

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO BINARIO ENTRE
EL HIDROGENO Y SUS ISOTOPOS*

Roberto Treviño Arizpe

Instituto Nacional de la Investigación Científica

(Recibido: Enero 17, 1955)

RESUMEN

Este trabajo se refiere al procedimiento seguido para trazar las curvas de equilibrio de las mezclas binarias: $H_2 - HD$, y $H_2 - D_2$, partiendo desde las ecuaciones diferenciales del equilibrio.

Como puede apreciarse, las citadas curvas muestran una gran posibilidad física de separación para el sistema $H_2 - D_2$, por medio de una destilación fraccionada. Sin embargo, la poca concentración de D_2 en el hidrógeno natural nos obliga a orientar el tratamiento a la solución $H_2 - HD$. En un proceso ulterior, mediante un reactor catalítico, puede enriquecerse el contenido de D_2 y finalmente, en una fase de oxidación, obtener D_2O .

I. ECUACIONES DE EQUILIBRIO.

Las ecuaciones diferenciales del equilibrio para sistemas de 2 componen-

* Este trabajo es parte de una tesis presentada en la Escuela Nacional de Ciencias Químicas, México (1953).

tes y 2 fases son las siguientes:

$$\left[V'' - V' - (x'' - x') \frac{\partial V'}{\partial x'} \right] dp - \left[S'' - S' - (x'' - x') \frac{\partial S'}{\partial x'} \right] dT = \\ = (x'' - x') \frac{\partial^2 F'}{\partial x'^2} dx' \quad , \quad (1a)$$

$$\left[V'' - V' - (x'' - x') \frac{\partial V''}{\partial x''} \right] dp - \left[S'' - S' - (x'' - x') \frac{\partial S''}{\partial x''} \right] dT = \\ = (x'' - x') \frac{\partial^2 F''}{\partial x''^2} dx'' \quad , \quad (1b)$$

en donde:

V', V'' = Volúmenes de las fases*

x', x'' = Composición del componente más volátil en las fases líquida y gaseosa respectivamente.

p = Presión

F', F'' = Energías libres de las fases.

Las mezclas consideradas, H_2 -HD y H_2 -D₂, son soluciones isotópicas y se comportan como soluciones ideales. Además, según se ha demostrado experimentalmente, tienen volúmenes molares casi idénticos lo cual nos permite suponer que:

$$V'_1 = V'_2 \quad \text{y} \quad V''_1 = V''_2 \quad . \quad (2)$$

Si hacemos ahora $dT = 0$, y con la ayuda de relaciones termodinámicas bien conocidas, podemos reducir (1a) y (1b) a la forma:

$$(V''_1 - V'_1) dp = RT \frac{y-x}{x(1-x)} dx \quad , \quad (3a)$$

* Mientras no se haga otra indicación, las cantidades con índice (') se refieren a la fase líquida y con índice (") se refieren a la fase gaseosa.

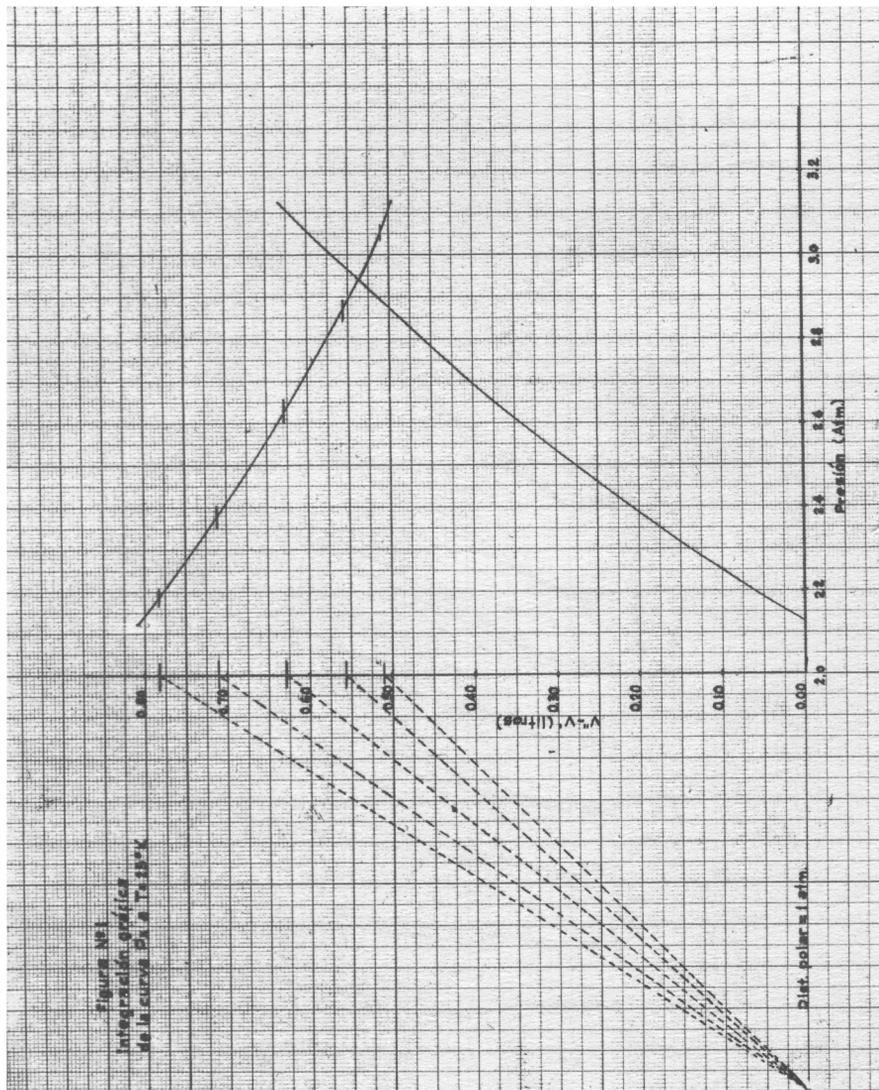
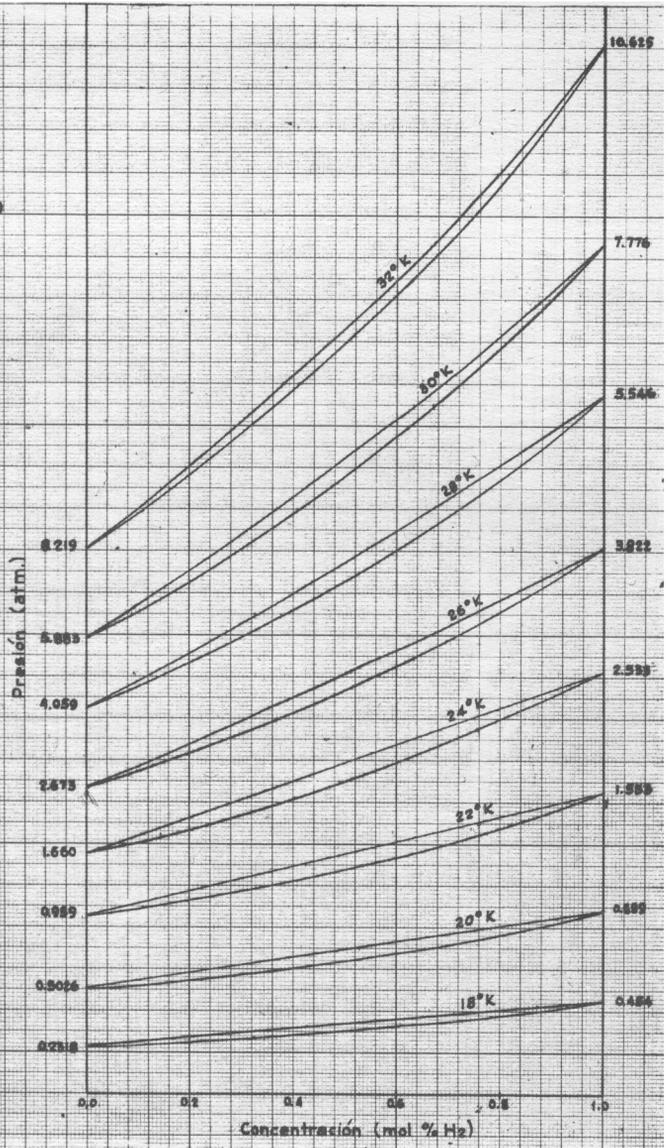


Fig. 2
 Curvas P_x y P_y
 a $T = \text{cte.}$
 Sistema $\text{H}_2 - \text{HD}$



$$(V'' - V') dp = RT \frac{y-x}{y(1-y)} dy \quad , \quad (3b)$$

en donde:

T = Temperatura, ($^{\circ}$ K).

R = Constante general del estado gaseoso.

y = x''

x = x'

De aquí puede deducirse una relación entre x y y que permite integrar (3a) y (3b). Imponiendo las siguientes condiciones:

$$\begin{array}{lll} p = p_2 & \text{cuando} & x = 0 \\ p = p_1 & \text{cuando} & x = 1 \end{array} \quad ,$$

se obtiene de (3a) la ecuación:

$$\int_{p_2}^p (V'' - V') dp = RT \ln [1 + (\alpha-1)x] \quad . \quad (4)$$

Análogamente, imponiendo las condiciones correspondientes:

$$\begin{array}{lll} p = p_1 & \text{cuando} & y = 1 \\ p = p_2 & \text{cuando} & y = 0 \end{array} \quad ,$$

y considerando que para las presiones p consideradas, siempre $p_2 \leq p \leq p_1$ se llega, de (3b), a la expresión:

$$\int_{p_2}^p (V'' - V') dp = RT \ln \frac{\alpha}{\alpha - (\alpha-1)y} \quad . \quad (5)$$

Si utilizamos nuevamente las ecuaciones (1a) y (1b) y hacemos $dp = 0$, nos resultan las ecuaciones

$$\frac{L_{V_2} + (L_{V_1} - L_{V_2})x}{T} dt = - RT \frac{(y-x)dx}{x(1-x)}, \quad (6a)$$

$$\frac{L_{V_2} + (L_{V_1} - L_{V_2})y}{T} dt = - RT \frac{(y-x)dy}{y(1-y)}, \quad (6b)$$

en las cuales, además de las condiciones usuales de idealidad de las soluciones, podemos suponer que las diferencias de entalpia molares no son sino los calores latentes. Estas ecuaciones se pueden integrar usando la citada relación entre x y y , y las condiciones en el límite:

Si $T \rightarrow T_1$, $y(T) \rightarrow 1$ y $x(T) \rightarrow 1$.

Con la ayuda de relaciones termodinámicas simples se obtiene después de un cálculo más o menos laborioso la ecuación:

$$\frac{dx}{dT} = - \frac{\left[\frac{L_{V_2}}{RT^2} - \frac{\Delta L_V}{RT^2} x \right]_T [1 + (\alpha-1)x]_T}{\alpha_T - 1}, \quad (7)$$

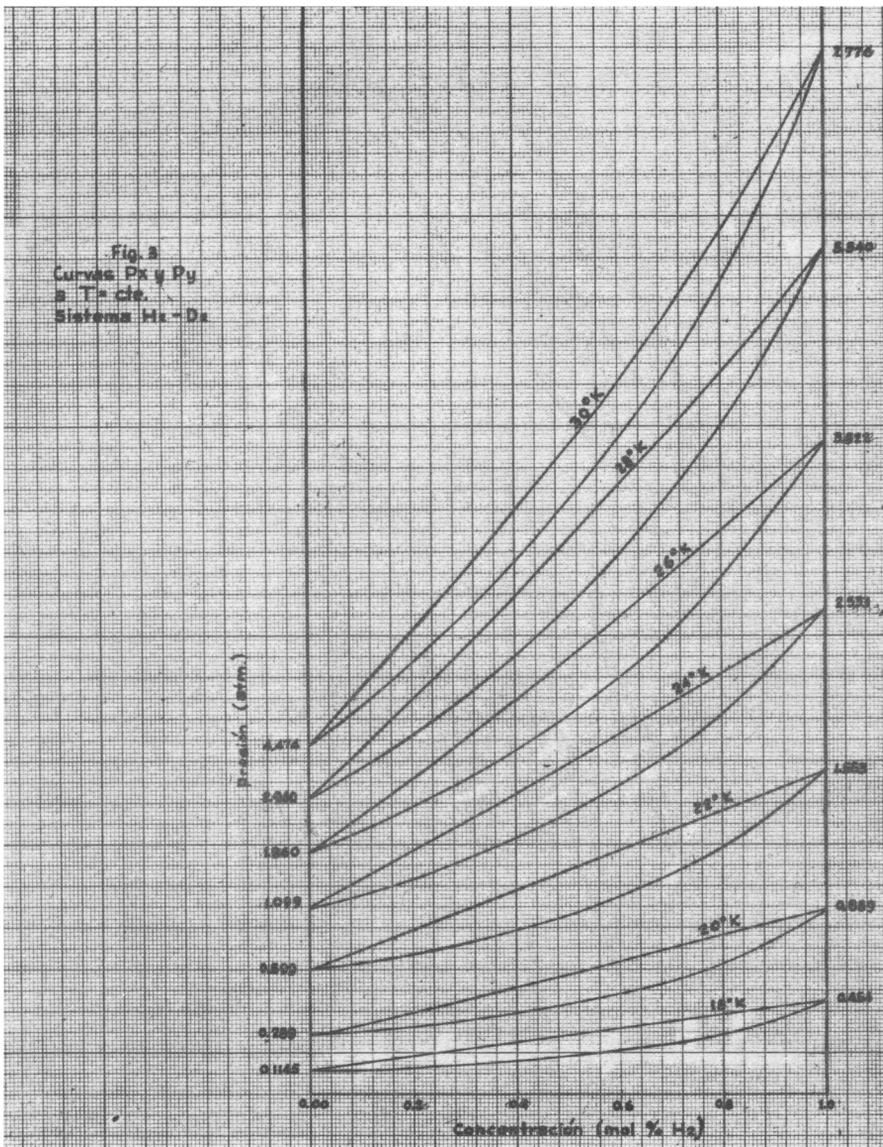
La ecuación que nos relaciona dy y dT se obtiene de un modo similar; pero, como apuntaremos después, resulta innecesaria para nuestro problema.

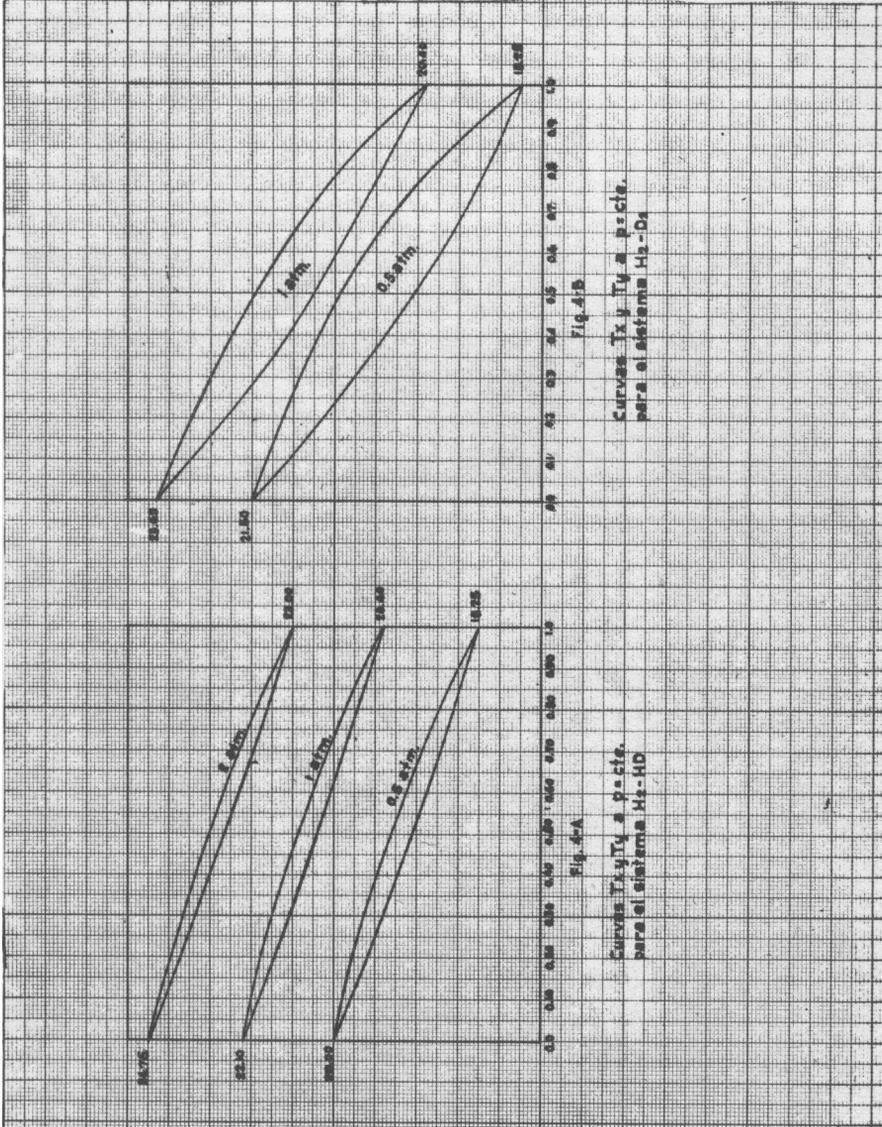
II. TRAZADO DE LAS CURVAS.

Las curvas P_x y P_y fueron obtenidas por integración gráfica de las ecuaciones (4) y (5) respectivamente. En cambio, para resolver la ecuación (7) que nos da las curvas T_x , fué necesario hacer una integración numérica. En general, estas curvas que relacionan la variación de la composición con la temperatura son de suma importancia cuando se investigan problemas de Destilación, en particular para nuestro trabajo.

Las curvas obtenidas de la integración gráfica de las ecuaciones (4) y (5) para los sistemas Hidrógeno-Hidruro de Deuterio e Hidrógeno-Deuterio se muestran en las figuras (2) y (3) respectivamente. Se tomaron temperaturas desde $18^\circ K$ hasta $32^\circ K$ con intervalos de un grado. A partir de éstas pueden obtenerse las

Fig. 3
Curvas P_x y P_y
a $T = \text{cte.}$
Sistema $\text{H}_2 - \text{D}_2$





Curvas T₃ y T₄ a p. cte.
para el sistema H₃-D₄

Fig. 4B

Curvas T₃ y T₄ a p. cte.
para el sistema H₃-HD

Fig. 4A

curvas T_x y T_y , figuras (4-A) y (4-B), trazando líneas a presión constante y anotando las composiciones del líquido y del vapor a varias temperaturas. Con objeto de cotejar este procedimiento se integró numéricamente la ecuación (7) para la presión de una atmósfera.

Esa integración, que es muy laboriosa se hizo para el sistema Hidrógeno-Hidruro de Deuterio y bastó para confirmar que el método gráfico es bastante exacto. La curva obtenida numéricamente, figura (5-C), puede compararse con la correspondiente, obtenida gráficamente y con relativa facilidad, que aparece en la figura (4-A). Por ello viendo la poca utilidad práctica de usar la integración numérica, en el caso que nos ocupa, se ha omitido la ecuación para las curvas T_y .

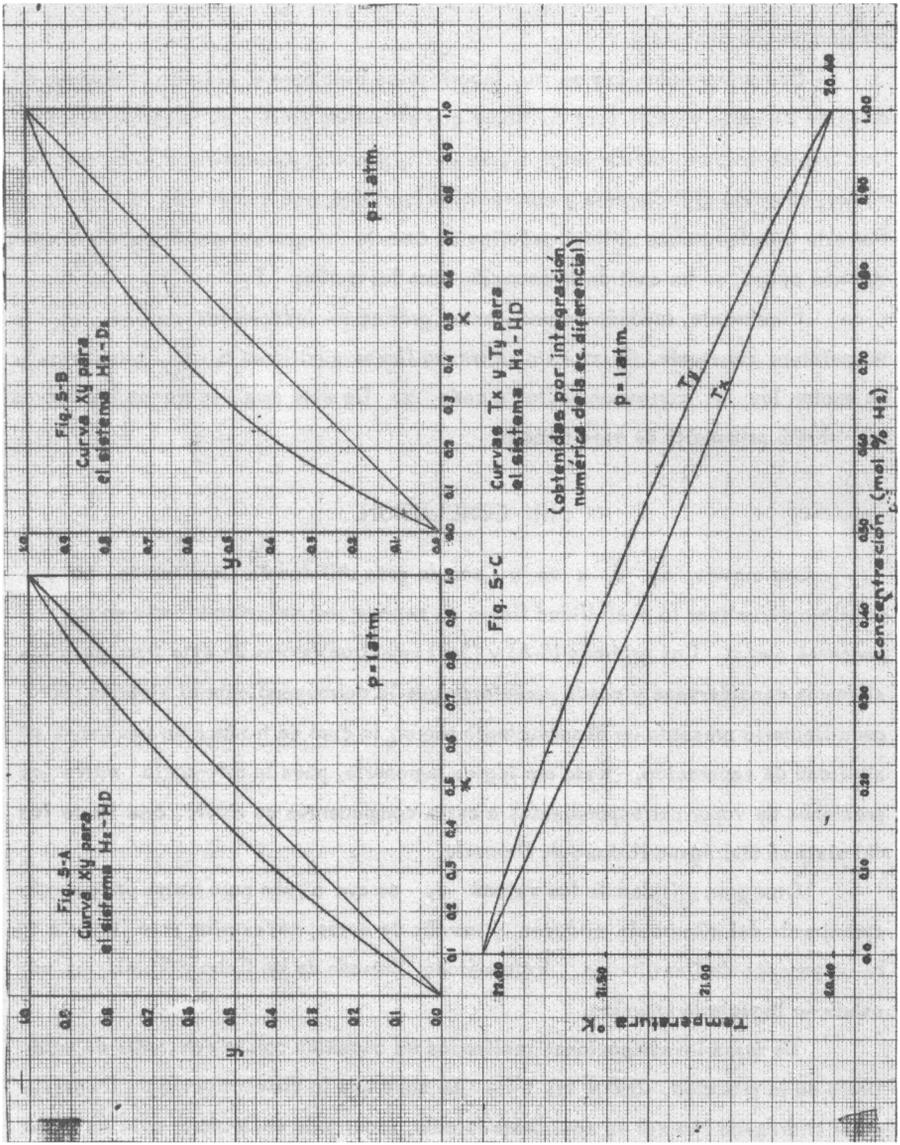
Finalmente, también de una manera gráfica se deducen las curvas xy a temperatura constante. Para esto se trazan líneas auxiliares a T constante y se anotan las y correspondientes a cada x . De este modo se trazan las curvas xy , objeto primordial de este trabajo.

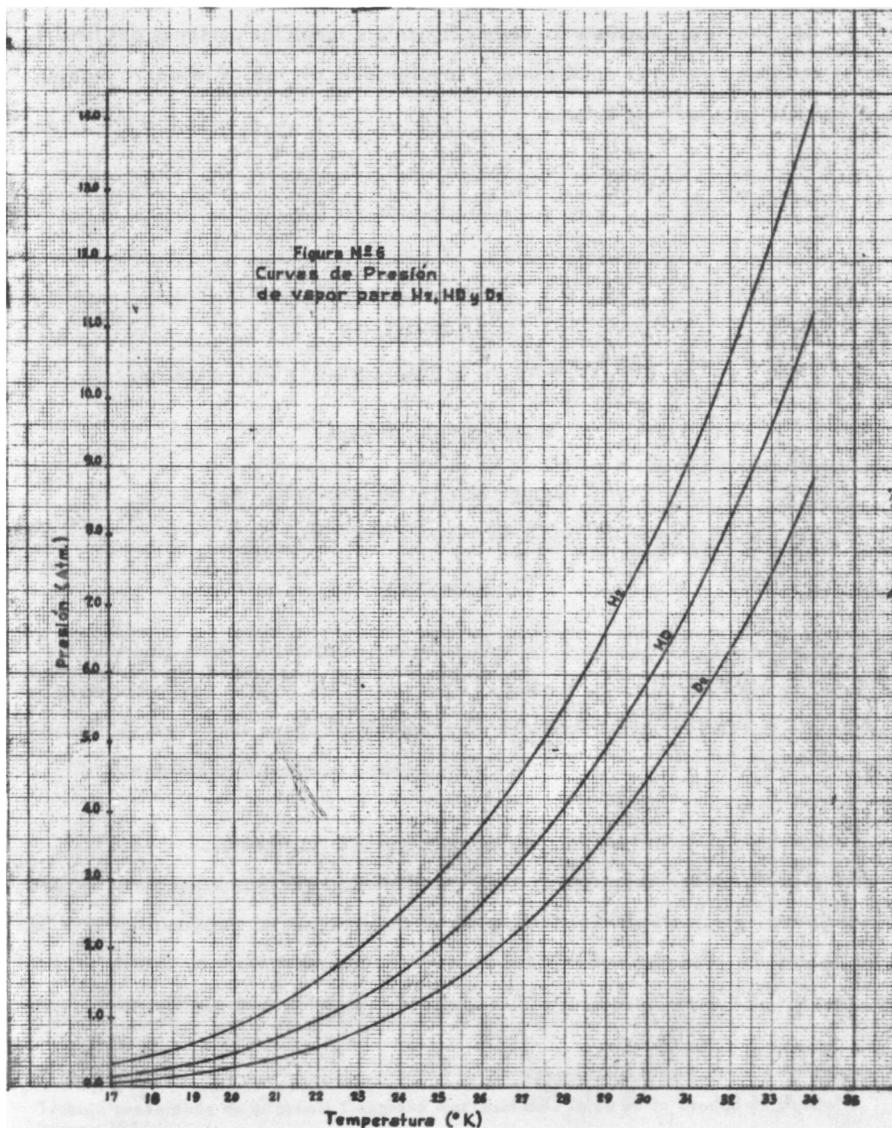
III. CONCLUSION.

Las curvas xy ó x vs y son de gran utilidad en Destilación porque permiten visualizar la posibilidad física de separar una solución binaria en sus componentes puros. Las gráficas (5-A) y (5-B) muestran curvas de este tipo para los sistemas considerados y puede apreciarse que la correspondiente al sistema Hidrógeno-Deuterio presenta un abombamiento mayor, lo cual se traduce en una mayor posibilidad de separación. Esto era lógico suponerlo, pues la diferencia entre las presiones de vapor correspondientes a estos componentes es mayor que la de los del sistema Hidrógeno-Hidruro de Deuterio.

Otra gran utilidad de las curvas xy es que sirven para hacer un cálculo aproximado del número de unidades, y tamaño de éstas, necesarias para llevar a cabo un proceso de Destilación. Este método, llamado de McCabe y Thiele, es muy usado en Ingeniería Química.

De otras investigaciones realizadas en conexión con la constante de equilibrio de la reacción $2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2$ se sabe que la concentración de Deuterio en el Hidrógeno Natural es casi despreciable, (casi todo el Deuterio está en forma





de moléculas mixtas de Hidruro de Deuterio: HD), por lo cual el intento de separación debe orientarse hacia el sistema H_2 -HD.

El autor desea expresar su agradecimiento a todas las personas del I.N.I.C que en una forma o en otra colaboraron, especialmente al Ing. Alejandro Medina quien dirigió y revisó este trabajo.