

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

=

INFORME N.º 56

Intercambio Isotópico de Deuterio entre el
Hidrógeno y el Agua en Fase Vapor

por

WALTER J. BARAN y RUBÉN F. CRETILLA

=

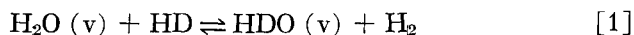
BUENOS AIRES

1961

INTERCAMBIO ISOTOPICO DE DEUTERIO ENTRE EL HIDROGENO Y EL AGUA EN FASE VAPOR

WALTER J. BARAN y RUBÉN F. CRETILLA

El objeto del presente trabajo ha sido diseñar un dispositivo apto para la medida de actividades catalíticas de la reacción de intercambio isotópico



y determinar experimentalmente, haciendo uso de consideraciones cinéticas para interpretar los resultados, las condiciones óptimas de funcionamiento.

INTRODUCCION

En todo proceso industrial para la obtención del óxido de deuterio (D_2O), también llamado "agua pesada", adquiere singular importancia la etapa del preenriquecimiento, es decir, la de llevar la concentración, que en el agua natural es del orden de 0,015 moles %, a 2 moles % D_2O aproximadamente. Entre las reacciones de intercambio isotópico de deuterio que se pueden utilizar para ello, se encuentran las que se verifican entre el hidrógeno y el agua en fase gaseosa. De las posibles reacciones entre ambas especies químicas elegimos la [1], que predomina a bajas concentraciones de deuterio y cuya constante de equilibrio K a 25°C es, según cálculos teóricos, igual a 3,62, pudiéndose demostrar que dicha constante es igual al factor de separación α del proceso.

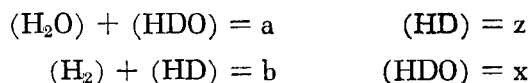
De la observación de las tablas que dan la variación de K con la temperatura¹ se deduce la conveniencia de trabajar a bajas temperaturas, pero como en esas condiciones la velocidad de reacción resulta ser pequeña, enfrentamos una situación de compromiso que obliga a trabajar a unos 82°C en donde $\alpha = 2,83$ y la tensión de vapor del agua 384,9 mm Hg, lo que permite la mezcla casi equimolar entre el hidrógeno y el agua. Además se puede aumentar la velocidad de reacción sin modificar el equilibrio, utilizando catalizadores apropiados. Así, durante el desarrollo de nuestro trabajo empleamos un catalizador de Pt cuyas características eran: Pt al 4 % sobre carbón activado, que pasa a través de malla 20, pero queda retenido en el siguiente tamaño de malla y cuya densidad es de $1,8\text{ g/cm}^3$ (Baker Platinum Limited, Londres).

¹ I. Kirshenbaum, *Physical properties and analysis of heavy water*, 48, 1951.

² *Preparazione e comportamento di alcuni catalizzatori per la reazione di scambio isotopico del deuterio fra idrogeno e vapor d'acqua*, B. Brigoli, E. Cerrai, R. Renzoni, M. Silvestri, suplemento al vol. V, serie X, del "Nuovo Cimento", N° 3, primer semestre, 479, 1957.

Reacción de intercambio isotópico

Designando las concentraciones de las especies moleculares que intervienen en la reacción de la siguiente manera ²



y con k_1 y k_2 las velocidades específicas de intercambio de izquierda a derecha y de derecha a izquierda, respectivamente, la velocidad absoluta del sistema, vale decir, la de descomposición del HDO, se puede expresar

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{dz}{dt} = k_2 \frac{x(b-z)}{a} - k_1 \frac{z(a-x)}{b} \quad [7]$$

en el equilibrio

$$\frac{1}{K} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{z^\infty}{x^\infty} \frac{a-x^\infty}{b-z^\infty}$$

siendo x^∞ y z^∞ las concentraciones en el equilibrio.

Si son bajas las concentraciones de deuterio,

$$z^\infty = \frac{x^\infty \cdot b}{K \cdot a}$$

y como

$$x_0 + z_0 = x^\infty + z^\infty$$

se obtiene, reemplazando,

$$x^\infty = \frac{x_0}{1 + y/K}$$

siendo $y = b/a$ la inversa de la relación molar hidrógeno-agua y considerando despreciable la concentración inicial de deuterio en el hidrógeno.

Para el cálculo de x^∞ se utilizó el valor de K emanado de

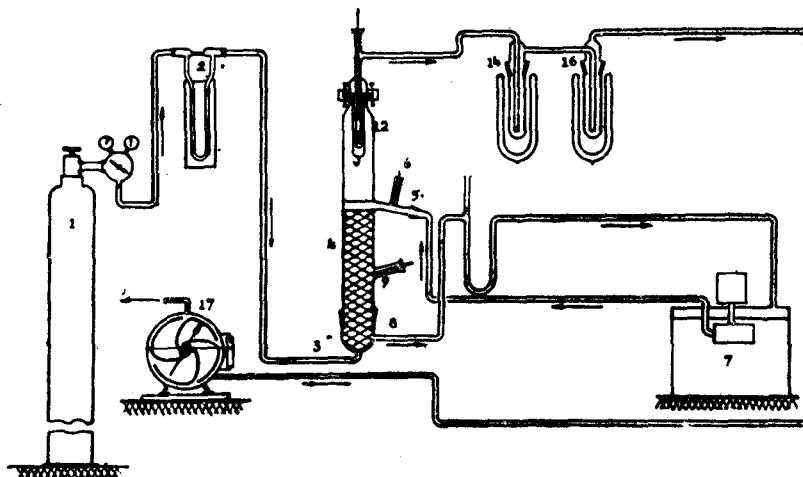
$$\log K = 212,878 \frac{1}{T} - 0,15052$$

ecuación basada en datos teóricos (funciones de partición).

Descripción del aparato

El dispositivo que hemos empleado en nuestras experiencias se halla representado en el diagrama que figura a continuación. En él puede apreciarse el circuito que describe el hidrógeno proveniente del tubo de almacenaje, el acceso del mismo a la cámara de humidi-

ficación, su salida de la cámara de catálisis y el recipiente posterior destinado a la condensación del agua que lo satura y con la cual ha intercambiado deuterio. Precisamente el análisis isotópico de dicha agua es lo que nos ha permitido seguir el curso de la reacción.



- 1: Tubo de almacenaje de hidrógeno; conc. 0,010 moles % D_2O (obtenida por combustión).
- 2: Medidor del caudal de hidrógeno.
- 3: Entrada del hidrógeno a la cámara de humidificación.
- 4: Columna de humidificación.
- 5: Entrada del agua.
- 6: Termómetro para controlar su temperatura.
- 7: Termostato con bomba circulante.
- 8: Salida del agua.
- 9: Termómetro para controlar la temperatura en la parte media de la columna.
- 12: Cámara catalítica.
- 14: Tubo condensador donde se recoge el agua que participó del intercambio.
- 16: Trampa con nieve carbónica para retener el resto de humedad del hidrógeno.
- 17: Integrador para la medida de la cantidad de hidrógeno que circula.

Diseño del aparato

El diseño del equipo empleó la resolución de una serie de problemas. Los principales fueron:

- 1) Mezcla equimolar del H_2 con vapor de agua.

Ello es consecuencia del carácter equimolar de la reacción en estudio, y señalamos que, luego de ensayar numerosos dispositivos, se utilizó con todo éxito una columna inundada, de vidrio, de 33 cm de longitud y 5,5 cm de diámetro interno, rellena con trozos de bronce fosforado de malla 200,

procurando que el agua cubriera totalmente el relleno durante las experiencias para evitar condensaciones locales. A fin de mantener la temperatura del agua (el hidrógeno la enfría al atravesarla), se la hizo circular a través de un termostato regulado eléctricamente al $0,1^{\circ}\text{C}$. Como control se colocaron termómetros en la columna. Resistencias externas accionadas por transformadores de funcionamiento variable compensaron las pérdidas de calor. Con un dispositivo de este tipo alcanzamos una humedad molar del 100% hasta caudales de 100 l/h, valor que adoptamos como límite para la mezcla equimolar en nuestro equipo.

2) Combustión del hidrógeno que sale del aparato.

La cinética de la reacción considerada está gobernada por una constante de equilibrio, para cuya determinación práctica fue necesario medir simplemente la concentración en deuterio de las especies moleculares HDO y HD. Con ese fin debimos quemar este último, pues el aparato de medición se basa en el método del flotador que utiliza agua al estado líquido. Para caudales bajos de H_2 empleamos un tubo de vidrio de 3 cm de diámetro interno, relleno de Cu, donde se unían las corrientes de hidrógeno y comburente (oxígeno). Este tubo se colocó en un horno eléctrico a 600°C , y para evitar la fusión del extremo del tubo de acceso de hidrógeno, se colocaron dedalillos de material refractario. Como este dispositivo era propenso a las explosiones al trabajar con caudales considerables de H_2 , para este último rango se utilizó un caño de Cu de $\frac{3}{4}$ "', sin relleno, y como quemador propiamente dicho, el cabezal de un soplete oxiacetilénico.

3) Cámara catalítica.

A fin de evitar condensaciones, se la ubicó en la parte superior de la columna de humidificación, y para impedir el envenenamiento del catalizador por mojado, se protegió a la cámara catalítica con un tubo que la rodea totalmente y que sólo admite el pasaje del hidrógeno húmedo por agujeros practicados en la parte superior. La temperatura del catalizador ha sido controlada mediante un termómetro cuyo bulbo fue alojado en su seno, y regulada por medio de resistencias eléctricas externas accionadas por transformadores de relación de transformación variable.

Antes de iniciar una serie de experiencias, el catalizador fue sometido a un proceso de activación que consistía en calentarlo a 110°C , haciéndole pasar una corriente de hidrógeno seco durante 2 horas.

Se hace notar que siendo más fácil disponer, a los efectos de la experiencia, de agua que de hidrógeno enriquecido, se procedió a estudiar la [1] en sentido inverso, ya que la velocidad de descomposición del HDO es igual a la de formación del HD, según ya quedó establecido en la [7].

Resultados experimentales

La determinación de la constante de equilibrio se realizó a muy bajos caudales a los efectos de aproximarnos a las condiciones estáticas, obteniéndose en un rango de temperaturas de 90-110° C valores comprendidos entre 2,08 y 1,81, pudiéndose adoptar como valor promedio 2, el cual se halla en perfecta concordancia con el determinado por A. Farkas a 100° C³.

Como medida del intercambio utilizamos la diferencia de concentraciones isotópicas entre el valor experimental y el correspondiente al equilibrio, este último obtenido por vía teórica y suponiendo las mismas condiciones operativas.

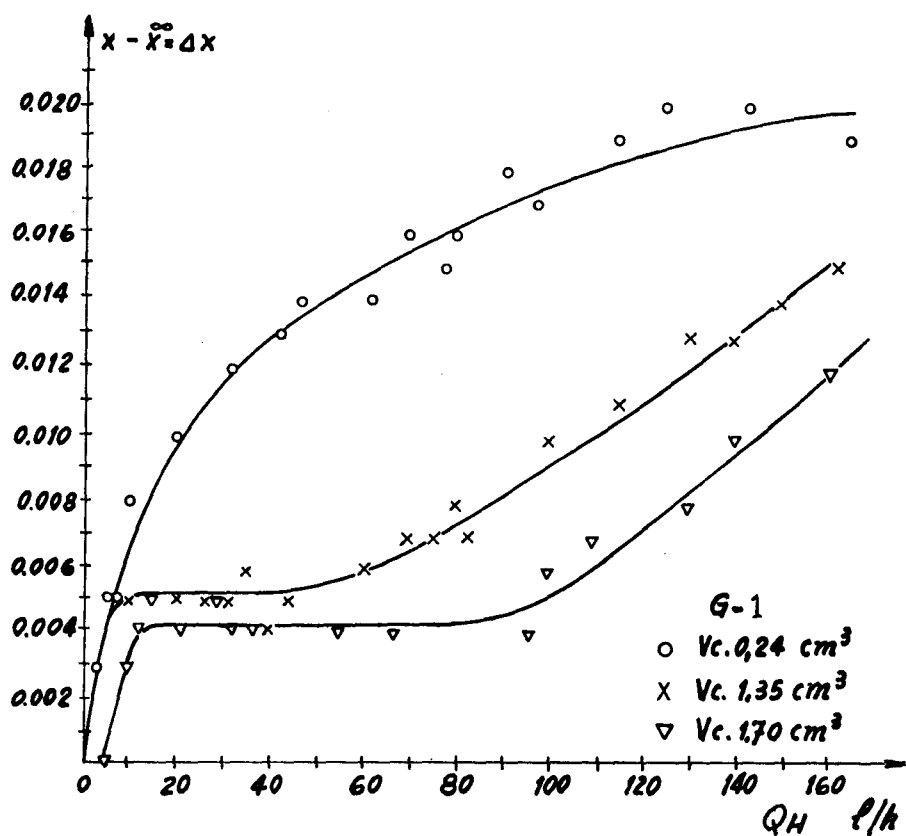


Gráfico 1

Para cumplir con la finalidad de nuestro trabajo, determinamos la cantidad mínima de catalizador para la cual el intercambio resulta ser independiente del caudal (por lo menos hasta 100 l/h). En el gráfico 1 se muestran los resultados de las experiencias realizadas

³ *Orthohydrogen, Parahydrogen and heavy hydrogen*, A. Farkas, Cambridge, University Press., Londres, 1935.

con ese objeto. De esa forma elegimos un V_c (volumen del catalizador) de $1,7 \text{ cm}^3$, pues en esas condiciones el intercambio no depende del caudal, ya que las pequeñas diferencias que se observan están dentro del error con que se determinan las concentraciones isotópicas ($\pm 0,002$ moles % D_2O). También hemos fijado las mejores condiciones de sobrecalentamiento, entendiéndose por tal la diferencia de temperaturas entre la del catalizador y la del agua; fijada esta última en 82°C , la primera no puede alejarse demasiado debido a que la constante de equilibrio disminuye con la temperatura, ni tampoco acercarse mucho para evitar condensaciones que inactivarían el catalizador. El gráfico 2 corresponde a las experiencias realizadas con ese fin y del mismo se deduce que el mejor sobrecalentamiento se halla comprendido entre 5 y 15°C , en donde el intercambio resulta ser independiente del sobrecalentamiento. Se observa una zona de mejor intercambio, pero se deshecha debido al pequeño valor del sobrecalentamiento.

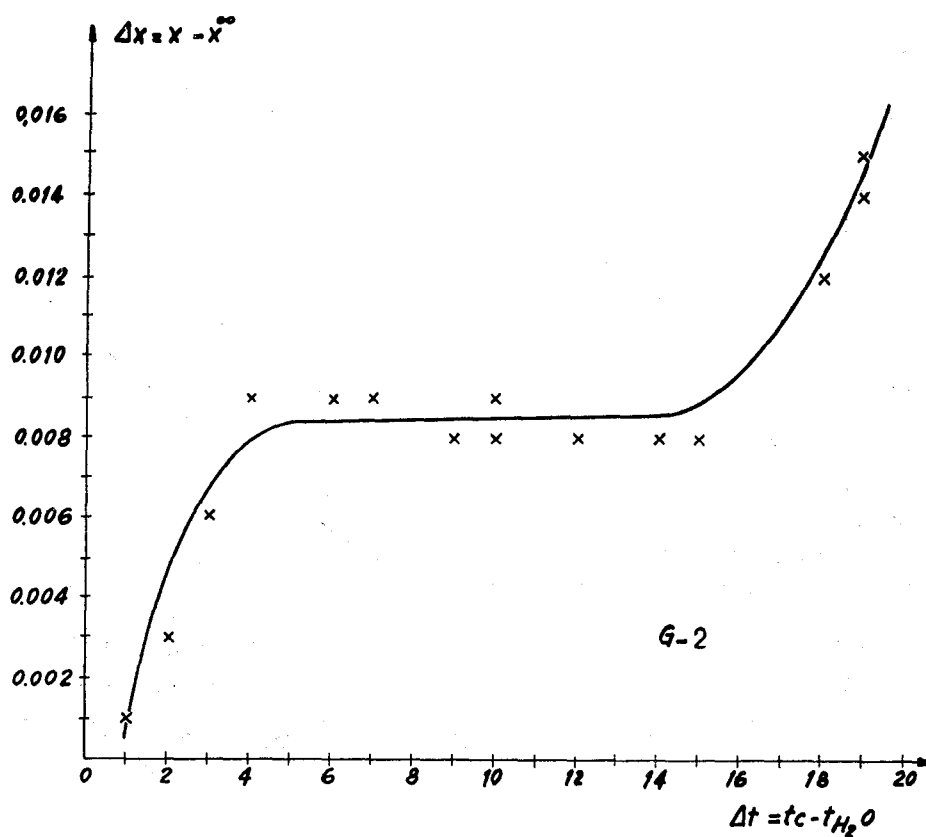


Gráfico 2

Destaquemos que durante las experiencias realizadas con el objeto de determinar la cantidad mínima de catalizador se pudo comprobar que a pesar de aumentar el caudal en forma considerable, aún más allá del límite fijado, el intercambio no se anulaba. En un principio supusimos la existencia de una actividad catalítica ajena al catalizador propiamente dicho, y para verificarlo llevamos a cabo experiencias sin catalizador ni lana de vidrio que le sirve de soporte,

en una nueva cámara catalítica desprovista de todo contacto metálico (resistencias y pasantes de tungsteno). Los resultados obtenidos indicaron que la diferencia de concentraciones entre x (valor experimental) y x_0 (valor inicial) subsistía (ver tabla 1). De la observación cuidadosa de los datos correspondientes puede sacarse un valor promedio de $x = 0,071$ moles % D_2O , y como $x_0 = 0,075$ moles %

D_2O , resulta que $\frac{x_0}{x} = \frac{0,075}{0,071} = 1,05 \pm 0,06$, valor que corresponde

a un plato teórico en la destilación ⁴.

Concluimos, por lo tanto, que en realidad no hay intercambio en ausencia de catalizador, sino simplemente destilación y que el vapor producido (más pobre) es el que acompaña al hidrógeno. Luego, en el cálculo de x^∞ es necesario usar $x_0 = 0,071$ en lugar de 0,075; en otras palabras, introducimos un factor de corrección f cuyo valor es $0,95 \pm 0,06$, válido para todas las experiencias.

Medida de la actividad catalítica

En una reacción catalizada en marcha se define la velocidad de reacción r como el número de moles convertidos por unidad de tiempo y de volumen de catalizador ⁵. Es decir,

$$r = \frac{(x_0 - x)}{t \cdot V_c}$$

Designando con $\bar{x}_0 - \bar{x}$ la llamada conversión, es decir, el número de moles convertidos por unidad de volumen de alimentación, resulta

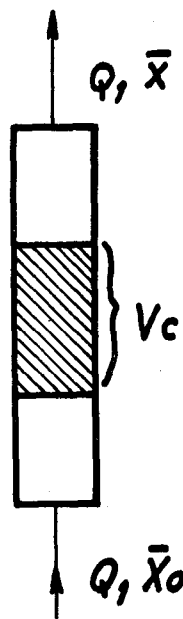
$$r = \frac{(\bar{x}_0 - \bar{x})}{(V_c/Q)_1} = f(\bar{x}_0 - \bar{x}) L_1$$

representando f función de, L_1 la actividad del catalizador y Q el caudal de la mezcla gaseosa.

Para un segundo catalizador con el cual se obtenga la misma conversión en condiciones operativas semejantes (temperatura del catalizador, temperatura del agua, etc.), resulta

$$L_1 (V_c/Q)_1 = L_2 (V_c/Q)_2$$

designando con L_2 la actividad de este catalizador.



⁴ Urey (*J. Chem. Soc.*, 1947, pág. 562) ha demostrado que el factor de separación en la concentración de agua pesada por destilación es función de las presiones de vapor del H_2O y del D_2O ; dicho factor, pues, depende de la temperatura y a $80^\circ C$ vale 1,04.

⁵ *Reaction Kinetics in Chemical Engineering*, O. A. Hougen, "Chem. Eng. Progress Monograph", serie N° 1, vol. 47, pág. 36, 1951.

Suponiendo $L_1 = 1$ para el Pt, ya que es el mejor catalizador conocido de esta reacción,

$$L_2 = \frac{(V_c/Q)_1}{(V_c/Q)_2}$$

De esta forma valoramos un segundo catalizador respecto del primero (Pt).

Con ese fin hemos ensayado como catalizador Al en forma granular, que pasa a través de malla 20, pero queda retenido en el tamaño siguiente de malla, con una composición química de 80 % Al, 10 % Si, 4 % Zn, 1 % Mn, 5 % Fe con vestigios de Ti, Cu y Mg, siendo su densidad real (determinada por picnometría) de 1,75 g/cm³.

Las experiencias realizadas con dicho catalizador arrojaron los siguientes resultados:

$$V_c = 5,72 \text{ cm}^3 \text{ (10 g)}$$

Q_H	T_c	T_{H_2O}	x_0	x^∞	x	$x_0 - x$
5	96	82	0,071	0,055	0,070	0,001
86	96	82	0,071	0,055	0,071	—

Dado el pequeño valor de la conversión, se aumentó la cantidad de catalizador hasta colmar la cámara catalítica (V_c máximo).

$$V_c = 9,73 \text{ cm}^3 \text{ (17 g)}$$

Q_H	T_c	T_{H_2O}	x_0	x^∞	x	$x_0 - x$
5	96	82	0,071	0,055	0,067	0,004
86	96	82	0,071	0,055	0,070	0,001

Para el catalizador de Al se eligieron las condiciones más favorables, es decir, caudal mínimo ($Q = 5 \text{ l/h}$) y volumen máximo de catalizador ($V_c = 9,73 \text{ cm}^3$), resultando, a pesar de ello, una conversión de 0,00041 para un $(V_c/Q)_2 = 3,47 \text{ seg}$, que es el máximo posible para nuestras condiciones de trabajo.

Este escaso valor de conversión fue comparado con el obtenido usando Pt en las condiciones menos favorables (V_c pequeño y Q_H grande).

$$V_c = 0,24 \text{ cm}^3$$

91	100	82	0,071	0,052	0,070	0,001
----	-----	----	-------	-------	-------	-------

Esta experiencia fue repetida 10 veces, obteniéndose idénticos resultados. Luego, $(V_c/Q)_1 = 0,0047 \text{ seg}$, con lo que resulta una conversión de 0,0041. Toda sustancia ensayada cuya conversión es inferior a la del Pt en estas condiciones debe ser desechada, ya que carece de valor práctico a los fines catalíticos que se buscan.

En nuestro caso particular la conversión del Pt es 10 veces mayor que la del Al. Si a pesar de ello suponemos que las conversiones son del mismo orden, se obtiene $L_2 = 0,0013$ para $L_1 = 1$; es decir, la actividad catalítica del Al ensayado es, aproximadamente, unas 800 veces menor que la del Pt.

De la misma forma se pueden valorar otros posibles catalizadores de la reacción.

Conclusiones

Con un dispositivo como el construido y utilizando agua a 82° C, hemos conseguido humidificar equimolarmente hidrógeno. Además, empleando un catalizador apropiado (Pt) en cantidad conveniente, hemos determinado: 1) que el sobrecalentamiento adecuado varía en un rango comprendido entre 5 y 15° C; 2) que el catalizador de aluminio ensayado carece prácticamente de actividad para la reacción en estudio.

Destacamos que en todas las experiencias se ha debido tener en cuenta la existencia de un empobrecimiento inicial ajeno al intercambio, provocado por un proceso elemental de destilación, para de esa forma evitar interpretaciones erróneas.

TABLA 1

V_c : 0 cm³ (sin catalizador).

x_0 : 0,075 moles D₂O % (sin corregir).

Q_H : caudal de hidrógeno (litros/hora).

T_c : temperatura del catalizador (°C).

T_{H_2O} : temperatura del agua de humidificación (°C).

757 mm Hg: presión atmosférica.

Q_H	T_c	T_{H_2O}	x	x^∞	$\Delta x : x - x^\infty$
10	107	82	0,071	0,054	0,017
16	99	82	0,072	0,055	0,017
20	111	82	0,070	0,054	0,016
21	113	82	0,069	0,054	0,015
30	98	82	0,071	0,055	0,016
30	98	82	0,071	0,055	0,016
42	98	82	0,071	0,055	0,016
43	98	82	0,070	0,055	0,015
47	110	82	0,071	0,054	0,017
52	95	82	0,070	0,055	0,015
56	98	82	0,072	0,055	0,017
66	99	82	0,070	0,055	0,015
80	109	82	0,072	0,054	0,018
85	100	82	0,070	0,055	0,015
87	100	82	0,071	0,055	0,016
90	98	82	0,070	0,055	0,015
90	98	82	0,072	0,055	0,017
95	105	82	0,069	0,055	0,014
110	102	82	0,070	0,055	0,015
137	102	82	0,073	0,055	0,018
200	96	82	0,071	0,055	0,016

Valor promedio: 0,071

Editado por el Departamento de Información de la
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Av. del Libertador General San Martín 8250
Buenos Aires - República Argentina
Septiembre 1961