todas maneras, aún en la constante K_ℓ no se tienen en cuenta los fenómenos de solubilidad mutua de ambas fases, ni la intervención de las especies bideuteradas (D_2O y SD_2) y por lo tanto tampoco describe estrictamente el comportamiento real del sistema. Esto último entra en consideración en el factor de distribución efectivo (β) que se trata más adelante.

Para comparar los valores de K'_ℓ experimentales con los teóricos se debe aplicar la ecuación 10:

$$K_{gexp} = \frac{K'_\ell}{K_{18}K_{19}}$$

En la Tabla 1, columna 5 se dan datos calculados de esta manera a partir de los valores de K'_ℓ de la Tabla 4 y de (K_{18} K_{19}) tomados de (7) que se transcriben en la Tabla 2.

Los valores experimentales disponibles están resumidos en la Tabla 3 y se representan en la Figura 2.

A partir de esos datos obtuvimos por el método de cuadrados mínimos la siguiente expresión que provee los valores experimentales más probables:

$$\log K = \frac{117,357}{T} - 0,029$$

$$K = 0,935 e^{270,22/T}$$

(Correlación = 0,98)

Esta expresión y la tabla de valores correspondientes (Ver Tabla 4) difiere de la suministrada en la pag. 10 y Fig. 10 de la referencia 17, ya la constante " K_3 " allí usada corresponde a la reacción 1, siendo equivalente

a nuestra constante K_g y fue calculada en forma similar a los datos de la Tabla 1, columna 5.

Según las referencias incompletas disponibles, (25) estos datos experimentales están determinados por distintos métodos, incluyendo sistemas estáticos y con circulación y al menos uno de ellos incluye determinaciones a alta presión.

En general se parte de una cantidad conocida de agua de contenido isotópico determinado la que es equilibrada con sulfuro de hidrógeno igualmente medido y analizado, en un recipiente cerrado en condiciones constantes y conocidas de volumen, temperatura y presión.

El equilibrio se alcanza rápidamente, facilitado por agitación o circulación y en distintas experiencias se aproxima desde ambas direcciones posibles.

Se retira luego muestras de gas, el que es secado y descompuesto en azufre e hidrógeno para analizar el contenido isotópico.

Utilizando una alta relación molar H_2O/SH_2 generalmente no se observa variación del contenido isotópico de la fase líquida.

Las precauciones indispensables se refieren a obtener condiciones de equilibrio, que el mismo no sea perturbado por la toma de muestra y que las muestras no modifiquen su contenido isotópico durante su manipulación posterior.

Las causas de error de los datos experimentales pueden ser:

- 1) Error de temperatura
- 2) Error en la toma de muestra y su manipulación
- 3) Error en el análisis isotópico

Las dos primeras causas de error solo pueden contribuir en el

el orden $\pm 1\%$, pero en los datos existentes en la bibliografía el error en el análisis isotópico puede producir variaciones en la constante de $\pm 0,02$ unidades, o sea aproximadamente $\pm 1\%$ (5) (6) (7).

A pesar de que no se ha podido aún consultar en forma directa todos los trabajos experimentales, las experiencias descritas por Marx (7) son las más recientes y son particularmente cuidadosas en su técnica de manipulación y análisis.

Algunos de los trabajos anteriores (10) (13) no disponían de técnicas de análisis isotópico suficientemente desarrolladas.

Los trabajos más completos donde se aplica el método semiempírico corresponden al grupo francés (7) que utiliza sus propios valores experimentales, a los que ya nos hemos referido.

Las ventajas de este método derivan de utilizar datos espectroscópicos en un término correctivo de los resultados experimentales. De esta manera estos últimos son controlados y es ampliado el rango de temperatura en que son válidos. Respecto de los métodos puramente teóricos, evita incertidumbre en el cálculo de la energía cero y aproximaciones en la contribución de distintos factores de cálculo.

En (6) los autores estiman que el error de los valores obtenidos es de $\pm 0,01$, o sea inferior al 0,5%. Los mismos se transcriben en la Tabla 5. Además están incluidos datos de $K_{gcorr.}$ (constante de equilibrio de la reacción en fase gaseosa (ecuación (1))).

Comparando los datos semiempíricos con los correspondientes valores experimentales se puede advertir que la corrección es de pequeña magnitud (máximo para bajas temperaturas - 0,03).

///...

TABLA 2

VALORES DE LA "RELACION DE VOLATILIDADES" DE
HDO Y H₂O (extraídos de ref.7,p12)

°C	K ₁₈ K ₁₉
0	1,105
10	1,091
15	1,085
20	1,080
25	1,074
30	1,069
40	1,061
50	1,053
60	1,046
70	1,040
80	1,035
90	1,030
100	1,026
110	1,022
120	1,019
130	1,016
140	1,013
150	1,011

TABLA 3
VALORES EXPERIMENTALES DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

t °C	$1/T^{\circ}K$	K'_ℓ	$\log K'_\ell$	Ref
0	0,003663	2,55	0,4066	11
		2,524	0,4020	7
5	0,003597	2,449	0,3889	7
		2,52	0,4014	14
10	0,003533	2,48	0,3944	8
14	0,003484	2,349	0,3708	7
15	0,003472	2,37	0,3747	10
24	0,003367	2,38	0,3765	12
25	0,003355	2,254	0,3529	7
		2,34	0,3692	14
		2,36	0,3729	16
		2,35	0,3710	13
40	0,003194	2,158	0,3340	7
55	0,003048	2,063	0,3144	7
70	0,002915	1,994	0,2997	7
75	0,002873	2,07	0,3159	16
78	0,002849	2,03	0,3074	12
85	0,002793	1,909	0,2808	7
100	0,002680	1,92	0,2833	14
125	0,002512	1,87	0,2718	16
141	0,002415	1,83	0,2624	12
150	0,002364	1,81	0,2576	11

TABLA 4

VALORES MAS PROBABLE DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO EXPERIMENTAL

t °C	K _e
0	2,51
10	2,43
20	2,35
30	2,28
40	2,21
50	2,16
60	2,10
70	2,05
80	2,01
90	1,96
100	1,93
110	1,89
120	1,85
130	1,82
140	1,80
150	1,77

$$\log k = \frac{117,357}{T} - 0,0029$$

Nota: Representada en Fig. 2

TABLA 5

VALORES DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO SEMIEMPIRICA (7)

t °C	K_{gcorr}	$K'_{\ell corr}$
0	2,251	2,487
10	2,188	2,388
20	2,131	2,301
30	2,079	2,223
40	2,031	2,154
50	1,987	2,092
60	1,947	2,036
70	1,909	1,986
80	1,874	1,940
90	1,842	1,897
100	1,812	1,859

Nota: Representado en Fig. 2

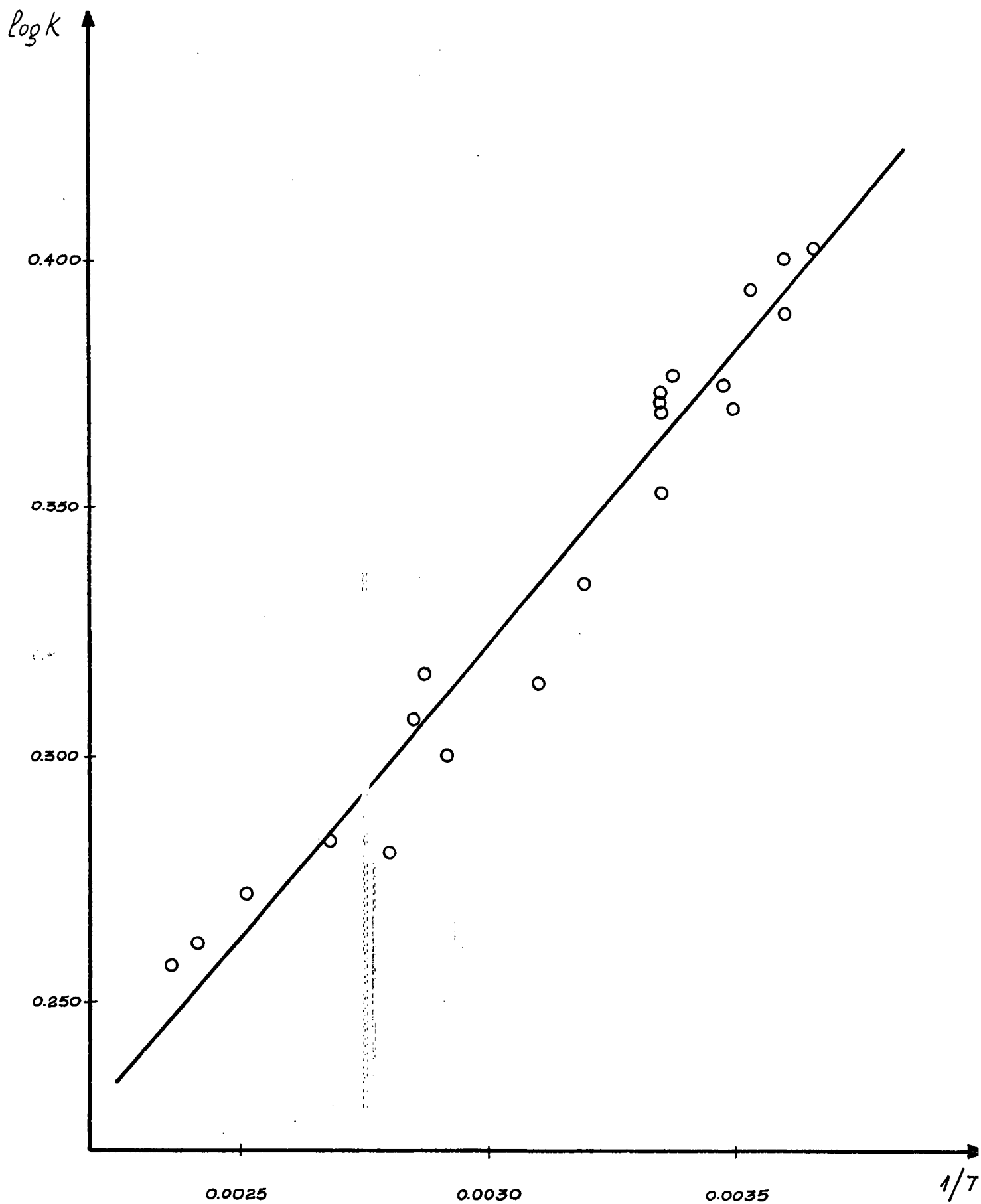


Fig. 2

Valores experimentales de la constante de equilibrio

IV) FACTOR EFECTIVO DE DISTRIBUCION

Como ya hicimos notar las constantes de equilibrio K_ℓ ó K_g no describen totalmente el sistema ya que no tienen en cuenta:

- 1) La solubilidad del sulfuro de hidrógeno (o sus especies deuteradas) en agua.
- 2) El vapor de agua (o sus especies deuteradas) presente en la fase gaseosa con el sulfuro de hidrógeno.
- 3) La presencia de otras especies deuteradas además de las incluídas en la ecuación (10).

Es por ello que fue definido un "factor efectivo de distribución β ":

$$\beta = \frac{\text{Concentración de D en la fase líquida}}{\text{Concentración de D en la fase gas}} \quad (11)$$

Varios autores (17) (18) (20) (28) utilizan una expresión matemática que da el valor aproximado de β :

$$\beta = \frac{\alpha_1 (S + K_g) (1 + H)}{(1 + H K_g) (1 + S)} \quad (12)$$

donde:

α_1 = relación de volatilidades de H_2O y HDO .

En (17) se expresa como:

$$\alpha_1 = \frac{y_{18}/x_{18}}{y_{19}/x_{19}} = \frac{p_{H_2O}}{p_{HDO}}$$

Siendo:

y: concentración de la especie indicada en la fase gas y x en la fase líquida.

Por lo tanto α_1 es la inversa del valor de α de la fórmula similar de (18) (20) y (28).

S: solubilidad de SH_2 en H_2O : moles SH_2 /moles en la fase líquida

H: humedad de la fase gaseosa: moles H_2O /moles en la fase gas

K_g : constante de equilibrio. En (17) y (18) se especifica que corresponde a la reacción en fase gaseosa (K_g), pero en la deducción se hace la aproximación $K_g \approx K_\ell$.

En (28) también se refiere a K_g y utiliza los datos correspondientes en el cálculo, lo mismo que en (17).

En (20) por el contrario se indica que se trata de la constante de la reacción en fase líquida (K_ℓ) pero no se da la deducción ni las aproximaciones usadas.

En los trabajos citados se hacen parecidas aproximaciones, que en resumen limitan la validez de la fórmula (12) a soluciones diluidas (comportamiento ideal), con bajo contenido de deuterio, o bien están simplemente justificadas para facilitar la deducción.

En el trabajo (17) se hace una deducción más completa incluyendo otras dos reacciones:



con lo que entran en consideración las especies bideuteradas y por lo tanto el ámbito de mayor concentración de deuterio, pero el resto de las aproximaciones es similar a las usadas en la fórmula 12.

Se llega así a la siguiente expresión:

$$\beta = \frac{\alpha_1 [S_m + \{x_D + K_g(1-x_D)\}] [K_g S_m \{x_D + \alpha_1 K_g(1-x_D)\} + HS \{x_D + \alpha_1(1-x_D)\} \{x_D + K_g(1-x_D)\}^2]}{[K_g S_m + \{x_D + K_g(1-x_D)\}] [S_m \{x_D + \alpha_1 K_g(1-x_D)\} + HS \{x_D + \alpha_1(1-x_D)\} \{x_D + K_g(1-x_D)\}^2]} \quad (15)$$

Donde x_D : Fracción atómica de D =
$$\frac{2x_{D_2O} + x_{HDO}}{2(x_{H_2O} + x_{HDO} + x_{D_2O})}$$

(x: fracciones atómicas de las especies isotópicas)

S_m : solubilidad media =
$$\frac{x_{SH_2} + x_{SHD} + x_{SD_2}}{x_{H_2O} + x_{HDO} + x_{D_2O}}$$

y los demás símbolos tienen igual significado que en (12).

Esta fórmula se reduce a la (12) para $x_D \rightarrow 0$ y $S_m \rightarrow S$

También a partir de la (15) para $x_D \rightarrow 1$ y $S_m \rightarrow S' = \frac{x_{SD_2}}{x_{D_2O}}$

se obtiene para altas concentraciones de D:

$$= \frac{\alpha_1 \cdot (H+K_g) \cdot (1+S)}{(1+S'K_g) (1+H)} \quad (16)$$

Dichos autores (17) han calculado β con las fórmulas 12 y 16 a distintas temperaturas, obteniendo diferencias de hasta $\pm 0,07$ (Ver Tabla 6) y concluyendo que el efecto es despreciable, especialmente en los procesos de enriquecimiento hasta 15% de D_2O .

Otro cálculo similar, sólo con la fórmula 12, ha sido publicado en (28). Los cálculos de β dependen de los datos de S y H usados, que son función de la presión.

En el informe (20) se incluyen curvas de variación de β en función de la presión para distintas temperaturas, las que se reproducen en la Fig. 3.

Se puede observar que en el rango de 30-40°C la variación β , correspondiente a una variación de presión de 240 a 310 psig (16,3 a 21,1 atm) o sea un Δp de +70 psig, (+4,8 atm) es de alrededor de -0,01 unidades y en el rango de 120-135°C aproximadamente +0,04 unidades o sea que la diferencia es mayor y de distinto signo.

TABLA 6

VARIACION DE β CON LA CONCENTRACION DE DEUTERIO A DISTINTAS TEMPERATURAS

t °C	K_g	β		$\Delta\beta =$ $\beta_1 - \beta_0$	$\Delta K =$ $\beta_0 - K_g$
		β_0 ($x_D = 0$)	β_1 ($x_D = 1$)		
30	2,17	2,27	2,23	-0,04	+0,10
100	1,91	1,85	1,88	+0,03	-0,06
130	1,83	1,65	1,72	+0,07	-0,18

NOTA: Datos de β para 250 psig.

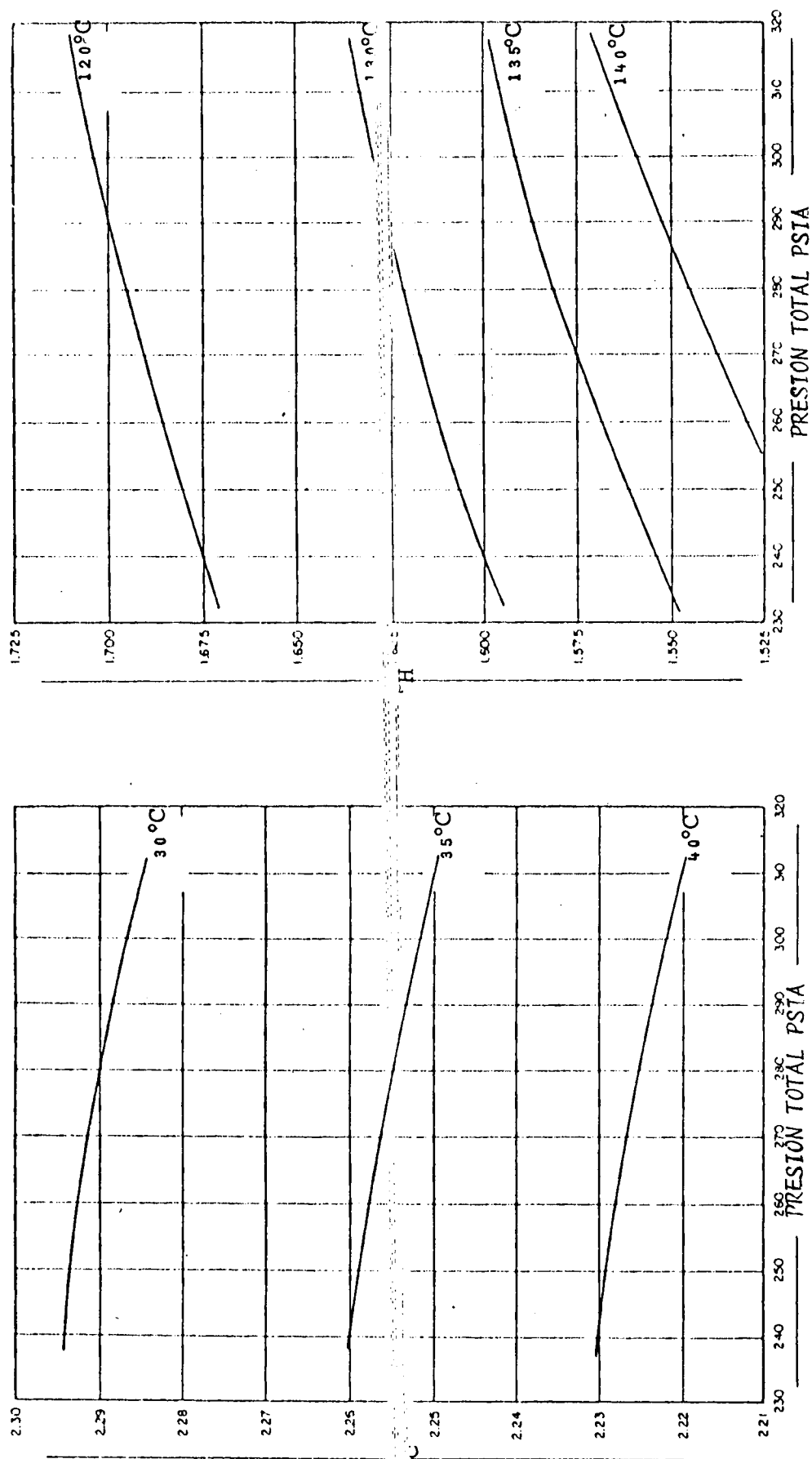


FIGURA 3: VARIACION DE β EN FUNCION DE LA PRESION A DISTINTAS TEMPERATURAS (20)

TABLA 7

COMPARACION DE VALORES TEORICOS, EXPERIMENTALES Y SEMIEMPIRICOS

t°C	K _g			E max.
	teor. (1)	Exp. (2)	Semiemp. (3)	
0	2,24	2,27	2,25	0,03
50	1,98	2,05	1,99	0,07
100	1,81	1,88	1,81	0,07

(1) Tabla 1 col 1 (CNEA)

(2) " 1 col 5

(3) " 5 (K_g corr)

V) INFLUENCIA DE LA PRESION

Este problema se ha planteado considerando que muchos de los datos experimentales de la constante de equilibrio han sido obtenidos a presiones bajas (cercanas a 1 atm), aún cuando la reacción de intercambio se realiza en escala industrial a una presión del orden de las 20 atm.

En primera aproximación la reacción considerada (ecuaciones 1, 3 ó 4) no involucra variaciones de moles y por lo tanto la constante de equilibrio solo debería ser función de la temperatura y no de la presión.

Sin embargo, un análisis más riguroso, que ya fue planteado (21) para la reacción de intercambio entre hidrógeno y amoníaco, permite establecer que no siendo exactamente idénticos los volúmenes moleculares de SH_2 y SHD por un lado y de H_2O y HDO por el otro, es posible que exista una variación de volumen que derivaría en una cierta influencia de la presión según la fórmula:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{-\Delta V}{RT} \Delta P$$

ΔV , que es la variación de volúmenes correspondiente a la reacción puede calcularse a partir de las densidades o los volúmenes molares (V):

$$V = (V_{\text{SH}_2} - V_{\text{SHD}}) + (V_{\text{HDO}} - V_{\text{H}_2\text{O}}) = \Delta V_{\text{SH}_2} + \Delta V_{\text{HDO}}$$

El cálculo no pudo realizarse ya que no se dispone de las densidades de SHD y HDO (*).

Sin embargo puede anticiparse que las variaciones serán muy pequeñas en magnitud y que seguramente se compensarán casi completamente las variaciones de ΔV_{SH_2} y de ΔV_{HDO} .

En el caso de la reacción entre H_2 y NH_3 arriba citada se es-

(*) A partir de las densidades de D_2O y H_2O podría estimarse la del HDO. Sin embargo no se dispone de la densidad de D_2S a la misma temperatura para un cálculo similar.

timó la variación de K en 0,1% para 100 atm. En nuestro caso la variación debe ser mucho menor y el Δp aproximadamente $1/5$, de manera que dicha variación debe considerarse despreciable.

Esta estimación se ve confirmada ya que algunos datos experimentales han sido obtenidos a alta presión (25) y los mismos no difieren, dentro del error experimental, con los obtenidos a presión atmosférica.

Sin embargo debe tenerse en cuenta que el factor efectivo de distribución sí depende de la presión, como se indicó anteriormente y esa dependencia no se conoce experimentalmente sino a través de una fórmula de cálculo aproximada.

VI) SOLUBILIDAD DE SH_2 EN AGUA Y HUMEDAD DE SH_2

En la bibliografía se encuentran solo tres trabajos experimentales (22, 23, 24) relativamente modernos sobre los que se basan las tablas, curvas y formulas elaboradas por diversos autores (25, 18, 17, 26, 27, 20). Estos se han obtenido por extrapolación, interpolación y apropiado cambio de unidades para su utilización en el diseño de plantas productoras de agua pesada por el proceso GS.

Desafortunadamente los trabajos experimentales han sido realizados en rangos de presión y temperatura que no siempre se superponen dificultando de esta manera la comparación directa entre ellos. Solamente es posible entonces la confrontación de los valores extrapolados.

A continuación se hace un resumen de estos tres trabajos y luego se mencionan las principales referencias que emplean los datos en ellos obtenidos. Las presiones y temperaturas se indican en las unidades empleadas en el trabajo original y entre paréntesis transformados en atmósferas y grados centígrados.

Wright y Mass (22) estudiaron la solubilidad y humedad en el sistema $\text{SH}_2\text{-H}_2\text{O}$ mediante determinación de la presión de mezclas conocidas, a partir de las cuales es posible calcular la composición de las dos fases, en el rango de 268 mm (0,35) a 3707 mm (4,87) y temperaturas de 5° a 60°. La precisión estimada por los autores es del 0,1%, probablemente referida a la medición de presión y no al cálculo final.

A partir de estos datos se han realizado las siguientes extrapolaciones:

- a) AECD-4238 (1951) ref. 25
solubilidad 10°-200° 0-30 at
- b) A-393 ref. 18
solubilidad 0-30 at 0-200°

El trabajo de Selleck (23) comprende el estudio completo del diagrama de fases del sistema $\text{SH}_2\text{-H}_2\text{O}$, entre otros valores se encuentran los de solubilidad y humedad. Estas determinaciones han sido realizadas entre 100 y 5000 psi (6,8-340 at) y temperaturas de 100°F (37,8) y 340°F (171,1°) rango que cubre la mayoría de las necesidades para el proceso GS. Las determinaciones de humedad se realizaron extrayendo parte de la fase gaseosa en la cual se determinó gravimétricamente el contenido de agua.

Los autores estiman la precisión de los valores en 2%.

Los datos obtenidos en este trabajo han sido los más frecuentemente empleados para la realización de extra o interpolaciones, entre los que podemos citar:

- a) AERE CE R 2348 ref 17
solubilidad y humedad 10 a 25 at 30°-190°
- b) DP 400 ref 20
solubilidad 200-400 psi 30°-160°
humedad 200-400 psi, 30°-200°
- c) J. Chem. Eng. Data 6 4 515 (1961) ref 26
humedad 100-400 psi 100°F-340°F
- d) AIChE Journal (1969) ref 27
solubilidad y humedad 30°-170° 250-340 psi

Clark yGlew (24) realizaron determinaciones de solubilidad de SH_2 y SD_2 en H_2O y D_2O con el propósito de estudiar el efecto isotópico en la solubilidad en el rango de 0,4 a 1 atmósfera y temperaturas de 0° a 50°.

Debido a que las variaciones de solubilidad por efecto isotópico son muy pequeñas las mediciones se realizaron con un aparato especialmente diseñado para alcanzar una gran exactitud; esto unido a una serie de correcciones apropiadas permitió obtener resultados con una pre-

cisión del 0,1%.

Los autores han comparado sus resultados con los de Wright y Maass realizados en un rango de presiones y temperaturas similar, hallando una buena coincidencia, no así con los resultados de Selleck a 37,8° única temperatura que se superponía con el presente trabajo.

Los datos disponibles son los que se resumen en las Tablas 8-11 y Fig. 4.

TABLA 8

COMPOSICION DE LAS FASES LIQUIDA Y VAPOR OBTENIDAS POR WRIGHT Y MAASS (22)

P. Total	Moles de SH ₂ por litro de vapor	Moles de SH ₂ por litro de solución
5°		
274.5 (0.36)	0.0155	0.0635
560 (0.74)	0.0321	0.1302
838 (1.1)	0.0484	0.1910
1176 (1.55)	0.0685	0.2682
10°		
303.8 (0.40)	0.0168	0.0597
615 (0.81)	0.0346	0.1220
914 (1.20)	0.0518	0.1801
1279 (1.68)	0.0731	0.2511
1567 (2.06)	0.0900	0.3090
2112 (2.78)	0.1221	0.4099
15°		
333.3 (0.44)	0.0179	0.0560
670 (0.88)	0.0369	0.1144
991 (1.30)	0.0551	0.1693
1382 (1.82)	0.0774	0.2346
1692 (2.23)	0.0953	0.2877
2284 (3.01)	0.1297	0.3866
20°		
362.8 (0.48)	0.0190	0.0528
724 (0.95)	0.0390	0.1074
1067 (1.40)	0.0581	0.1594
1483 (1.95)	0.0816	0.2188
1817 (2.39)	0.1005	0.2696
2454 (3.23)	0.1371	0.3642
25°		
392.6 (0.52)	0.0199	0.0497
778 (1.02)	0.0409	0.1010
1144 (1.51)	0.0610	0.1499
1581 (2.08)	0.0851	0.2050
1935 (2.55)	0.1049	0.2544
2622 (3.45)	0.1437	0.3437

///. total	Moles de ///	Moles de SH ₂ por///
30°		
422.8 (0.56)	0.0208	0.0470
830 (1.09)	0.0425	0.0955
1219 (1.60)	0.0636	0.1413
1672 (2.20)	0.0882	0.1932
2052 (2.70)	0.1091	0.2398
2785 (3.66)	0.1498	0.3247
40°		
486.5 (0.64)	0.0222	0.0426
934 (1.23)	0.0454	0.0858
1370 (1.80)	0.0682	0.1260
1853 (2.44)	0.0937	0.1722
2278 (3.00)	0.1162	0.2149
3095 (4.07)	0.1603	0.2921
50°		
562.4 (0.74)	0.0235	0.0235
1040 (1.37)	0.0474	0.0474
1522 (2.00)	0.0719	0.0719
2033 (2.68)	0.0975	0.1560
2505 (3.30)	0.1223	0.1937
3402 (4.48)	0.1690	0.2647
60°		
652.2 (0.86)	0.0243	0.0359
1162 (1.53)	0.0492	0.0730
1681 (2.21)	0.0747	0.1045
2213 (2.94)	0.1010	0.1440
2731 (3.59)	0.1269	0.1777
3707 (4.88)	0.1762	0.2424

TABLA 9

COMPOSICION DE LAS FASES LIQUIDO Y VAPOR OBTENIDA POR SELLECK (23)

Presión psi(at)	Fracción Molar de SH ₂	
	Gas	Líquido
100° (37.8)		
100 (6.8)	0.9894	0.0082
150 (10.21)	0.9925	0.0123
200 (13.61)	0.9940	0.0165
250 (16.7)	0.9949	0.0207
300 (20.04)	0.9954	0.0250
160°F (71)		
100 (6.8)	0.9493	0.0050
150 (10.21)	0.9643	0.0076
200 (13.61)	0.9726	0.0102
250 (16.7)	0.9771	0.0128
300 (20.04)	0.9801	0.0154
400 (26.7)	0.9837	0.0206
220°F (104.4)		
200 (13.61)	0.9046	0.0077
400 (26.7)	0.9477	0.0156
600 (40.8)	0.9597	0.0230
280°F (132°)		
200 (13.61)	0.7375	0.0057
400 (26.7)	0.8589	0.0127
600 (40.8)	0.8984	0.0191
340°F (171.1°)		
200 (13.61)	0.3981	0.0029
400 (24.7)	0.6828	0.0094
600 (40.8)	0.772	0.0155

TABLA 10
VALORES EXTRAPOLADOS POR WALKER (17)

<u>Solubilidad (Moles de SH₂ en Moles de H₂O)</u>				
Temperatura	Presión (atm)			
	25	20	15	10
190°C	.0059	.0057	.0013	
170	.0087	.0063	.0038	
150	.0106	.0081	.0056	.0029
130	.0124	.0098	.0070	.0042
110	.0140	.0112	.0082	.0053
90	.0100	.0126	.0095	.0062
35	.0339	.0268	.0196	.0130
30	.0304	.302	.0222	.0145

<u>Humedad (Moles de H₂O en Moles de SH₂)</u>				
Temperatura	Presión (atm)			
	25	20	15	10
190°C	1.119	1.822		
170	.499	.687	1.140	
150	.264	.341	.495	.934
130	.137	.170	.232	.377
110	.072	.088	.115	.174
90	.037	.044	.057	.082
35	.0034	.0040	.0048	.0066
30	.0027	.0031	.0038	.0052

TABLA 11

VALORES EXTRAPOLADOS POR BURGESS (27)

Composición del líquido - Fracción Molar de SH_2 en H_2O - Presión en psi

°C	250	280	300	320	340
30	0.02382	0.02680	0.02879	0.03077	
50	0.01702	0.01915	0.02057	0.02199	0.02340
70	0.01300	0.01463	0.01571	0.01680	0.01788
90	0.01066	0.01200	0.01288	0.01377	0.01466
110	0.00944	0.01062	0.01139	0.01216	0.01292
130	0.00818	0.00929	0.01002	0.01074	0.01146
170	0.00463	0.00559	0.00624	0.00689	0.00754

Composición del vapor - Fracción Molar de H_2O en SH_2 - Presión en psi

°C	250	280	300	320	340
30	0.00349	0.00326	0.00314	0.00303	
50	0.00915	0.00849	0.00812	0.00780	0.00752
70	0.02169	0.01994	0.01897	0.01813	0.01739
90	0.04682	0.04267	0.04040	0.03843	0.03670
110	0.09280	0.08395	0.07914	0.07500	0.07140
130	0.1703	0.1532	0.1440	0.1360	0.1292
150	0.2922	0.2618	0.2456	0.2318	0.2199
170	0.4724	0.4227	0.3964	0.3742	0.3553

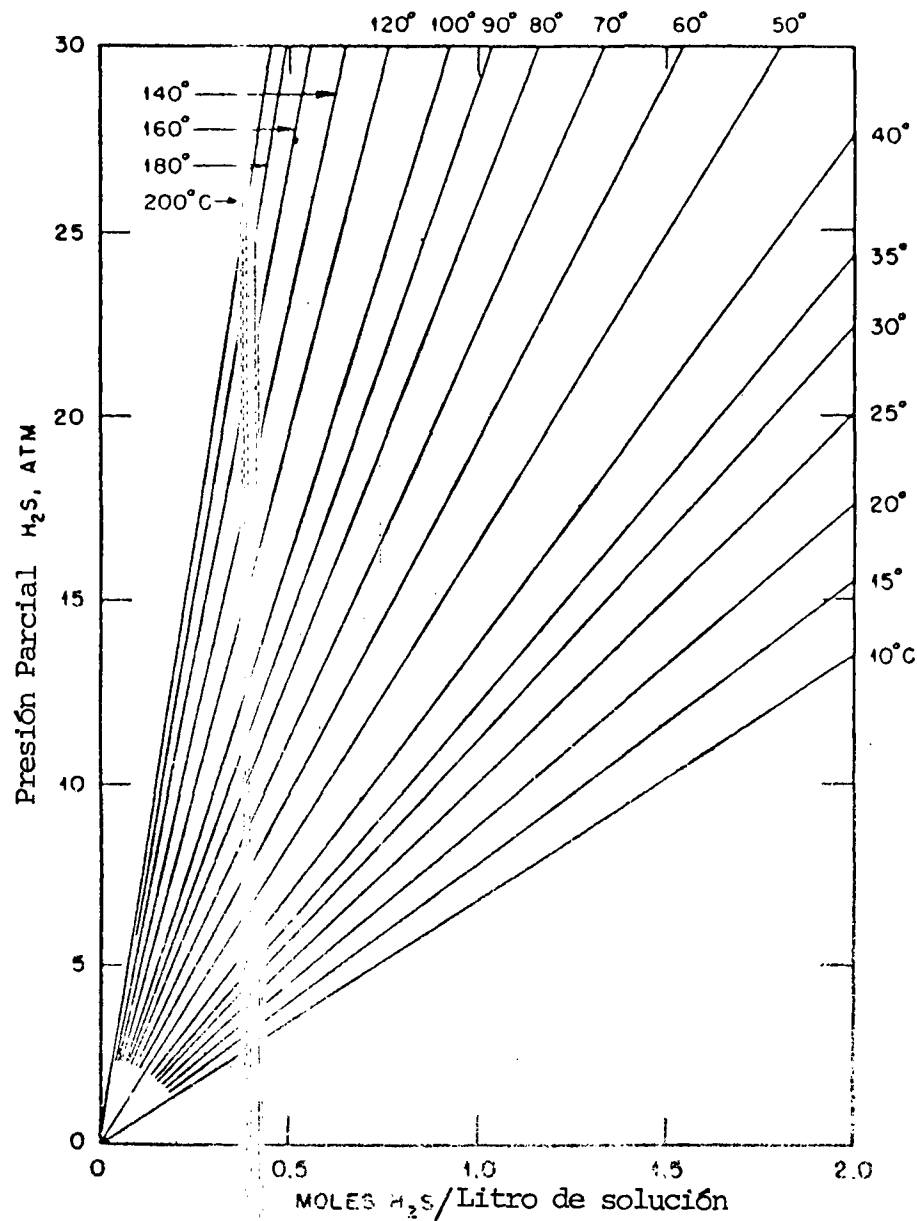


FIGURA 4: SOLUBILIDAD DE SH_2 EN H_2O , EXTRAPOLADA POR M.L. EIDINOFF.

VII) CONCLUSIONES

Además de las conclusiones parciales ya enunciadas en el texto o que se infieren directamente de él, incluyendo las tablas de valores y gráficos, podemos destacar lo siguiente:

- 1) El error de los cálculos teóricos de la constante de equilibrio (6%) es superior al de las determinaciones experimentales (1%). De los datos teóricos disponibles consideramos más confiable los obtenidos recientemente en la C.N.E.A. (9) (Tabla 1, col 1).
- 2) El error de los valores "semiempíricos" es estimado por sus autores en menos de 0,5%. Estos resultados son, en valor absoluto, bastante similares a los experimentales.
- 3) Comparando los datos experimentales y teóricos más confiables con los semiempíricos (Ver Tabla 7) se observa bastante coincidencia siendo la diferencia máxima de 0,07 unidades equivalente a $\sim 3\%$. Los valores más altos corresponden a los datos experimentales.
- 4) Los trabajos más recientes y que usan técnicas más evolucionadas son los correspondientes al método semiempírico y por lo tanto se consideran los mejores valores existentes. Sin embargo en la actualidad se puede disponer de técnicas de análisis isotópico más desarrolladas que permitirían reducir el error de las determinaciones experimentales.
- 5) El factor efectivo de distribución describe el sistema real que nos interesa, pero solo se dispone de una fórmula aproximada para su cálculo. La diferencia entre K_g y β depende de la temperatura y alcanza hasta 10% a 30°C (Tabla 6).
- 6) El valor de la constante que aparece en la fórmula de β ((12) ó (15)) debería ser el de la reacción en fase gaseosa (K_g). Sin embargo las

aproximaciones incluidas en la deducción dan lugar a dudas y aparentemente se desprecia la diferencia entre las distintas constantes en la relación a las otras aproximaciones realizadas.

- 7) La variación de β (calculado) con la presión no es muy grande y solo parece significativa a alta temperatura ($E \sim 2\%$).
- 8) La variación de β (calculado) con la concentración de deuterio es generalmente despreciable, pero alcanza un máximo de aproximadamente 4% a 130°C (Tabla 6). Las fórmulas de cálculo contienen aproximaciones que pueden contribuir además a minimizar este efecto.
- 9) No existen mediciones directas de solubilidad y humedades en el rango de presiones de 4-7 atmósferas y 60° y 100°.
- 10) En el caso de emplear un procedimiento de extrapolación en el rango antes mencionado creemos preferible hacerlo a partir de los datos de Wright y Maass.
- 11) La influencia de la presión en los valores de la constante de equilibrio se considera no significativo, según estimaciones teóricas y datos experimentales.

BIBLIOGRAFIA

- 1) MOLINARI M.A., POTBOL J., BATISTONI A.M.L.G. de, APRILE R. - CNEA-DI-2/75 (1975).
- 2) JONES T., SHERMAN A., J. Chem. Phys. 5, 375, 1937.
- 3) KIMBALL G.E., STOCKMEYER W.H., Columbia Univ. Rep. A-144 (1942) y A-364 (1942) (cf. ref. 17 p 9 y ref. 18 p 15).
- 4) a) VARSHASVSKI M., WAISBERG S.E. Zhurnal Fisich. Khimii XXIX, (3) 523-532 (1955).
b) VARSHAVSKI J., WAISBERG S.E. Uspieji Khimii, XXVI (12) 1434-68 (1957).
- 5) ROTH E., et als. Conf. Int. Ginebra 1958, Vol. 4, p 500. Sesión C-15, p/1261.
- 6) GRANDCOLLOT P., ROTH E., CEA 1408 (1960).
- 7) MARX D., CEA-1382 (1960).
- 8) GEIB K.H., (cf. 15 y 14).
- 9) FINKIELSTEIN G. AP-FQ-II10. CNEA (1975).
- 10) SMALL P.A., Trans. Far. Soc. 33, 820 (1937) (cf. 7 p 30).
- 11) TAYLOR H.S., HAMMEL E.F. Columbia Univ. Rep. A-400 (1942) y A-513 (1943) (cf. 17 p 10).
- 12) MC CLURE D.S., HERRICK C.E. Columbia Univ. Rep. A-582 (1943).
- 13) HAUL R., Behorke J., DIETRICH H., Angew. Chem. 71, 64 (1959).
- 14) GRAFE D., CLUSTON K., KONIS D., Z. Physik. Chem. Abt B, 43, 1, (1939).
- 15) Fiat. Rev. of German Science (1936-1946), U.S. Dep. of Commerce PB Rep N° 95682 (1948) (cf. (7) p 30, 5 p 501, etc.).
- 16) SPEVACK J.S., BEELEISEN J. Int. Symp. of Isotope Separation. Amsterdam Abril 1957. North Holland Publ. Comp. 1958 (cf. 7 pag 30 y 13 p 64).
- 17) WALKER P.T., LYON C.J., HANDLEY D., HEMSLEY J.D.C., PRATT H.R., AERE CE R 2348 (1958).
- 18) SPEVACK J.S. Columbia Univ. Rep. A-393.
- 19) EIDINOFF M.L. y HISKEY C.F. - A-718 (1943). Traducido en CNEA AP.-FQ-T1 (1976).
- 20) BEBBINGTON W.P., THAYER V.R., PROCTOR J.F. Report DP-400 (TID-4500) (1959)

- 21) RAVOIRE J., GRANDJOLLOTT P., DIRIAN G. J. Chim. Phys. et de Phys. Chim. Biol. 60, 130 (1963).
- 22) WRIGHT R.H. y MAUSS O. Can. J. Research 6 94 (1932).
- 23) SELLECK F.T., CAMMICHEL L.T. y SAGE B.H. Ind. Eng. Chem. 44 (9) 2219-26 (1952).
- 24) CLARKE E.C.W. y GLEW D.N. Can. J. Chem. 49 691 (1971).
- 25) EIDINOFF M.L. AEC-D-4238.
- 26) POHL H.A., J. Chem. Eng. Data 6, 4, 515 (1961).
- 27) BURGESS M.P. y GERMAN R.P. A.I. Ch. E. Journal 15, 2, 273 (1969).
- 28) WEISS G., Chem. Eng. Technik. 30 (7) 433 (1958).
- 29) JACKSON D.P., AEC-L-3382 (1969).