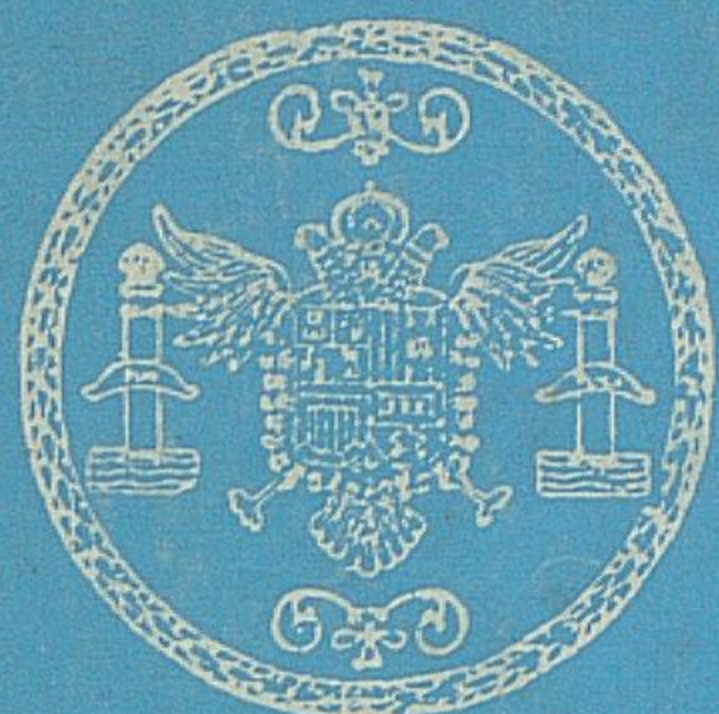


Universidad de Granada

Facultad de Ciencias



Departamento de Química Técnica

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO EN COLUMNA DE ESFERAS Y CILINDROS

Septiembre, 1978



Biblioteca Universitaria de Granada



01146240

VICENTE BRAVO RODRIGUEZ

~~Prov. J. 529~~

T 9/46

EXTRACCIONES LIQUIDAS OBTENIDO EN COLUMNA DE ESFERAS Y CILINDROS

Examinado para aspirar al grado de Doctor en Ciencias, Sección Químicas, por

VICENTE BRAVO RODRIGUEZ

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, Prof. Dr. D. FERNANDO CANACHO RUBIO y juzgada el día 27 de Septiembre de 1.978, en dicha Facultad y por el siguiente Tribunal:

Presidente: Prof. Dr. D. JUAN DE DIOS LOPEZ COMPAÑEZ
Catedrático de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Vocales: Prof. Dr. D. FERMIN LAFITAN GARCIA
Catedrático de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. FERNANDO CANACHO RUBIO
Catedrático de Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. ANTONIO MARTIN MARTIN
Agregado de Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

Vocal-secretario: Prof. Dr. D. FEDERICO DIAZ RODRIGUEZ
Agregado de Química Técnica, Facultad de Ciencias, Universidad de La Laguna.

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
- GRANADA -	
Sala	C
Folios	101
Folios	28

Calificación obtenida: SOBRESALIENTE "CINCO PUNTO"

Ciencias

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO EN COLUMNA DE ESFERAS Y CILINDROS

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en
Ciencias, Sección Químicas,
por

VICENTE BRAVO RODRIGUEZ

Realizada bajo la dirección del Catedrático de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, Prof. Dr. D. FERNANDO CAMACHO RUBIO y juzgada el día 27 de Septiembre de 1.978, en dicha Facultad y por el siguiente Tribunal:

Presidente: Prof. Dr. D. JUAN DE DIOS LOPEZ GONZALEZ
Catedrático de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Vocales: Prof. Dr. D. FERMIN CAPITAN GARCIA
Catedrático de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. FERNANDO CAMACHO RUBIO
Catedrático de Química Técnica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. ANTONIO MARTIN MARTIN
Agregado de Química Técnica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Vocal-Secretario: Prof. Dr. D. FEDERICO DIAZ RODRIGUEZ
Adjunto de Química Técnica. Facultad de Ciencias. Universidad de La Laguna.

Calificación obtenida: SOBRESALIENTE "CUM LAUDE"

A. 47.659

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Química Técnica

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
N.º Documento	615025749
N.º Copia	116269664

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

EN COLUMNA DE ESFERAS Y CILINDROS



Septiembre, 1.978

Vicente Bravo Rodriguez



UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

FERNANDO CAMACHO RUBIO, DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA.

CERTIFICO: Que el presente trabajo sobre "Extracción líquido-líquido en columna de esferas y cilindros" ha sido realizado bajo mi dirección, desde 1.974 hasta el momento, en los Laboratorios de este Departamento por el Lcdo. D. Vicente Bravo Rodriguez, para aspirar al grado de Doctor en Ciencias.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Granada a 1 de Julio de mil novecientos setenta y ocho.



La presente investigación se realizó en el Departamento de Química Técnica de la Universidad de Granada, bajo la dirección del Catedrático Dr. D. Fernando Camacho Rubio, en quien siempre encontré - el estímulo, ayuda y consejos que posibilitaron mi labor. También deseo dejar constancia de mi más sincero agradecimiento a los Catedráticos Dr. D. Juan Pereda Marín y Dr. D. Gonzalo Vázquez Uña por sus - ayudas en el inicio del presente trabajo. Y al Agregado Dr. D. Antonio Martín Martín por su incondicional colaboración en todo momento.

Asimismo quiero agradecer a todos mis compañeros del Departamento, su desinteresada ayuda a lo - largo del presente trabajo y de forma especial a - los Lcdos. D^a Encarnación Jurado Alameda y D. José Manuel Jiménez Castillo, que colaboraron conmigo directamente en la ejecución de parte de los experimentos.

Por último, he de agradecer a la Dirección General de Universidades e Investigación la concesión de una Beca de Formación del Personal Investigador, durante el periodo 1.975-78 que ha posibilitado la realización del presente trabajo.

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Vicente Bravo", is written in a cursive style in the bottom right corner of the page.

0. INDICE

	<u>Página</u>
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	5
2.1. Equilibrio líquido-líquido	7
2.1.1. Distribución de ácidos alifáticos entre benceno y agua	11
2.2. Transferencia de materia en líquidos ..	14
2.3. Transferencia de materia entre dos fases líquidas	17
2.3.1. Fenómenos interfaciales	19
a) Convección interfacial espontánea	22
b) Resistencia interfacial ..	31
2.4. Objeto de la presente investigación ..	36
3. TECNICA EXPERIMENTAL	38
3.1. Equilibrio entre fases	39
3.2. Experimentos cinéticos	41
3.2.1. Descripción del aparato	41
3.2.2. Procedimiento	47
3.2.3. Medida de caudales	50
3.2.4. Áreas interfaciales	50
3.3. Propiedades físicas	60
3.3.1. Densidades	60
3.3.2. Viscosidades	65

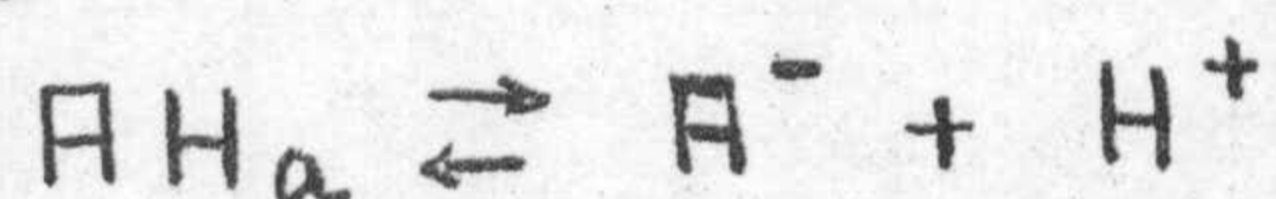
	<u>Página</u>
3.3.3. Tensiones interfaciales	68
3.3.4. Difusividades	77
4. RESULTADOS	81
5. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	100
5.1. Equilibrio entre fases	101
5.1.1. Sistema benceno-acético-agua ..	105
5.1.2. Sistema benceno-propiónico-agua	108
5.1.3. Sistema benceno-butírico-agua .	111
5.1.4. Interpretación conjunta de los resultados	115
5.2. Experimentos cinéticos	129
5.2.1. Modelos hidrodinámicos	129
5.2.2. Convección interfacial esponta- nea	158
5.2.3. Influencia de los caudales de - ambas fases	163
5.2.4. Influencia de los parámetros - geométricos	174
5.2.5. Influencia de la temperatura ..	183
5.2.6. Influencia de la naturaleza del soluto	187
6. CONCLUSIONES	194
7. APENDICES	200

7.1.	Evaluación de las integrales para el cálculo de K'_{BM}	201
7.2.	Modelo hidrodinámico teórico	203
7.3.	Modelo hidrodinámico con R_i experimental.	206
7.4.	Grado de mezcla en la fase bencénica ..	209
	a) Serie de unidades de mezcla perfecta	209
	b) Modelo de recirculación	210
8.	NOMENCLATURA	212
9.	BIBLIOGRAFIA	218

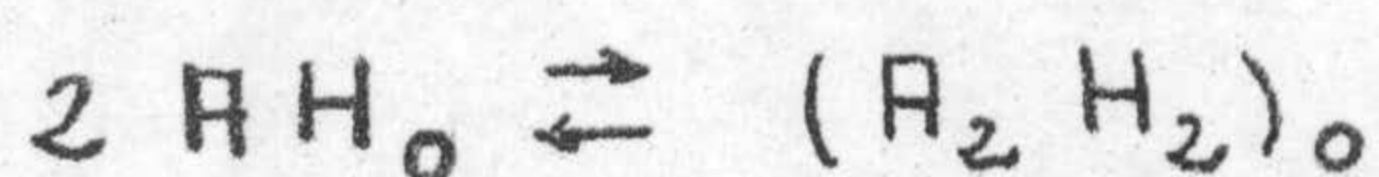
1. RESUMEN

Se ha estudiado experimentalmente la transferencia de ácidos alifáticos lineales: acético, propiónico y butírico desde una fase bencénica a una fase acuosa, en una columna de laboratorio de esferas y cilindros de grafito, en la que la fase acuosa descendía por gravedad - mojando la superficie del relleno y la fase bencénica - asciende en contracorriente ocupando el espacio comprendido entre la película de agua y la camisa de la columna.

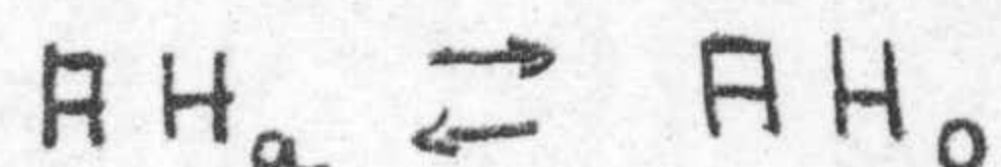
En primer lugar, se ha estudiado el equilibrio de distribución de los tres solutos entre agua y benceno, teniendo en cuenta la disociación del ácido en la fase acuosa



y se ha encontrado que el soluto se encuentra parcialmente dimerizado en la fase bencénica



Para la constante del equilibrio de reparto



entre la forma no disociada del ácido en la fase acuosa y la forma monómera del mismo en la fase bencénica, se ha obtenido experimentalmente la ecuación:

$$K_1 = 1,04 \exp \left[1,49 N_c - \frac{19.100}{RT} \right]$$

en función del número de átomos de carbono del ácido alifático y de la temperatura absoluta; y para la constante del equilibrio de dimerización

$$K_3 = 5,03 \cdot 10^{-5} \exp \left[\frac{37.250}{RT} \right] \text{ l/molg}$$

que ha resultado practicamente independiente de la magnitud molecular del soluto.

El estudio hidrodinámico del dispositivo de contacto utilizado ha puesto de manifiesto que se produce un arrastre muy importante de la fase bencénica por la fase acuosa. Este arrastre determina una mezcla en sentido axial en el seno de la fase bencénica muy intensa, y por otra parte la geometría del relleno determina también una mezcla importante en sentido radial en el seno de esta fase, ambas circunstancias contribuyen a disminuir la resistencia opuesta por esta fase a la transferencia de materia.

Los resultados de los experimentos cinéticos, ponen de manifiesto claramente que la velocidad de transferencia de materia en el momento de ponerse en contacto las dos fases, es superior a la correspondiente a tiempos de contacto apreciables, lo que pone de manifiesto que se produce una turbulencia interfacial que se atenúa rápidamente al aumentar el tiempo de contacto.

Suponiendo para la contribución de la convección interfacial espontánea al coeficiente de transferencia de materia, una expresión que disminuya exponencialmente con el tiempo de contacto, se ha encontrado que la intensidad de la turbulencia interfacial depende funda-

mentalmente de la velocidad interfacial, que en el aparato utilizado esta determinada esencialmente por el caudal de agua.

A tiempos de contacto altos, una vez que ha desaparecido la turbulencia interfacial, el coeficiente global de transferencia de materia varia con los módulos de Reynolds de ambas fases de acuerdo con la expresión

$$\frac{1}{K} = \frac{3.060}{Re_B} + \frac{\text{constante}}{Re_A^{0,5}} \left(\frac{s}{cm} \right)$$

que indica que ambas fases oponen resistencia a la transferencia de materia, si bien el término correspondiente a la fase acuosa es el más importante. El valor de la "constante" de la ecuación anterior depende de que se considere como fuerza impulsora en la fase bencénica la concentración total de soluto $(1.840 \frac{s}{cm})$ o solo la concentración de la forma monómera $(465 \frac{s}{cm})$.

El hecho de que la resistencia de la fase acuosa varie con el exponente $-0,5$ del módulo de Reynolds está de acuerdo con la teoría de la penetración. La menor influencia de la fase bencénica y su variación más acusada con el Reynolds estan de acuerdo con la mezcla radial que se produce en el seno de esta fase.

El coeficiente de transferencia de materia aumenta ligeramente en el intervalo de 20 a 40°C, si bien su variación en este intervalo es poco significativa.

El ácido butírico elimina la turbulencia interfacial, probablemente debido a que se acumula en la interfase, ya que su mayor magnitud molecular le da cierto caracter de agente de superficie.

2. INTRODUCCION



En el trabajo de que se da cuenta en esta memoria se ha estudiado el equilibrio y la cinética de los procesos de transferencia de materia entre fases líquidas, en los sistemas ácidos alifáticos lineales - benceno - agua, en una columna de laboratorio, de esferas y cilindros de grafito, de área interfacial conocida.

A continuación se exponen las conclusiones obtenidas en el estudio bibliográfico de todos y cada uno de los fenómenos implicados en estos procesos, para finalmente indicar el objeto del trabajo.

2.1. Equilibrio líquido - líquido

Los datos de equilibrio líquido - líquido tienen una importancia básica en el diseño de los aparatos en que los que se llevan a cabo procesos de extracción con disolventes o en el diseño de los reactores químicos heterogeneos líquido - líquido. Por otra parte, desde el punto de vista teórico la interpretación de los experimentos sobre velocidades de transferencia de materia entre dos fases líquidas requiere el conocimiento de las condiciones de equilibrio.

Frecuentemente se manejan sistemas ternarios ó que aunque no lo sean pueden simplificarse a ellos. Como se sabe, la condición termodinámica de equilibrio consiste en que los potenciales químicos de los distintos componentes sean los mismos en las dos fases, o también y como consecuencia de lo anterior, que lo sean las fugacidades.

En sistemas ternarios, la forma más idónea de representar los datos de equilibrio es, sin duda alguna, el diagrama triangular y dada la escasa influencia de la presión sobre el equilibrio químico en fases condensadas, será aplicable para datos a temperatura constante. En cualquier caso, se requiere el conocimiento de la curva de solubilidad y de las rectas de reparto para hacer uso

del mismo.

Muy frecuentemente en sistemas casi inmiscibles, es decir, cuando un componente (solute) se reparte entre otros dos que apenas se disuelven entre sí, son de gran utilidad los diagramas en que se representa la concentración de soluto en una fase frente a la correspondiente a la otra. La pendiente de las líneas así obtenidas se conoce con el nombre de coeficiente de distribución.

Con objeto de correlacionar de manera adecuada los datos experimentales de equilibrio líquido - líquido se ha intentado ajustar las isotermas de solubilidad (curva binodal) a algún tipo de ecuación empírica cuyos parámetros se determinan a partir de unos pocos datos experimentales; y por otra parte, obtener también correlaciones empíricas de distribución entre fases en equilibrio que permitan calcular la concentración del soluto en una fase conocida su concentración en la otra.

Hand (1930) cita la ecuación propuesta por Bancroft para las isotermas de solubilidad por aplicación de la ley de acción de masas:

$$C_2^n \cdot C_3 = \text{constante} \quad [2.1]$$

siendo C_2 y C_3 las cantidades de los componentes 2 y 3 (constituyentes fundamentales de ambas fases) por unidad de masa de soluto (componente 1), y n un parámetro empírico. De acuerdo con la

ecuación [2.1.] si se representa C_3 frente a C_2 en coordenadas logarítmicas debe obtenerse una recta que permite una evaluación sencilla del parámetro n y de la constante.

En realidad se obtienen dos rectas que corresponden a las dos zonas de la curva binodal - que se unen en el punto crítico. Lincoln (1950) ha aplicado la ecuación [2.1.] a un gran número de sistemas encontrando gran concordancia en todos los casos.

En cuanto a las rectas de reparto se han propuesto gran número de correlaciones empíricas desde la ley de distribución enunciada por Nernst en 1891: "Si el peso molecular del soluto es el mismo en ambos disolventes el coeficiente de distribución permanece constante" que únicamente se cumple cuando la inmiscibilidad entre ambos disolventes es prácticamente total.

Entre las correlaciones propuestas para la distribución del soluto entre ambas fases, de caracter más general, merecen citarse:

Hand (1930) propone representar x_{12} / x_{22} frente a x_{13} / x_{33} en coordenadas doble logarítmicas, ya que encuentra que la mayor parte de los sistemas conducen a una línea recta en este tipo de representación.

Bachman (1940) utilizando los datos de - Brancker y col. (1940) encuentra que la correlación

$$x_{22} = K_a + K_b \left(\frac{x_{22}}{x_{33}} \right) \quad [2.2]$$

ajusta adecuadamente un gran número de sistemas.

Posteriormente, Othmer y Tobias (1942), proponen una modificación de la ecuación de Bachman en la que se representa $\frac{1-x_{22}}{x_{22}}$ frente a $\frac{1-x_{33}}{x_{33}}$ en coordenadas doble logarítmicas.

En estas correlaciones las x representan fracciones másicas, el primer subíndice el componente a que se refieren y el segundo el componente mayoritario de la fase en cuestión.

La correlación de Othmer y Tobias ha sido aplicada con relativo éxito a un gran número de sistemas, sin embargo, tanto ésta como la anterior tienen el inconveniente de que en ellas no aparece explícitamente la concentración del soluto; cosa que no ocurre en la representación propuesta por Hand.

Si bien muchos investigadores han estudiado este problema en sistemas concretos y proponen diferentes tipos de ecuaciones que ajustan adecuadamente sus datos, no se citarán aquí por no ser de carácter general.

Es conveniente resaltar que este tipo de correlaciones empíricas no tienen en cuenta para nada las especies reales: moléculas, iones, dímeros, en el que el soluto se encuentra en ambas fases, y de producirse fenómenos de este tipo in

fluirán en los parámetros empíricos obtenidos.

2.1.1. Distribución de ácidos alifáticos entre benceno y agua.

En general, los trabajos publicados sobre este tema abordan el problema desde el punto de vista empírico indicado en el apartado anterior, o bien, determinan las constantes de reparto, a bajas concentraciones de soluto (en las que ambos disolventes puedan considerarse prácticamente inmiscibles), e interpretan sus resultados teniendo en cuenta el estado real en que el soluto está presente en cada una de las dos fases.

Entre los trabajos publicados, más recientes, desde el primer punto de vista pueden citarse:

Garner y col. (1953) que estudian el equilibrio de distribución del ácido acético en éste sistema en el intervalo de 30 a 60°C. Sus resultados no coinciden con los propuestos anteriormente por Hand para este sistema pero son consistentes con los coeficientes de actividad determinados a partir del equilibrio líquido-vapor.

Prince y Hunter (1957) estudian el sistema benceno-acético-agua a 25°C aplicando la correlación propuesta por Hand que ajusta aceptablemente sus resultados. Un resultado semejante obtienen Krishnamurthy y col (1954) para el sistema benceno-propiónico-agua a 30°C y aplicando las correla

ciones de Hand y Othmer - Tobias.

Por el contrario, Kuznetsov y col. (1951), que estudian la distribución de los ácidos acético, propiónico y butírico entre benceno y agua, en el intervalo de 10 a 20°C, encuentran que el coeficiente de distribución es una función potencial de la concentración en la fase orgánica, - siendo el exponente independiente de la naturaleza del ácido y la temperatura.

Vignes (1960) estudia los tres sistemas indicados anteriormente, si bien sus resultados - cuantitativos difieren ampliamente de los obtenidos en el presente trabajo y también de los más significativos de la bibliografía.

Uno de los trabajos más amplios, en su parte experimental, es el de Kozlov y Tokareva (1962) para los sistemas benceno-propiónico-agua y benceno-butírico-agua en el intervalo de 20 a 76°C, que correlacionan sus datos de acuerdo con la ecuación

$$K = \frac{\sqrt[n]{x_{s0}}}{x_{sa}} \quad [2.3]$$

siendo x_{s0} la fracción másica de soluto en la fase orgánica y x_{sa} la correspondiente a la fase acuosa. El valor de n obtenido es 2,184 para el propiónico y 1,795 para el butírico.

Entre los trabajos de investigación que tienen en cuenta las especies reales del soluto existentes en cada una de las dos fases merecen citarse:

Davies y col. (1951) y Tagliavini y col. - (1955) que estudian la distribución del ácido acético entre los dos disolventes considerados; los primeros a bajas temperaturas de 25 a 45°C y los segundos a altas temperaturas de 60 a 100°C. Los resultados de Davies y col. difieren del resto - de los encontrados en la bibliografía, y los de Tagliavini se han utilizado en la interpretación de los experimentos realizados en esta investigación después de transformarlos a las mismas unidades de concentración.

Biancani y de Filippo (1958) estudian la - distribución de propiónico a 20 y 40°C, sus resultados son inconsistentes con los de Kozlov y Tokareva y los de Kuznetsov y col., y se basan - en medidas experimentales a niveles de concentración relativamente elevados por lo que no han sido utilizados para la comparación con nuestros resultados.

Finalmente Korenman y col (1973) y Harada y col. (1975) estudian estos equilibrios de distribución desde un punto de vista similar y en intervalos de magnitud molecular del soluto, temperatura y concentración complementarios a los de esta investigación, por lo que sus datos han sido utilizados en la interpretación de resultados (parte 5 de esta memoria) y se comentan ampliamente en ese apartado.

2.2. Transferencia de materia en líquidos

En los procesos en que un soluto se transfiere desde el seno de una fase líquida hacia la interfase o viceversa, se define el coeficiente individual de transferencia de materia correspondiente a esta fase mediante la ecuación:

$$N' = K_L (c_i - c) \quad [2.4]$$

siendo N' la densidad de flujo, moles transferidos por unidad de superficie y unidad de tiempo, K_L el valor local del coeficiente de transferencia de materia y $(c_i - c)$ la fuerza impulsora local que provoca la transferencia. De acuerdo con el criterio de signos escogido la densidad de flujo será positiva si el soluto entra en la fase y negativa en caso contrario.

Varias son las teorías que se han propuesto para interpretar el significado físico del coeficiente y poder evaluarlo a partir de las propiedades físicas del sistema, de la geometría y de las condiciones hidrodinámicas de circulación de la fase, si bien todas ellas implican la introducción de al menos un parámetro que debe determinarse experimentalmente.

Así, por ejemplo, el espesor de la película laminar próxima a la interfase en la teoría del -

mismo nombre, el tiempo de exposición en la teoría de la penetración de Higbie, la velocidad de renovación superficial en la teoría de la penetración de Danckwerts, ó parámetros relacionados con la di fusividad turbulenta en las teorías que introducen este concepto.

En las correlaciones empíricas para el coeficiente K_L aparecen generalmente los números adimensionales de Reynolds y Schmidt, y la forma más usual de estas correlaciones es

$$Sh = \frac{K_L \cdot L}{D} = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad [2.5]$$

siendo D la difusividad del soluto (que aparece también en el número de Schmidt) y L una dimensión lineal característica.

El valor del exponente c del número de Schmidt oscila, generalmente, alrededor de 0,5 lo que indica que el coeficiente es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la difusividad del soluto. El exponente del Reynolds oscila, generalmente, entre 0,5 y 0,8, si bien en muchos casos su valor es muy parecido al de c por lo que el número de Sherwood resulta ser una función potencial del número de Peclet

$$Pe = Re \cdot Sc \quad [2.6]$$

En algunos casos aparecen también otros módu los que tienen en cuenta la tensión interfacial e incluso la aceleración de la gravedad, como por ejemplo en la ecuación propuesta por Costa y Costa (1966) para procesos de absorción controlados por la fase líquida

$$\frac{K_L \cdot L}{D} = 0,325 \left(\frac{4L_m \rho}{\mu} \right)^{0,56} \left(\frac{\mu}{\rho \cdot D} \right)^{0,5} \left(\frac{L^3 \cdot g \cdot \rho^2}{\mu^2} \right)^{0,29} \left(\frac{\mu^2}{\rho \cdot L \cdot D} \right)^{0,21} \quad [2.7]$$

Sin embargo estas correlaciones solo suelen ser aplicables a los sistemas y al aparato utilizado en cada caso.

2.3. Transferencia de materia entre dos fases líquidas

Cuando en el fenómeno de transferencia de un soluto intervienen dos fases líquidas su interpretación se complica considerablemente ya que en la densidad de flujo final influyen la transferencia en el seno de ambas fases y los posibles fenómenos asociados con la interfase, mucho más importantes en este caso que en los procesos de transferencia gas-líquido o vapor-líquido.

La razón de esta última circunstancia estriba en que cuando una de las dos fases es gaseosa la hidrodinámica de la interfase es determinada exclusivamente por la de la fase líquida, ya que la viscosidad de los líquidos es de un orden de magnitud muy superior a la de los gases. Sin embargo, en el contacto líquido-líquido es la hidrodinámica de ambas fases la que determina el estado de movimiento de la interfase.

Por otro lado, si bien la mayor parte de los trabajos de investigación publicados sobre transferencia de materia gas-líquido aceptan la no existencia de resistencia interfacial, son muy frecuentes los trabajos de investigación sobre transferencia de materia líquido-líquido en que se llega a la conclusión de que la interfase opone una resistencia apreciable a la transferencia del soluto.

Si a todo esto unimos el hecho experimental, completamente confirmado, de que la variación de la tensión interfacial por la concentración del soluto puede originar gradientes de tensión interfacial que hacen aparecer corrientes convectivas en las proximidades de la interfase, se comprende la dificultad de interpretación teórica o empírica de estos procesos.

En ausencia de resistencia interfacial y de convección interfacial espontánea, la densidad de flujo de transferencia vendrá dada por:

$$N' = K_{L1} (c_{e2} - c_1) \quad [2.8]$$

siendo K_{L1} el coeficiente global local de transferencia de materia referido a la fase 1 y c_{e2} la concentración de equilibrio correspondiente a c_2 de manera que $(c_{e2} - c_1)$ es la fuerza impulsora global local. Este coeficiente global está relacionado con los coeficientes individuales por la ecuación:

$$\frac{1}{K_{L1}} = \frac{1}{K_{L1}} + \frac{m}{K_{L2}} \quad [2.9]$$

siendo K_{L1} y K_{L2} los coeficientes individuales locales de las fases 1 y 2 respectivamente y m el coeficiente de distribución.

La ecuación [2.9.] indica que el coeficiente global será no solo función de todos los parámetros de ambas fases de los que lo son los coeficientes individuales (ya comentados en el apartado 2.2.) sino que también será función del nivel de concentración, pues como se ha visto en el apartado 2.1. el coeficiente de distribución depende de las con-

centraciones de soluto en ambas fases.

La mayor parte de los trabajos encontrados en la bibliografía, sobre transferencia de ácidos alifáticos entre agua y benceno, han sido realizados en columna de gotas y ya han sido comentados en una tesis anterior de este Departamento, Fernandez Ponce de León (1974). Los realizados en otros dispositivos experimentales: célula de difusión, tanque agitado, columna de pared mojada y jet laminar fundamentalmente, tienen en general como objeto analizar la influencia de la interfase en la transferencia de materia y por ello se tratarán en el apartado siguiente.

2.3.1. Fenómenos interfaciales

La influencia de la interfase sobre las velocidades de transferencia de materia entre dos fases líquidas adyacentes ha sido puesta de manifiesto desde finales del siglo pasado.

En algunos casos la interfase interviene de manera activa en el estado de turbulencia de las zonas de ambas fases próximas a ella, fenómeno que a veces se designa con el nombre de efectos hidrodinámicos, Berg (1972). Así por ejemplo las variaciones locales de tensión interfacial provocadas por diferencias de composición o temperatura pueden determinar corrientes convectivas en las proximidades de la interfase que aumentan las densidades de flujo de transferencia de materia,

el área interfacial e incluso pueden provocar la emulsificación espontánea de ambas fases, Ruschak y Miller (1972). Este conjunto de fenómenos fueron ya señalados por Marangoni en 1855, por lo que se conocen con el nombre de efecto Marangoni.

Por otra parte, variaciones de concentración o temperatura bruscas en la proximidad de la interfase, pueden también determinar cambios de densidad que provoquen corrientes convectivas que facilitan fundamentalmente la transferencia de materia (efecto Rayleigh).

Es evidente que los gradientes de concentración en las proximidades de la interfase determinan también gradientes de temperatura, sobre todo si los calores de cambio de fase son importantes. Estas dos causas provocan los efectos hidrodinámicos indicados anteriormente que en adelante se designarán con el nombre de convección interfacial espontánea o turbulencia interfacial. Lógicamente la intensidad de estos fenómenos es máxima en el momento de poner en contacto dos fases que no están en equilibrio químico y se va atenuando al aumentar el tiempo de contacto hasta desaparecer por completo cuando se alcanza el equilibrio en la interfase.

Es también interesante señalar que dado el origen de estos efectos hidrodinámicos su intensidad será mayor cuanto mayor sea la influencia de la concentración del soluto y de la temperatura sobre la tensión interfacial y la densidad de ambas fases.

No obstante, algunos solutos que por su naturaleza química tienden a concentrarse en la interfase pueden ejercer un efecto contrario, amortiguando la turbulencia en las proximidades de esta e incluso provocando la aparición de una resistencia interfacial, ambos fenómenos son conocidos con el nombre de efecto barrera. Un ejemplo típico de este caso es la eliminación de la evaporación de agua por monocapas de alcoholes o ácidos grasos insolubles o la eliminación de la evaporación de gasolina u otros disolventes orgánicos por monocapas de compuestos fluorocarbonados que son agentes de superficie activos en estos sistemas.

La influencia de estos fenómenos interfaciales puede aumentar o disminuir las densidades de flujo de transferencia de materia entre fases, en varios ordenes de magnitud, por lo que su consideración es fundamental en la interpretación de los resultados experimentales en este campo y se tratarán con detalle en los dos apartados siguientes (a y b).

El interés de los fenómenos interfaciales citados ha determinado una creciente atención por parte de los investigadores al estudio de la influencia de los solutos y de su concentración sobre la tensión interfacial de sistemas inmiscibles, Hutchinson (1948), Chatterjee y col. (1968), Pal y col. (1975); e incluso se ha encontrado relación entre el valor de la tensión interfacial y la solubilidad mutua de dos líquidos prácticamente inmiscibles, Donahue y Bartell (1952); así como entre la tensión

interfacial y el coeficiente de reparto de un determinado soluto, Camacho y col. (1968).

a) Convección interfacial espontánea

Una revisión de los fenómenos interfaciales relacionados con la convección interfacial espontánea, hasta 1970, ha sido realizada por Sawistowski en la monografía de Hanson (1971) sobre procesos de extracción líquido-líquido. En ella se distingue entre factores primarios que provocan la aparición de la convección interfacial espontánea y factores secundarios que aumentan su magnitud o intensidad.

Entre los factores primarios se consideran:

- 1) La dirección de la transferencia de materia.
- 2) El signo de la derivada de la tensión interfacial con respecto a la concentración de soluto,
$$\frac{\partial \sigma}{\partial c}$$
- 3) La razón de las difusividades moleculares del soluto de la fase aceptora a la fase dadora.
- 4) La razón de las viscosidades cinemáticas de la fase aceptora a la fase dadora.

Y entre los factores secundarios:

- 1) La magnitud de $\frac{\partial \sigma}{\partial c}$
- 2) El nivel de concentración del soluto en las dos fases.

- 3) El valor del coeficiente de distribución.
- 4) Los valores de las difusividades moleculares en ambas fases.
- 5) Los valores de las viscosidades cinemáticas en ambas fases.

Según este autor, en función de los valores de los factores primarios puede predecirse la aparición o no de la convección interfacial espontánea. Criterios basados en estos factores primarios han sido frecuentemente empleados en la bibliografía, Schwarn (1970).

La aparición de la turbulencia interfacial ha sido ampliamente confirmada por los investigadores tanto en contactores discontinuos como en aparatos continuos, y por diferentes técnicas experimentales.

Así, Linde y Winkler (1964, 1965) estudian la transferencia de varios solutos entre dos fases líquidas en una célula discontinua agitada. Un balance de soluto en este aparato conduciría a la ecuación

$$\ln \left[1 - \frac{c_1}{c_{1e}} \right] = - \frac{K_{L1} \cdot A}{V_1} \left(1 + m \frac{V_1}{V_2} \right) \cdot \theta \quad [2.10]$$

siendo c_1 la concentración de la fase 1 correspondiente al tiempo de contacto θ , c_{1e} la concentración que alcanzará la fase 1 cuando se establezca el equilibrio, V_1 y V_2 los volúmenes de ambas fases y A el área interfacial de contacto.

Si no se produjese turbulencia interfacial y el coeficiente de distribución, m , fuera aproximadamente constante, también debería serlo el coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase 1, K_{L1} , con lo que de acuerdo con la ecuación [2.10] la representación del primer miembro de esta frente al tiempo de contacto debería conducir a una recta de pendiente negativa y de ordenada en el origen igual a 1, si el experimento se inicia con la fase 1 exenta de soluto.

Los resultados obtenidos por estos autores fueron de la forma que se indica en la figura 2-1, en ausencia de agentes superficiales y de la forma que se indica en la figura 2-2, en presencia de cetilsulfato sódico

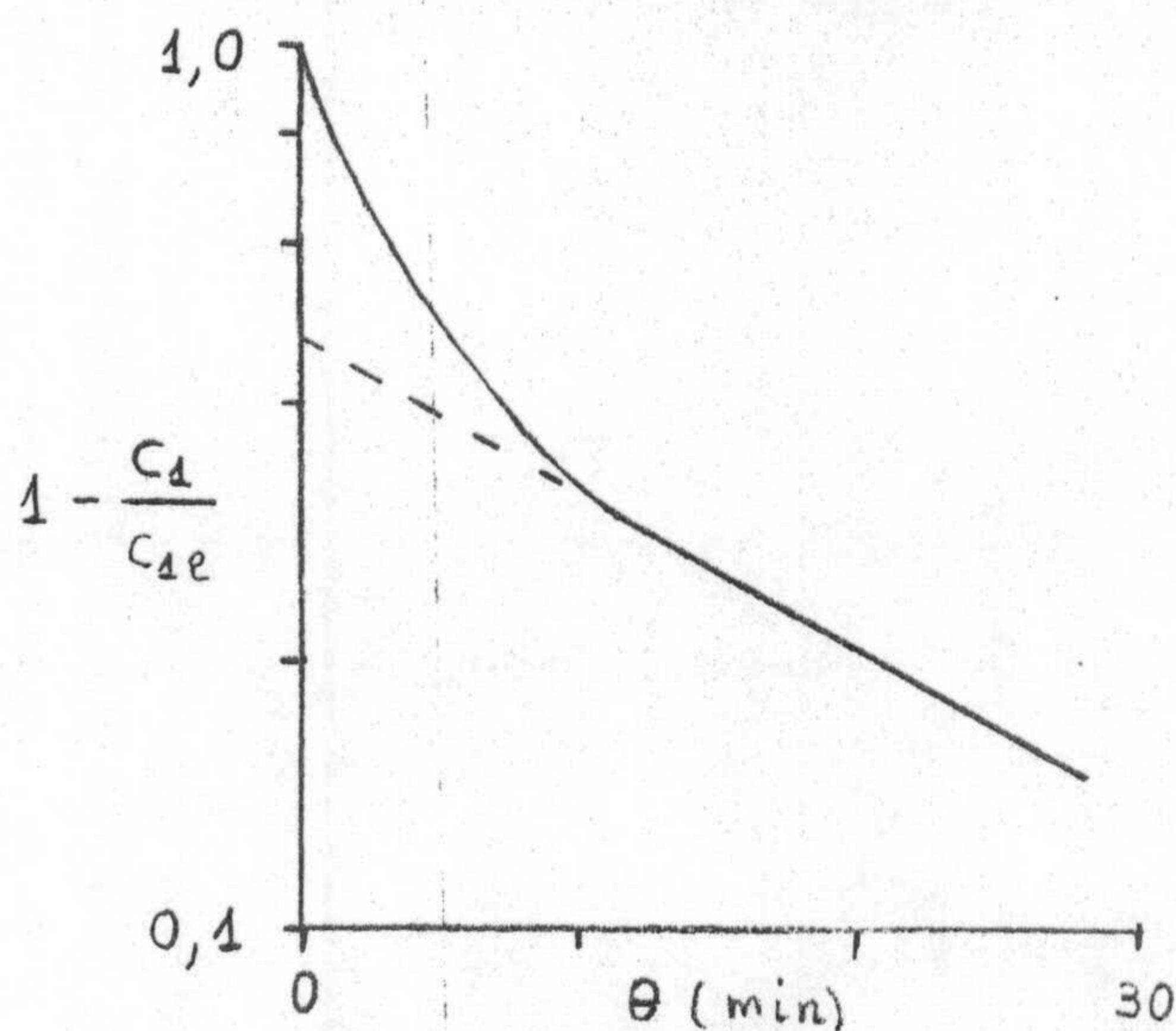


Figura 2-1

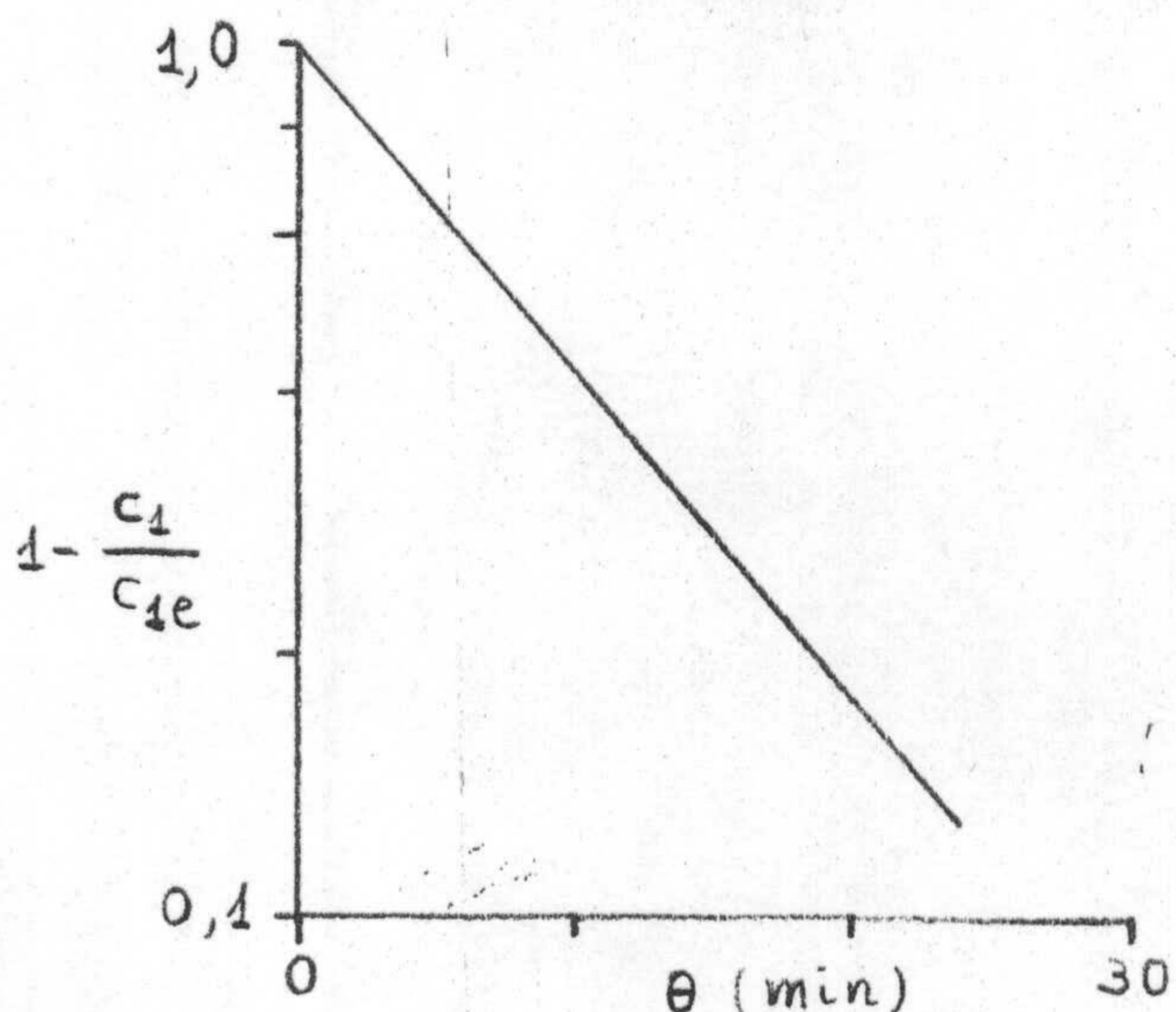


Figura 2-2

Estos resultados parecen indicar la aparición de convección interfacial espontánea, en el primer caso, que determina coeficientes de transferencia de materia más altos a tiempos de contacto bajos y que esta turbulencia interfacial desaparece en presencia de agentes de superficie.

Olander y Reddy (1964), utilizando un contactor semejante al de los autores anteriores encuentran también turbulencia interfacial, en varios sistemas, ya que al cambiar la fuerza impulsora el coeficiente de transferencia de materia varía apreciablemente.

Sawistowski y Maroudas (1964) estudian la transferencia aislada y simultánea de fenol y ácido propiónico entre tetracloruro de carbono y agua, en dos aparatos dinámicos: una columna de paredes mojadas y un contactor horizontal. Es interesante señalar que tanto en las medidas del coeficiente de transferencia de materia como mediante técnicas fotográficas especiales estos autores llegan a la conclusión de la existencia de turbulencia interfacial espontánea que decae con el tiempo.

Nakaike y col. (1971) estudian la transferencia de ácido propiónico en el sistema agua-ftalato de n-butilo, mediante un método interferométrico y ponen de manifiesto la existencia de turbulencia interfacial de varios tipos, que es afectada fundamentalmente por el método de formación de la interfase y la curvatura de la misma.

El primer estudio teórico de la turbulencia interfacial es debido a Sternling y Scriven (1959) en forma de un análisis de estabilidad linealizado. Partiendo de un modelo muy simplificado - estos autores llegan a determinar las condiciones que provocarán la aparición de inestabilidad interfacial. Sin embargo, aunque algunos trabajos experimentales están de acuerdo con las predicciones teóricas de estos autores, Bulicka y Prochazka (1976), son muy frecuentes los sistemas estudiados en la bibliografía que presentan turbulencia interfacial en contra de los criterios de Sternling y Scriven, Sawistowski y Maroudas (1974), Imaishi y Fujinawa (1974) y Gouda y Joas (1975), lo que probablemente se debe a la supersimplificación del modelo utilizado. Desde este primer trabajo ya comentado son muy frecuentes las aportaciones teóricas para tratar de explicar el origen de la turbulencia interfacial y describirla de manera cuantitativa. Así, Brian y col. (1971, 1972) tratan de introducir el efecto de la adsorción de Gibbs aplicada a la interfase líquido-líquido en el estudio teórico del efecto Marangoni.

Berg y Haselberger (1971) y Imaishi y Fujinawa (1974) estudian la interferencia de los efectos Marangoni y Rayleigh en la generación de la turbulencia interfacial.

Wang y col. (1971) aplican el análisis de perturbaciones lineales al estudio de la turbulencia interfacial de películas descendentes sobre -

una pared sólida. Berg y Burkholder (1974) realizan un análisis semejante en jet laminar; y Gouda y Joos (1975) introducen la teoría de ondas longitudinales con objeto de explicar el mismo fenómeno.

En los trabajos citados anteriormente se utilizan las ecuaciones de Navier-Stokes linealizadas, es decir prescindiendo de los términos de inercia. Se han realizado también intentos teniendo en cuenta - estos términos es decir utilizando la teoría de estabilidad no lineal con objeto de explicar los efectos Rayleigh y Marangoni separadamente. El primer intento de explicar los efectos hidrodinámicos totales - por este camino es debido a Nakaike y col. (1977).

Un camino distinto para tratar de interpretar cuantitativamente la turbulencia interfacial se basa en la termodinámica de los procesos irreversibles - suponiendo que los dos fenómenos: variación de la tensión interfacial y transferencia de materia están acopladas y se interaccionan mutuamente. En este sentido cabe citar el trabajo de Chifu y Albu (1975) y sobre todo los trabajos de Ostrovskii y col. (1974 y 1976).

Ostrovskii y col. ponen de manifiesto la existencia de dos regímenes de convección interfacial espontánea que designan por SSC-1 y SSC-2. Según estos autores la existencia de uno u otro régimen depende de la razón de la energía libre interfacial, H,

$$H = \sigma \cdot S_0 \quad [2.11]$$

siendo S_0 el área ocupada por una molécula de soluto en la interfase, y la energía libre del proceso de transferencia de materia, M,

$$M = \frac{c_{1e} - c_1}{c_1} RT \quad [2.12]$$

y del valor de la suma de las viscosidades de ambas fases, $\mu_1 + \mu_2$.

Estos autores trabajan con un contactor discontinuo, tanque agitado, y encuentran experimentalmente que en presencia de agentes de superficie se elimina la turbulencia interfacial (régimen de difusión). Según ellos las zonas de existencia de los tres regímenes citados son las indicadas en la figura 2-3

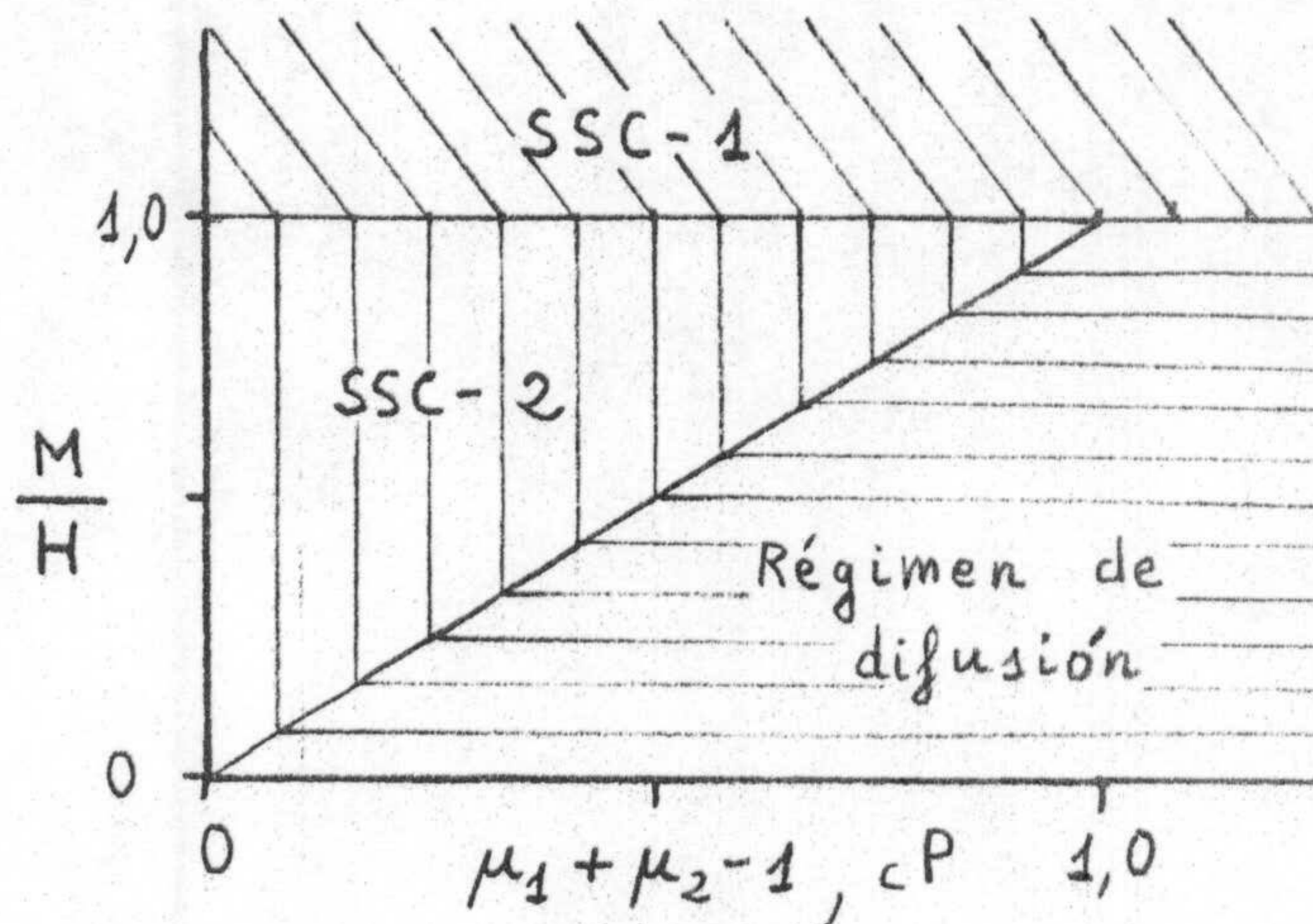


Figura 2-3

El coeficiente global de transferencia de materia varia exponencialmente con la razón H/M si bien presenta dos discontinuidades (o una en ausencia del régimen SSC-2) al pasar de un tipo de régimen a otro, tal como se indica en la figura 2-4.

De acuerdo con los resultados obtenidos en un gran número de sistemas el paso del régimen SSC-1 a SSC-2 se produce para un valor de la relación $(H/M)^*$ - aproximadamente igual a 1. Sí

$$\mu_1 + \mu_2 - 1 \geq 1 \text{ cP} \quad [2.13]$$

no existirá el régimen SSC-2 y se pasará directamente del régimen SSC-1 al régimen de difusión. Cuando

$$\mu_1 + \mu_2 - 1 < 1 \text{ cP} \quad [2.14]$$

se produce el paso del régimen SSC-1 al SSC-2 en el momento en que se cumple

$$\frac{1}{\mu_1 + \mu_2 - 1} \left(\frac{M}{H} \right)^{**} = 1 \quad [2.15]$$

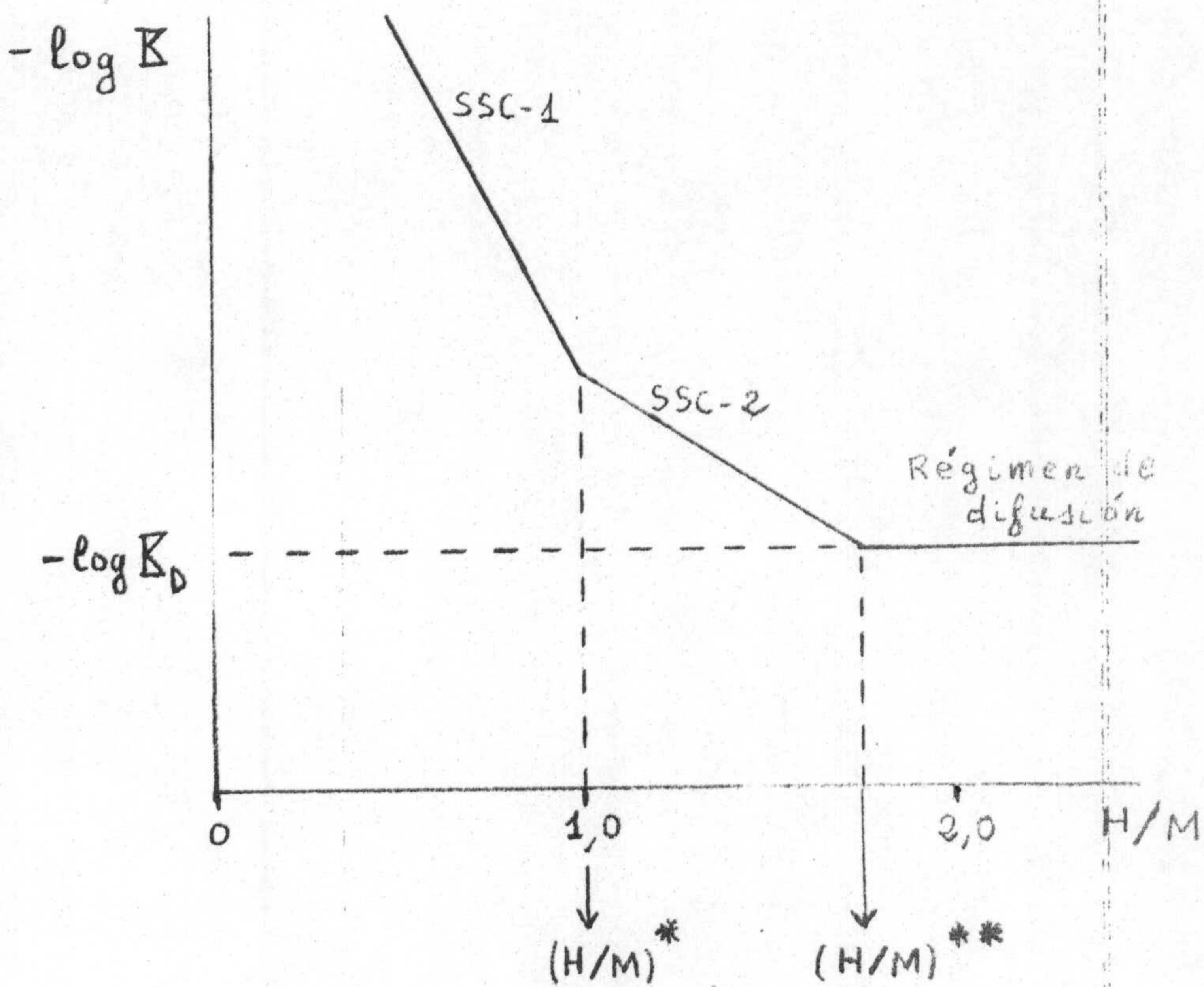


Figura 2-4

En presencia de turbulencia interfacial, regímenes SSC-1 o SSC-2, la relación entre el coeficiente de transferencia de materia K y la razón H/M es del tipo

$$\log K = A - B \frac{H}{M} \quad [2.16]$$

siendo A y B constantes que dependen de la naturaleza del sistema, de la presencia de impurezas y del régimen de que se trate. En ausencia de turbulencia interfacial el coeficiente de transferencia de materia se hace independiente de la razón H/M .

$$K = K_D \quad [2.17]$$

En resumen, podría indicarse que tanto los resultados experimentales de que se disponen actualmente como los dos caminos convergentes de interpretación teórica: mediante la mecánica del continuo (ecuación de movimiento) o mediante la termodinámica de los procesos irreversibles, llevan a la conclusión de que en determinados sistemas al poner en contacto dos fases que no están en equilibrio aparecen corrientes convectivas en las proximidades de la interfase que intensifican considerablemente las velocidades de transferencia de materia. Este incremento, con respecto al valor correspondiente al fenómeno aislado de transferencia de materia, disminuye continuamente con el tiempo real en los aparatos discontinuos (régimen no estacionario) y con el tiempo de contacto en los continuos (régimen estacionario).

No hay unanimidad sin embargo en cuanto a las condiciones en las que aparece la turbulencia interfacial, ni en cuanto a los diferentes tipos de ésta. - Tampoco parece estar perfectamente establecida la variación de la intensidad de la turbulencia interfacial con el tiempo.

No obstante, la teoría que parece justificar mejor un mayor número de resultados experimentales es

la debida a Ostrovskii y col., y por ello se utilizará preferentemente en esta investigación.

b) Resistencia interfacial GRANADA

Si bien en el caso de los efectos hidrodinámicos no hay discrepancia sobre su existencia entre los diferentes investigadores, sino sólo en sus descripción cuantitativa, no ocurre lo mismo con respecto al efecto barrera.

Muchos autores no detectan resistencia interfacial. Así por ejemplo, Ward y Brooks (1952) estudian la transferencia de ácidos acético, propiónico, butírico y valeriánico de agua a tolueno y encuentran - que sus resultados experimentales pueden explicarse admitiendo resistencias interfaciales nulas, aunque señalan que la técnica experimental empleada solo permitía detectar resistencias interfaciales apreciables.

Ward y Quinn (1965) trabajan con el sistema - benceno-agua y ácidos acético, benzoico, oleico y colesterol como solutos, en un jet laminar en el que se formaba una delgada capa orgánica sobre un chorro central de agua. Tampoco encuentran resistencia interfacial significativa.

Kimura y Miyauchi (1966) utilizando también un jet laminar no encuentran resistencia interfacial en los sistemas agua-butírico-benceno y agua-dietilamina-benceno.

Por el contrario, Drickamer y Sinfelt (1955) que estudian la difusión de azufre molecular a través de interfases estáticas líquido-líquido encuentran resistencia interfacial muy apreciable. Esta resistencia no parece estar relacionada con la tensión interfacial, encontrándose muy altos valores con líquidos que pueden formar enlaces por puentes de hidrógeno. Estos autores suponen para interpretar sus resultados que la difusión de las moléculas de un soluto a través de una interfase puede ser considerada como un proceso que implica un estado activado intermedio.

Quinn y Jeannin (1961) utilizando un jet laminar y muy cortos tiempos de contacto detectan resistencia interfacial en el sistema isobutanol-agua, si bien el valor de la misma es muy pequeño.

Vignes (1960) estudia la transferencia de ácido acético de agua a tolueno por un método estático, al representar la cantidad de soluto transferida en función del tiempo obtiene los resultados que se indican en la figura 2-5, siendo la línea 1 la teórica si la resistencia interfacial fuera nula. Vignes interpreta este resultado admitiendo que existe resistencia interfacial en este sistema.

Traher y Kirwan (1973) trabajan con el sistema tetracloruro de carbono-acetona-agua y mediante una técnica microinterferométrica miden las concentraciones interfaciales y las velocidades de transferencia, sus resultados indican una resistencia interfacial apreciable.

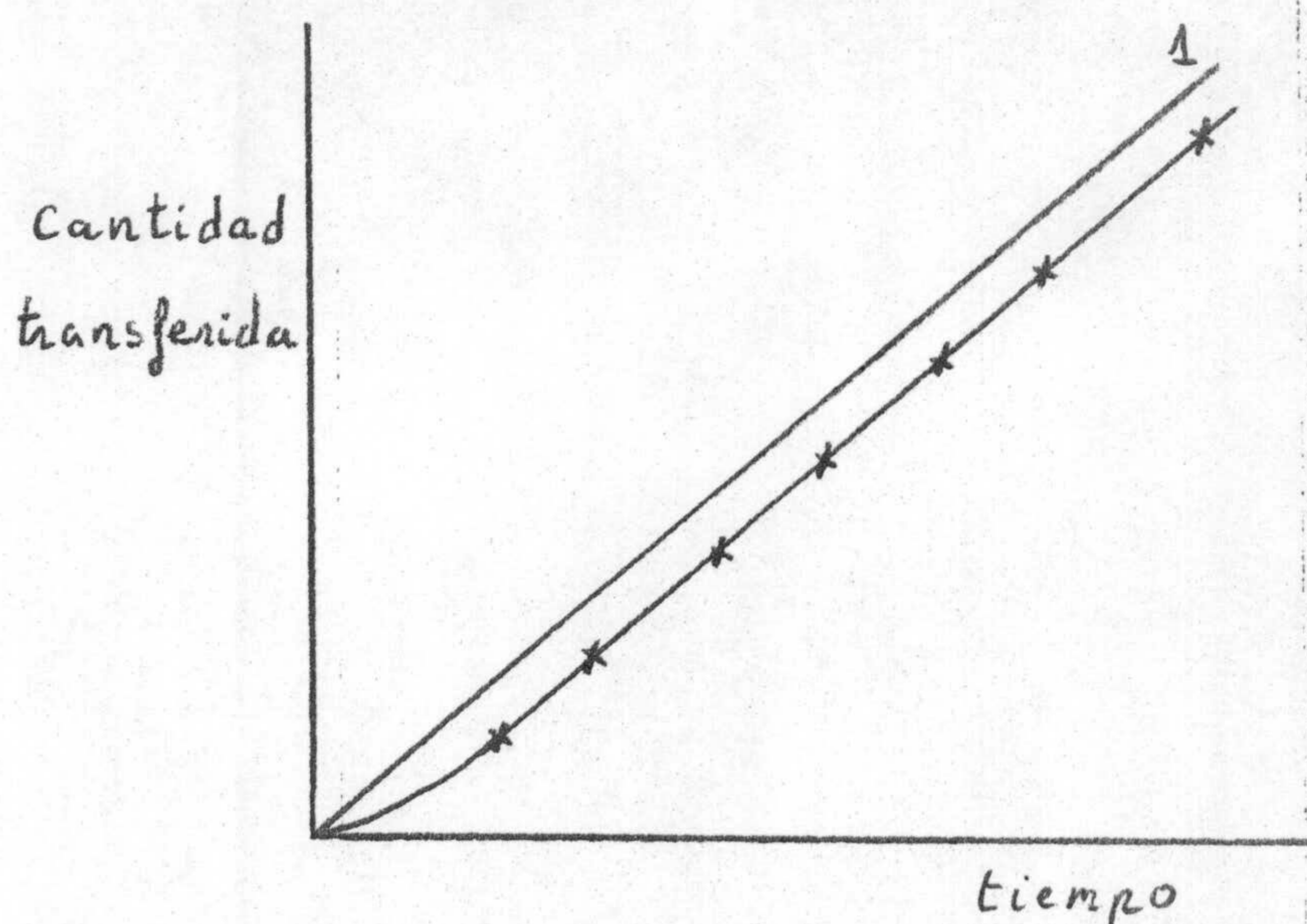


figura 2-5

Chandrasekhar y Hoelscher (1975) utilizando una ultracentrifuga analítica para el estudio de la transferencia de materia a través de una interfase líquido-líquido encuentran resistencia interfacial muy importante para el paso del ácido acético y propiónico a través de la interfase agua-tolueno.

Thomas y col. (1967) utilizan un contactor de flujo y miden experimentalmente los perfiles de concentración, a cualquier tiempo de contacto, por un método interferométrico. Encuentran que para el sistema agua-acético-tetracloruro de carbono no se alcanza el equilibrio en la interfase lo que indica la existencia de una cierta resistencia interfacial.

Shimbashi y col. (1965 y 1975) estudian la transferencia de ácido butírico en varios sistemas inmiscibles, encontrando resistencia interfacial apreciable. Estos autores, que utilizan un método -

estático, señalan la existencia de dos etapas en el proceso de transferencia de materia: la etapa de adsorción correspondiente a los primeros momentos del contacto, en que el soluto pasa del seno de la fase dadora hasta la interfase y se acumula en parte en ésta y el resto se transfiere hacia el seno de la fase aceptora; y la etapa de transferencia en que una vez alcanzado el equilibrio de adsorción en la interfase, no se produce acumulación en ésta, y las densidades de flujo a través de ambas fases son iguales.

Por otra parte, varios son los autores que indican que la resistencia interfacial debe depender fundamentalmente de la naturaleza del soluto y de los dos disolventes, de manera que en unos casos podrá tener influencia y en otros no sobre la velocidad de transferencia de materia. Así, Davies y Wiggill (1960) no encuentran resistencia interfacial al paso del ácido acético y de la dietilamina desde agua a hidrocarburos, sin embargo indican que en presencia de agentes de superficie si se encuentra una resistencia interfacial apreciable.

Harada y col. (1975) estudian la transferencia de ácidos carboxílicos entre agua y benceno por un método estático y encuentran que para los ácidos acético y propiónico la resistencia interfacial es prácticamente despreciable, haciéndose significativa en el ácido butírico y muy importante en el ácido valeriano.

El estudio bibliográfico realizado parece poner de manifiesto que para la transferencia de materia en tre agua y benceno de ácidos alifáticos de bajo peso molecular acético y propiónico, la resistencia interfacial apenas influye en la velocidad de transferencia, pudiendo admitirse la hipótesis de que existe equilibrio en la interfase, en ausencia de agentes - de superficie.

A partir de cuatro átomos de carbono la resistencia interfacial empieza a ser apreciable aumentando con la magnitud molecular, dado que el carácter - de agente de superficie aumenta en este mismo sentido.

2.4. Objeto de la presente investigación

Este trabajo forma parte de una línea de investigación sobre transferencia de materia líquido-líquido que se desarrolla en este Departamento desde 1970.

En él se trata de determinar el equilibrio de reparto de ácidos alifáticos lineales de bajo peso molecular, de C_2 a C_4 , entre agua y benceno. Esta determinación en un amplio intervalo de temperaturas y concentraciones de soluto es necesaria para el planteamiento e interpretación de los experimentos cinéticos de extracción líquido-líquido con estos sistemas.

Por otra parte, el estudio del equilibrio suministra también información sobre la distribución monómero-dímero en la fase orgánica, y por tanto permite conocer las especies reales que se transfieren en el seno de esta fase.

Como dispositivo de contacto entre fases para los experimentos cinéticos se decidió utilizar una columna de esferas u cilindros, una vez que experimentos previos pusieron de manifiesto las condiciones en que podría conseguirse la circulación en contracorriente de ambas fases sin arrastre ni desprendimiento de gotas. Se eligió este dispositivo experimental dado los buenos resultados obtenidos con él en el estudio de la transferencia de materia gas líquido.

El objeto de los experimentos cinéticos era - tratar de obtener una correlación entre el coeficiente global de transferencia de materia y las condiciones hidrodinámicas de ambas fases representadas por sus módulos de Reynolds. Se planearon también algunas series de experimentos para analizar la influencia de la temperatura y de la naturaleza del soluto en el proceso de transferencia .

3. TECNICA EXPERIMENTAL

3.1. Equilibrio entre fases

La obtención de los datos de equilibrio en tre fases se efectuó según el siguiente procedimiento.

Se medían dos volúmenes, uno de fase acuosa conteniendo el ácido y otro de fase bencénica exenta de ácido, se introducían en un embudo de decantación de 250 ml que se colocaba en una estufa de cultivo graduable de -10 a 50°C , se agita ba durante el día, y se dejaba toda la noche en reposo.

Se efectuaron en los primeros ensayos tres valoraciones:

- Contenido inicial de ácido en la fase acuosa (C_{Ai}).
- Contenido final de ácido en la fase acuosa (C_{Af}).
- Contenido final de ácido en la fase bencénica (C_o).

Comprobándose que, a las concentraciones de trabajo, si se elegía una relación de volúmenes adecuada, el balance de materia se cierra - con un error que entra dentro del margen del co metido en valoración.

Las valoraciones se efectuaban por volumetrias de neutralización con hidróxido sódico y fenolftaleína como indicador. En las disoluciones de fase bencénica, se agregaba inicialmente suficiente cantidad de agua y se mantenía una agitación continua a lo largo de la valoración.

Se trabajó con una relación de volúmenes (RV) de fase bencénica a fase acuosa 8 para el ácido - acético, 2 para el ácido propiónico y 0,5 para el ácido butírico. Se valoraban el contenido inicial y final de ácido en la fase acuosa y por el balance de materia se obtenía el contenido en ácido de la fase bencénica

Se procedió de esta forma debido a que por - los métodos analíticos empleados y las bajas concen

3.2. Experimentos cinéticos

A continuación se describe el aparato utilizado, el procedimiento experimental y los calibrados de los diafragmas para medir el caudal de ambas fases, así como los cálculos efectuados para la determinación del área interfacial de contacto.

3.2.1. Descripción del aparato

En la figura 3-1 se ha representado esquemáticamente la instalación experimental utilizada en el estudio cinético de la transferencia de materia. A continuación se describe la circulación de las dos fases y del fluido del termostato.

a) Fase bencénica.- La disolución del soluto en benceno se almacenaba en el depósito 1, situado en la parte superior de la instalación ya que la circulación de esta fase se conseguía por gravedad, al abrir la valvula adosada a este depósito empieza a fluir la disolución bencénica llegando al frasco de nivel 2, que tiene por misión mantener constante la fuerza impulsora que provoca la circulación de esta fase, con objeto de poder controlar mejor su caudal; el exceso de fase bencénica que se elimina a tra--

temperatura de salida en 5', pasa por un frasco provisto de rebosadero 15 para evitar alteraciones del flujo al tomar la muestra, se toma ésta mediante 5 y finalmente por la conducción 4 se envía al depósito de recogida.

La columna está completamente rodeada por una camisa por la que circula el fluido termostático entrando por 1 y saliendo por 2.

Para purgar el aire de la columna se utilizan las válvulas 9 y 14.

El relleno está formado por esferas y cilindros de grafito alternados, que dada la naturaleza porosa de su superficie permiten un buen mojado de la misma por la fase acuosa. Las unidades de relleno van perforadas en sentido axial por su eje y por este orificio pasa un hilo de nylon que tras atravesar los tapones de cierre, 16, se fijan en los soportes 8, en ambos extremos de la columna, que permiten tensarlo.

Para evitar la formación de gotas en la parte inferior del relleno se prolonga la columna con el número suficiente de cilindros de grafito para que siempre quede uno de ellos sumergido por debajo de la interfase 13.

En el presente trabajo se han empleado dos columnas con diámetros interiores de 3,95 y 3,03 cm respectivamente, y dos tamaños distintos de los elementos del relleno cuyas dimensio

nes se indican en la tabla 3.1. es el motivo de la existencia de un límite inferior para el caudal de agua, observándose que a caudales inferiores a 2 l/h es Tabla 3.1. evitar que la fase bencénica

<u>Geometría</u>	<u>Diámetro esfera (cm)</u>	<u>Diámetro cilindro (cm)</u>	<u>Altura cilindro (cm)</u>
Mayor	1,82	0,71	0,69
Menor	1,51	0,6	0,6

3.2.2. Procedimiento

Preparación de las disoluciones: Las disoluciones de los ácidos en benceno se preparaban a partir de la disolución recogida a la salida de la columna (depósito 6 en la figura 3-1) agregando la cantidad de ácido necesaria para llevarla a 0,056N, debido a esto siempre se ha trabajado con la fase bencénica saturada en agua.

Preparación de las esferas y cilindros: Experiencias preliminares mostraron la necesidad de hervir en agua destilada las esferas y cilindros - después de cada experimento, para que la mojabilidad por la fase acuosa del grafito fuera correcta y no se viera desplazada esta fase de las esferas y cilindros por la fase bencénica.

Debido a esto es necesario después de cada experimento desmontar las cabezas superior e inferior de los soportes (8 en la figura 3-2) y hervir en agua las esferas y cilindros.

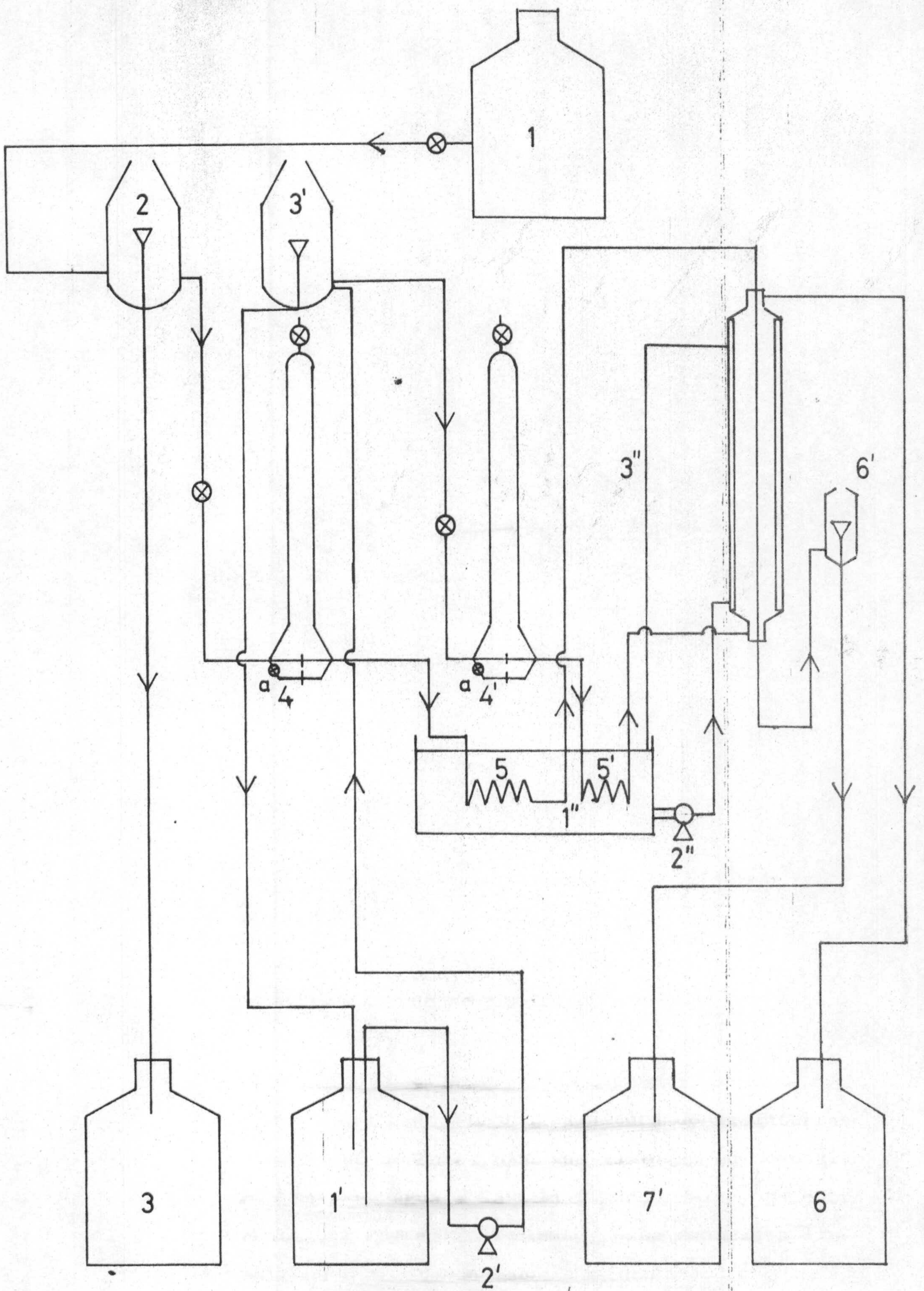


FIGURA 3-1

vés del rebosadero del frasco de nivel se recogía en el depósito 3.

Al abrir la válvula de entrada al medidor de caudal 4 el líquido fluye a través del mismo, pasa por un serpentín, 5, sumergido en el fluido termostático y entra por la base de la columna, donde se mide su temperatura. A la salida de la columna por su parte superior se recoge en el depósito 6.

b) Fase acuosa.- El agua destilada se almacena en el depósito 1', desde el cual una bomba, 2', la impulsa hasta un frasco de nivel 3', el rebosadero del cual, está conectado al depósito de partida. Al abrir la válvula de entrada al medidor de caudal de esta fase, 4', el agua pasa a través del mismo y posteriormente a través del serpentín 5' sumergido también en el termostato y llega a la parte superior de la columna.

A la salida de la columna pasa por un frasco de nivel, 6', que permite regular la altura de la interfase en el interior de la columna y finalmente se recoge en el depósito 7'.

c) Fluido termostático.- Dado el intervalo de temperaturas utilizado se empleó agua como fluido termostático. En el baño del termostato, 1'', se mantenía el agua a la temperatura adecuada para conseguir que en la columna las temperaturas de entrada y salida de ambos fluidos fueran lo más

próximas posible a la deseada.

El agua del termostato se hace circular - mediante la bomba 2'' por la camisa de la columna, con objeto de mantener ésta a la temperatura deseada.

En la figura 3-2 se indica un detalle - de la columna de esferas y cilindros empleada - en esta investigación. La fase acuosa entra por 3, midiéndose su temperatura mediante el termómetro 3', y penetrando en el seno de la fase - bencénica a través de un tubo estrechado en su parte final que provoca la formación de un fino chorro a corta distancia de la primera esfera - del relleno.

La fase acuosa desciende formando una película continua sobre el relleno de esferas y cilindros alternados. A la salida un tubo cilíndrico la recoge manteniéndose la interfase, 13, a una altura constante mediante el frasco de nivel 6' indicado en la figura 3-1, cuya altura se varía mediante un soporte graduable 10.

El tubo de recogida de la fase acuosa se estrecha posteriormente, 12, se mide la temperatura de salida de esta fase en 7' y se toman - las muestras de la misma por 7.

La fase bencénica entra por 6, se mide su temperatura en 6', asciende entre las paredes - de la columna y la película acuosa, se mide su

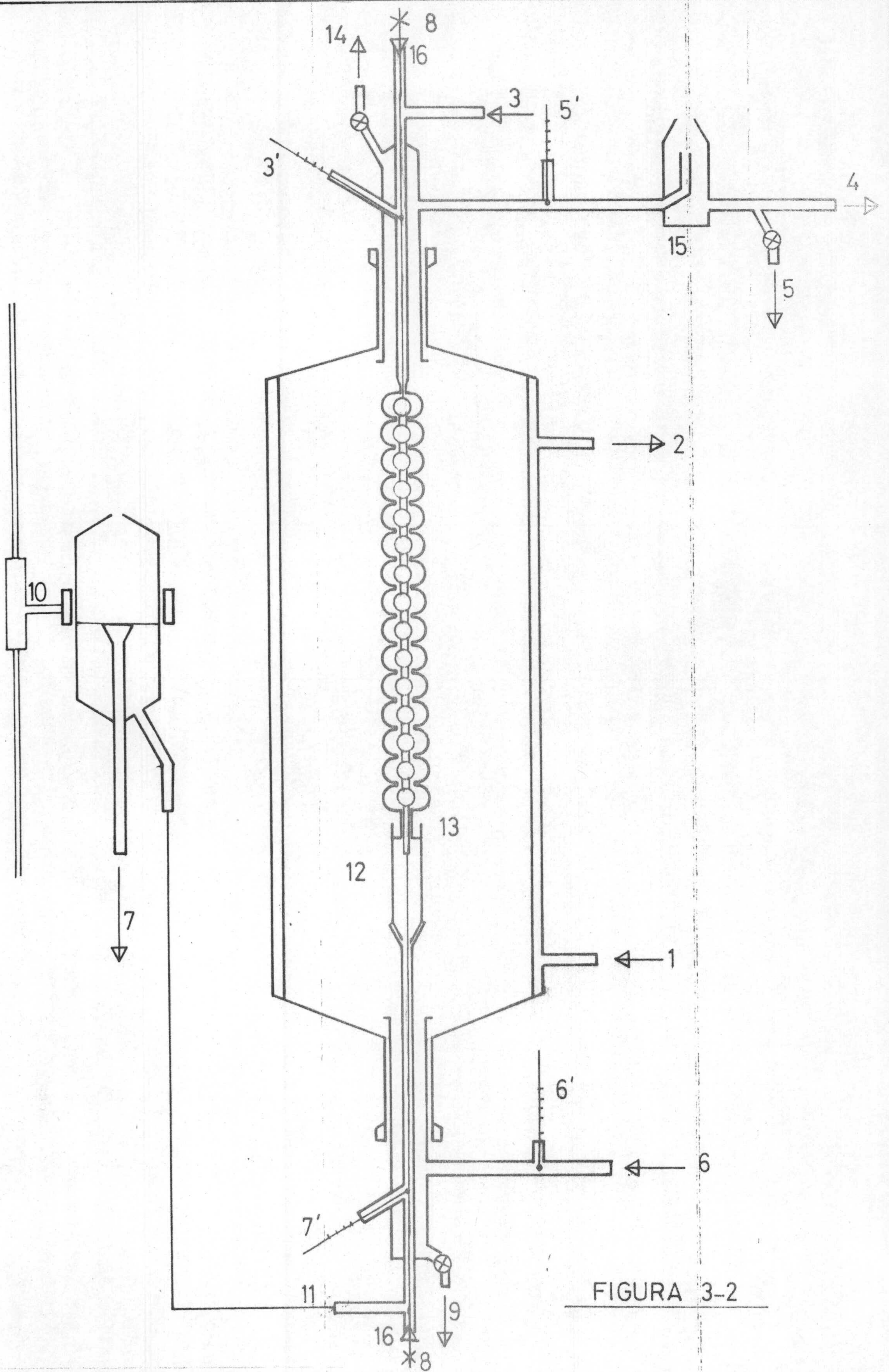


FIGURA 3-2

Tambien la mojabilidad es el motivo de la existencia de un límite inferior para el caudal de agua, observandose que a caudales inferiores a 2 l/h es muy difícil evitar que la fase bencénica no desplace el agua de las esferas y cilindros.

Existe, por otra parte, un límite superior para el caudal de agua, este límite está motivado por la incidencia del chorro de agua de la boquilla sobre la primera esfera que provoca dispersión de pequeñas gotas de agua rompiendo la continuidad de la película descendente. Algunos ensayos preliminares mostraron que este fenómeno ocurre a caudales de agua superiores a 8 l/h independientemente del caudal de benceno en el intervalo ensayado.

En cambio, el caudal de benceno no presenta fenómenos de limitación dentro del margen estudiado, quedando impuesta la limitación de 6 l/h por razones de economía de reactivos.

Volviendo al procedimiento experimental, una vez colocadas las esferas y cilindros en la columna se abre la válvula de entrada al diafragma de agua, con lo que se inicia la circulación de la misma, y desciende sobre las esferas y cilindros. Se deja fluir el agua hasta que esté lleno el frasco de nivel que controla la altura de la interfase conseguido esto se abren las válvulas del depósito de fase bencénica (1 de la figura 3-1) y de entrada al diafragma de la misma y ésta empieza a llenar la parte inferior de la columna hasta que rebosa por el tubo de recepción (12 de la figura 3-2),

en este momento se pone en contacto con el agua que hay en su interior quedando constituida la interfase (13 de la figura 3-2).

A continuación, se sigue llenando la columna elevando el frasco de nivel que controla la interfase, mediante la manivela que acciona el tubo guía sobre el que va el extremo del anillo (10 de la figura 3-2) que sujeta al frasco de nivel. Una vez llena la columna empieza a salir la fase bencénica por la cabeza superior de la misma (4 de la figura 3-2), se purga todo el aire de la instalación por las válvulas 9 y 14 (figura 3-2) y se ajustan los caudales de agua y fase bencénica.

Cuando se alcanza el régimen estacionario se toman muestras de las corrientes de salida de las fases bencénica y acuosa. Experiencias preliminares han permitido llegar a la conclusión de que el estado estacionario se alcanza antes de veinte minutos de funcionamiento de la instalación experimental, por lo que para todos los experimentos se tomaron muestras de las corrientes de salida a los 30, 40, 50 y 60 minutos de funcionamiento y se comprueba si se cierra el balance de materia.

En todos los casos los balances de materia se cerraban con un tanto por ciento de error inferior al 5%, que se puede considerar aceptable.

Terminado el experimento se vacía la columna y se retiran las cabezas de la misma y el relleno que se introduce en agua destilada.

3.2.3. Medida de caudales

Para la medida de los caudales de fase acuosa y fase bencénica se emplearon, en ambos casos, diafragmas de vidrio conectados a un manómetro diferencial del mismo líquido (figura 3-1). Para ampliar el intervalo de caudales medibles se conectó una derivación con otro diafragma de mayor diámetro para ambas fases. Esta derivación iba provista de una llave (a, figura 3-1) de forma que se podía impedir el paso de líquido si el caudal a medir era bajo.

Los diafragmas se calibraron con esta llave abierta y cerrada, midiendo el volumen de líquido en un tiempo determinado y la diferencia de altura manométrica, Δh . Los resultados obtenidos en este calibrado se recogen en la tabla 3.2, donde también se indican los coeficientes de regresión del ajuste lineal de $\log Q$ frente a $\log \Delta h$, que se representan en las figuras 3-3 y 3-4 para las fases acuosa y bencénica respectivamente.

3.2.4. Áreas interfaciales

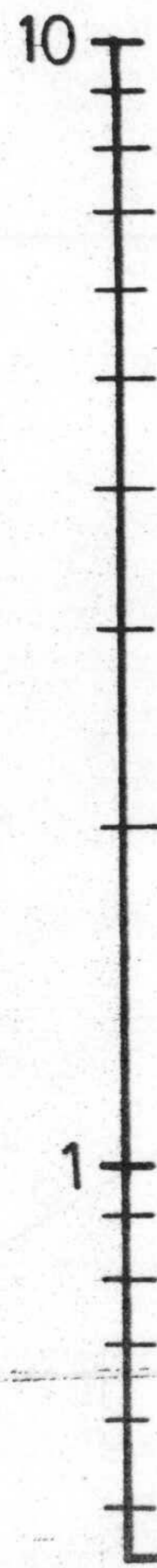
El área de contacto entre fases del dispositivo experimental que se utilice para la obtención de datos de transferencia de materia es una magnitud necesaria para el cálculo de los coeficientes de transferencia.

Tabla 3.2.

Diafragmas de agua				Diafragmas de benceno			
Llave cerrada		Llave abierta		Llave cerrada		Llave abierta	
Δh (cm)	Q_A (l/h)	Δh (cm)	Q_A (l/h)	Δh (cm)	Q_B (l/h)	Δh (cm)	Q_B (l/h)
11,3	1,15	0,8	0,87	10,3	1,05	1,8	0,87
19,2	1,58	1,8	1,63	13,8	1,25	3,8	1,30
28,5	2,03	4,2	2,73	19,9	1,57	8,8	2,22
40,3	2,50	7,2	3,87	25,0	1,80	14,7	3,12
50,4	2,89	7,8	4,06	29,5	2,12	18,2	3,49
61,4	3,23	17,4	6,72	35,2	2,32	24,0	4,11
		19,9	7,34	39,4	2,50	34,7	5,32
		20,6	7,45	45,3	2,83	38,9	5,73
		39,4	10,80	58,0	3,32	47,8	6,34
		39,5	10,84			58,3	7,24
		40,5	11,04				
		55,4	12,27				
Coeficientes de regresión		0,999		0,997		0,999	

FIGURA 3-3

$Q_A (\frac{L}{h})$



Valvula a
abierta

Valvula a
cerrada

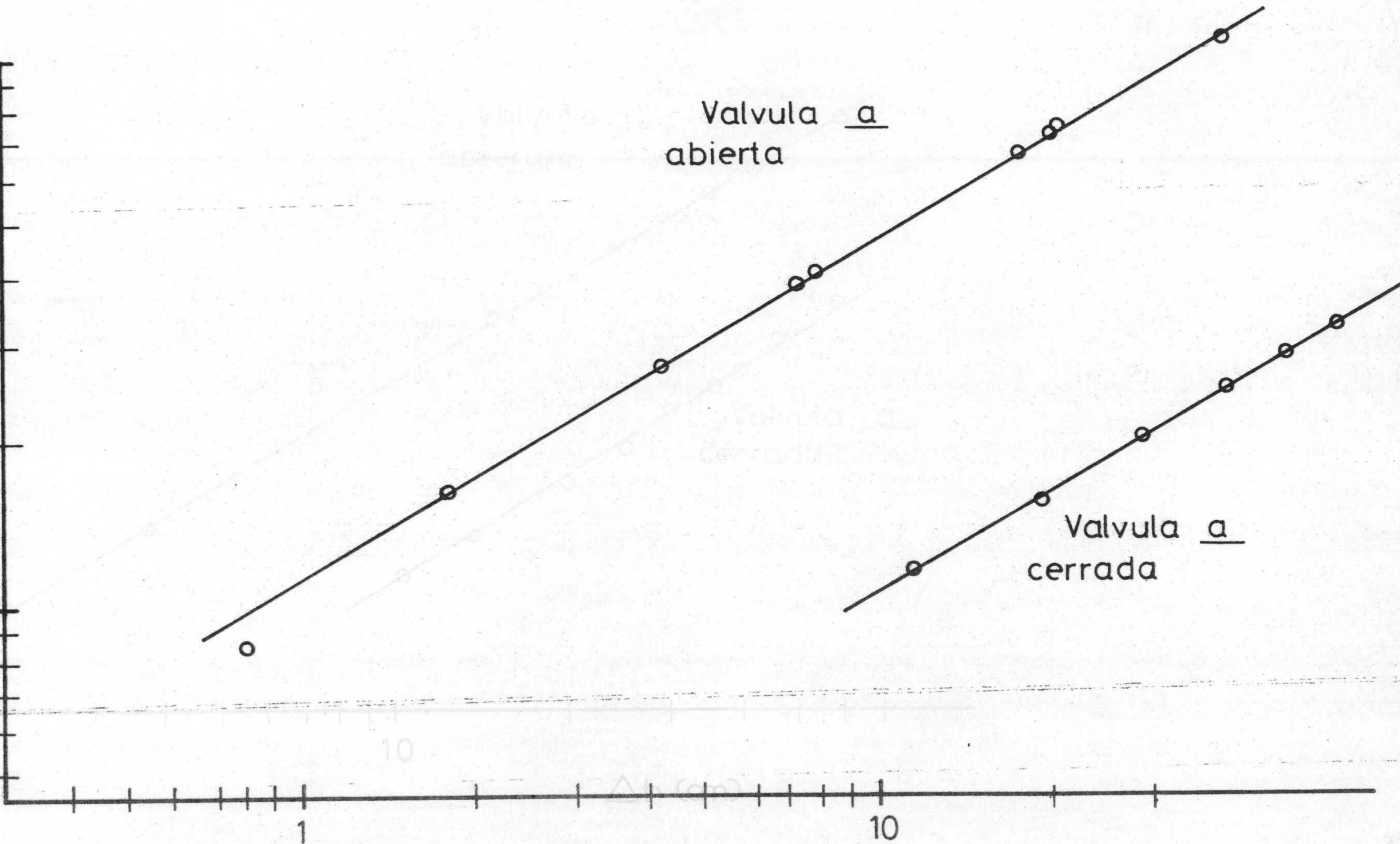


FIGURA 3-4
FIGURA 3-3

Δh (cm)

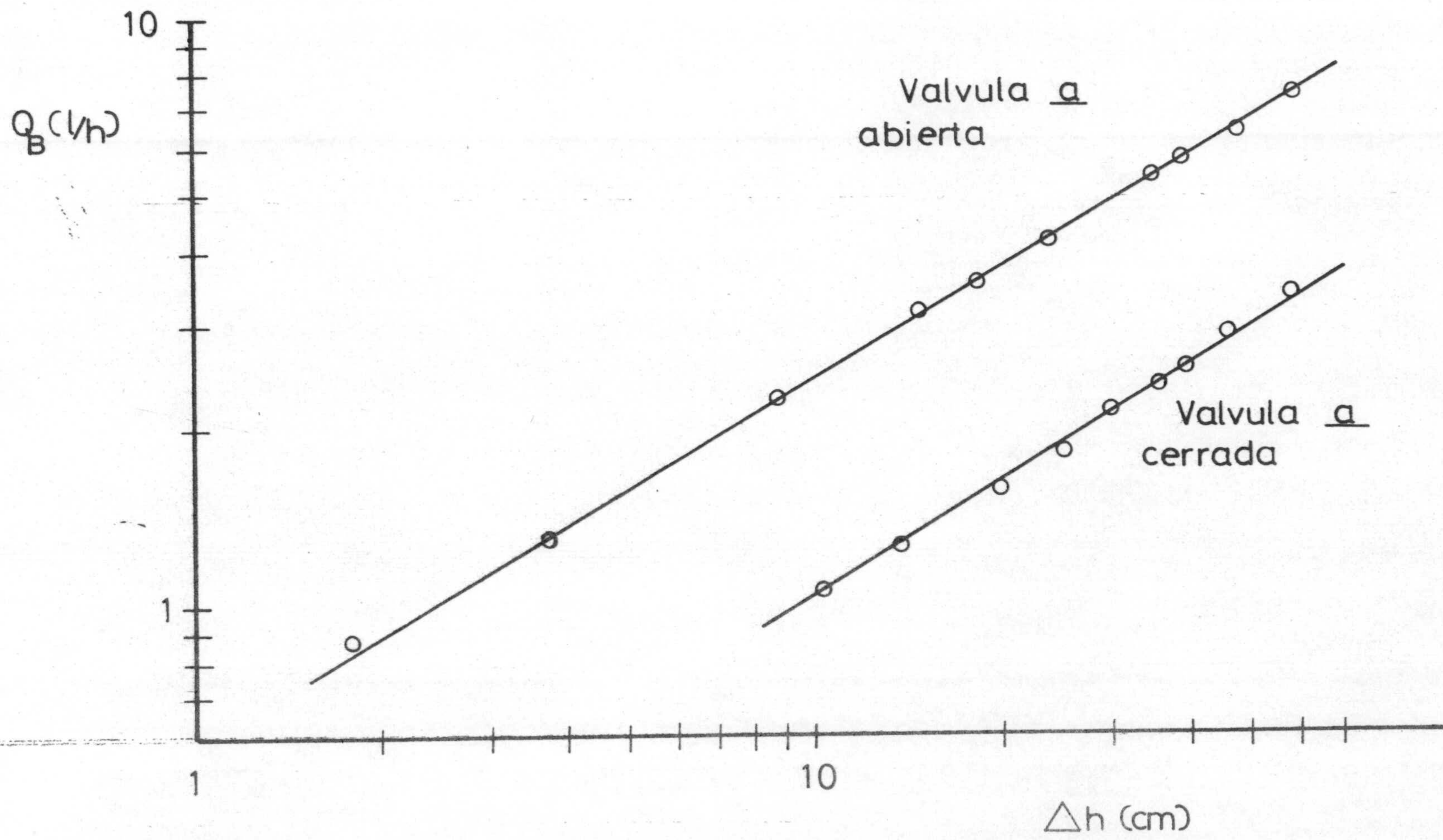


FIGURA 3-4

En nuestro dispositivo experimental, columna de esferas y cilindros, el área interfacial total será la suma de todas las zonas de contacto entre las dos fases.

En el desarrollo de la interpretación de resultados de transferencia de materia, se verá la necesidad del conocimiento del área interfacial de una unidad, A_h , entendiéndose por tal el área de contacto entre fases desde el centro de una esfera hasta el centro de la siguiente.

Para la determinación de este área se ha seguido una técnica fotográfica. Las fotografías se tomaron con una cámara monoreflex provista de un objetivo de 50 mm de distancia focal, un filtro polarizador y un fuelle de extensión. Se utilizó película de alta sensibilidad (400 ASA) e iluminación frontal con lámparas tipo "Flood" de 100 watos, apantallada para dirigir el haz de luz.

Se utilizó la combinación de objetivo de 50 mm y fuelle de extensión por ser la adecuada al tamaño y la distancia de las esferas y cilindros.

El filtro polarizador para evitar las reflexiones que pudiera haber en el vidrio de la columna, en el agua de la camisa de termostatación y en la fase bencénica.

Dada la escasa profundidad de campo que ofrece la combinación fuelle de extensión y objetivo de 50 mm, fué necesario cerrar el diafragma lo máximo posible con la consiguiente pérdida de luminosidad, que fué contrarrestada con la utilización de película de alta sensibilidad (400 ASA).

La iluminación fué frontal para conseguir el máximo contraste y apantallada para dirigir el haz de luz hacia la zona de máximo interés (interfase) A título de ejemplo se indican las fotografías de las figuras 3-5 y 3-6.

Método de cálculo: Con referencia a la figura 3-7, el área de una unidad sería la correspondien

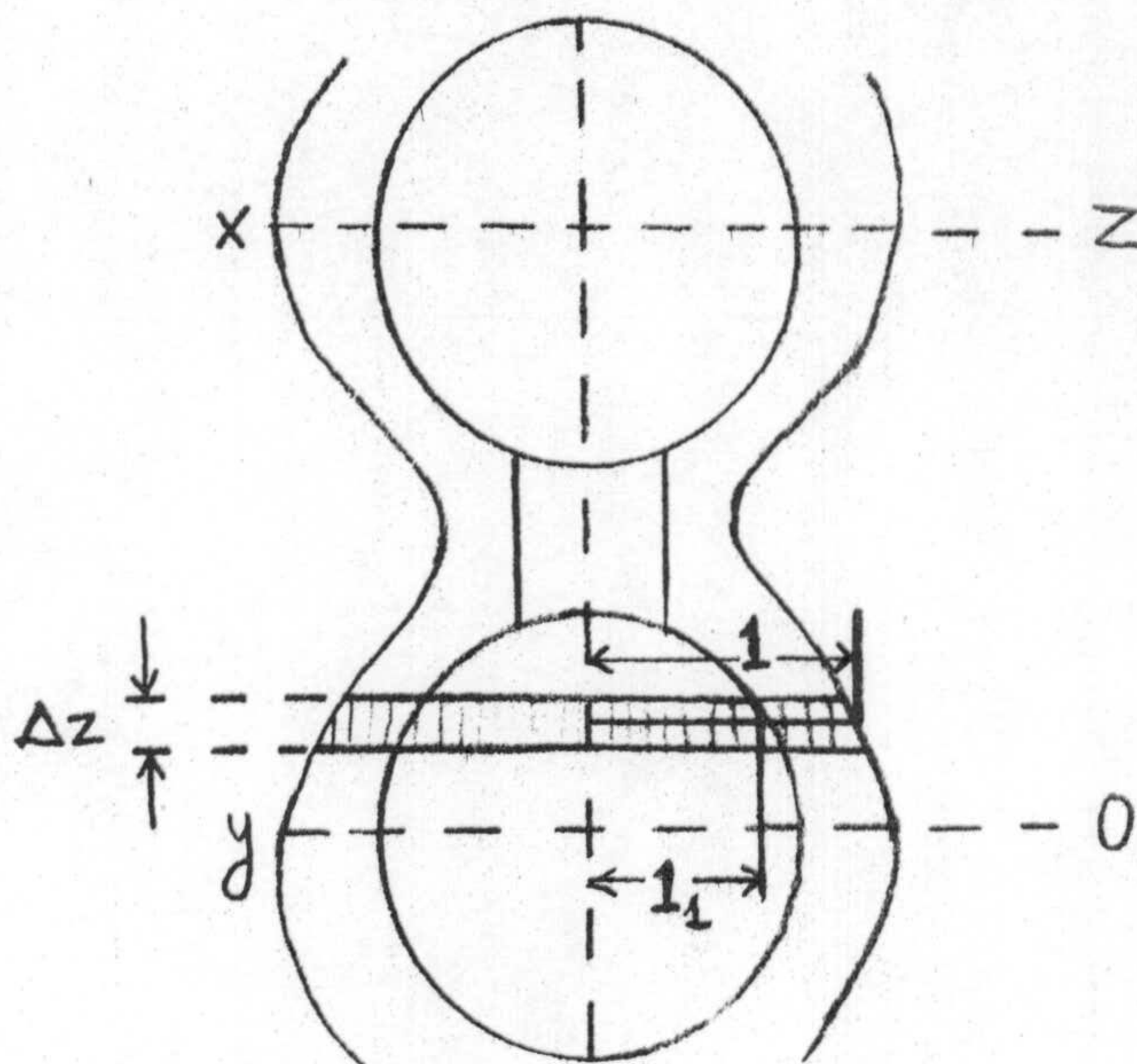


Figura 3-7

te al cuerpo de revolución engendrado por la línea xy respecto al eje vertical.

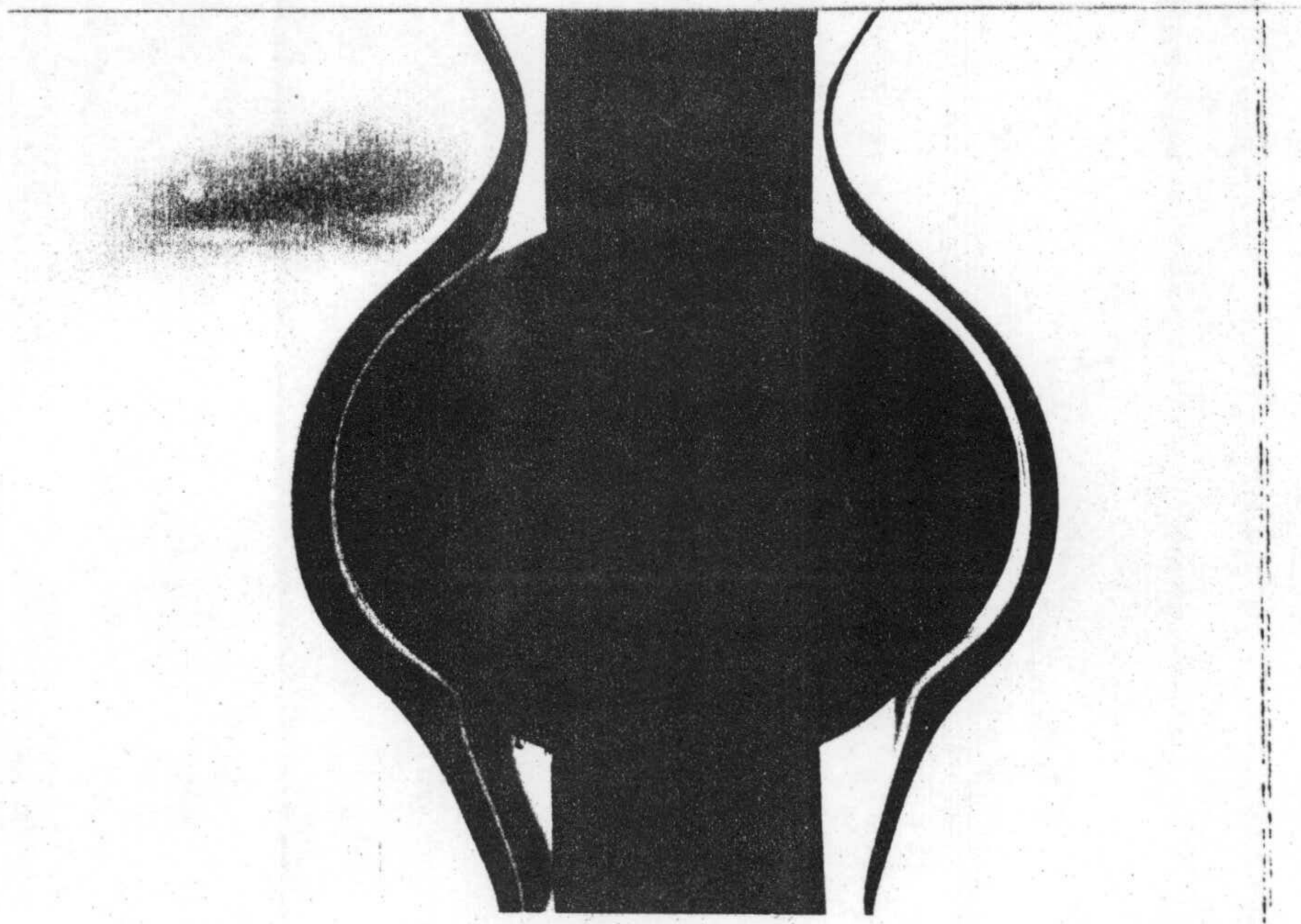


Figura 3-5

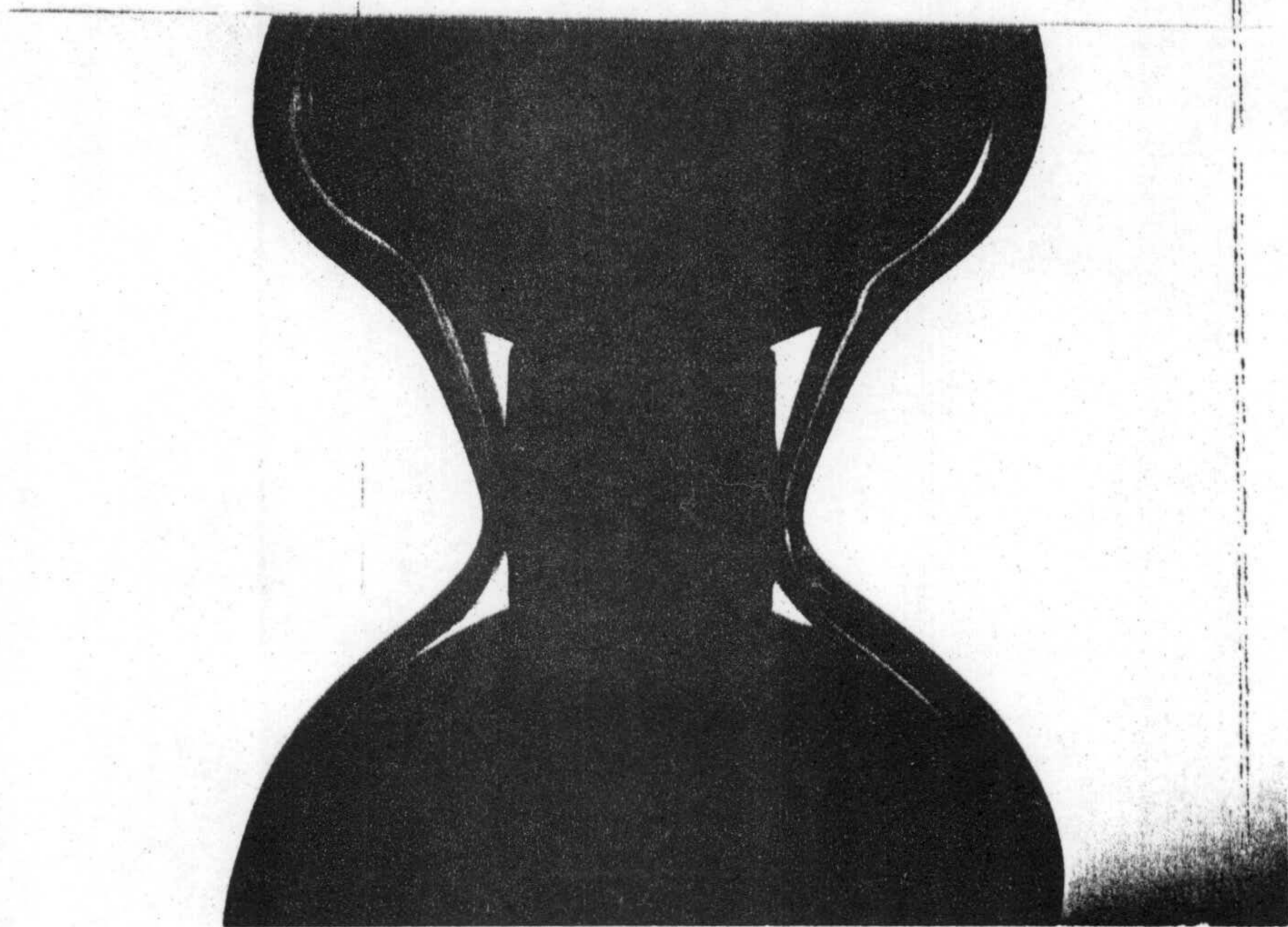


Figura 3-6

Si denominamos l a la distancia de cualquier punto de la interfase al eje vertical, y tomamos un incremento de altura, Δz , sobre este eje, el área interfacial sería para ese incremento de altura - igual a $2 \cdot \pi \cdot l \cdot \Delta z$. Y si realizamos el sumatorio de los valores correspondientes a todos los incrementos de altura desde 0 a Z cuando estos tienden a 0, tendremos el área de una unidad, es decir

$$A_h = \int_0^Z 2 \cdot \pi \cdot l \cdot dz \quad [3.2]$$

Por no poderse obtener fácilmente una relación analítica entre l y Z esta integral se puede resolver por métodos gráficos o por métodos numéricos. Se ha recurrido a estos últimos utilizándose el de los trapecios.

Los valores de l se pueden obtener, de la fotografía realizada, para diferentes valores de Z . Para ello se opera sobre la fotografía de la siguiente forma: inicialmente sobre el eje vertical se establecen proporciones relativas de Z - en la fotografía y en la realidad; a continuación, por la relación existente entre l_1 (figura 3-7) de la fotografía y de la realidad, se puede determinar el valor de l en la realidad a partir de su valor en la fotografía; y por último, efectuando la integración se obtiene el valor de A_h .

Estos cálculos eran necesarios dada la deformación, introducida por el sistema óptico de la columna, en las fotografías obtenidas (observe se en las figuras 3-5 y 3-6 que las esferas están achatadas).

Se realizaron fotografías para los dos tamaños de esferas y cilindros utilizados y a diferentes caudales de ambas fases con objeto de determinar el área interfacial en cada uno de los casos. Los valores obtenidos de A_h se recogen en la tabla 3.3. Debido a la poca diferencia, para la misma geometría, de estos valores se ha optado por tomar el valor medio, $12,1 \text{ cm}^2$ como representativo del área por unidad de la geometría mayor, en el margen de caudales utilizado y $8,5 \text{ cm}^2$ para la geometría menor.

También se evaluaron aproximadamente las áreas de contacto correspondientes a los efectos finales: chorro de entrada, primera y última semiesfera, cilindros finales y corona circular de la interfase plana (13, figura 3-2). El área total en cada experimento,

$$A = n \cdot A_h + A_{\text{efectos finales}} \quad [3.3]$$

calculada de esta forma, se indica en las tablas de resultados del apartado 4. de esta memoria.

Tabla 3.3

<u>Geometría</u>	<u>Q_A (1/h)</u>	<u>Q_B (1/h)</u>	<u>A_h (cm²)</u>
Mayor	2	2	11,9
"	2	6	12,0
"	4	2	11,9
"	4	4	12,0
"	4	6	12,2
"	8	2	12,2
"	8	6	12,7
Menor	4	6	8,4
"	6	6	8,6

3.3. Propiedades físicas

La interpretación de los experimentos cinéticos requería el conocimiento de las propiedades físicas de ambas fases que intervienen en la hidrodinámica y en la transferencia de materia, así como su variación con la temperatura y con la concentración de soluto en los intervalos investigados.

De acuerdo con el estudio del fenómeno que se está considerando y con la información bibliográfica, ya comentada, estas propiedades son:

Densidades

Viscosidades

Tensión interfacial, y

Difusividades

para las tres primeras se realizó su determinación experimental, mientras que para las difusividades se promediaron los valores encontrados en la bibliografía.

3.3.1. Densidades

Esta propiedad fué determinada mediante tres picnómetros de líquidos introducidos en un baño termostatado. El sistema de enrase fué efectuado mediante una jeringa consiguiéndose un método operativo cómodo y bueno.

Las pesadas se efectuaban con la mayor rapidez posible por razones de volatilidad, sobre todo en las determinaciones con fase bencénica.

Primeramente se procedió a calcular el volumen de cada picnómetro, a distintas temperaturas, mediante agua destilada cuya densidad es conocida. Una vez determinado el volumen de cada picnómetro se obtuvieron las densidades del benceno puro, benceno saturado en agua, agua saturada en benceno, disolución 0,056 N de ácido acético en benceno y disolución 0,1 N de ácido propiónico en benceno, a varias temperaturas y con los tres picnómetros. Los valores medios de todas estas densidades se recogen en la tabla 3.4.

Como se observa en esta tabla los valores obtenidos no permiten establecer diferencias significativas entre la densidad del benceno puro y del benceno saturado en agua, 0,056 N en ácido acético ó 0,1 N en ácido propiónico. Tampoco existen diferencias apreciables entre el agua pura y el agua saturada en benceno.

Con respecto a la variación con la temperatura de la densidad del benceno, la existencia de datos bibliográficos, tabla 3.5., permite establecer una comparación con nuestros datos experimentales. Comparación que se observa en la figura 3-8 y que permite concluir la concordancia de la mayoría de los datos existentes con los de la presente investigación.

Tabla 3.4

Temperatura (°C)	Densidades (g/cm ³)				
	Benceno	Benceno saturado en agua	Agua saturada en benceno	Disolución 0'056 N acético	Disolución 0'1 N propiónico
20	0,878	0,878	0,999	-	0,879
30	0,868	0,867	0,996	0,868	0,868
40	0,857	0,857	0,992	0,859	0,857
50	0,847	0,846	0,988	0,848	0,847

Tabla 3.5.

<u>t (°C)</u>	<u>$\rho_B \left(\frac{g}{cm^3}\right)$</u>	<u>Referencia</u>
0	0,899	Handbook of Chemistry and Physics (1970)
15	0,878	Ross y Freshwater (1962)
20	0,879	Handbook of Chemistry and Physics
24	0,887	Wellek y col. (1966)
25	0,873	Prince y Hunter (1957)
25	0,874	Kirk Othmer (1947)
27	0,870	Narasiga y col. (1966)
30	0,870	Verma y Sharma (1975)

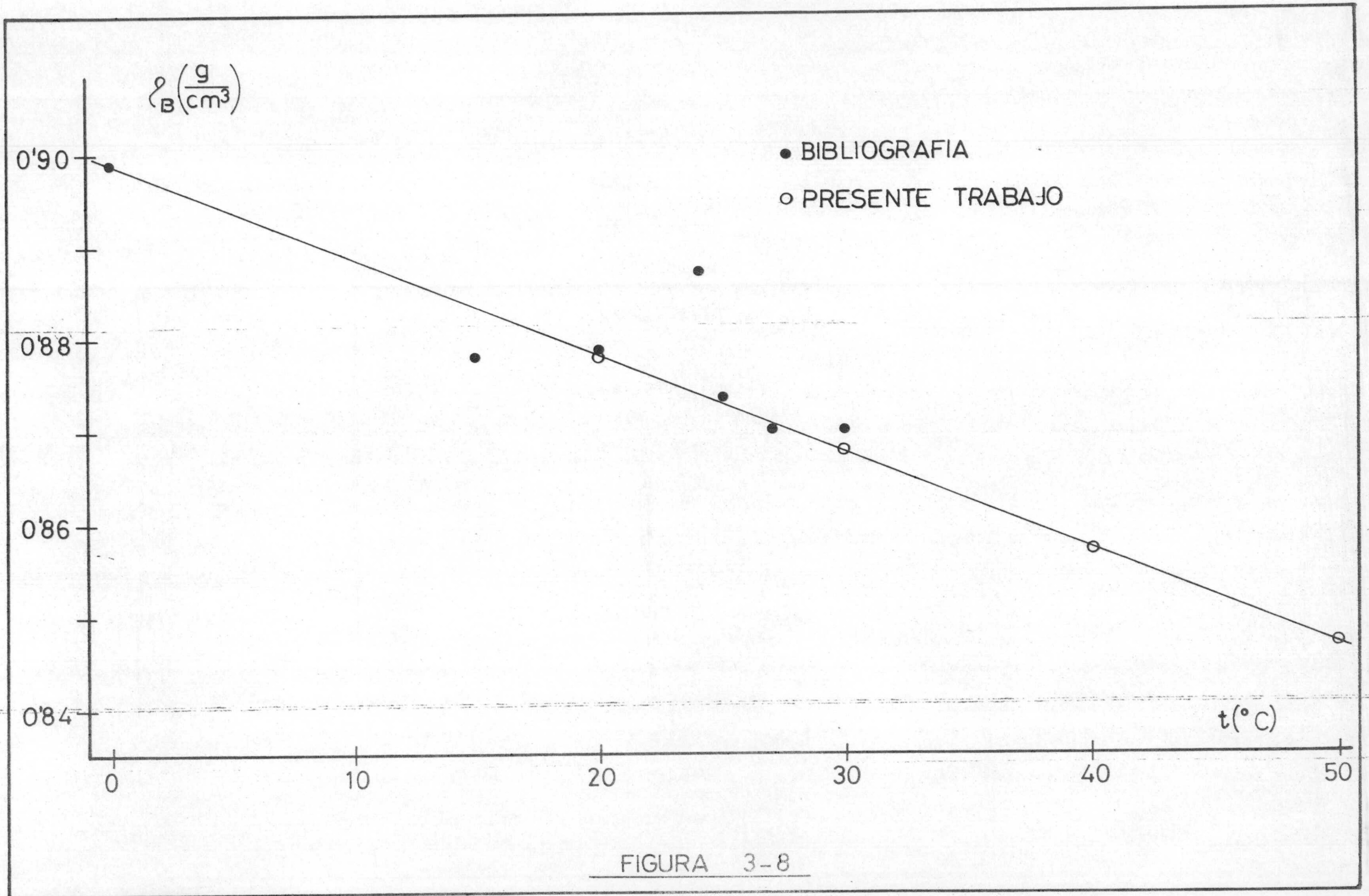


FIGURA 3-8

Tambien es interesante indicar la aportación de Yaws y Turnbough (1975) que establecen una correlación generalizada desde 0 °C hasta 288,94 °C (temperatura crítica), para la densidad del benceno puro

$$\rho = \rho_1 \cdot z_c \left[(1 - T_{r1})^{\frac{2}{7}} - (1 - T_r)^{\frac{2}{7}} \right] \quad [3.4]$$

dónde: z_c es el factor de compresibilidad crítico (0,269)

ρ es la densidad a la temperatura T
 ρ_1 es la densidad a la temperatura T_1 , y
 T_r y T_{r1} las correspondientes temperaturas reducidas.

La ecuación [3.4] es practicamente lineal en el intervalo de 20 a 50 °C y reproduce nuestros datos experimentales a 30, 40 y 50 °C calculados a partir del dato a 20 °C.

Para cálculos posteriores se ha correlacionado linealmente la densidad del benceno puro con la temperatura en °C, en el intervalo de 20 a 50 C, con nuestros datos experimentales mediante la siguiente ecuación

$$\rho = 0,899 - 0,00104 \cdot t \quad [3.5]$$

siendo el coeficiente de regresión igual a 0,999.

3.3.2. Viscosidades

El efecto de la temperatura, van Wasser (1962), sobre la viscosidad de un líquido es diferente del efecto sobre un gas, puesto que la -

viscosidad de un líquido disminuye al aumentar la temperatura. Se han propuesto, Dinsdale (1962), numerosas ecuaciones que las relacionan. Por razones de tipo teórico, se ha optado por ecuaciones de tipo exponencial, como las deducidas independientemente por S. Arrhenius y J. de Guzman, de la forma

$$\mu = A' \cdot \exp (B'/R \cdot T) \quad [3.6]$$

dónde A' y B' son constantes para el líquido en cuestión.

Un punto de vista muy interesante, Frish y col. (1940), que ha proporcionado un tratamiento cuantitativo, está basado en la hipótesis de considerar que cada molécula de un líquido ocupa, muy aproximadamente, una posición de equilibrio y antes de que pueda pasar a otra posición semejante en la dirección del flujo deberá adquirir una energía definida de activación. En general, cuánto mayor sea esta energía más alta será la viscosidad del líquido. Según la ley de distribución de Maxwell-Boltzman, el número de moléculas que poseen la energía necesaria para fluir, está relacionado con el factor $\exp (-\Delta E_v/R \cdot T)$, dónde $-\Delta E_v$ es la energía de activación por mol. Como la viscosidad es la inversa de la fluidez resulta que:

$$\mu = A' \cdot \exp (\Delta E_v / R \cdot T) \quad [3.7]$$

La viscosidad puede medirse utilizando la ecuación de Poiseuille

$$\mu = \frac{t \cdot r^4 \cdot \Delta P}{8 \cdot V \cdot L} \quad [3.8]$$

dónde t es el tiempo requerido para que fluya un

volumen V de fluido a través de un capilar de ra dio r y longitud L , cuando se le aplica una - diferencia de presión ΔP .

El viscosímetro de Ostwald es muy utiliza- do para medir viscosidades de líquidos no muy viscosos. Con este viscosímetro se comparan viscosi- dades de líquidos conocidas (μ') con la del líquido problema (μ) a la misma temperatura, con lo que no es necesario conocer las constantes del apara to, resultando que:

$$\mu = \mu' \frac{\rho \cdot t}{\rho' \cdot t'} \quad [3.9]$$

donde t y t' son los tiempos correspondientes a cada líquido.

Los viscosímetros de Ostwald empleados en las medidas experimentales fueron del tipo "Can- non-Fenske" para líquidos transparentes de visco- sidad comprendida entre 0,4 y 1,6 centistokes. - Para la medida del tiempo transcurrido en el pa- so del líquido entre las marcas superior e infe- rior se utilizó un cronómetro "Leonidas Trackmas- ter" con apreciación hasta la décima de segundo. Se realizaban tres medidas de tiempo y se tomaba el tiempo medio. Se determinó la constante del - viscosímetro

$$\text{constante} = \frac{\mu'}{\rho' \cdot t'} \quad [3.10]$$

con benceno cuya viscosidad es conocida a varias temperaturas, "Handbook of Chemistry and Physics (1970).

Conocida la constante, se determinaron las viscosidades de las disoluciones 0,056 N y 0,1 N

de los ácidos acético, propiónico y butírico en benceno, a las temperaturas de 20, 30 y 50 C. Datos que se recogen en la tabla 3.6, junto con los del benceno puro.

La observación de esta tabla permite deducir que hasta concentraciones 0,1 N y en el margen de temperaturas ensayado no existe diferencia entre los valores de viscosidad del benceno puro y de las disoluciones de los ácidos carboxílicos empleados. Al objeto de disponer de una correlación de la viscosidad con la temperatura se ha efectuado el ajuste por regresión lineal de los valores de $\ln\mu$ frente a $1/T$, obteniéndose para el benceno puro la siguiente ecuación:

$$\mu = 0,00976 \cdot \exp(1230/T) \quad [3.41]$$

con un coeficiente de regresión lineal igual a 0,999.

3.3.3. Tensiones interfaciales

Al trabajo necesario para aumentar la superficie de separación entre dos líquidos inmiscibles, ó parcialmente miscibles, se le denomina energía superficial interfacial, ó tensión interfacial, Adamson (1967).

Instintivamente siempre se ha creído posible calcular las tensiones interfaciales conociendo las superficiales. Así, en 1907, Antonoff propone:

$$\sigma = \sigma_1 - \sigma_2 \quad [3.42]$$

Tabla 3.6.

Sistema	Viscosidad (cP)			
	t(°C)			
	20	30	40	50
Benceno	0,650	0,568	0,498	0,439
Acético 0,056 N	0,655	0,570	-	0,438
Acético 0,103 N	0,649	0,565	-	0,439
Propiónico 0,058 N	0,653	0,569	-	0,437
Butírico 0,055 N	0,651	0,567	-	0,440
Butírico 0,102 N	0,651	0,567	-	0,440

que ha sido objeto de muchas polémicas, y se ha comprobado que solo se puede aplicar a algunos casos particulares.

Más recientemente, en 1957, Girifalco y Good han sugerido la siguiente expresión:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 \cdot \Phi (\sigma_1 \cdot \sigma_2)^{0,5} \quad [3.13]$$

obteniéndose la constante Φ por:

$$\Phi = 4 \cdot \sigma_1^{1/3} \cdot \sigma_2^{1/3} (\sigma_1^{1/3} + \sigma_2^{1/3})^{-0,5} \quad [3.14]$$

Y por último, en 1963, la interpretación de Fowkes que llega a la expresión:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 (\sigma_{1w} + \sigma_{2w})^{0,5} \quad [3.15]$$

dónde las magnitudes σ_{1w} y σ_{2w} tienen el significado dado por Fowkes, en 1962, al considerar que la tensión superficial de los líquidos polares, con dos tipos independientes de fuerzas intermoleculares, es el resultado de dos términos aditivos independientes: Un término σ_h debido a las interacciones dipolo-dipolo y a los enlaces por puentes de hidrógeno, y otro σ_w debido a las fuerzas de dispersión, es decir

$$\sigma = \sigma_h + \sigma_w \quad [3.16]$$

Al intentar aplicar esta ecuación a la interfase agua-hidrocarburo aromático, el ajuste no es satisfactorio; así si se aplica el valor admitido para el agua de $\sigma_{1w} = 21,8$ dinas/cm, los hidrocarburos aromáticos de tensión superficial entre 28 y 30, deberían tener frente al agua, una tensión interfacial de 51 aproximadamente. Sin embargo los valores experimentales son de 35 a 39, esta discrepancia de 13 a 16 dinas/cm se puede atribuir a la existencia de otras fuerzas actuando a través de la interfase, además de las de dispersión, probablemente debidas a los enla-

ces γ de éstos hidrocarburos.

Debido a que no es posible la predicción de la tensión interfacial en los sistemas estudiados en este trabajo fué necesario su determinación experimental.

Se ha seguido el método del volumen de la gota que tiene igual fundamento teórico que el método del peso de la gota utilizado por Harkins en 1949. La tensión interfacial se obtiene mediante la ecuación:

$$\gamma = F \frac{v \cdot g (\rho_1 - \rho_2)}{r} \quad [3.17]$$

dónde v es el volumen de la gota desprendida de una boquilla circular de radio externo r , ρ_1 y ρ_2 las densidades de los dos líquidos y F un factor correctivo, en función de v/r^3 , que fué tabulado por Harkins y Young en 1919

v/r^3	5000	250	58,1	24,6	17,7
F	0,172	0,198	0,215	0,2256	0,2305

Se ha comprobado que estos valores se ajustan bien a una ecuación de tipo logarítmico, por lo que en el intervalo de v/r^3 de 250 a 5000 en el que están incluidos todos los valores del presente trabajo, se puede calcular el valor de F mediante la ecuación:

$$\log F = -0,590 - 0,047 \cdot \log \left(\frac{v}{r^3} \right) \quad [3.18]$$

Para la formación de la gota se han empleado cuatro agujas de acero inoxidable que fueron cuidadosamente pulidas en su punta para conseguir

que la formación de la gota sea correcta. Para la determinación del volumen se ha utilizado una jeringa micrométrica "Chemetron", que se calibró previamente determinándose que cada una de sus divisiones corresponde a $0,0005 \text{ cm}^3$ y la capacidad total del depósito era de 1 cm^3 .

Como observación muy importante ha de anotarse, que después de experiencias preliminares que resultaron no repetitivas, se comprobó que se conseguía una buena reproducibilidad de los datos, conservando las agujas después de cada experimento en benceno, esto permite que las condiciones de mojabilidad sean las mismas en cada medida. Para conseguir este objetivo el tiempo entre dos medidas no debía de ser inferior a 4 horas, aproximadamente.

El dispositivo experimental queda reproducido en la figura 3-9, donde se aprecia que el conjunto está rodeado por una camisa de calefacción que mantiene constante la temperatura elegida, mediante la circulación de agua que proviene de un termostato exterior al sistema.

La aguja se introduce en el tapón perforado del dispositivo A. Este se rosca al conjunto B y ya se le une la microjeringa, 8, llena de uno de los líquidos, que se fija mediante unas pinzas. Entonces por la parte superior del conjunto B, 1, se agrega el otro líquido hasta el engrase, 3, señalado con objeto de que

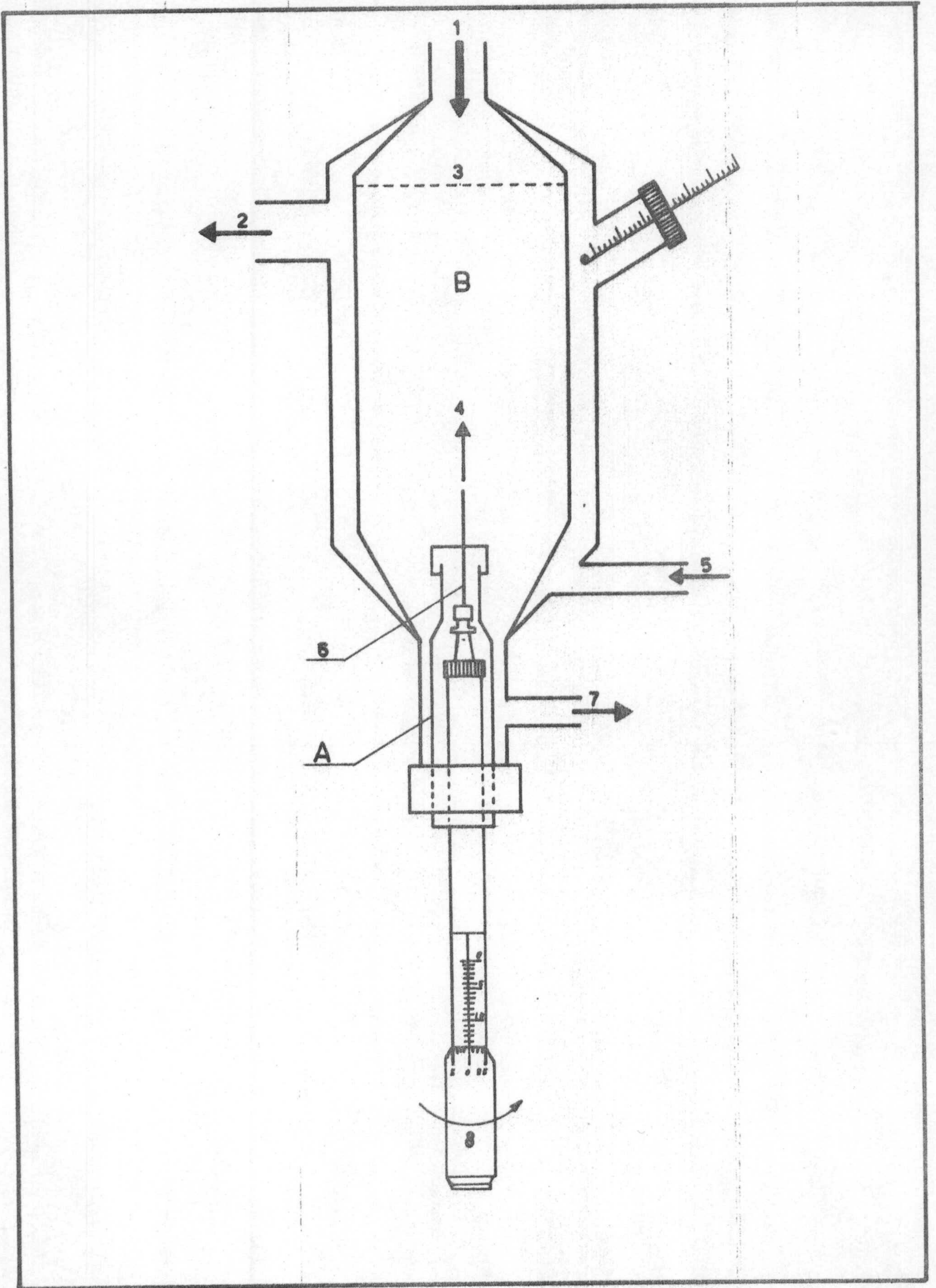


FIGURA 3-9

Dispositivo experimental para tension interfacial

la altura del líquido sea la misma para cada medida, y se procede a la formación de gotas y lectura de sus volúmenes.

La formación del último 10 % de la gota debe durar al menos minuto y medio, pues el volumen correcto de la misma sólo se obtiene consiguiendo que en el desprendimiento de la gota la situación sea prácticamente de equilibrio.

Las agujas fueron calibradas a 30 ° C con el sistema: agua saturada en benceno frente a benceno saturado en agua. La tensión interfacial se calculaba por la ecuación [3.17], determinando experimentalmente el volumen de la gota. El valor obtenido se compara con el encontrado en la bibliografía, σ' , para obtener una constante de calibrado, propia del dispositivo experimental y especialmente de la aguja utilizada

$$\text{constante} = \frac{\sigma'}{\sigma} \quad [3.19]$$

Se calibraron las cuatro agujas y todas las medidas realizadas se efectuaron con dos de ellas, tomándose en cada caso el valor medio.

En la revisión bibliográfica se han encontrado valores muy contradictorios con respecto a la variación de la tensión interfacial con la temperatura del sistema benceno-agua, como puede observarse en la tabla 3.7., se ha efectuado la regresión lineal de la tensión in

Tabla 3.7.

<u>t(°C)</u>	<u>∇^1 ($\frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$)</u>	<u>Referencia</u>
10	35	Hutchinson (1948)
20	34,96	Harkins y Young (1919)
20	33,35	Tornberg (1977)
23	34,23	Speakman (1933)
23	35,1	Hutchinson
24	30	Wellek y col. (1966)
25	33,9	Glass (1971)
25	34,65	Ward y col. (1944)
25	34,4	Rehfeld (1974)
25	34,9 - 35,1	Hutchinson
25	34,1	Donahue y col. (1952)
25	34,3	Bartell y col. (1941)
26'5	34,2	Harvey (1958)
27	34,3	Harvey
30	30	Verma y Sharma (1975)
30	34,5	Dupouy y Kikindai (1969)
35	33,5	Pal y col. (1975)
40	33,8	Hutchinson

terfacial con la temperatura en °C resultando un valor de 34,1 dinas/cm a 30 °C, que se ha elegido para el calibrado de las agujas.

Aunque, como ya se ha indicado en la introducción de esta memoria, las medidas de la tensión interfacial tenían como objetivo fundamental determinar como se ve afectada ésta magnitud por la presencia del soluto, ya que estas variaciones son precisamente el origen de la turbulencia interfacial. Así, con el soluto dispuesto inicialmente en la fase bencénica - (tal como ocurre en los experimentos cinéticos) y en el intervalo de concentraciones de 0 a 0,1 molg/l, se han obtenido los siguientes valores de $-\frac{d\sigma}{dc_B}$ para los tres solutos ensayados:

Acético	12	$\frac{\text{dinas/cm}}{\text{molg/l}}$
Propiónico	35	"
Butírico	62	"

practicamente independientes de la temperatura en el intervalo de 20 a 40°C.

En la bibliografía son varios los autores que tratan de determinar la derivada anteriormente mencionada, si bien en todos los casos disponen el soluto en la fase acuosa. Así Vignes - (1960) propone una correlación para esta derivada en función del número de átomos de carbono del soluto. Los valores obtenidos por este autor para los mismos sistemas, pero para $-\frac{d\sigma}{dc_A}$ son:

Acético	14	$\frac{\text{dinas/cm}}{\text{molg/l}}$
Propiónico	40	"
Butírico	120	"

Harada y col. (1975) y Sawistowski y col. (1964) dan datos también sobre la variación de la tensión interfacial con la concentración de soluto en la fase acuosa, que si bien están expresados en distinta forma, se ha comprobado que son consistentes con los indicados por Vignes.

Conviene señalar también que la diferencia entre los valores encontrados en esta investigación y los de Vignes es sólo aparente ya que como señalan Lyle y Smith (1977) la relación entre ambas variaciones será del tipo

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \log c_A} = \text{constante} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial \log c_B} \quad [3.20]$$

siendo la constante igual a 2 en el caso de que el soluto estuviese completamente dimerizado en la fase orgánica. La disociación en la fase acuosa y la dimerización parcial en la fase bencénica determinan por tanto que estas dos derivadas no tengan por que ser iguales.

3.3.4. Difusividades

En el estudio bibliográfico realizado se han recogido los valores encontrados sobre la difusividad de los tres solutos en agua y en benceno, que se indican en las tablas 3.8. y

Tabla 3.8.

Difusividad en agua

Soluto	$D_A \cdot 10^5 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$	T(°C)	Referencia
Acético	0,88	15	Thovert (1914)
"	0,91	15	Kamal y Canjar (1962)
"	0,96	18	Treybal (1955)
"	1,00	20	Vignes (1960)
"	1,07	20	Bulicka y Prochazka (1976)
"	1,19	20	Vandovic y Colver (1973)
"	1,09	25	Davies y Wiggill (1960)
"	1,13	25	Ward y Brooks (1952)
"	1,19	25	Chemical Engineers' Handbook (1963)
"	1,25	25	Harada y col. (1975)
"	1,30	25	Perkins y Geankoplis (1969)
Propiónico	1,05	25	Harada y col.
"	1,11	25	Ward y Brooks
Butírico	0,78	20	Kimura y Miyauchi (1966)
"	0,94	25	Harada y col.
"	1,07	25	Ward y Brooks

Tabla 3.9.

Difusividad en benceno

<u>Soluto</u>	<u>$D_B \cdot 10^5 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$</u>	<u>T(°C)</u>	<u>Referencia</u>
Acético	1,58	5,9	Chang y Wilke (1955)
"	1,92	15	International Critical Tables
"	1,94	25	Davies y Wiggill (1960)
"	1,97	25	Handlos y Baron (1957)
"	2,09	25	Chang y Wilke
"	2,11	25	Manual del Ingeniero Químico (1959)
"	2,31	25	Harada y col. (1975)
Propiónico	1,80	25	Harada y col.
Butírico	1,50	20	Shimbashi y Shiba (1965)
"	1,34	25	Harada y col.

3.9. Si bien la dispersión entre los datos publicados es apreciable, se han promediado todos ellos utilizando la ecuación de Stokes-Einstein para tener en cuenta la influencia de la temperatura y los valores obtenidos para la difusividad en ambas fases a 30 °C de los tres solutos, que se utilizarán en la interpretación de los resultados (parte 5. de esta memoria), se indican a continuación:

Tabla 3.10.

<u>Difusividad</u>	<u>Acético</u>	<u>Propiónico</u>	<u>Butírico</u>
$D_A \cdot 10^5 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$	1,4	1,2	1,1
$D_B \cdot 10^5 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right)$	2,4	2,0	1,6

... estudio ex-
... de los colatos:
... se -
... respectivamente.

... y espera
... del 4-
... parte 3.
... de experimen--
... las tablas 4.4. a 4.17., -

4. RESULTADOS

... en el encabe-
... de ambas fases y los -
... de una unidad de relleno y

... por una letra que
... para el propio
... de dos ci
... de bence-
... y un se-
... de cada serie.

... -

Los resultados primarios obtenidos en el estudio experimental del equilibrio de distribución de los solutos: acético, propiónico y butírico, entre agua y benceno, se indican en las tablas 4.1., 4.2. y 4.3., respectivamente.

Los resultados primarios, concentraciones y temperaturas en los extremos de la columna, y los valores del área interfacial (calculados como se indica en la parte 3. de esta memoria) para las distintas series de experimentos cinéticos se encuentran en las tablas 4.4. a 4.17., - ambas inclusive.

En cada una de estas tablas se indica en el encabezamiento: el sistema, los caudales de ambas fases y los parámetros geométricos (altura de una unidad de relleno y diámetro de la columna.

Los experimentos se han designado por una letra que representa al soluto: A para el acético, P para el propiónico y B para el butírico; seguida de un número de dos cifras, la primera de las cuales indica el caudal de benceno y la segunda el caudal de agua, ambos en l/h; y un segundo número que indica el orden dentro de cada serie.

El valor de n indicado en estas tablas representa el número de unidades de relleno.

Tabla 4.1.

Sistema: Benceno - Acético - Agua

RV = 8

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C		T = 50°C	
C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l	C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l	C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l	C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l
0,0903	0,0858	0,1133	0,1045	0,1126	0,1017	0,1132	0,1004
0,0602	0,0572	0,0918	0,0847	0,0803	0,0724	0,0916	0,0816
0,0503	0,0473	0,0807	0,0743	0,0539	0,0487	0,0806	0,0717
0,0400	0,0382	0,0522	0,0487	0,0427	0,0389	0,0503	0,0447
0,0302	0,0288	0,0415	0,0384	0,0213	0,0195	0,0202	0,0180
0,0202	0,0191	0,0314	0,0291	0,0080	0,0072	0,0074	0,0067
0,0100	0,0094	0,0245	0,0228	0,0198	0,0175	0,0096	0,0083
0,0074	0,0068			0,0152	0,0134	0,0074	0,0065
				0,0095	0,0085		

Tabla 4.2.

Sistema: Benceno - Propiónico - Agua

RV = 2

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C		T = 50°C	
C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l	C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l	C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l	C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l
0,1164	0,0972	0,0841	0,0712	0,1099	0,0894	0,1167	0,0923
0,0769	0,0668	0,0512	0,0444	0,0895	0,0739	0,0791	0,0642
0,0678	0,0593	0,0489	0,0425	0,0841	0,0695	0,0687	0,0563
0,0497	0,0446	0,0409	0,0358	0,0499	0,0423	0,0497	0,0411
0,0480	0,0427	0,0357	0,0313	0,0409	0,0351	0,0477	0,0399
0,0408	0,0368	0,0288	0,0256	0,0357	0,0308	0,0408	0,0343
0,0200	0,0271	0,0152	0,0136	0,0296	0,0256	0,0299	0,0253
0,0200	0,0183			0,0255	0,0222	0,0200	0,0170
0,0096	0,0088			0,0198	0,0175	0,0096	0,0083
0,0074	0,0068			0,0152	0,0134	0,0074	0,0065
				0,0095	0,0085		

Tabla 4.3.

Sistema: Benceno - Butírico - Agua

RV = 0,5

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C		T = 50°C	
C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l	C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l	C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l	C_{Ai} molg/l	C_{Af} molg/l
0,1223	0,0828	0,0501	0,0383	0,1440	0,0902	0,0501	0,0377
0,0925	0,0658	0,0412	0,0323	0,1223	0,0792	0,0412	0,0316
0,0805	0,0587	0,0303	0,0247	0,0911	0,0625	0,0303	0,0241
0,0616	0,0470	0,0201	0,0170	0,0801	0,0562	0,0201	0,0164
0,0505	0,0399	0,0102	0,0089	0,0615	0,0451	0,0102	0,0086
0,0415	0,0338	0,0075	0,0066	0,0386	0,0301	0,0075	0,0064
0,0303	0,0254			0,0189	0,0157		
0,0202	0,0175			0,0103	0,0088		
0,0103	0,0092						
0,0075	0,0068						

Tabla 4.4.

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 1 l/h Caudal de agua: 4 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36 \text{ cm}$ $D_c = 3'95 \text{ cm}$.

Experim.	n	(cm ²)	(molg/l)			(°C)			
		A	C _{B1}	C _{B2}	C _{A1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
A-14-1	4	68,6	0,0556	0,0247	0,0074	27,2	31,6	31,2	28,8
A-14-2	6	92,8	0,0555	0,0208	0,0083	29,0	32,5	31,9	29,8
A-14-3	8	117	0,0560	0,0185	0,0090	28,3	32,9	32,3	29,7
A-14-4	10	141	0,0565	0,0169	0,0095	27,0	31,7	31,5	28,7
A-24-5	10	145	0,0562	0,0227	0,0161	30,7	31,2	30,8	29,6
A-24-6	10	145	0,0570	0,0222	0,0168	29,7	30,4	30,1	28,9

Tabla 4.5.

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 2 l/h Caudal de agua: 4 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'95$ cm.

Experim.	n	(cm^2) A	(molg/l)			$(^{\circ}\text{C})$			
			C_{B1}	C_{B2}	C_{A1}	T_{B1}	T_{B2}	T_{A2}	T_{A1}
A-24-1	4	72,6	0,0576	0,0314	0,0126	29,3	30,8	29,6	28,7
A-24-2	4	72,6	0,0560	0,0318	0,0119	28,6	30,8	29,0	28,3
A-24-3	6	96,8	0,0550	0,0263	0,0137	30,1	31,1	30,4	29,5
A-24-4	8	121	0,0550	0,0240	0,0149	29,9	31,1	30,1	29,5
A-24-5	10	145	0,0562	0,0227	0,0161	30,7	31,2	30,8	29,6
A-24-6	10	145	0,0570	0,0222	0,0168	29,7	30,4	30,1	28,9

Tabla 4.6.

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 2 l/h Caudal de agua: 6 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'95$ cm.

Experim.	n	(cm^2) A	C_{B1}	(molg/l)		$(^\circ\text{C})$			
				C_{B1}	C_{A1}	T_{B1}	T_{B2}	T_{A2}	T_{A1}
A-26-1	4	68,6	0,0556	0,0290	0,0088	29,7	31,5	30,5	28,8
A-26-2	6	92,8	0,0555	0,0258	0,0100	30,9	32,3	31,2	30,0
A-26-3	8	117	0,0560	0,0238	0,0109	30,7	32,7	31,5	29,1
A-26-4	10	141	0,0565	0,0212	0,0117	29,7	31,7	30,8	28,9

Tabla 4.7.

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 2 l/h Caudal de agua: 8 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'95$ cm.

Experim.	n	(cm ²)	(molg/l)			(°C)			
		A	C _{B1}	C _{B2}	C _{A1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
A-28-1	4	72,6	0,0560	0,0251	0,0078	28,6	30,2	29,1	27,9
A-28-2	4	72,6	0,0575	0,0252	0,0080	29,5	30,5	29,9	29,0
A-28-3	6	96,8	0,0550	0,0216	0,0084	29,7	30,5	29,7	28,9
A-28-4	8	121	0,0550	0,0198	0,0086	30,1	30,7	30,2	29,6
A-28-5	10	145	0,0562	0,0178	0,0097	30,7	30,8	30,7	29,7
A-28-6	10	145	0,0570	0,0176	0,0098	29,5	30,1	30,1	28,8

Tabla 4.8.

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 4 l/h Caudal de agua: 4 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'95$ cm.

Experim.	n	A (cm ²)	(mg/l)			(°C)			
			C _{B1}	C _{B2}	C _{A1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
A-44-1	4	72,6	0,0560	0,0393	0,0165	29,5	31,0	29,1	28,8
A-44-2	6	96,8	0,0550	0,0342	0,0202	30,6	31,4	30,6	30,3
A-44-3	8	121	0,0550	0,0317	0,0224	30,2	31,1	30,0	29,8
A-44-4	10	145	0,0560	0,0303	0,0247	30,6	30,7	30,6	30,7

Tabla 4.9.

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 6 l/h Caudal de agua: 4 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'95$ cm.

Experim.	n	(cm ²)	(molg/l)			(°C)			
		A	C _{B1}	C _{B2}	C _{A1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
A-64-1	4	72,6	0,0561	0,0429	0,0195	28,5	30,9	27,9	27,6
A-64-2	6	96,8	0,0562	0,0400	0,0240	28,6	31,0	28,5	27,8
A-64-3	8	121	0,0557	0,0371	0,0276	29,8	31,6	29,2	28,9
A-64-4	10	145	0,0557	0,0344	0,0300	31,6	31,6	31,5	31,5
A-64-5	6	92,8	0,0562	0,0405	0,0230	28,7	31,0	28,5	27,9
A-64-6	8	117	0,0557	0,0376	0,0266	29,8	31,6	29,5	29,0

Tabla 4.10

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 6 l/h Caudal de agua: 8 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'95$ cm.

Experim.	n	A (cm ²)	(molg/l)			(°C)			
			C _{B1}	C _{B2}	C _{A1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
A-68-1	4	68,6	0,0550	0,0390	0,0124	29,1	30,7	26,9	27,7
A-68-2	6	92,8	0,0562	0,0360	0,0150	29,9	31,3	28,8	28,5
A-68-3	8	117	0,0565	0,0336	0,0166	30,0	31,3	29,0	29,0
A-68-4	10	141	0,0569	0,0317	0,0188	30,6	31,8	29,4	29,7

Tabla 4.11.

Sistema: Benceno - acético - agua
 Caudal de benceno: 6 l/h Caudal de agua: 6 l/h
 Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'03$ cm.

Experim.	n	A (cm ²)	(molg/l)			(°C)			
			C _{B1}	C _{B2}	C _{A1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
A-66-1	5	78,6	0,0564	0,0397	0,0162	30,3	31,3	30,1	29,4
A-66-2	5	78,6	0,0560	0,0396	0,0160	29,7	31,0	29,6	28,7
A-66-3	7	103	0,0562	0,0371	0,0189	29,6	30,9	29,5	28,7
A-66-4	9	127	0,0563	0,0345	0,0206	29,4	30,9	29,8	28,6
A-66-5	11	151	0,0561	0,0323	0,0231	29,7	31,5	30,1	29,2

Tabla 4.12

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 6 l/h Caudal de agua: 4 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2$ cm. $D_c = 3,95$ cm.

Experim.	n	(cm ²)	(molg/l)			(°C)			
		A	C _{B1}	C _{B2}	C _{A1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
A-64-7	3	43,4	0,0562	0,0475	0,0122	28,8	31,5	30,4	28,5
A-64-8	6	68,9	0,0564	0,0425	0,0201	29,5	31,7	30,7	28,9
A-64-9	9	94,4	0,0561	0,0392	0,0244	30,1	31,9	31,1	29,6
A-64-10	12	120	0,0565	0,0383	0,0264	29,8	31,9	30,9	29,3
A-64-11	12	120	0,0557	0,0376	0,0267	30,2	32,1	31,0	29,5

Tabla 4.13

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 6 l/h Caudal de agua: 6 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2$ cm. $D_c = 3,03$ cm.

Experim.	n	(cm ²)	(molg/l)			(°C)			
		A	C _{B1}	C _{B2}	C _{A1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
A-66-6	4	51,7	0,0564	0,0430	0,0130	30,1	31,5	30,4	29,3
A-66-7	4	51,7	0,0563	0,0424	0,0136	31,4	32,1	31,2	30,8
A-66-8	7	77,2	0,0562	0,0383	0,0173	30,4	31,7	30,5	29,6
A-66-9	10	103	0,0562	0,0355	0,0199	30,2	31,6	30,2	29,3
A-66-10	13	128	0,0558	0,0332	0,0219	30,0	31,5	30,2	29,2
A-66-11	13	128	0,0562	0,0336	0,0218	30,5	31,6	30,5	29,7

Tabla 4.14.

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 6 l/h Caudal de agua: 4 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'95$ cm.

Experim.	n	(cm ²)	(molg/l)			(°C)			
		A	C _{B1}	C _{B2}	C _{A1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
A-64-12	4	68,6	0,0562	0,0432	0,0179	19,5	18,8	19,5	19,3
A-64-13	6	92,8	0,0567	0,0409	0,0222	20,2	18,5	19,7	19,5
A-64-14	8	117	0,0561	0,0384	0,0252	20,7	18,8	20,2	19,8
A-64-15	10	141	0,0568	0,0370	0,0274	21,9	19,3	21,4	20,3
A-64-16	10	141	0,0558	0,0365	0,0266	20,8	18,8	20,9	19,9

Tabla 4.15

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 6 l/h Caudal de agua: 4 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'95$ cm.

Experim.	n	(cm ²)	(molg/l)			(°C)			
		A	C _{B1}	C _{B2}	C _{A1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
A-64-17	4	68,6	0,0576	0,0415	0,0234	39,0	43,0	38,4	40,4
A-64-18	6	92,8	0,0555	0,0363	0,0282	39,2	43,5	39,5	40,9
A-64-19	8	117	0,0559	0,0330	0,0326	38,6	43,2	39,0	40,8
A-64-20	10	141	0,0558	0,0311	0,0357	38,9	43,1	38,8	41,0
A-64-21	10	141	0,0557	0,0305	0,0348	38,8	42,9	37,6	40,5

Tabla 4.16

Sistema: Benceno - propiónico - agua

Caudal de benceno: 6 l/h Caudal de agua: 4 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'95$ cm.

Experim.	n	A (cm ²)	(molg/l)			(°C)			
			C _{B1}	C _{B2}	C _{B1}	T _{B1}	T _{B2}	T _{A2}	T _{A1}
P-64-1	4	68,6	0,0574	0,0416	0,0217	30,6	31,3	30,5	31,2
P-64-2	6	92,8	0,0571	0,0379	0,0270	30,0	32,1	30,1	31,6
P-64-3	8	117	0,0572	0,0352	0,0312	30,3	31,6	30,8	31,4
P-64-4	10	141	0,0565	0,0330	0,0333	30,9	31,5	31,0	31,4

Tabla 4.17

Sistema: Benceno - acético - agua

Caudal de benceno: 6 l/h Caudal de agua: 4 l/h

Parámetros geométricos: $h = 2'36$ cm. $D_c = 3'95$ cm.

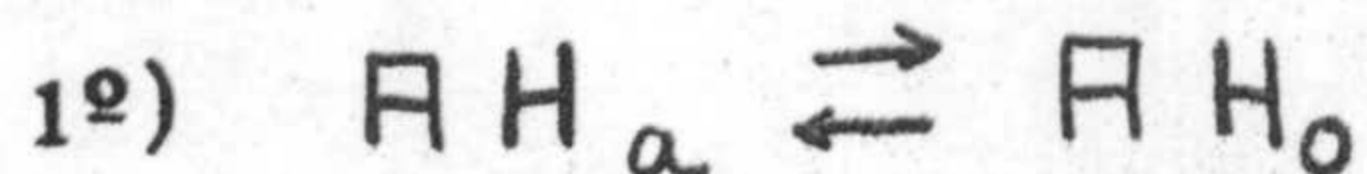
Experim.	n	(cm^2) A	(molg/l)			(°C)			
			C_{B1}	C_{B2}	C_{A1}	T_{B1}	T_{B2}	T_{A2}	T_{A1}
B-64-1	4	68,6	0,0593	0,0513	0,0105	31,6	31,2	31,6	31,3
B-64-2	4	68,6	0,0574	0,0498	0,0107	31,7	31,4	31,8	31,4
B-64-3	6	92,8	0,0568	0,0468	0,0141	31,7	31,3	31,9	31,3
B-64-4	8	117	0,0563	0,0447	0,0161	31,4	31,3	31,4	31,4
B-64-5	10	141	0,0572	0,0438	0,0184	32,1	31,8	32,3	31,7

5. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

5.1. Equilibrio entre fases

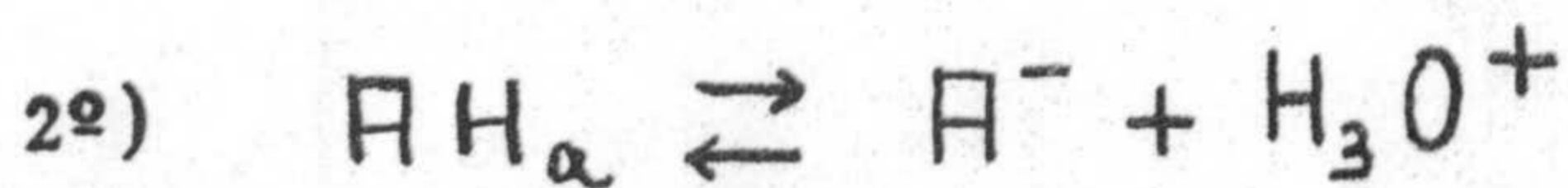
Con objeto de realizar el estudio cinético de la transferencia de un soluto en procesos de extracción con disolventes, es necesario no solo disponer de los datos del equilibrio de reparto sino también conocer las especies reales que se encuentran en cada una de las dos fases.

En el sistema en estudio: Benceno - ácido alifático - agua, pueden tener lugar los siguientes equilibrios asociados al proceso de distribución del ácido alifático entre benceno y agua:



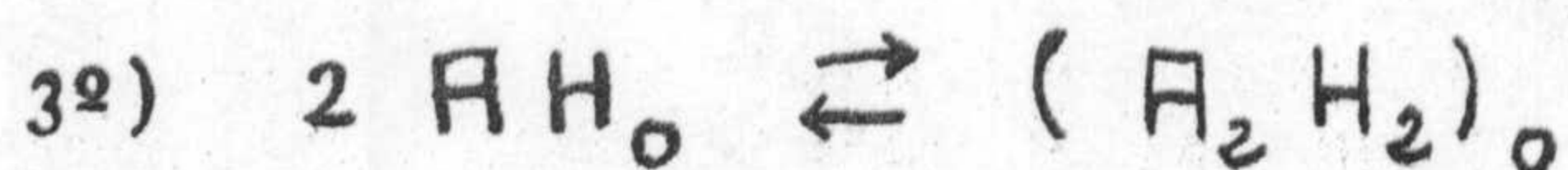
Equilibrio de reparto del ácido alifático entre la fase acuosa y la fase bencénica que vendrá caracterizado por una constante de reparto

$$K_1 = \frac{[\text{AH}_o]}{[\text{AH}_a]} \quad [5.1]$$



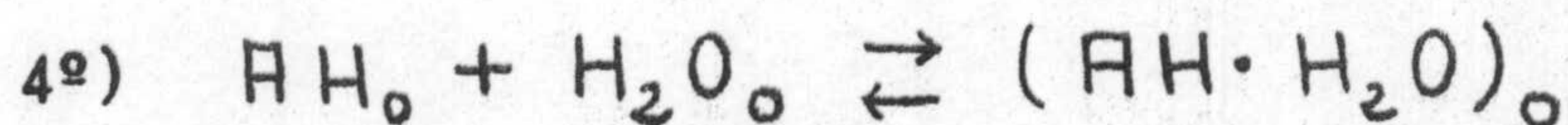
Equilibrio de disociación del ácido en la fase acuosa definido por la constante de disociación

$$K_2 = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}_a]} \quad [5.2]$$



Equilibrio de dimerización del ácido en la fase bencénica caracterizado por la constante de dimerización

$$K_3 = \frac{[(\text{A}_2\text{H}_2)_o]}{[\text{AH}_o]^2} \quad [5.3]$$



Equilibrio de hidratación del ácido en la fase bencénica definido por la constante de hidratación

$$K_4 = \frac{[(\text{AH} \cdot \text{H}_2\text{O})_o]}{[\text{AH}_o][\text{H}_2\text{O}_o]} \quad [5.4]$$

Sin embargo, no se considerará este último equilibrio debido a que a las bajas concentraciones de soluto empleadas en el presente trabajo (siempre menores de 0,1 molg/l en la fase acuosa que es la más favorecida en el equilibrio de reparte) la inmiscibilidad de ambos disolventes puede considerarse como prácticamente total y por lo tanto $[\text{H}_2\text{O}_o]$ prácticamente nula.

Por otra parte, a estas bajas concentraciones de soluto no se comete error apreciable por expresar las constantes de equilibrio en función de concentraciones en lugar de actividades.

Con estas dos premisas se puede efectuar el siguiente planteamiento:

Experimentalmente se determinan:

a) La concentración total de ácido en la fase acuosa

$$C_{A\beta} = [AH_a] + [A^-]$$

si se desprecia la disociación del agua

$$[A^-] = [H_3O^+] = C_{A\beta} - [AH_a]$$

y por tanto

$$K_2 = \frac{(C_{A\beta} - [AH_a])^2}{[AH_a]}$$

de donde operando y eliminando la solución incompatible se llega a

$$[AH_a] = \left(\frac{-\sqrt{K_2} + \sqrt{K_2 + 4C_{A\beta}}}{2} \right)^2 \quad [5.5]$$

ecuación que permite conocidos $C_{A\beta}$ y K_2 determinar $[AH_a]$. En la tabla 5.1. se han recogido los valores existentes en la bibliografía, Handbook of Chemistry and Physics (1970), de la constante K_2 para los ácidos y a las temperaturas empleadas.

b) La concentración total de ácido en la fase orgánica

$$C_o = [AH_o] + 2 [(A_2H_2)_o] \quad [5.6]$$

si esta ecuación se divide por $[AH_a]$ y se tienen en cuenta las ecuaciones [5.1] y [5.3] se llega a

$$\frac{C_o}{[AH_a]} = K_1 + 2 K_3 K_1^2 [AH_a] \quad [5.7]$$

que indica que, de ser ciertas las hipótesis expuestas, el representar los valores obtenidos de $C_o/[AH_a]$ frente a los de $[AH_a]$, deberían ajustarse a una línea recta para cada soluto y temperatura. Del valor de la ordenada en el origen de esta representación se obtendría K_1 y de la pendiente el valor de K_3 .

A partir de los valores de K_1 y K_3 a diferentes temperaturas se pueden determinar las variaciones de entalpía asociadas a los equilibrios de reparto y

Tabla 5.1.

Constantes de disociación de los ácidos en la fase acuosa

$K_2 \times 10^5$ (molg/l)

Temperatura °C	Acético	Propiónico	Butírico
20	1,753	1,338	1,542
30	1,750	1,326	1,484
40	1,703	1,280	1,395
50	1,633	1,229	1,302

de dimerización mediante la ecuación de vant'Hoff

$$K = A \exp \left(- \frac{\Delta H}{R \cdot T} \right) \quad [5.8]$$

5.1.1. Sistema Benceno - Acético - Agua

A partir de los datos de la tabla 4.1. se han determinado los valores de C_o mediante

$$C_o = \frac{(C_{Al} - C_{Ag})}{RV} \quad [5.9]$$

y de $[AH_a]$ mediante los valores de C_{Ag} y la ecuación [5.5.] , resultados que se recogen en la tabla 5.2. En la figura 5-1 se han representado los valores de $C_o/[AH_a]$ frente a los de $[AH_a]$ a las cuatro temperaturas ensayadas: 20, 30, 40 y 50°C.

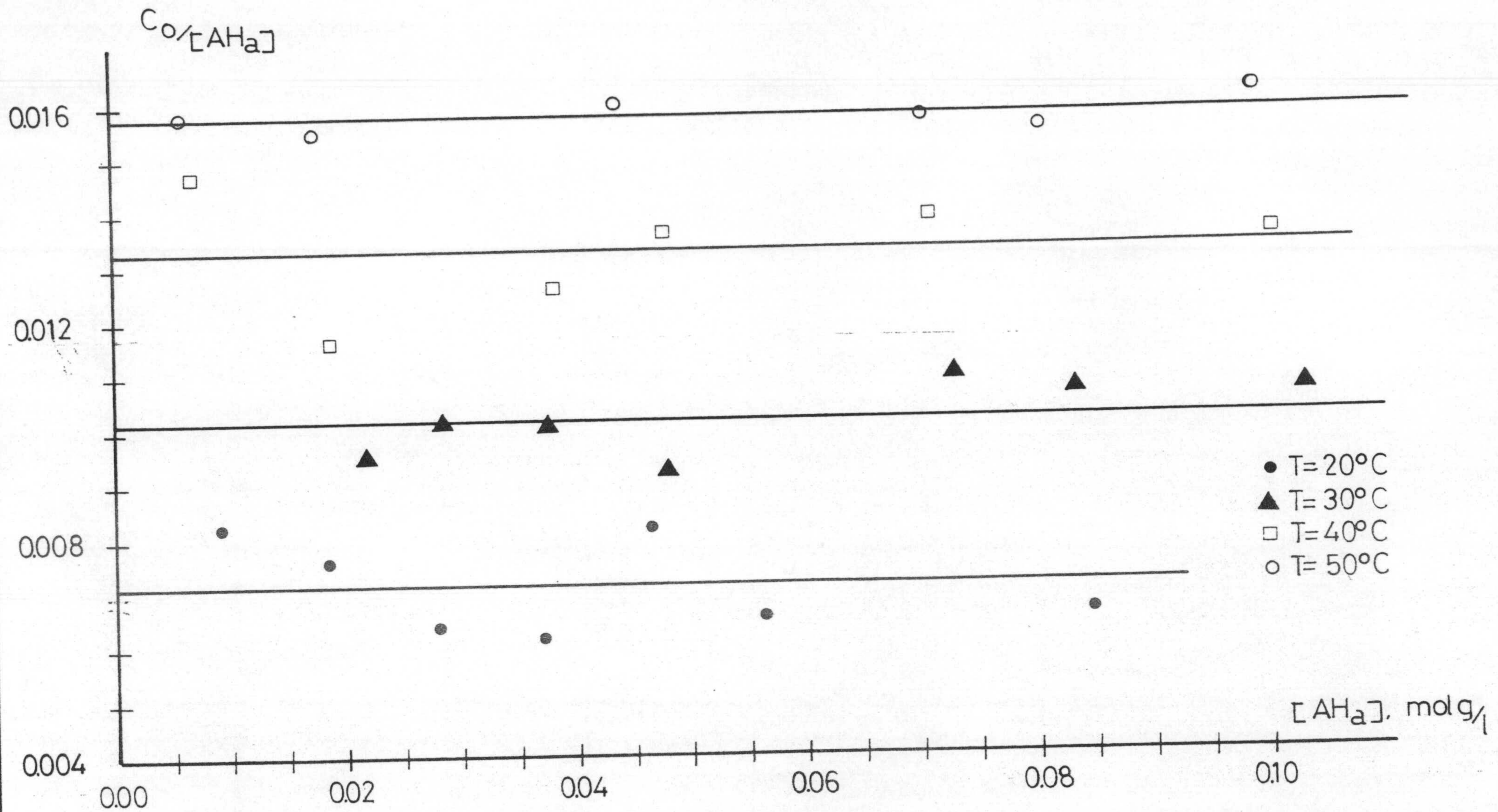
Se observa en esta figura que los puntos experimentales quedan aceptablemente alineados en rectas horizontales, lo que indica que para este ácido el efecto de la dimerización sobre el equilibrio de distribución es prácticamente despreciable en el intervalo de concentraciones y temperaturas estudiado. Por esta razón solo ha podido determinarse para este sistema el valor de K_1 a las cuatro temperaturas estudiadas, estos valores junto con los existentes en bibliografía se recogen en la tabla 5.3.



Tabla 5.2.

Sistema: Benceno - Acético - Agua

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C		T = 50°C	
Co molg/l	AHa molg/l	Co molg/l	AHa molg/l	Co molg/l	AHa molg/l	Co molg/l	AHa molg/l
0,00056	0,0846	0,00110	0,1032	0,00136	0,1004	0,00160	0,0991
0,00038	0,0562	0,00089	0,0835	0,00099	0,0713	0,00125	0,0805
0,00038	0,0464	0,00080	0,0732	0,00065	0,0478	0,00111	0,0706
0,00023	0,0374	0,00044	0,0478	0,00048	0,0381	0,00070	0,0439
0,00018	0,0281	0,00038	0,0376	0,00022	0,0190	0,00027	0,0175
0,00014	0,0185	0,00029	0,0284	0,00010	0,0068	0,00010	0,0063
0,00007	0,0090	0,00021	0,0222				



SISTEMA - BENCENO - ETANOICO - AGUA

FIGURA 5-1

Tabla 5.3.

<u>t(°C)</u>	<u>K₁</u>	<u>Autores</u>
20	0,0071	Esta investigación
24,8	0,0095	Korenman y col. (1973)
25	0,0090	Harada y col. (1975)
30	0,0102	Esta investigación
40	0,0133	" "
50	0,0158	" "

5.1.2. Sistema Benceno - Propiónico - Agua

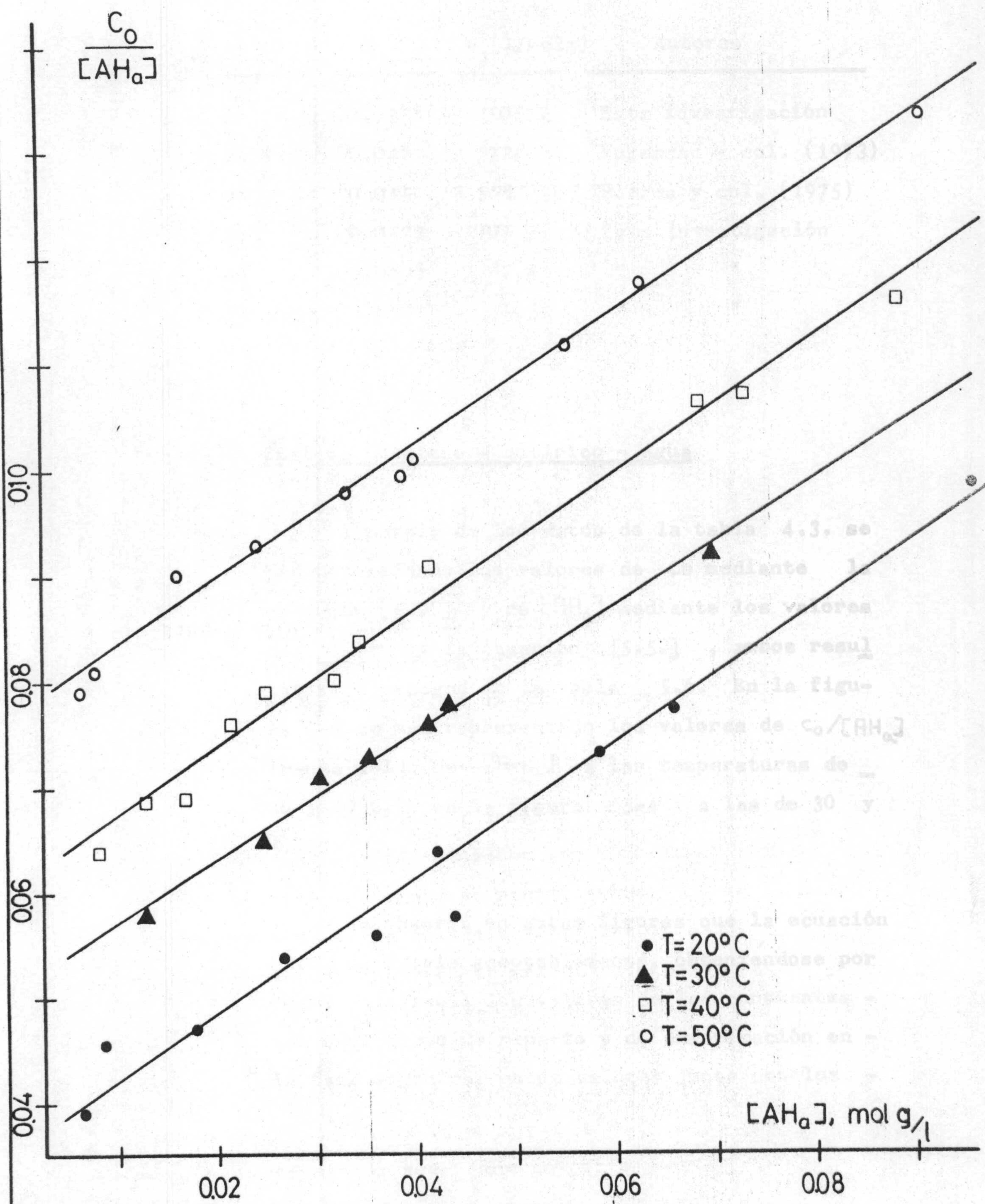
A partir de los datos de la tabla 4.2. se han determinado los valores de C_0 mediante la ecuación [5.9.] y de $[AH_a]$ mediante los valores de $C_{A\beta}$ y la ecuación [5.5], ambos resultados se recogen en la tabla 5.4. En la figura 5-2 se representan los valores de $C_0/[AH_a]$ frente a los de $[AH_a]$ a las cuatro temperaturas ensayadas.

Se observa en esta figura que la ecuación [5.7.] se cumple aceptablemente y por regresión lineal se han obtenido los valores de las constantes del equilibrio de reparto y de dimerización en la fase orgánica; estos valores junto con los existentes en bibliografía se recogen en la tabla 5.5.

Tabla 5.4.

Sistema: Benceno - Propiónico - Agua

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C		T = 50°C	
Co	AHa	Co	AHa	Co	AHa	Co	AHa
molg/l	molg/l	molg/l	molg/l	molg/l	molg/l	molg/l	molg/l
0,00960	0,0961	0,00648	0,0702	0,01025	0,0883	0,01220	0,0912
0,00510	0,0659	0,00340	0,0436	0,00780	0,0729	0,00745	0,0633
0,00430	0,0584	0,00321	0,0417	0,00730	0,0686	0,00620	0,0555
0,00255	0,0439	0,00255	0,0351	0,00377	0,0416	0,00431	0,0404
0,00270	0,0420	0,00219	0,0307	0,00288	0,0344	0,00390	0,0392
0,00201	0,0361	0,00163	0,0250	0,00243	0,0302	0,00328	0,0336
0,00142	0,0265	0,00076	0,0132	0,00198	0,0251	0,00230	0,0248
0,00084	0,0178			0,00165	0,0216	0,00149	0,0165
0,00039	0,0084			0,00118	0,0170	0,00065	0,0080
0,00026	0,0066			0,00089	0,0130	0,00049	0,0062
				0,00052	0,0082		



SISTEMA BENCENO - PROPANOICO - AGUA

FIGURA 5-2

Tabla 5.5.

<u>t(°C)</u>	<u>K₁</u>	<u>K₃ (1/molg)</u>	<u>Autores</u>
20	0,0358	250	Esta investigación
24,8	0,042	172	Korenman y col. (1973)
25	0,045	168	Harada y col. (1975)
30	0,0522	105	Esta investigación
40	0,0608	87,4	" "
50	0,0771	53,3	" "

5.1.3. Sistema Benceno - Butírico - Agua

A partir de los datos de la tabla 4.3. se han determinado los valores de C_o mediante la ecuación [5.9.] y de $[AH_\alpha]$ mediante los valores de C_{Rf} y la ecuación [5.5.] , ambos resultados se recogen en la tabla 5.6. En la figura 5-3 se han representado los valores de $C_o/[AH_\alpha]$ frente a los de $[AH_\alpha]$ a las temperaturas de 20 y 40°C, y en la figura 5-4 a las de 30 y 50°C.

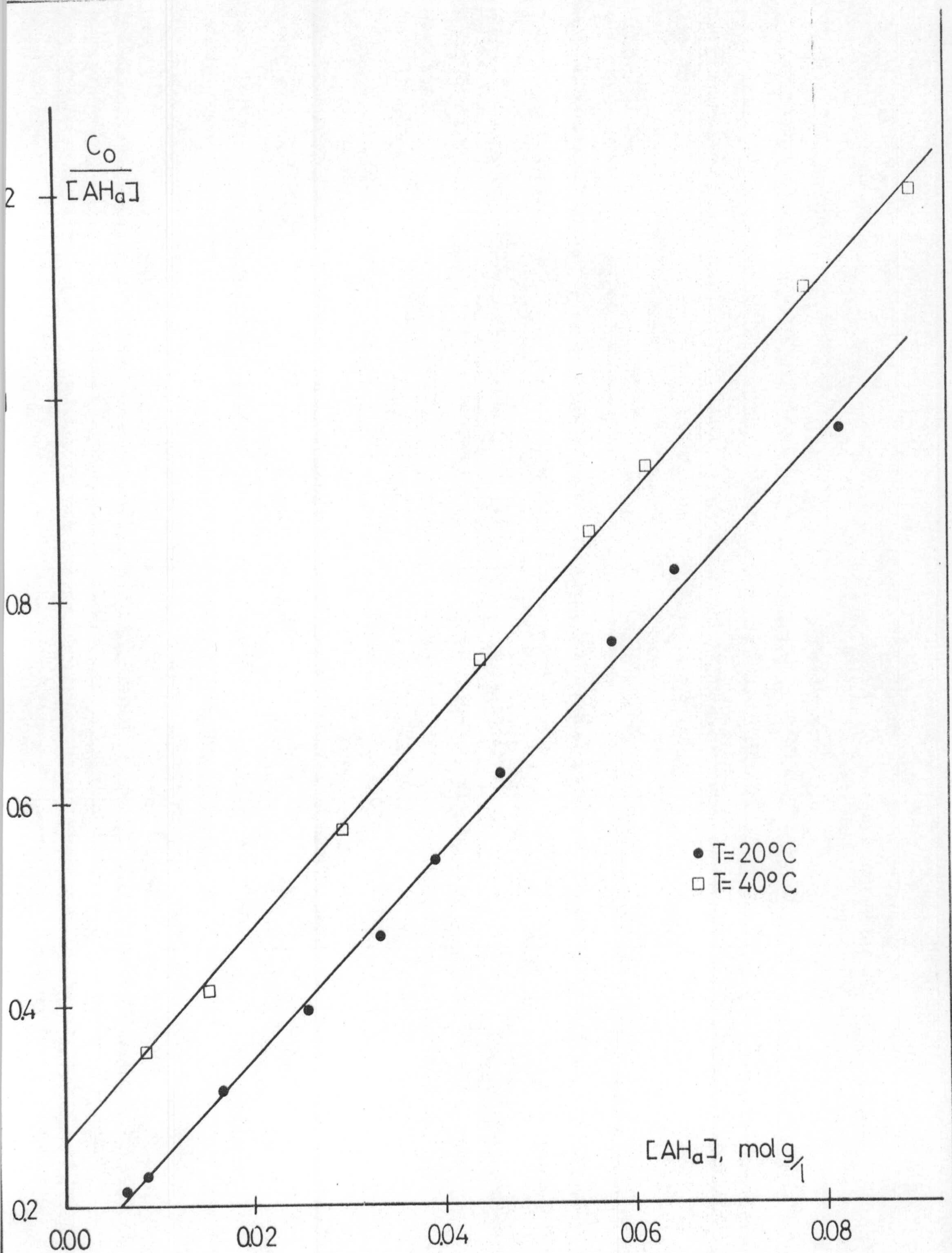
Se observa en ambas figuras que la ecuación [5.7.] se cumple aceptablemente, obteniéndose por regresión lineal los valores de las constantes del equilibrio de reparto y de dimerización en la fase orgánica, estos valores junto con los

Tabla 5.6.

Tabla 5.6.

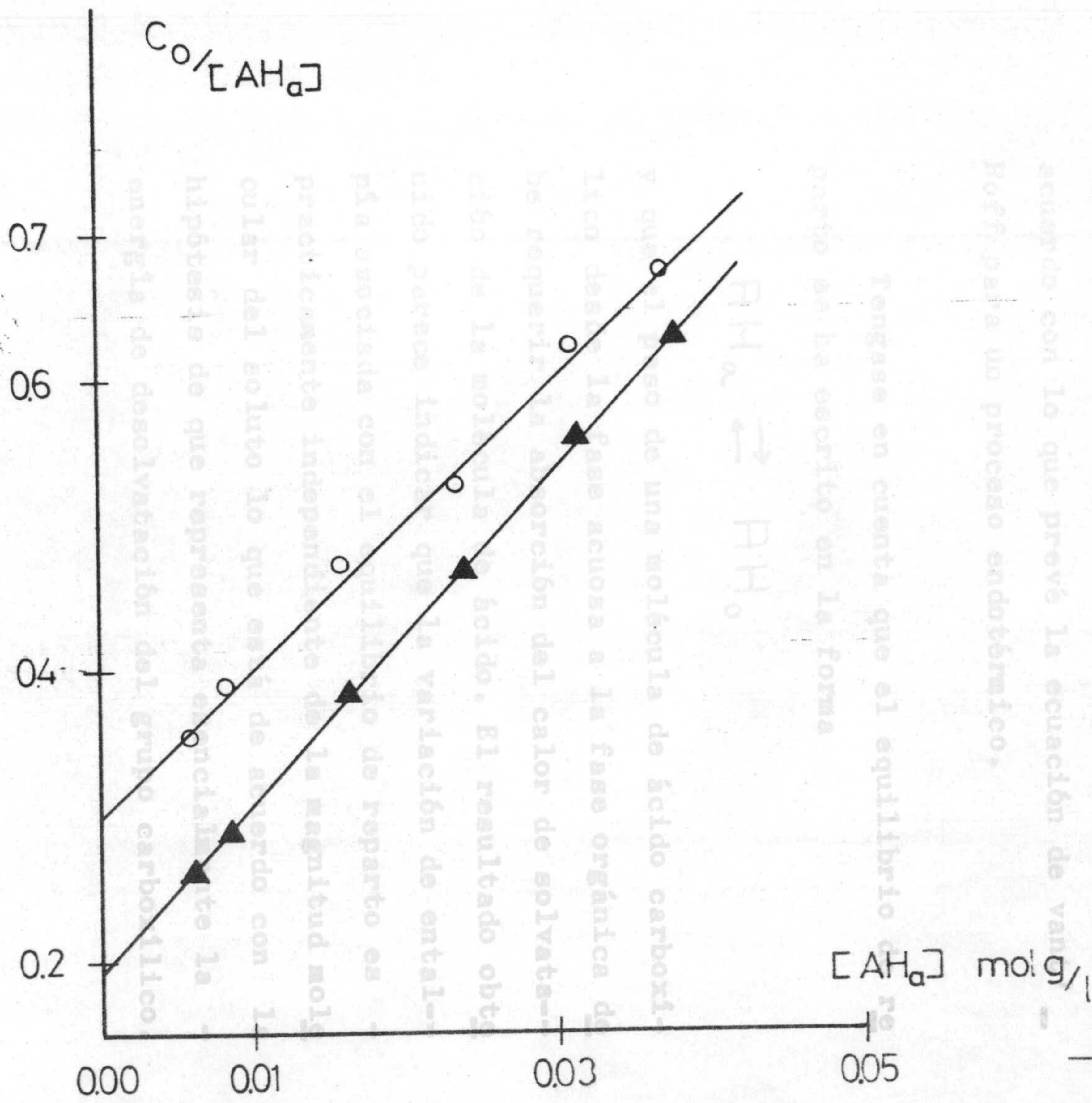
Sistema: Benceno - Butírico - Agua

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C		T = 50°C	
Co molg/l	AHa molg/l	Co molg/l	AHa molg/l	Co molg/l	AHa molg/l	Co molg/l	AHa molg/l
0,0790	0,0817	0,0236	0,0376	0,1076	0,0891	0,0249	0,0370
0,0534	0,0648	0,0177	0,0317	0,0862	0,0782	0,0192	0,0310
0,0436	0,0578	0,0112	0,0241	0,0572	0,0616	0,0124	0,0235
0,0292	0,0462	0,0064	0,0165	0,0478	0,0553	0,0075	0,0159
0,0211	0,0391	0,0025	0,0086	0,0328	0,0443	0,0032	0,0082
0,0155	0,0331	0,0017	0,0063	0,0170	0,0295	0,0022	0,0061
0,0098	0,0248			0,0063	0,0152		
0,0054	0,0170			0,0030	0,0085		
0,0020	0,0089						
0,0014	0,0065						



SISTEMA BENCENO-n-BUTANOICO-AGUA

FIGURA 5-3



SISTEMA BENCENO-n-BUTANOICO-AGUA

FIGURA 5-4

5.1.4. Interpretación conjunta de los resultados

Los valores de la constante de reparto se han representado, en coordenadas semilogarítmicas, frente a la inversa de la temperatura absoluta (Figura 5-5).

▲ T=30°C
○ T=50°C

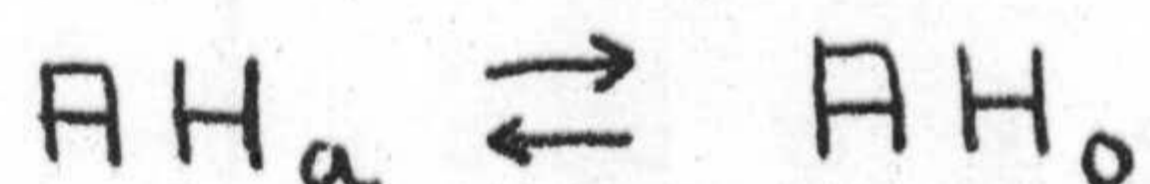
existentes en la bibliografía se recogen en la tabla 5.7.

5.1.4. Interpretación conjunta de los resultados

Los valores de la constante de reparto se han representado, en coordenadas semilogarítmicas, frente a la inversa de la temperatura absoluta, figura 5-5.

Se observa en ésta que los puntos experimentales y los datos encontrados en bibliografía quedan alineados en rectas prácticamente paralelas y de pendiente negativa, lo que está de acuerdo con lo que prevé la ecuación de vant' Hoff para un proceso endotérmico.

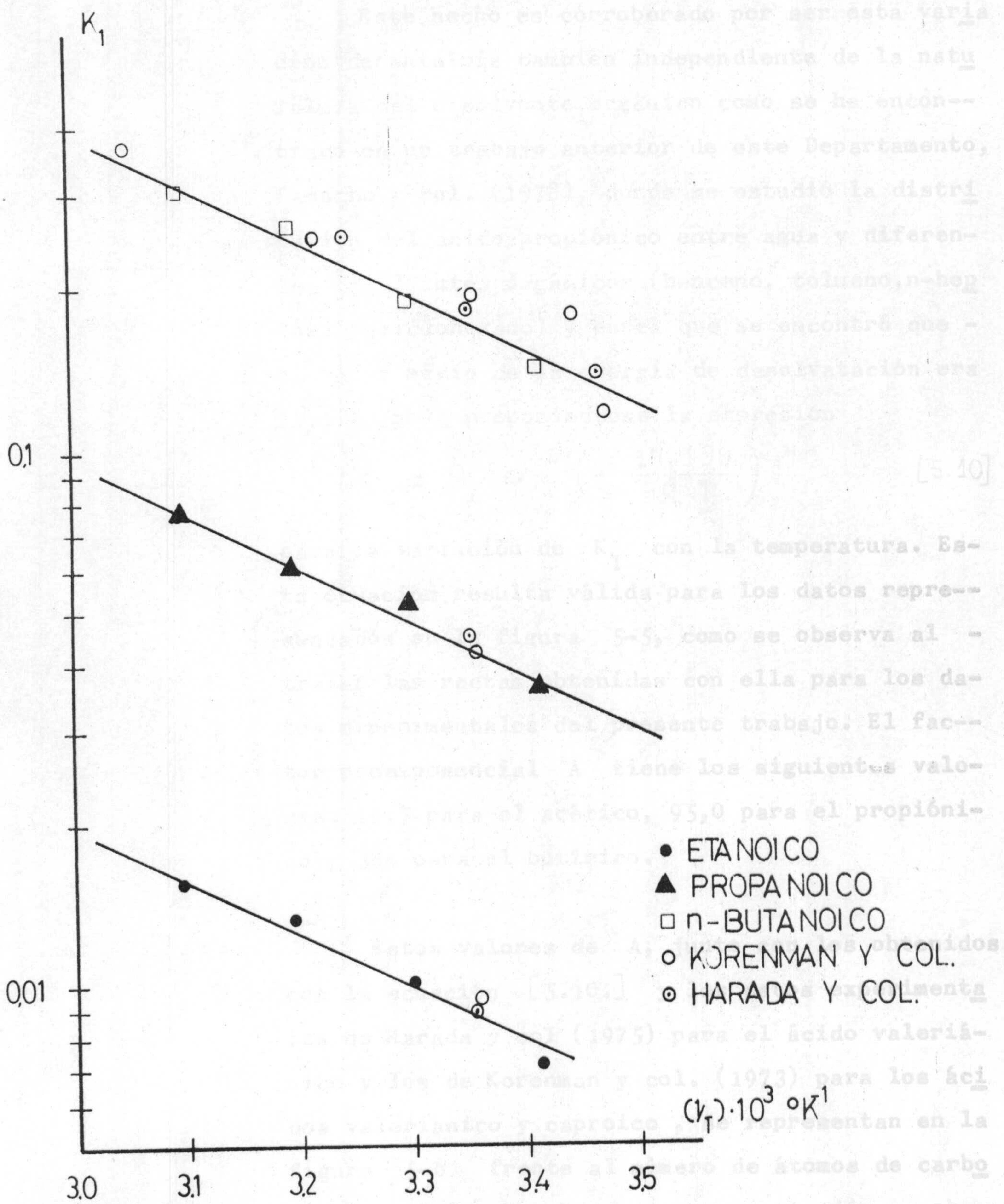
Tengase en cuenta que el equilibrio de reparto se ha escrito en la forma



y que el paso de una molécula de ácido carboxílico desde la fase acuosa a la fase orgánica debe requerir la absorción del calor de solvatación de la molécula de ácido. El resultado obtenido parece indicar que la variación de entalpía asociada con el equilibrio de reparto es - prácticamente independiente de la magnitud molecular del soluto lo que está de acuerdo con la hipótesis de que representa esencialmente la - energía de desolvatación del grupo carboxílico.

Tabla 5.7.

t (°C)	K_1	K_3 (1/molg)	Autores
14,5	0,119	370	Korenman y col (1973)
15	0,140	286	Harada y col. (1975)
17	0,180	143	Korenman y col.
20	0,142	225	Esta investigación
24,8	0,195	233	Korenman y col.
25	0,185	151	Harada y col
30	0,199	159	Esta investigación
35	0,250	111	Harada y col.
37	0,250	91	Korenman y col
40	0,262	78,4	Esta investigación
50	0,303	54,5	Esta investigación
54,5	0,370	34,5	Korenman y col.



VARIACION DE K_1 CON T

FIGURA 5-5

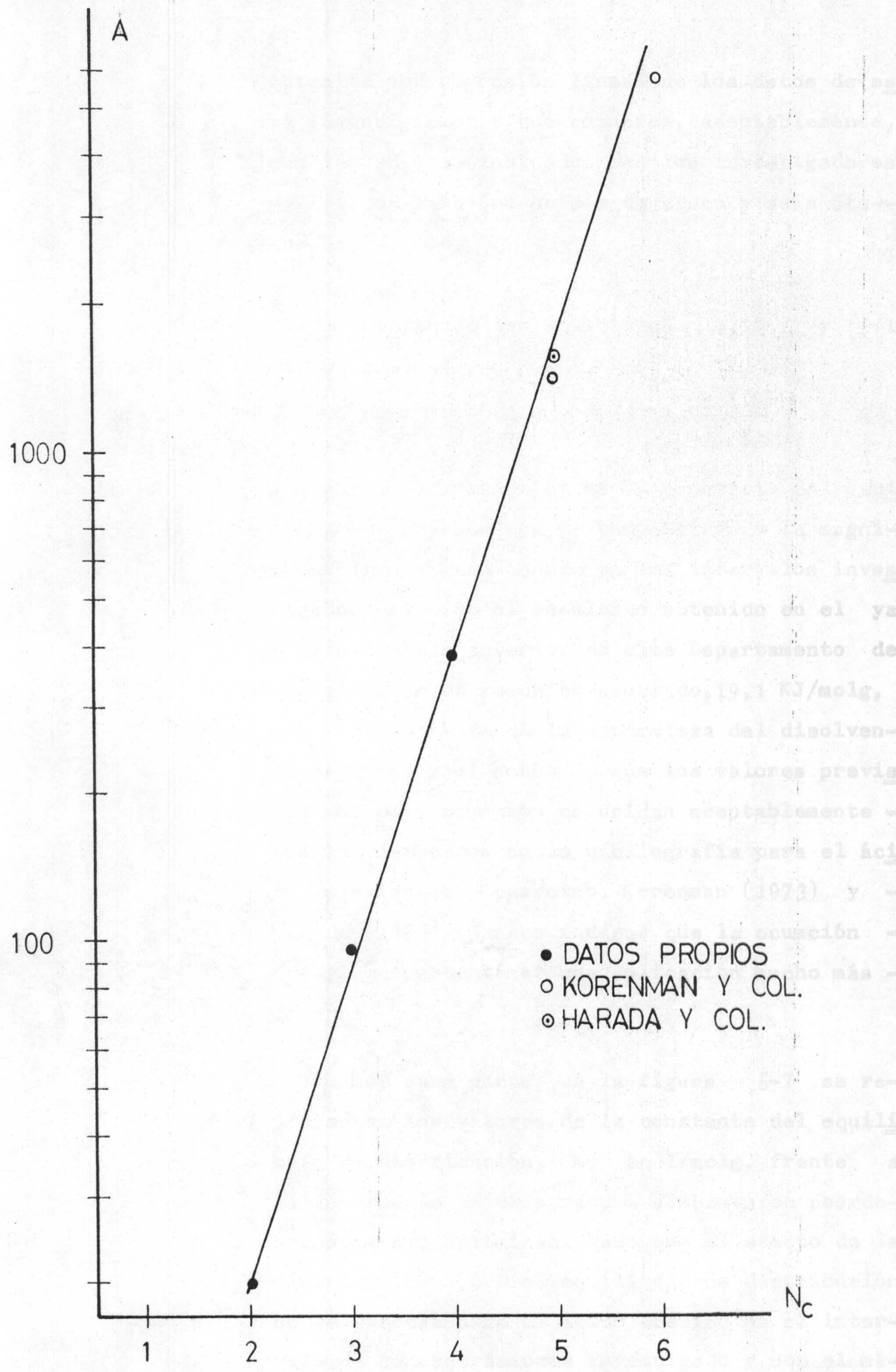
Este hecho es corroborado por ser esta varia ción de entalpia también independiente de la natu raleza del disolvente orgánico como se ha encon-- trado en un trabajo anterior de este Departamento, Camacho y col. (1978), donde se estudió la distri bución del ácido propiónico entre agua y diferen- tes disolventes orgánicos (benceno, tolueno, n-hep- tano y ciclohexano) y en el que se encontró que - el valor medio de la energía de desolvatación era 19,1 KJ/molg proponiéndose la expresión

$$K_1 = A \exp \left(- \frac{19.100}{R \cdot T} \right) \quad [5.10]$$

para la variación de K_1 con la temperatura. Es- ta ecuación resulta válida para los datos repre- sentados en la figura 5-5, como se observa al - trazar las rectas obtenidas con ella para los da- tos experimentales del presente trabajo. El fac- tor preexponencial A tiene los siguientes valo- res: 19,7 para el acético, 95,0 para el propióni- co y 384 para el butírico.

Estos valores de A , junto con los obtenidos con la ecuación [5.10.] y los datos experimenta- les de Harada y col (1975) para el ácido valeriá- nico y los de Korenman y col. (1973) para los áci- dos valeriánico y caproico, se representan en la figura 5-6 frente al número de átomos de carbo- no del soluto, N_c . En esta representación se ob- serva que existe una relación del tipo:

$$A = 1,04 \exp [1,49 N_c] \quad [5.11]$$



VARIACION DE A CON Nc

FIGURA 5-6

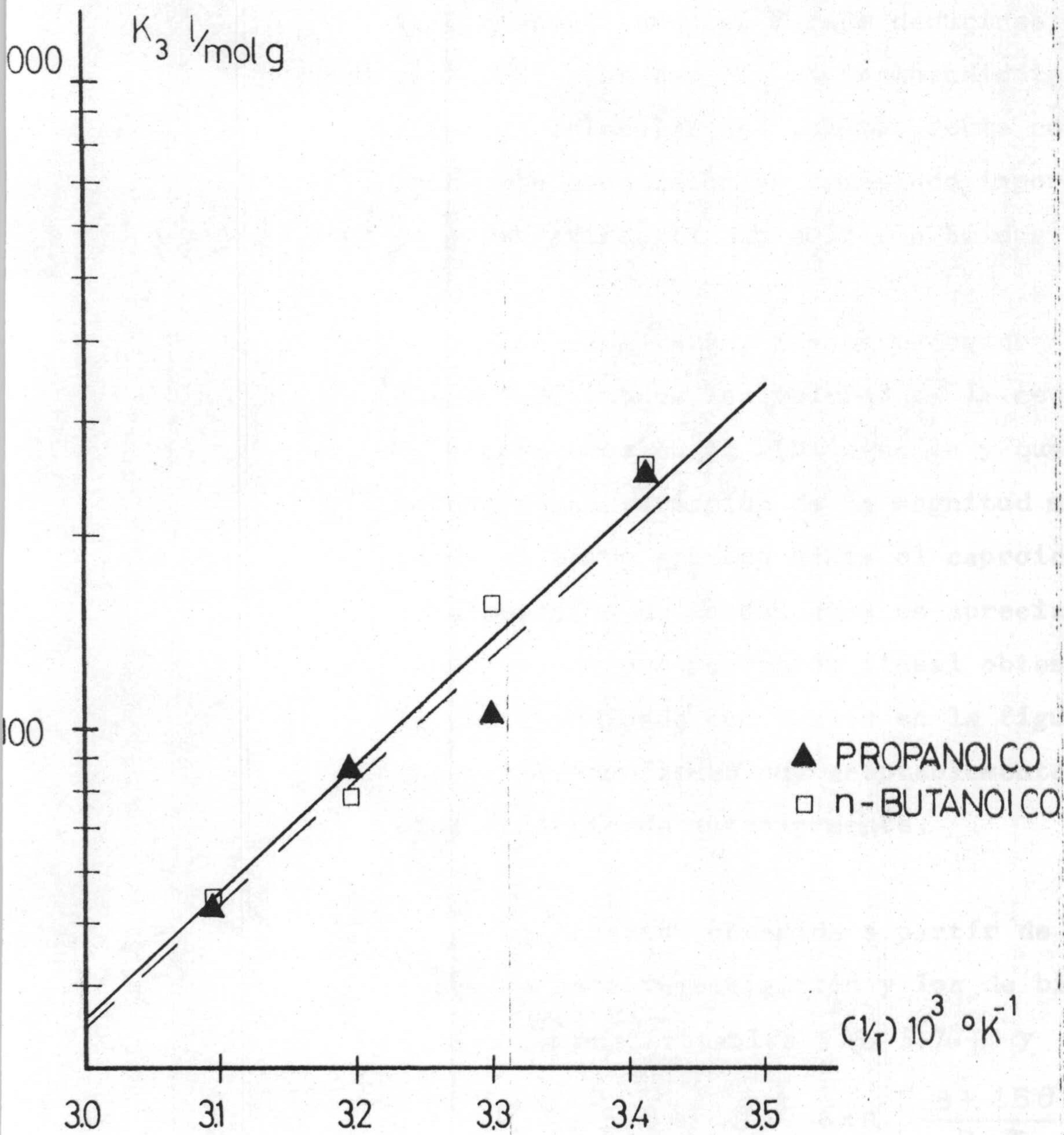
obtenida por regresión lineal de los datos de esta investigación y que coincide, aceptablemente, con los valores indicados por los investigadores ya citados para los ácidos de cinco y seis átomos de carbono.

Combinando las ecuaciones [5.10.] y [5.11.] se obtiene:

$$K_1 = 1,04 \exp \left[1,49 N_c - \frac{19.100}{R \cdot T} \right] \quad [5.12]$$

que nos da la variación de la constante del equilibrio de reparto con la temperatura y la magnitud molecular del soluto en los intervalos investigados; si bien el resultado obtenido en el ya citado trabajo anterior de este Departamento de que el calor de reacción asociado, 19,1 KJ/molg, era independiente de la naturaleza del disolvente orgánico y el hecho de que los valores previstos por esta ecuación coincidan aceptablemente con los indicados en la bibliografía para el ácido valerianico y caproico, Korenman (1973) y Harada (1975), parece indicar que la ecuación [5.12.] puede tener una aplicación mucho más general.

Por otra parte, en la figura 5-7 se representan los valores de la constante del equilibrio de dimerización, K_3 en l/molg, frente a la inversa de la temperatura absoluta en coordenadas semilogarítmicas. Dado que el efecto de la dimerización sobre el equilibrio de distribución no se aprecia para el ácido acético en el intervalo de concentraciones investigado y con el mé-



VARIACION DE K_3 CON T

FIGURA 5-7

todo analítico empleado, no ha sido posible calcular los correspondientes valores de K_3 por lo que solo se indican los resultados obtenidos para el propionico y el butírico, tablas 5.5. y 5.7. respectivamente. Parece deducirse de esta representación que K_3 es independiente de la magnitud molecular del soluto, recta continua, si bien esta conclusión es demasiado importante para poder afirmarla con solo dos ácidos.

Por esta razón, se han recogido en la tabla 5.8. todos los valores de la constante K_3 encontrados en la bibliografía y que corresponden a una variación de la magnitud molecular desde el ácido acético hasta el caproico. Aunque la dispersión de estos datos es apreciable, se han ajustado por regresión lineal obteniéndose la recta indicada con trazos en la figura 5-7 que parece confirmar muy aceptablemente la conclusión indicada anteriormente.

La ecuación obtenida a partir de los resultados de esta investigación y los de bibliografía, indicados en las tablas 5.5, 5.7. y 5.8. es:

$$K_3 = 5,03 \cdot 10^{-5} \exp \left[\frac{37.250}{R \cdot T} \right] \quad [5.13]$$

independiente de la magnitud molecular del soluto.

Esto parece indicar que la variación de entalpía $-37,25$ KJ/molg corresponde a la reacción exotérmica de formación de puentes de hidrógeno entre los dos grupos carboxílicos existentes en el dímero.

Tabla 5.8.

Valores de K_3 encontrados en la bibliografía (ácidos acético, valeriánico y capróico).

<u>t(°C)</u>	<u>Soluto</u>	<u>K_3 (l/molg)</u>	<u>Autores</u>
15,2	valeriánico	250	Harada y col. (1975)
24,8	acético	141	Korenman y col.(1973)
24,8	valeriánico	263	Korenman y col.
24,8	capróico	1563	Korenman y col.
25	acético	128	Harada y col.
25	valeriánico	167	Harada y col.
35,7	valeriánico	143	Harada y col.
60	acético	37,3	Tagliavini y col. (1955)
80	acético	16,6	Tagliavini y col.
100	acético	8,0	Tagliavini y col.

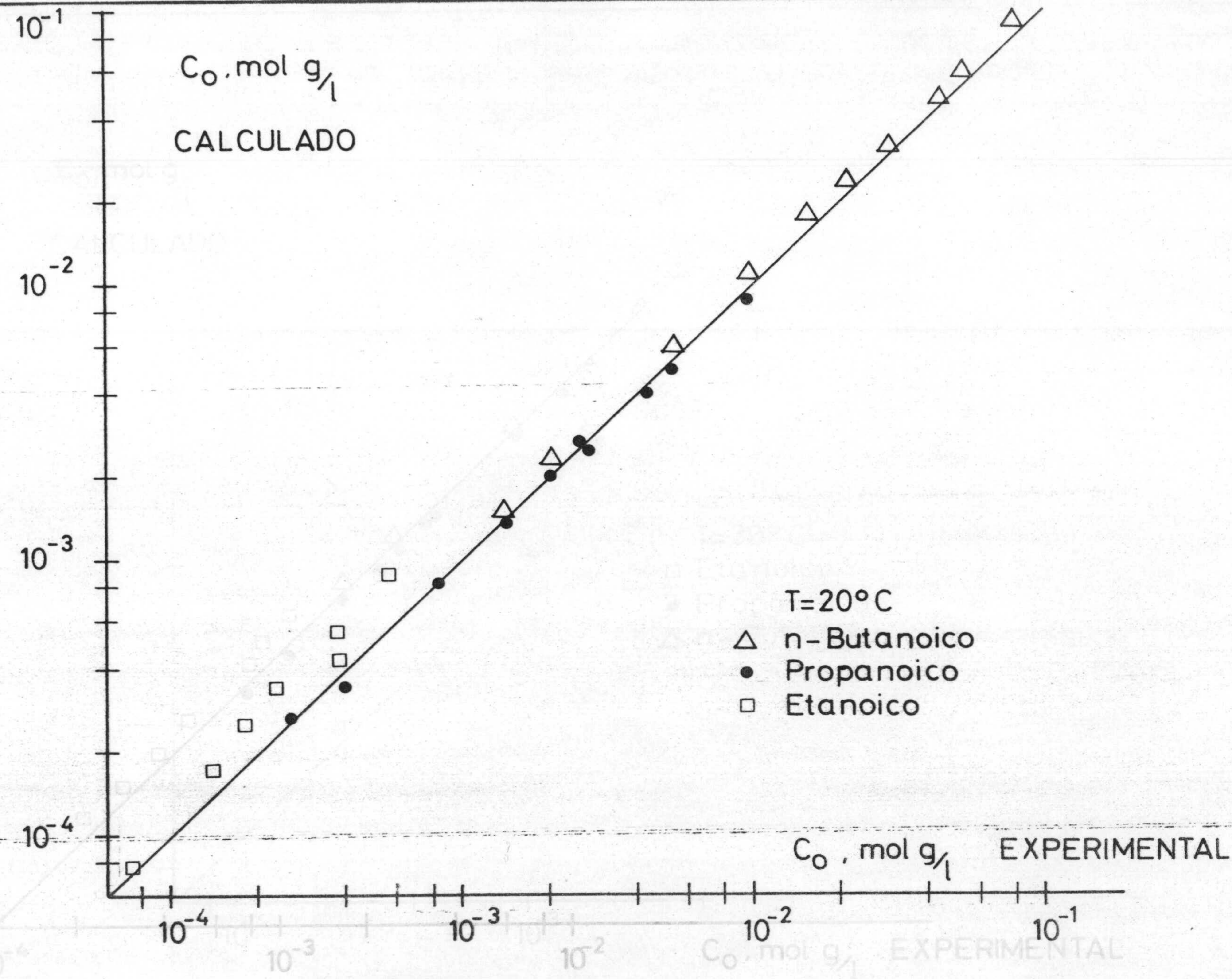
Teniendo en cuenta estos resultados se comprende que el efecto de la dimerización sobre el equilibrio de distribución, que vendrá determinado por la existencia de una pendiente $(2 \cdot K_1^2 \cdot K_3)$ en la representación de $c_o/[AH_a]$ frente a $[AH_a]$ se haga más acusado al aumentar la magnitud molecular ya que K_1 aumenta exponencialmente con ella, mientras que K_3 es prácticamente independiente; por esta razón no se aprecia su efecto - en el caso del ácido acético (figura 5-1), se observa claramente en el propiónico (figura 5-2) y más intensamente en el butírico (figuras 5-3 y 5-4).

Mediante las ecuaciones [5.12] y [5.13] puede predecirse el equilibrio de distribución de un ácido alifático lineal entre agua y benceno.

A modo de comprobación se han calculado los valores de C_o que corresponderían a cada $[AH_a]$ experimental y comparado con el C_o experimental obtenido. En las figuras 5-8, 5-9, 5-10 y 5-11 se representan los valores calculados frente a los experimentales a las temperaturas de 20, 30, 40 y 50°C respectivamente, para los tres solutos estudiados.

Se puede observar la escasa desviación de todos los valores sobre la diagonal lo que indica que las ecuaciones [5.12] y [5.13] correlacionan aceptablemente los datos experimentales obtenidos.

FIGURA 5-8



FIGLFIGURA 5-8

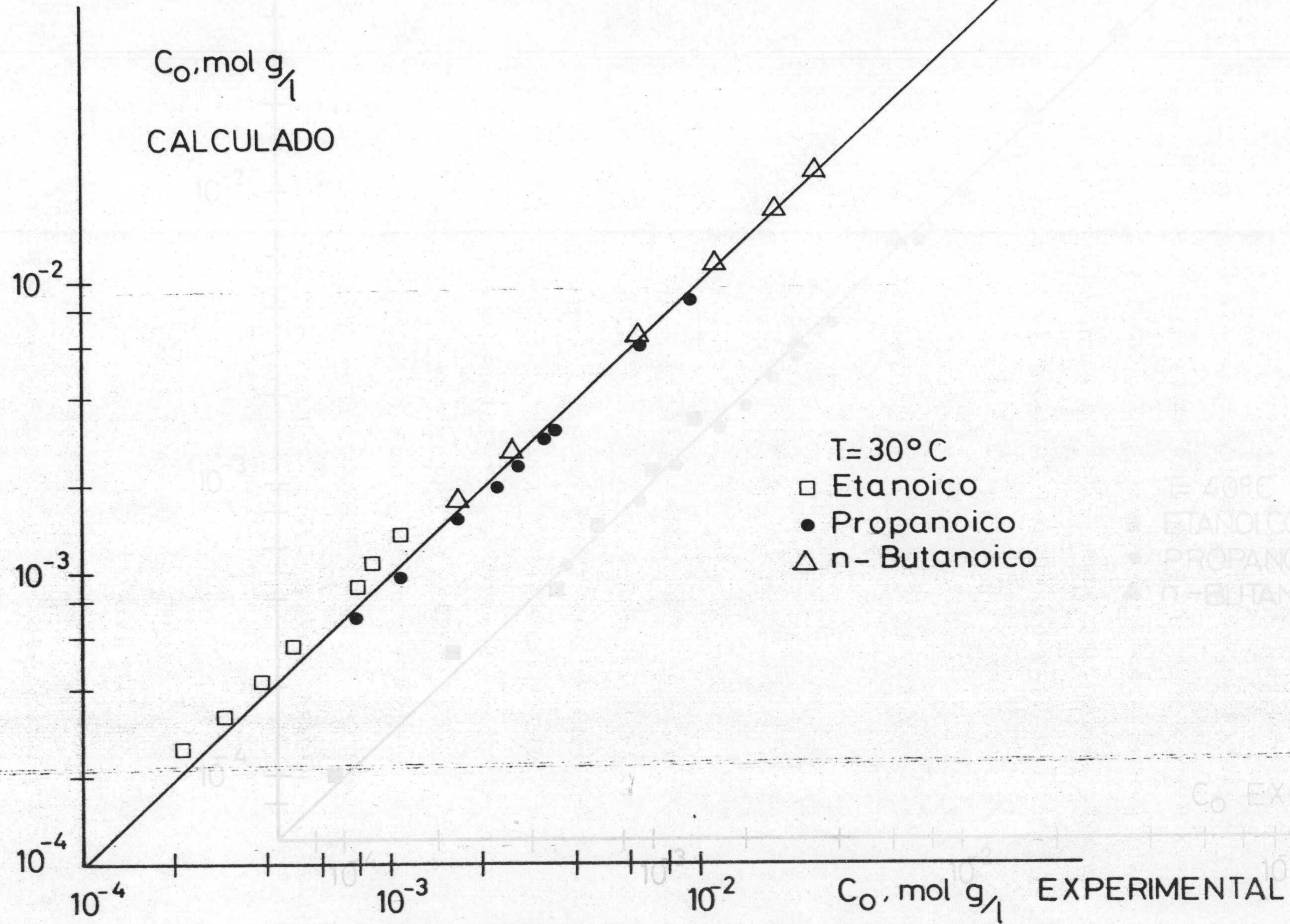


FIGURA 5-9

FIGURA 5-10

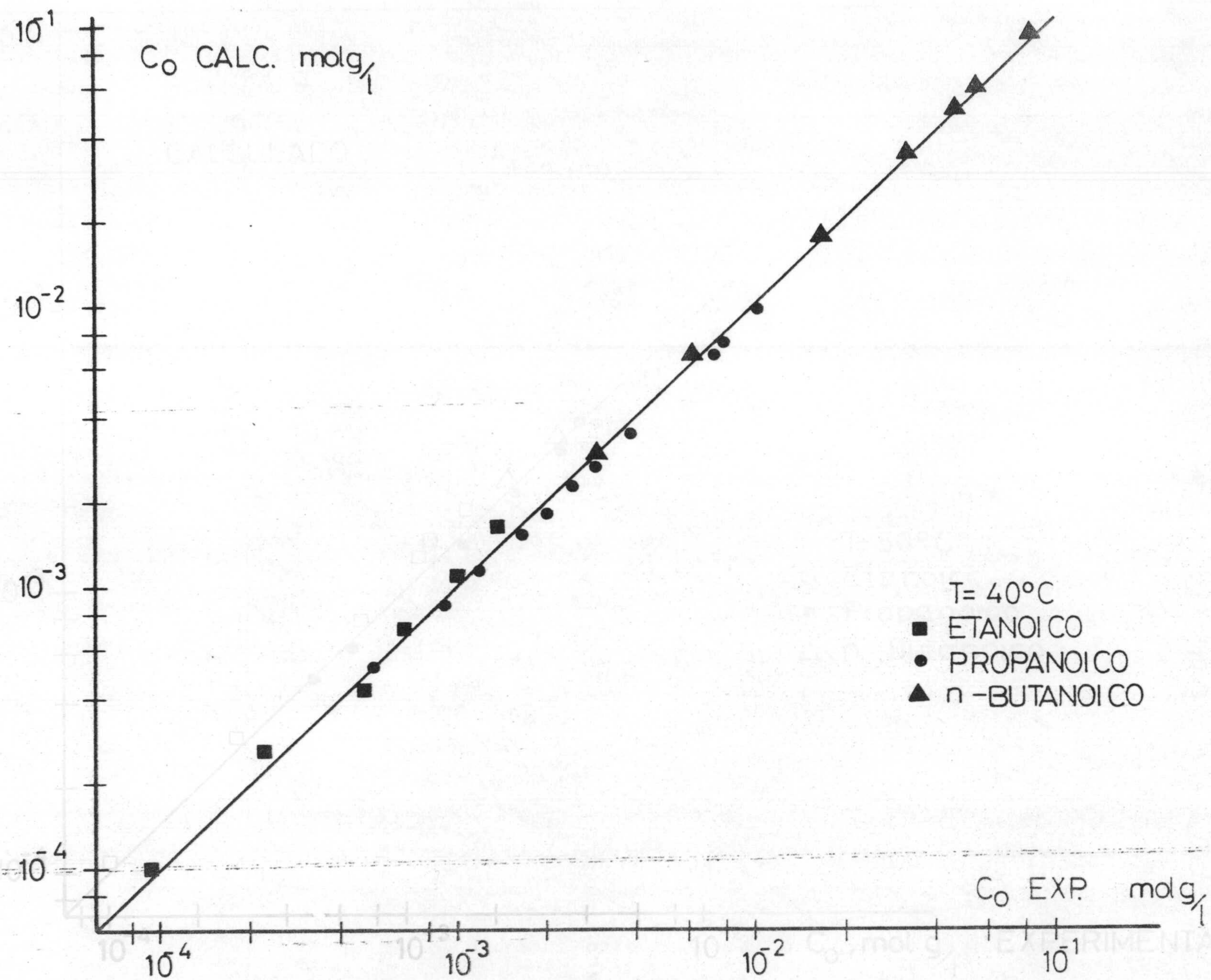


FIGURA 5-11

FIGURA 5-10

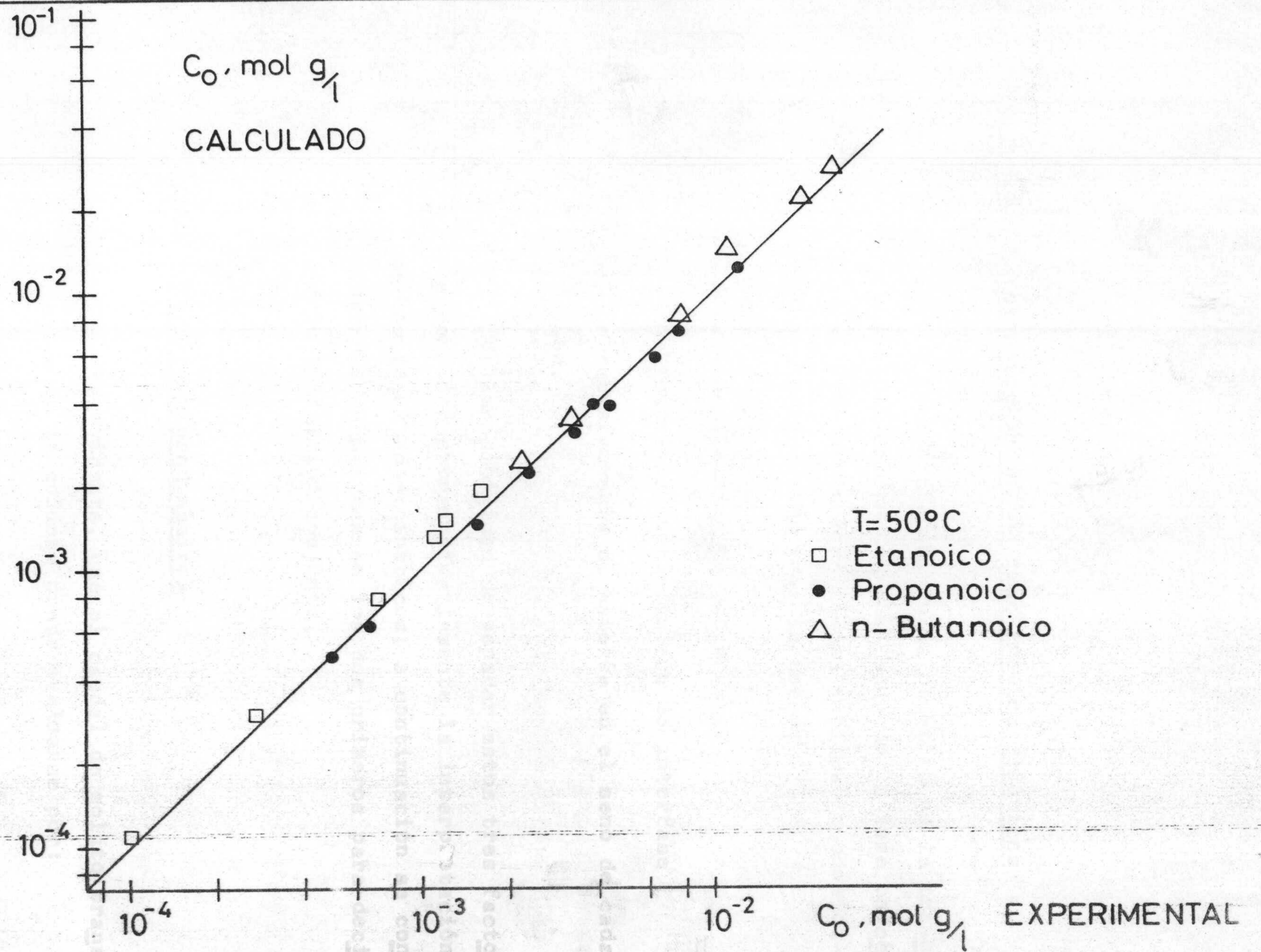


FIGURA 5-11

5.2. Interpretación de los experimentos cinéticos

La interpretación de la cinética de la transferencia del soluto desde el seno de la fase bencénica al seno de la fase acuosa implica la consideración simultánea de tres factores:

- a) La hidrodinámica de ambas fases
- b) Los fenómenos asociados con la interfase [5.15]
- c) La transferencia de materia en el seno de cada fase.

La imposibilidad de separar estos tres factores complica extraordinariamente la interpretación de los resultados cinéticos; a continuación se consideraran sucesivamente los dos primeros para decidir su aplicación conjunta.

5.2.1. Modelos hidrodinámicos

Es evidente, que el caudal de soluto transferido en la columna puede evaluarse por:

$$N \cdot A = Q_B (C_{B1} - C_{B2}) = Q_A (C_{A1} - 0) \quad [5.14]$$

ya que la concentración de entrada en el agua -
fué nula en todos los experimentos realizados .

Dentro del error experimental, los caudales de transferencia calculados por una u otra expresión coincidían aceptablemente, es decir, se cerraba el balance de soluto, si bien se ha preferido utilizar la segunda dada la mayor facilidad para la determinación del punto final en el análisis de la fase acuosa.

De acuerdo con la definición de los coeficientes de transferencia de materia, el caudal de soluto transferido podría expresarse también en la forma

$$N \cdot A = K_{BM} \cdot A \cdot (c_B - c_{Be})_m \quad [5.15]$$

siendo K_{BM} el coeficiente global medio de transferencia de materia en la columna referido a la fase bencénica, y $(c_B - c_{Be})_m$ la fuerza impulsora media sin tener en cuenta, de momento, la posible existencia de monómero y dímero en la fase bencénica. Este valor medio en ausencia de reacción química en cualquiera de las dos fases deber ser la media logarítmica entre las fuerzas impulsoras en ambos extremos de la columna.

Si se supone que ambas fases circulan en flujo de pistón, en el interior de la columna, la fuerza impulsora media vendrá dada por

$$(c_B - c_{Be})_m = \frac{(c_{B1} - c_{Be1}) - (c_{B2} - 0)}{\ln \frac{c_{B1} - c_{Be1}}{c_{B2} - 0}} \quad [5.16]$$

siendo c_{B1} y c_{B2} las concentraciones totales de soluto medidas por análisis en la fase bencénica de entrada y salida de la columna respectivamente, y c_{Be1} la concentración de equilibrio con c_{A1} .

Para los experimentos realizados con ácido acético a 30°C, la aplicación de las ecuaciones - obtenidas anteriormente para el equilibrio entre fases conduce a

$$C_{Be_1} = 0,0104 C_{A_1} \quad [5.17]$$

que junto con la ecuación [5.16] permite el cálculo de la fuerza impulsora media para cada experimento en función de los datos determinados experimentalmente e indicados en el apartado 4 de esta memoria. Con lo que utilizando los valores del área interfacial calculados en el apartado 3 se determinan los coeficientes de transferencia de materia K_{BM} a partir de la ecuación [5.15], que se indican en la tabla 5.9. y se han representado frente al número de unidades de relleno de la columna en las figuras 5-12 y 5-13.

Se observa en estas figuras que el valor de K_{BM} obtenido depende de la altura de la columna lo que indica la existencia de efectos finales, de algún fenómeno interfacial no tenido en cuenta en su cálculo, de una hipótesis incorrecta en cuanto a la hidrodinámica de ambas fases o que para el cálculo de la fuerza impulsora deba tenerse en cuenta únicamente la forma monómera del soluto.

En primer lugar se pensó en esta última circunstancia por lo que se trató de evaluar la fuerza impulsora basandose en la concentración de monómero existente en el seno de la fase bencénica y en la concentración de ácido sin disociar existente en la fase acuosa. Ahora bien al producirse

Tabla 5.9.

Experimento	Q_A (l/h)	Q_B (l/h)	n	K_{BM} ($\frac{cm}{s}$)	K'_{BM} ($\frac{cm}{s}$)	K''_{BM} ($\frac{cm}{s}$)	K'''_{BM} ($\frac{cm}{s}$)
A-14-1	4	1	4	0,00315	0,0110	0,00486	0,0152
A-14-2	4	1	6	0,00281	0,0093	0,00479	0,0139
A-14-3	4	1	8	0,00253	0,0082	0,00463	0,0128
A-14-4	4	1	10	0,00228	0,0074	0,00444	0,0120
A-24-1	4	2	4	0,00447	0,0166	0,00615	0,0213
A-24-2	4	2	4	0,00426	0,0160	0,00574	0,0199
A-24-3	4	2	6	0,00405	0,0142	0,00599	0,0193
A-24-4	4	2	8	0,00367	0,0126	0,00572	0,0177
A-24-5	4	2	10	0,00334	0,0114	0,00545	0,0166
A-24-6	4	2	10	0,00349	0,0120	0,00581	0,0176

Tabla 5.9.

(Continuación)

Experimento	Q_A (l/h)	Q_B (l/h)	n	K_{BM} ($\frac{cm}{s}$)	K'_{BM} ($\frac{cm}{s}$)	K''_{BM} ($\frac{cm}{s}$)	K'''_{BM} ($\frac{cm}{s}$)
A-26-1	6	2	4	0,00524	0,0189	0,00738	0,0247
A-26-2	6	2	6	0,00464	0,0162	0,00697	0,0223
A-26-3	6	2	8	0,00413	0,0143	0,00654	0,0200
A-26-4	6	2	10	0,00384	0,0131	0,00653	0,0193
A-28-1	8	2	4	0,00621	0,0217	0,00953	0,0300
A-28-2	8	2	4	0,00626	0,0229	0,00973	0,0321
A-28-3	8	2	6	0,00540	0,0186	0,00894	0,0266
A-28-4	8	2	8	0,00459	0,0153	0,00799	0,0227
A-28-5	8	2	10	0,00445	0,0147	0,00836	0,0230
A-28-6	8	2	10	0,00448	0,0149	0,00854	0,0233

Tabla 5.9.

(Continuación)

Experimento	Q_A (l/h)	Q_B (l/h)	n	K_{BM} ($\frac{cm}{s}$)	K'_{BM} ($\frac{cm}{s}$)	K''_{BM} ($\frac{cm}{s}$)	K'''_{BM} ($\frac{cm}{s}$)
A-44-1	4	4	4	0,00536	0,0209	0,00644	0,0245
A-44-2	4	4	6	0,00531	0,0197	0,00680	0,0244
A-44-3	4	4	8	0,00487	0,0178	0,00651	0,0226
A-44-4	4	4	10	0,00453	0,0164	0,00626	0,0213
A-64-1	4	6	4	0,00608	0,0245	0,00697	0,0274
A-64-2	4	6	6	0,00579	0,0230	0,00691	0,0265
A-64-3	4	6	8	0,00555	0,0213	0,00686	0,0254
A-64-4	4	6	10	0,00521	0,0191	0,00670	0,0243
A-64-5	4	6	6	0,00576	0,0228	0,00682	0,0263
A-64-6	4	6	8	0,00550	0,0211	0,00674	0,0251
A-68-1	8	6	4	0,00864	0,0341	0,01032	0,0288
A-68-2	8	6	6	0,00793	0,0303	0,01000	0,0266
A-68-3	8	6	8	0,00717	0,0268	0,00941	0,0335
A-68-4	8	6	10	0,00688	0,0255	0,00936	0,0325

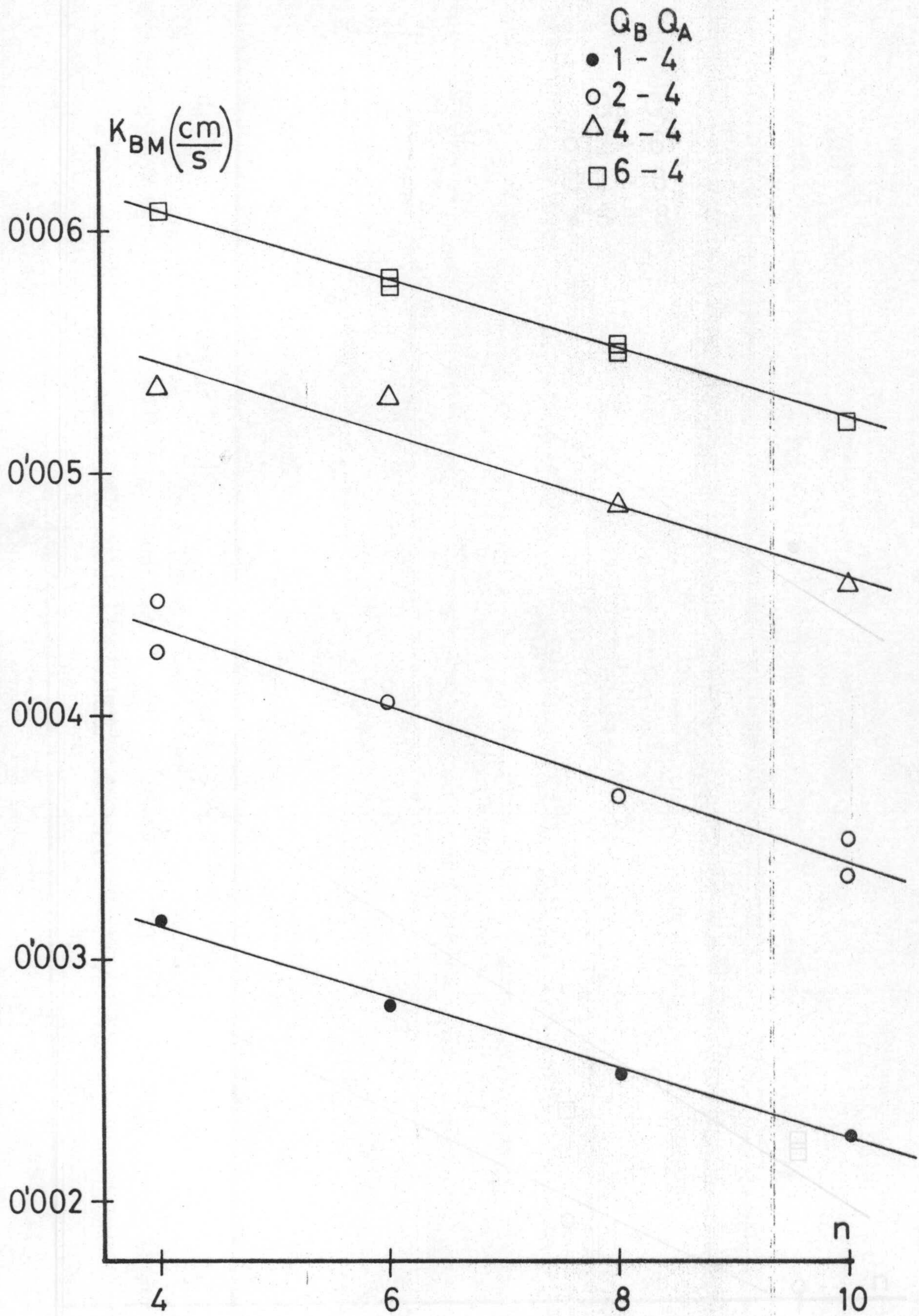


FIGURA 5-12

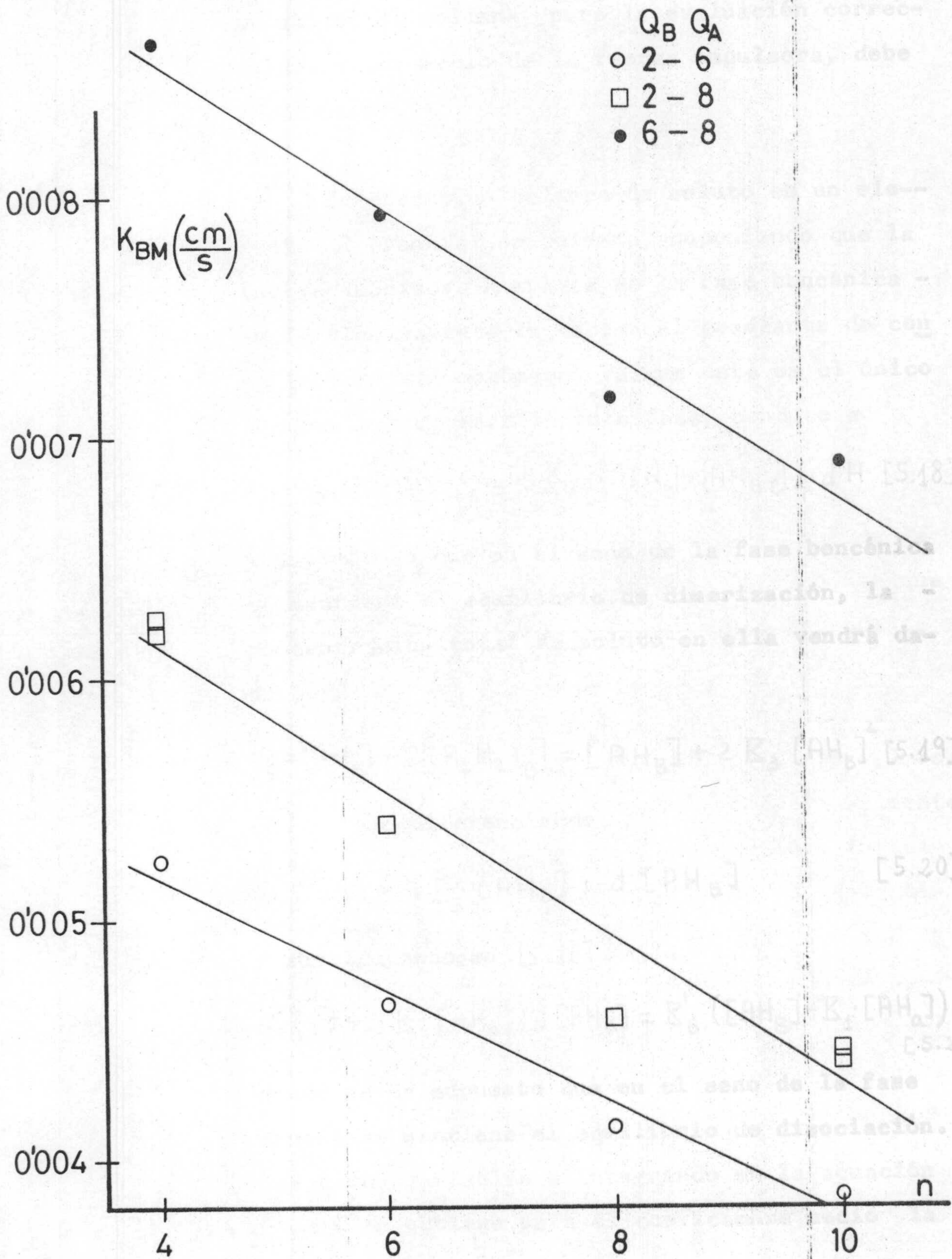


FIGURA 5-13

reacciones químicas en ambas fases el balance de soluto en la columna, para la evaluación correcta del valor medio de la fuerza impulsora, debe modificarse.

En efecto, un balance de soluto en un elemento diferencial de columna, suponiendo que la fuerza impulsora a través de la fase bencénica - sea exclusivamente la debida al gradiente de concentración del monómero, ya que este es el único que puede atravesar la interfase, conduce a

$$Q_A \cdot dc_A = -Q_B \cdot dc_B = K'_B \cdot ([AH_B] - [AH_{B_e}]) \cdot dA \quad [5.18]$$

y suponiendo que en el seno de la fase bencénica se mantiene el equilibrio de dimerización, la concentración total de soluto en ella vendrá dada por

$$c_B = [AH_B] + 2[(A_2H_2)_B] = [AH_B] + 2K_3 [AH_B]^2 \quad [5.19]$$

con lo que diferenciando

$$dc_B = (1 + 4K_3 [AH_B]) d[AH_B] \quad [5.20]$$

y sustituyendo en [5.18]

$$-Q_B (1 + 4K_3 [AH_B]) d[AH_B] = K'_B ([AH_B] - K_1 [AH_a]) dA \quad [5.21]$$

donde se ha supuesto que en el seno de la fase acuosa se mantiene el equilibrio de disociación. Separando variables e integrando en la ecuación [5.21] se obtiene para el coeficiente medio la expresión

$$K'_{BM} = \frac{Q_3}{H} \int_{[AH_{B_2}]}^{[AH_{B_1}]} \frac{(1 + 4K_3 [AH_B])}{[AH_B] - K_1 [AH_a]} d[AH_B] \quad [5.22]$$

Estas integrales se han resuelto numéricamente para los experimentos realizados, calculando los valores de $[AH_A]$ a cada altura de la columna por balances parciales de soluto y las constantes K_1 , K_2 y K_3 a la temperatura correspondiente a cada altura, suponiendo que en la columna la temperatura varia linealmente con la concentración de la fase bencénica para tener en cuenta los pequeños cambios de temperatura en la misma. En el -- apendice 1 de esta memoria se indica la secuencia de cálculo utilizada para la evaluación de estas integrales. Los valores de K'_{BM} obtenidos se indican también en la tabla 5.9, y se han representado frente al número de unidades de relleno de la columna en las figuras 5-14 y 5-15, en las que sigue observándose que el coeficiente depende de la altura de la columna.

Es interesante señalar que tanto los valores de K_{BM} como los de K'_{BM} parecen variar linealmente con el número de unidades de relleno como indican los coeficientes de regresión recogidos en la tabla 5-10, en la que se encuentran también los valores de las pendientes obtenidos por ajuste. Estas pendientes señalan una fuerte influencia del caudal de agua en el funcionamiento de la columna, atenuándose la variación de los coeficientes globales con la altura de relleno al disminuir el caudal de agua, sin embargo la influencia del caudal de benceno no es apreciable sobre los valores de la pendiente de K_{BM} frente a n y es muy pequeña para K'_{BM} .

FIGURA 5-14

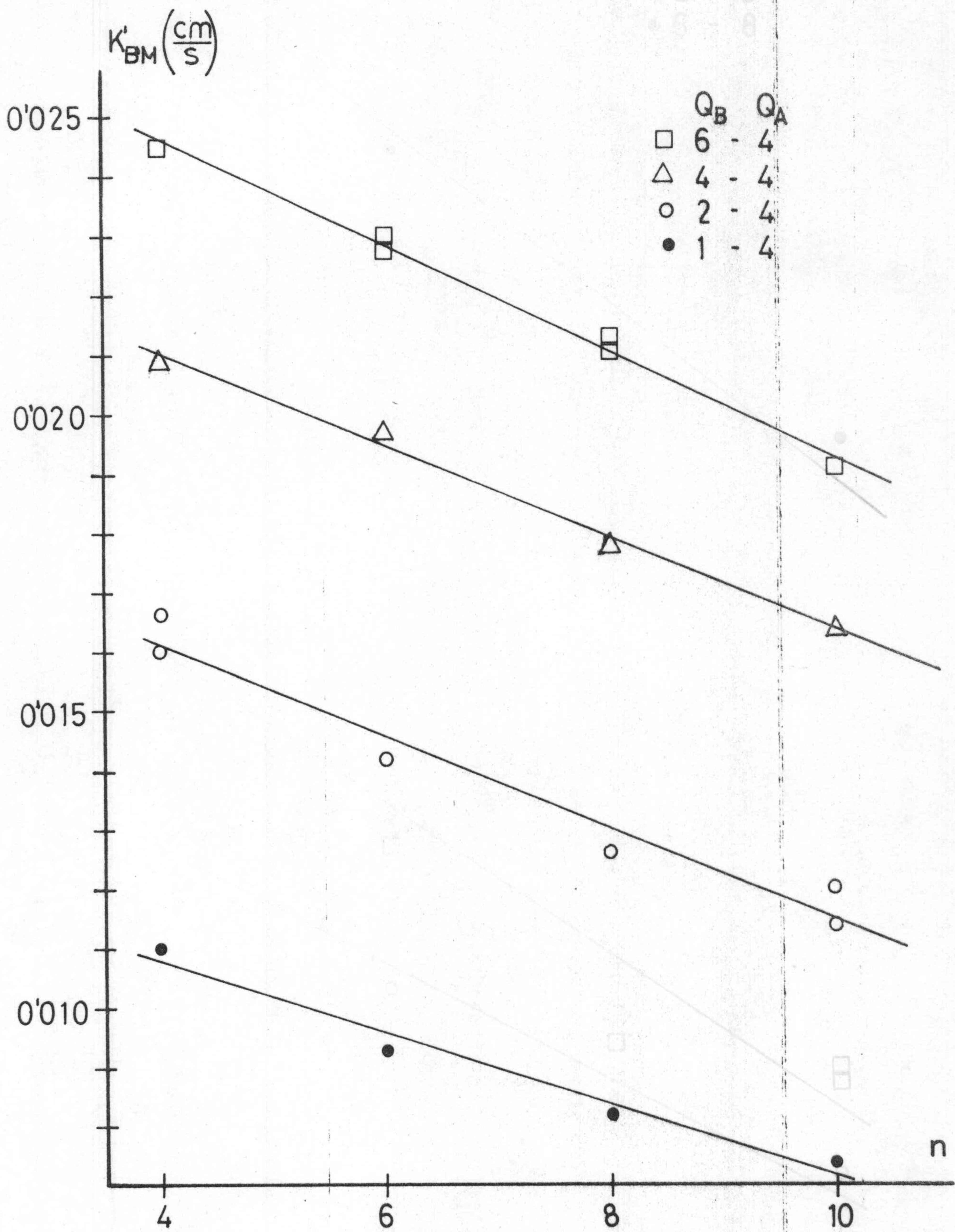


FIGURA 5-14

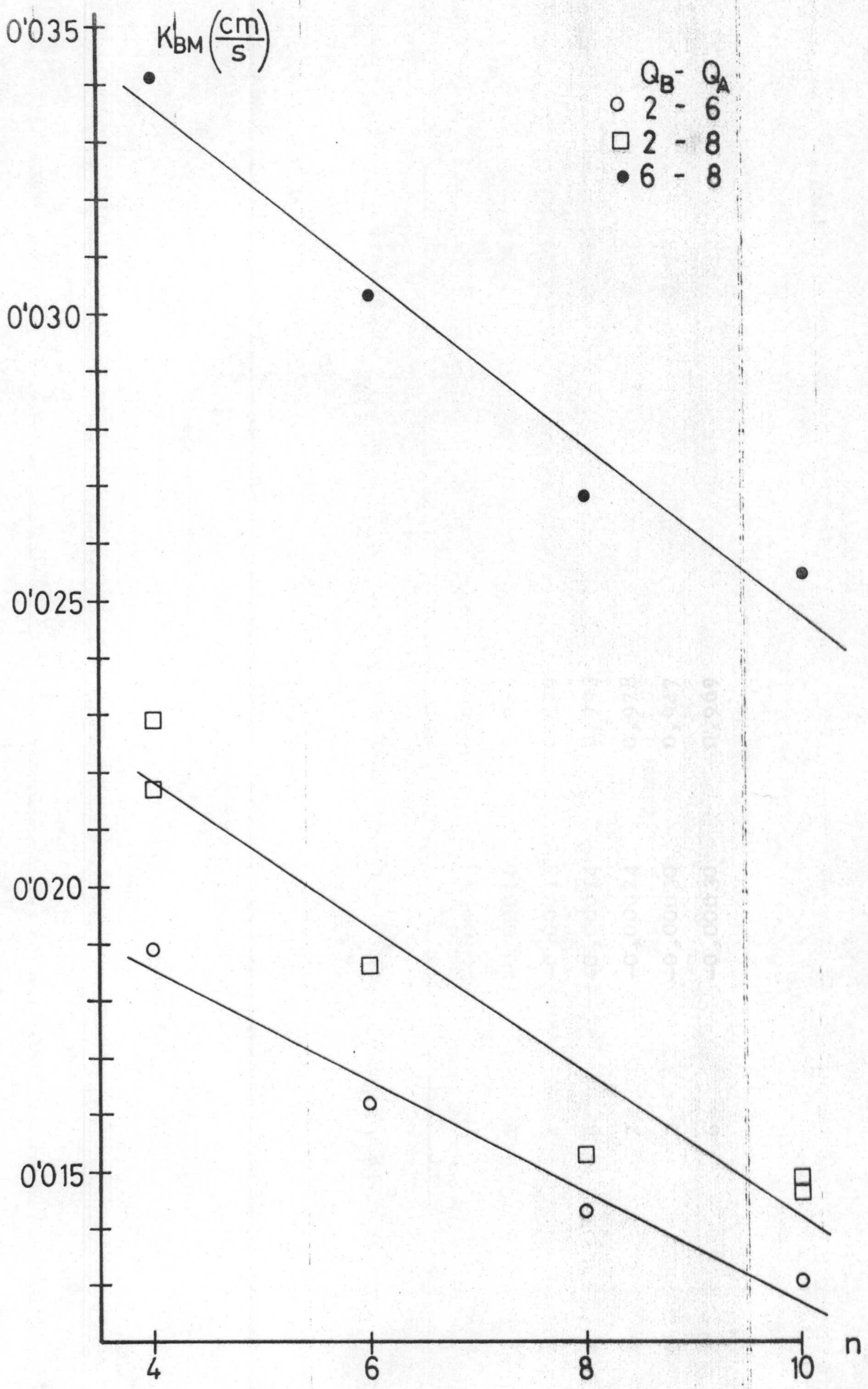


FIGURA 5-15

Tabla 5.10

Q_A (1/h)	Q_B (1/h)	Pendiente $K_{BM} - n$	Coefficiente regresión	Pendiente $K'_{BM} - n$	Coefficiente regresión
4	1	-0,00015	0,995	-0,00060	0,972
4	2	-0,00016	0,964	-0,00077	0,964
4	4	-0,00015	0,929	-0,00077	0,993
4	6	-0,00014	0,993	-0,00089	0,993
6	2	-0,00024	0,978	-0,00097	0,971
8	2	-0,00030	0,947	-0,00127	0,932
8	6	-0,00030	0,969	-0,00147	0,961

Estos resultados nos llevaron a pensar que la influencia de las condiciones hidrodinámicas de circulación de ambas fases podrían explicar - las variaciones observadas.

En la tabla 5.11 se indican los caudales de mojado y los números de Reynolds a 30°C para los distintos caudales de agua empleados, en la que se observa que en todos los casos es de espe

Tabla 5.11.

<u>Q_R (l/h)</u>	<u>$L_{MA} \left(\frac{cm^2}{s} \right)$</u>	<u>Re_A</u>
4	0,277	137
6	0,416	206
8	0,554	274

rar qu el agua circule en régimen laminar, aunque con formación de ondas en la interfase.

Teniendo en cuenta que los caudales de beneno son del mismo orden de magnitud que los de agua y su sección de paso mucho mayor, debe esperarse que éste tambien circule en régimen laminar, por lo que integrando las ecuaciones de cambio de cantidad de movimiento podrian obtenerse los perfiles de velocidad de ambas fases.

Es evidente, sin embargo, que la complicada geometria del relleno no permitirá llevar a cabo esta integración, por lo que se decidió estudiar esta circulación, en primer lugar, con un modelo simplificado formado por dos tubos concén

tricos verticales de manera que el perímetro del tubo interno coincidiera con el perímetro medio del relleno.

En estas condiciones, y admitiendo de momento que el gradiente axial de presión es el mismo para ambas fases, la aplicación de la ecuación de conservación de la cantidad de movimiento a cada fase conduce a

$$\mu_A \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \cdot \frac{d v_{zA}}{dr} \right) \right] = \frac{dP}{dz} - \rho_A \cdot g \quad [5.23]$$

$$\mu_B \left[\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \cdot \frac{d v_{zB}}{dr} \right) \right] = \frac{dP}{dz} - \rho_B \cdot g \quad [5.24]$$

con las siguientes condiciones límites

$$r = R_1 \quad v_{zA} = 0 \quad [5.25]$$

$$r = R_2 \quad v_{zB} = 0 \quad [5.26]$$

$$r = R_i \quad v_{zA} = v_{zB} \quad [5.27]$$

$$r = R_i \quad -\mu_A \frac{d v_{zA}}{dr} = -\mu_B \frac{d v_{zB}}{dr} \quad [5.28]$$

imponiéndose además que hay un caudal ascendente neto de benceno y otro descendente de agua con lo que existen dos condiciones más que debe de cumplir el sistema de ecuaciones.

$$-Q_A = \int_{R_1}^{R_i} v_{zA} \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \quad [5.29]$$

$$Q_B = \int_{R_i}^{R_2} v_{zB} \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr \quad [5.30]$$

En el apéndice 2 de esta memoria se ha integrado el sistema representado por las ecuaciones [5.23] a [5.30], obteniéndose como resultado el perfil de velocidades y el radio (R_i) correspondiente a la interfase benceno-agua. La aplicación de este método de cálculo a las condiciones correspondientes al ecuador de una esfera del relleno conduce al perfil de velocidades que, a título de ejemplo, se indica en la figura 5-16 para un caudal de benceno de 1 l/h y un caudal de agua de 4 l/h, y los valores de R_i obtenidos para las distintas parejas de caudales se indican en la tabla 5.12 así como el correspondiente espesor de la película acuosa.

En la tabla 5.12 se indican también los valores de los espesores de la capa acuosa y de R_i obtenidos fotográficamente. Estos valores no experimentan variación significativa con los caudales de ambas fases pero son considerablemente superiores a los obtenidos teóricamente, diferencia que puede atribuirse a dos causas principales:

a) en el modelo teórico se supone circulación entre dos tubos concéntricos lo que implica la existencia únicamente de componentes axiales de la velocidad en ambas fases, pero dada la geometría del relleno la fase acuosa está sometida a continuos cambios de dirección con componentes radiales de velocidad no nulas que tenderán a aumentar su espesor.

b) también se ha supuesto que el gradiente de

FIGURA 5-16

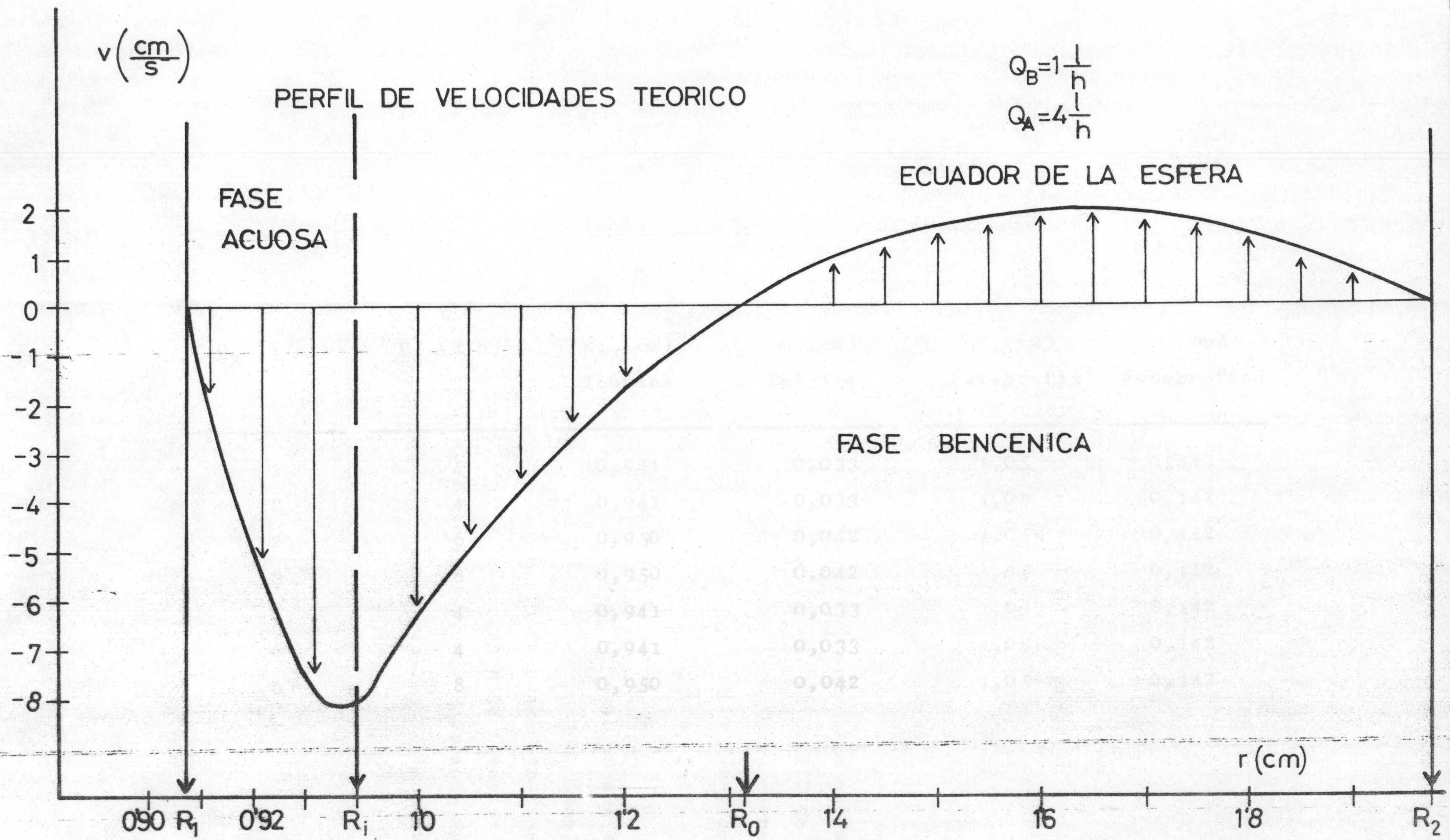


FIGURA 5-16

Tabla 5.12.

Q_B (l/h)	Q_A (l/h)	Ri (cm) Teórico	e (cm) Teórico	Ri (cm) Fotografía	e (cm) Fotografía
1	4	0,941	0,033	1,05	0,142
2	4	0,941	0,033	1,05	0,142
2	6	0,950	0,042	1,05	0,142
2	8	0,950	0,042	1,05	0,142
4	4	0,941	0,033	1,05	0,142
6	4	0,941	0,033	1,05	0,142
6	8	0,950	0,042	1,05	0,142

presión es el mismo para ambas fases lo cual no es exacto totalmente en la realidad, pues aunque en la base de la columna se puede admitir igualdad de presión por existir una interfase horizontal plana, en el tope de la columna la fase bencénica rodea a la fase acuosa por lo que existirá una diferencia de presión entre ambas por efecto de la tensión interfacial.

Por todo esto se ideó un nuevo planteamiento del sistema de ecuaciones en el que se partiera - del valor de R_i como dato experimental y se eliminara la hipótesis de iguales gradientes de presión en ambas fases (apéndice 3). El resultado obtenido con este nuevo planteamiento para el perfil de velocidades frente al ecuador de la esfera, correspondiente a un caudal de benceno de 1 l/h y de agua de 4 l/h, se indica en la figura 5-17.

Los cálculos anteriores, a pesar de sus limitaciones por las simplificaciones introducidas, ponen claramente de manifiesto (figuras 5-16 y 5-17) que en la interfase la fase bencénica tiene velocidad negativa, es decir, es arrastrada por la fase acuosa y esto sigue ocurriendo en un espesor muy apreciable de fase bencénica lo que implica una mezcla axial muy importante de esta fase y permite descartar que su circulación puede aproximarse al flujo de pistón supuesto en el cálculo de K_{BM} y K'_{BM} .

En la tabla 5.13 se indican los valores del caudal de benceno descendente (φ_R), del radio al

FIGURA 5-17

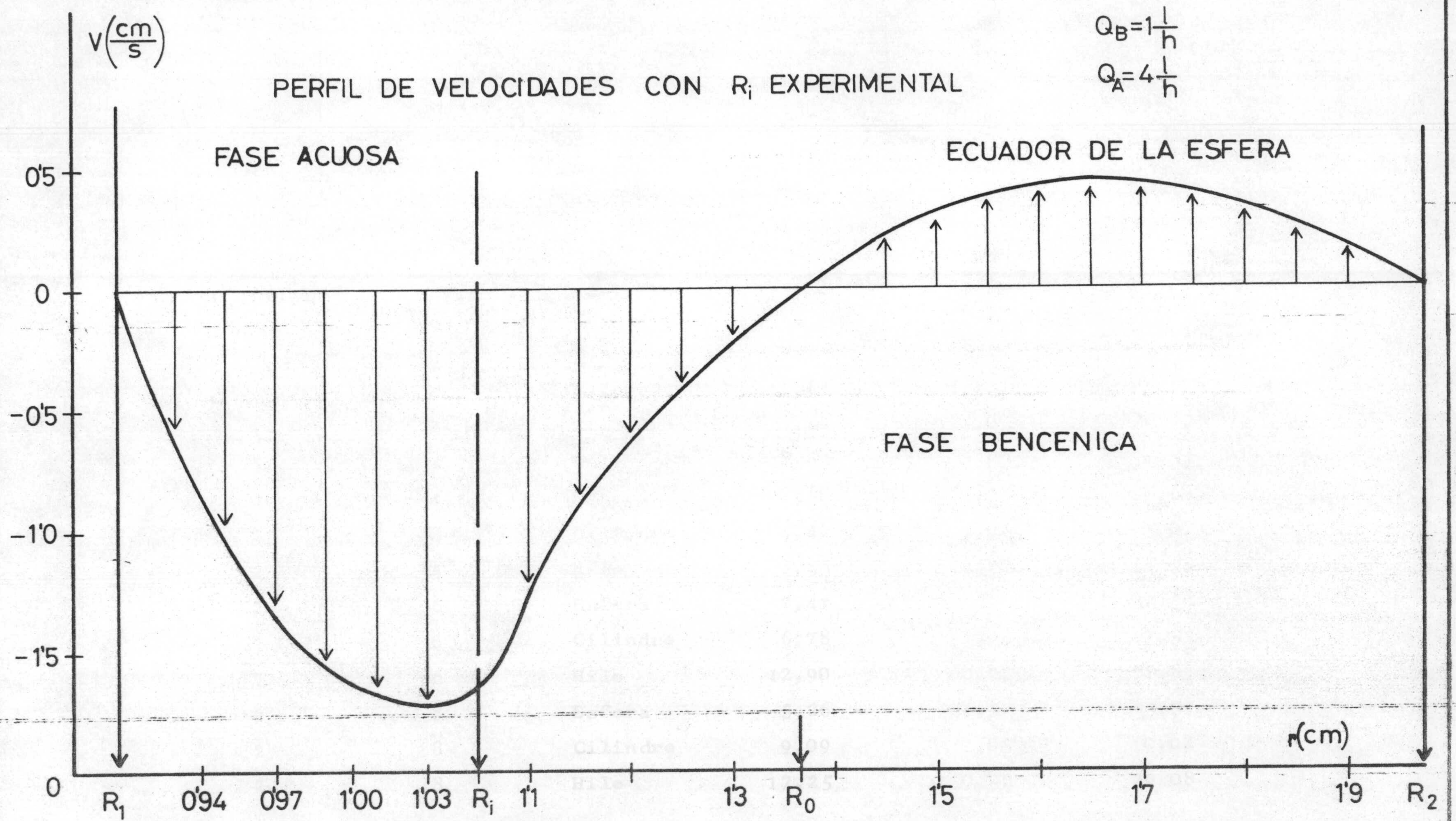


FIGURA 5-17

Tabla 5.13

Q_B (1/h)	Q_A (1/h)	Posición	$-Q_R$ ($\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$)	R_0 (cm)	$-V_{ZBi}$ ($\frac{\text{cm}}{\text{s}}$)
1	4	Esfera	1,63	1,37	1,67
1	4	Cilindro	4,54	1,05	5,02
1	4	Hilo	8,62	0,92	14,54
2	4	Esfera	1,56	1,35	1,66
2	4	Cilindro	4,47	1,04	5,02
2	4	Hilo	8,55	0,92	14,54
2	6	Esfera	2,41	1,36	2,50
2	6	Cilindro	6,78	1,04	7,53
2	6	Hilo	12,90	0,92	21,8
2	8	Esfera	3,26	1,37	3,33
2	8	Cilindro	9,09	1,05	10,04
2	8	Hilo	17,25	0,92	29,08

Tabla 5.13.

(Continuación)

Q_B (1/h)	Q_A (1/h)	Posición	$-Q_R$ ($\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$)	R_0 (cm)	$-V_{ZBi}$ ($\frac{\text{cm}}{\text{s}}$)
4	4	Esfera	1,44	1,33	1,65
4	4	Cilindro	4,33	1,02	5,01
4	4	Hilo	8,39	0,91	14,53
6	4	Esfera	1,33	1,31	1,64
6	4	Cilindro	4,20	1,00	5,00
6	4	Hilo	8,24	0,89	14,52
6	8	Esfera	3,00	1,34	3,32
6	8	Cilindro	8,80	1,03	10,03
6	8	Hilo	16,93	0,91	29,07

cual la velocidad del benceno cambia de negativa a positiva (R_0) y de la velocidad interfacial - del benceno (v_{zB_i}), para cada pareja de caudales empleada y en los puntos característicos de la columna (ecuador de la esfera, enfrente del cilindro y en el chorro de entrada) calculados por el segundo procedimiento indicado anteriormente - (apendice 3). Puede observarse en esta tabla que el caudal de benceno descendente arrastrado por la fase acuosa es en general superior al caudal neto ascendente de esta misma fase, lo que implica que la mezcla de la fase bencénica en sentido longitudinal es muy intensa.

Por otra parte, los ensanchamientos y los estrechamientos continuos del espacio disponible para la circulación de ambas fases, debido a la geometría del relleno, determinan variaciones - del caudal de recirculación φ_R muy importantes (el caudal de recirculación frente a la parte media de un cilindro es de 2,5 a 3 veces superior al caudal de recirculación frente al ecuador de la esfera) lo que determina intercambios de materia y por consiguiente mezcla en el sentido radial en cada unidad de relleno de la columna.

La existencia de estas corrientes de mezcla longitudinal y radial nos llevaron a plantear el otro modelo hidrodinámico extremo: mezcla perfecta en sentido axial en la fase bencénica; lo que implicaría que la concentración en la fase bencénica a lo largo de la columna sería la co-

respondiente a la salida (c_{B2}) y la fuerza impulsora media debería calcularse mediante la expresión:

$$(c_B - c_{Be})_m = \frac{0,0104 \cdot c_{A1}}{\ln \frac{c_{B2}}{c_{B2} - 0,0104 \cdot c_{A1}}} \quad [5.31]$$

si no se tiene en cuenta de momento la dimerización en la fase orgánica ni la disociación en la fase acuosa.

En la tabla 5.9 se han indicado también los valores del coeficiente de transferencia de materia calculados con esta fuerza impulsora que se denominan K''_{BM} . Estos valores se han representado frente al número de unidades de relleno en las figuras 5-18 y 5-19, en las que se observa que a pesar de tratarse de la hipótesis hidrodinámica opuesta a la utilizada anteriormente (es evidente que la realidad debe de estar entre ambas) los coeficientes de transferencia de materia siguen disminuyendo con la altura de la columna, aunque la variación es menos acusada.

Si se emplea como fuerza impulsora la debida a la concentración de monómero exclusivamente, pero considerando también mezcla perfecta en la fase bencénica

$$(AH_B - AH_{Be})_m = \frac{0,0104 \cdot AH_{A1}}{\ln \frac{AH_{B2}}{AH_{B2} - 0,0104 \cdot AH_{A1}}} \quad [5.32]$$

se obtienen los coeficientes de transferencia de materia designados por K'''_{BM} que se indican también en la tabla 5.9 y se han representado frente al

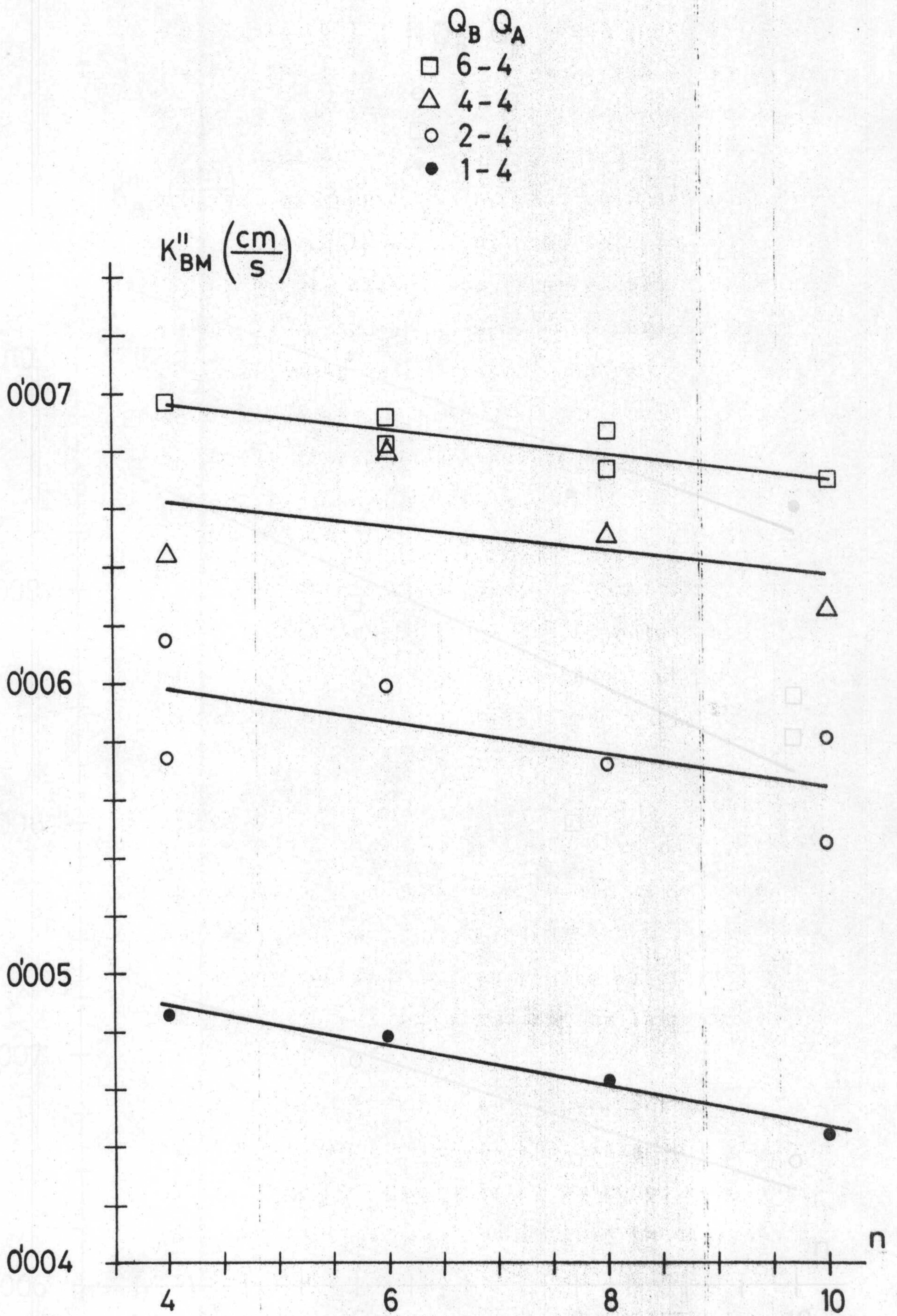


FIGURA 5-18

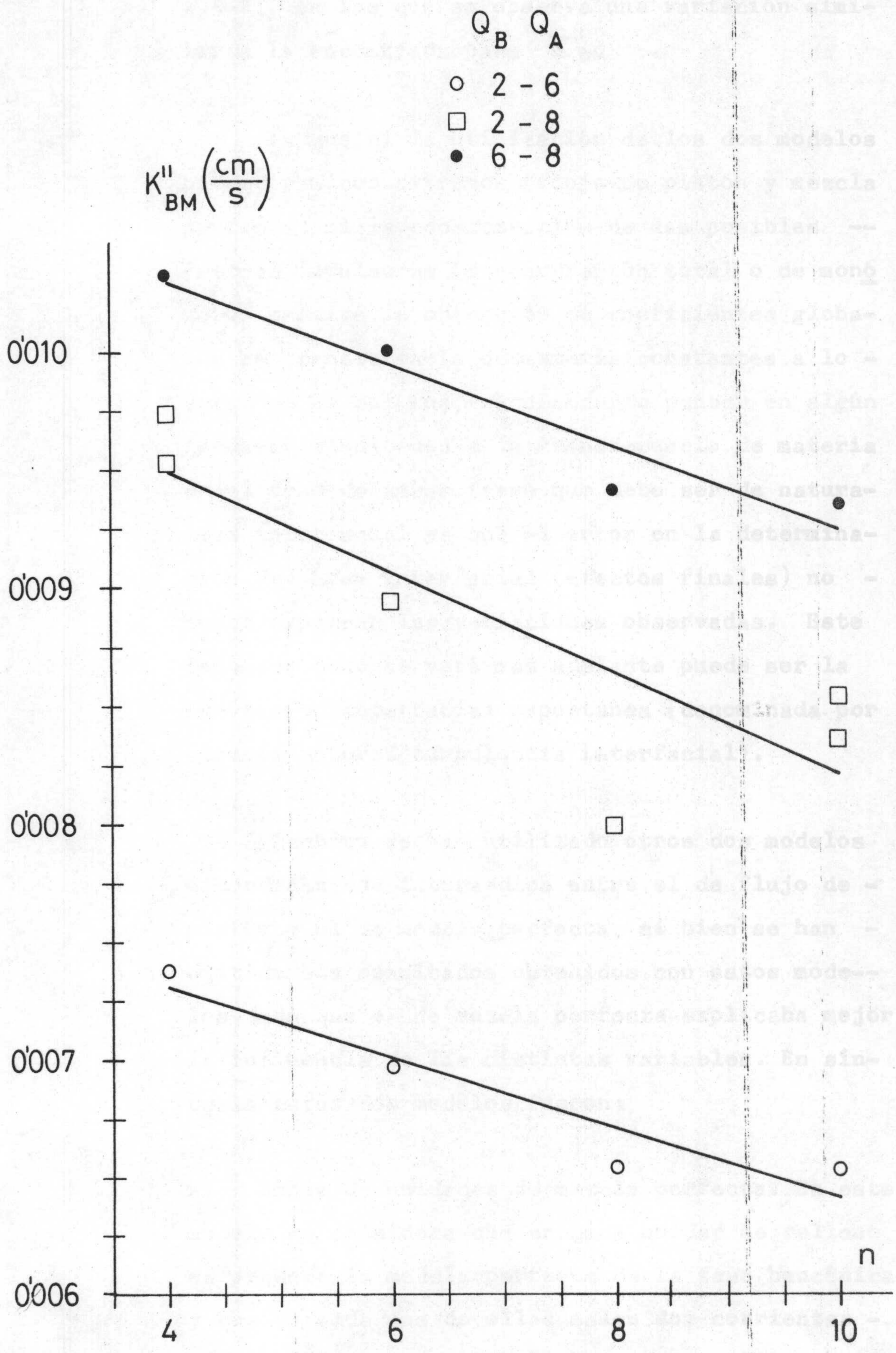


FIGURA 5-19

número de unidades de relleno en las figuras 5-20 y 5-21, en las que se observa una variación similar a la encontrada para K''_{BM} .

Ya que ni la utilización de los dos modelos hidrodinámicos extremos (flujo de pistón y mezcla perfecta) ni la consideración de las posibles -- fuerzas impulsoras (concentración total o de monómero) permite la obtención de coeficientes globales de transferencia de materia constantes a lo largo de la columna, es necesario pensar en algún fenómeno simultáneo a la transferencia de materia en el seno de ambas fases que debe ser de naturaleza interfacial ya que el error en la determinación del área interfacial (efectos finales) no puede explicar las variaciones observadas. Este fenómeno como se verá mas adelante puede ser la convección interfacial espontánea (denominada por algunos autores turbulencia interfacial).

Tambien se han utilizado otros dos modelos hidrodinámicos intermedios entre el de flujo de pistón y el de mezcla perfecta, si bien se han omitido los resultados obtenidos con estos modelos dado que el de mezcla perfecta explicaba mejor la influencia de las distintas variables. En síntesis estos dos modelos fueron:

a) Serie de unidades de mezcla perfecta. En este modelo se considera que en cada unidad de relleno se produce la mezcla perfecta de la fase bencénica y que de cada una de ellas salen dos corrientes -- con igual concentración, una ascendente de caudal

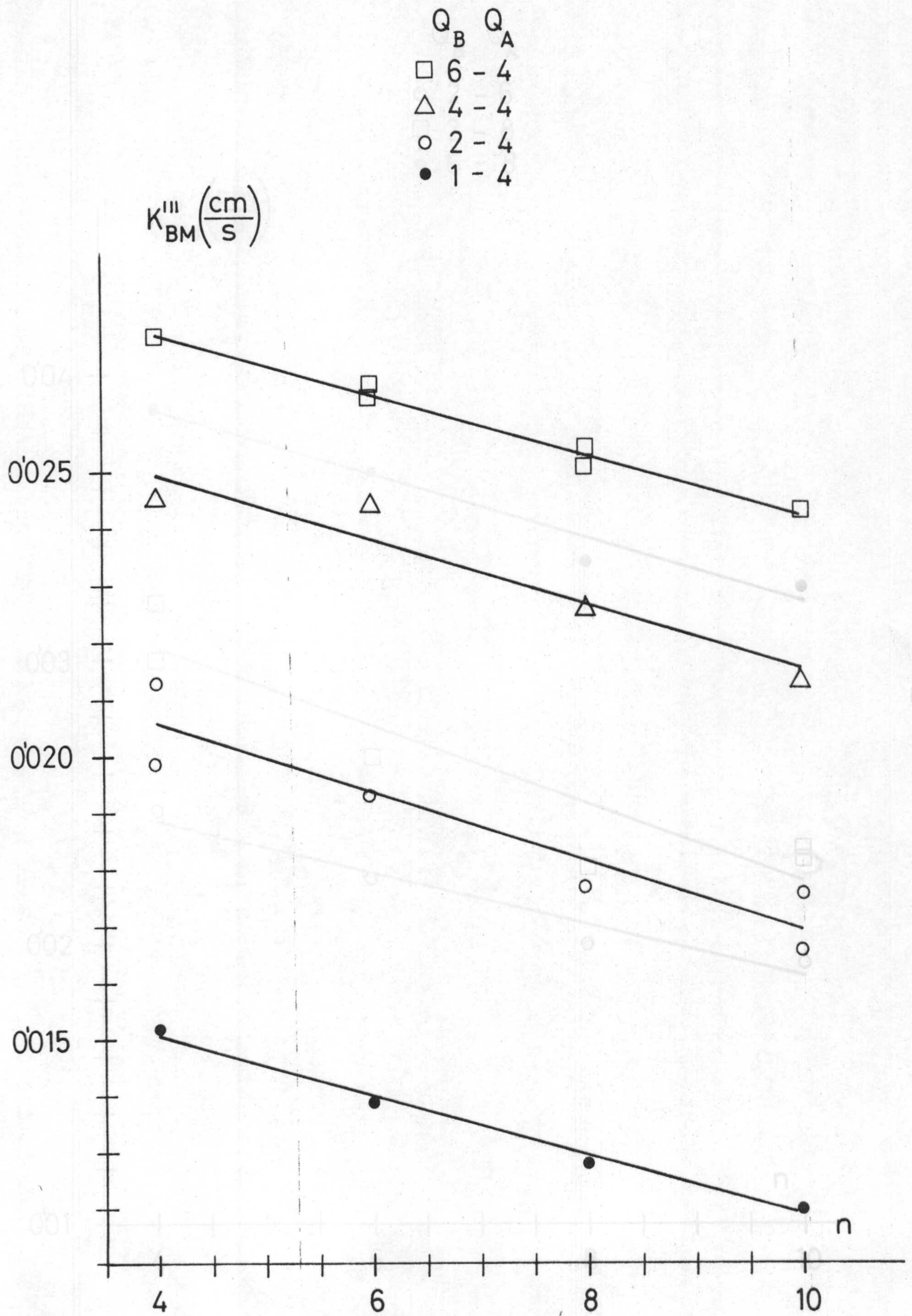


FIGURA 5-20

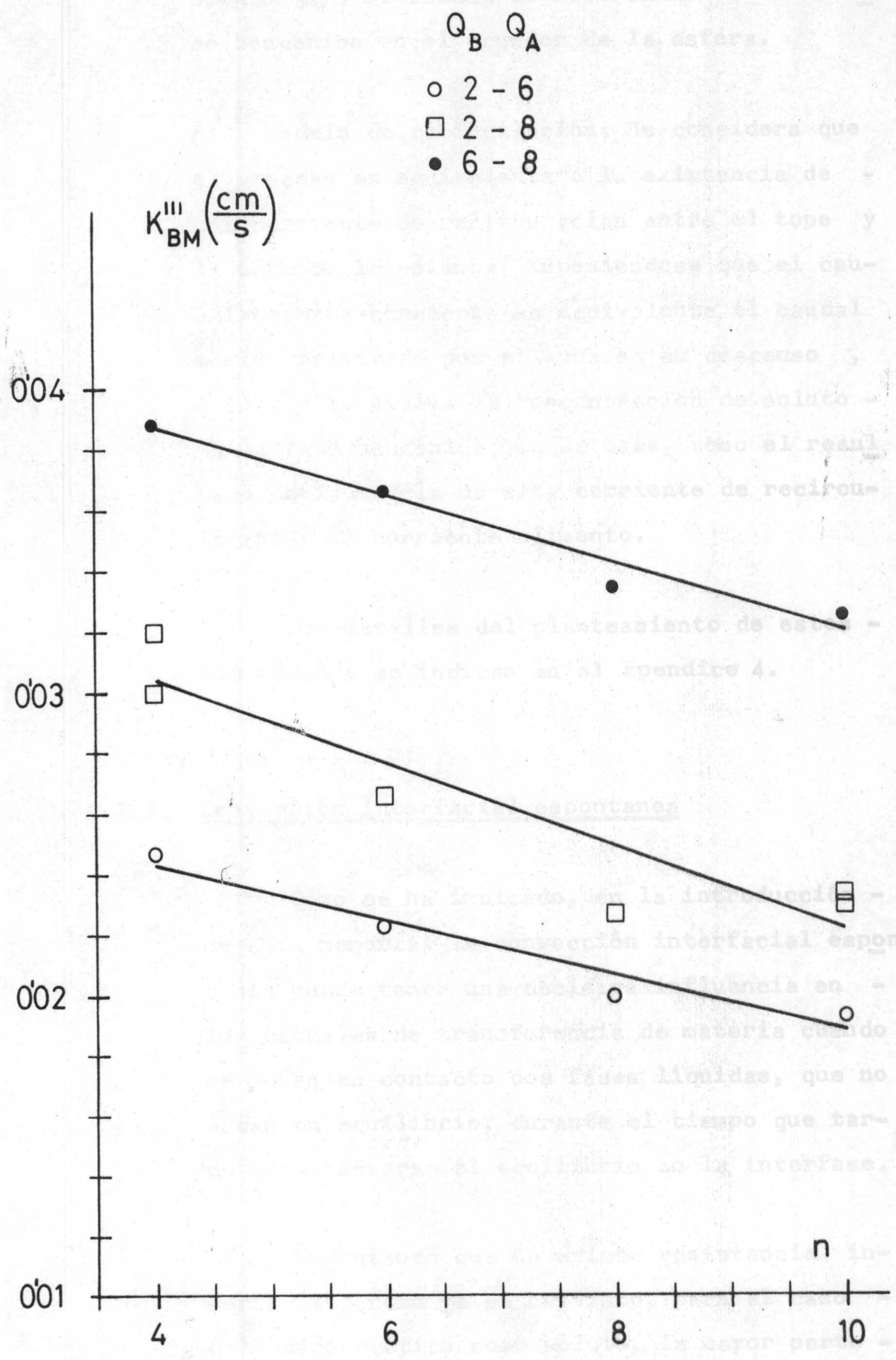


FIGURA 5-21

$Q_B + Q_{RE}$ y otra descendente de caudal Q_{RE} ;
siendo Q_{RE} el caudal de recirculación de la fase bencénica en el ecuador de la esfera.

b) Modelo de recirculación. Se considera que el proceso es equivalente a la existencia de una corriente de recirculación entre el tope y la base de la columna, suponiéndose que el caudal de esta corriente es equivalente el caudal medio arrastrado por el agua en su descenso, Q_{RM} , y se evalúa la concentración de soluto en la fase bencénica, en la base, como el resultado de la mezcla de esta corriente de recirculación y la corriente alimento.

Los detalles del planteamiento de estos dos modelos se indican en el apéndice 4.

5.2.2. Convección interfacial espontánea

Como se ha indicado, en la introducción de esta memoria, la convección interfacial espontánea puede tener una decisiva influencia en los caudales de transferencia de materia cuando se ponen en contacto dos fases líquidas, que no están en equilibrio, durante el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio en la interfase.

Suponiendo que no existe resistencia interfacial (como ya se ha visto, para el caso del ácido acético como soluto, la mayor parte de los investigadores están de acuerdo en este

hecho) cuando se alcance el equilibrio en la inter fase la velocidad de transferencia de materia ven drá controlada por la difusión o convección en el seno de ambas fases y debería depender exclugi vamente de las condiciones hidrodinámicas, geomé tricas y de la naturaleza del sistema, pero no del área de contacto.

Sin embargo, en los primeros momentos de po nerse en contacto las dos fases se produce la - turbulencia interfacial como consecuencia de los cambios de la tensión interfacial con la concen tración de soluto, esta turbulencia incrementa - considerablemente la transferencia de soluto pe ro se amortigua al ir aproximándose la interfase a las condiciones de equilibrio.

Teniendo en cuenta los trabajos de Ostrovs kii y col. (1975) podría suponerse que la contri bución de la turbulencia interfacial al coeficien te de transferencia de materia se amortigua expo nencialmente con el tiempo de contacto, de mane ra que el coeficiente medido experimentalmente - vendrá dado por

$$K_B = K_{BD} + \alpha \cdot e^{-\beta \cdot \tau} \quad [5.33]$$

donde K_{BD} representa el valor del coeficiente correspondiente a la situación usualmente acepta da en estos procesos: gradientes de concentración en el seno de ambas fases y equilibrio interfa cial, y el segundo término representa la contri bución de la turbulencia interfacial a la trans ferencia de materia que debe ser máxima en el mo mento de ponerse en contacto ambas fases y amor-

tiguar rápidamente con el tiempo de contacto hasta hacerse prácticamente despreciable.

En el contactor utilizado en esta investigación se determinan coeficientes medios de transferencia de materia que vendrian dados por

$$K_{BM} = \frac{1}{z} \int_0^z (K_{BD} + \alpha \cdot e^{-\beta z}) dz \quad [5.34]$$

integrando esta expresión

$$K_{BM} = K_{BD} + \frac{\alpha}{\beta} \frac{1 - e^{-\beta z}}{z} \quad [5.35]$$

Para una geometría del relleno constante y las mismas condiciones hidrodinámicas (caudales constantes) se puede admitir que el tiempo de contacto es proporcional al area interfacial

$$z = \delta \cdot A \quad [5.36]$$

con lo que la ecuación [5.35] puede expresarse en la forma

$$K_{BM} \cdot A = K_{BD} \cdot A + \frac{\alpha}{\beta'} (1 - e^{-\beta' \cdot A}) \quad [5.37]$$

siendo

$$\beta' = \beta \cdot \delta \quad [5.38]$$

La ecuación [5.37] puede admitir para su aplicación práctica las siguientes simplificaciones:

a) Considerar que a las áreas interfaciales utilizadas en esta investigación el término exponencial se haga despreciable frente a la unidad, con lo que quedaría

$$K_{BM} \cdot A = K_{BD} \cdot A + \frac{\alpha}{\beta'} \quad [5.39]$$

y una representación de $K_{BM} \cdot A$ frente a A daría una línea recta con pendiente igual a K_{BD} y un valor positivo para la ordenada en el origen, que engloba los dos parámetros característicos de la turbulencia interfacial.

Esta situación se presentará cuando las áreas de contacto utilizadas sean lo suficientemente grandes para que en la columna desaparezca por completo la convección interfacial espontánea.

b) Si el término exponencial no es despreciable (áreas interfaciales pequeñas) cabría efectuar un desarrollo en serie del mismo según

$$e^{-\beta' \cdot A} = 1 - \beta' \cdot A + \frac{1}{2} (\beta' \cdot A)^2 - \frac{1}{3} (\beta' \cdot A)^3 + \dots \quad [5.40]$$

y dependiendo de la magnitud del parámetro β' se podrían plantear los siguientes casos:

b-1) considerar solo el primer término del desarrollo que conduce a

$$K_{BM} = K_{BD} \quad [5.41]$$

que implica independencia del coeficiente con el área de contacto y por tanto valores de β' tan pequeños que indican una influencia despreciable de la turbulencia interfacial en el proceso de transferencia de materia.

b-2) considerar los dos primeros términos

$$K_{BM} = K_{BD} + \alpha \quad [5.42]$$

que también implica constancia del coeficiente pero con valores superiores a los correspondientes a la transferencia de materia por difusión

o convección en el seno de ambas fases. Esta circunstancia solo se daría para muy pequeñas áreas de contacto.

b-3) considerar los tres primeros términos que lleva a

$$K_{BM} = K_{BD} + \alpha - \frac{\alpha \cdot \beta'}{2} A \quad [5.43]$$

Es evidente que de no despreciar el término exponencial esta tercera solución es la más correcta y debe englobar a las dos anteriores, por lo que los coeficientes obtenidos con los cuatro modelos hidrodinámicos utilizados se ajustaron a las ecuaciones [5.39] y [5.43] encontrándose mejores coeficientes de regresión para la primera, como era de esperar dadas las áreas interfaciales, relativamente grandes, utilizadas. Sin embargo, este resultado pone también de manifiesto que el valor de β' no es excesivamente pequeño lo que unido al hecho de una ordenada en el origen apreciable en los ajustes de la ecuación [5.39] indican una turbulencia interfacial intensa que se amortigua rápidamente con el tiempo de contacto.

Estos resultados nos decidieron a utilizar la ecuación [5.39] para relacionar los coeficientes con el área interfacial de contacto. Por otra parte, los mejores coeficientes de regresión se obtuvieron utilizando la hipótesis de mezcla perfecta en la fase bencénica, lo que junto con el resultado de la integración de las ecuaciones de movimiento que ponían de manifiesto una intensa

mezcla en sentido radial y axial nos decidió a utilizar este modelo hidrodinámico.

No obstante, se continuará utilizando como fuerza impulsora la basada en la concentración total de soluto y la basada en la concentración de monómero en la fase bencénica y de ácido sin disociar en la fase acuosa, es decir, los coeficientes que se han denominado K_{BM}'' y K_{BM}''' respectivamente.

5.2.3. Influencia de los caudales de ambas fases

En las figuras 5-22 y 5-23 se han representado los valores de $K_{BM}'' \cdot A$ frente a A y en las figuras 5-24 y 5-25 los de $K_{BM}''' \cdot A$ frente a A . Puede observarse en estas figuras que los resultados obtenidos se ajustan aceptablemente a los predicho por la ecuación [5.39], y por otra parte se observa también que las ordenadas en el origen de estas rectas parecen ser independientes del caudal de benceno, lo cual es lógico ya que la ordenada en el origen de esta representación es una medida de la turbulencia interfacial que es función del tiempo de contacto, el cual no cambia prácticamente con el caudal de benceno, como se observa en la tabla 5.13 donde se recogen las velocidades interfaciales obtenidas por integración de las ecuaciones de movimiento.

En las tablas 5.14 y 5.15 se recogen los valores de la pendiente, K_{BD}'' o K_{BD}''' , y de la or-

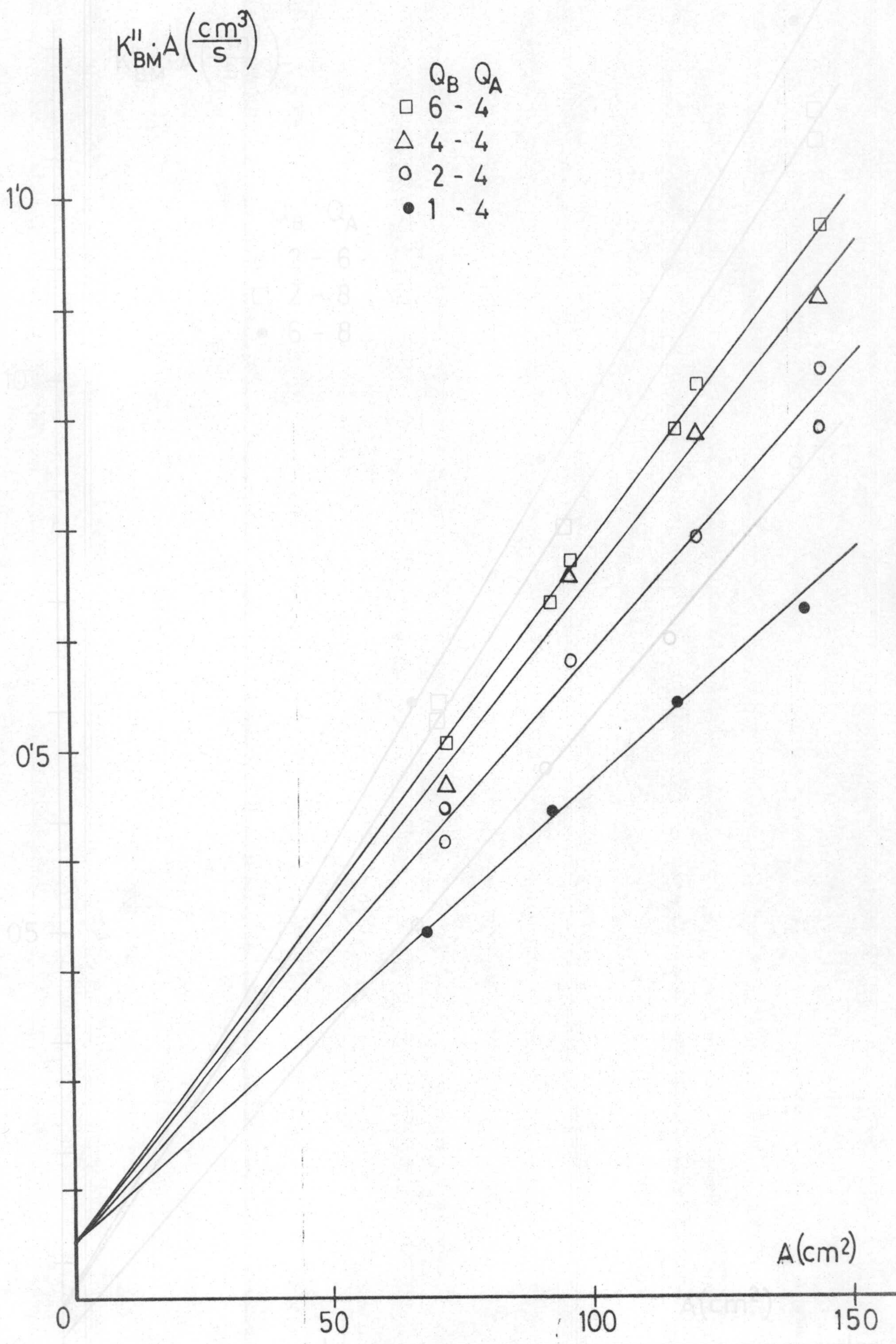


FIGURA 5-22

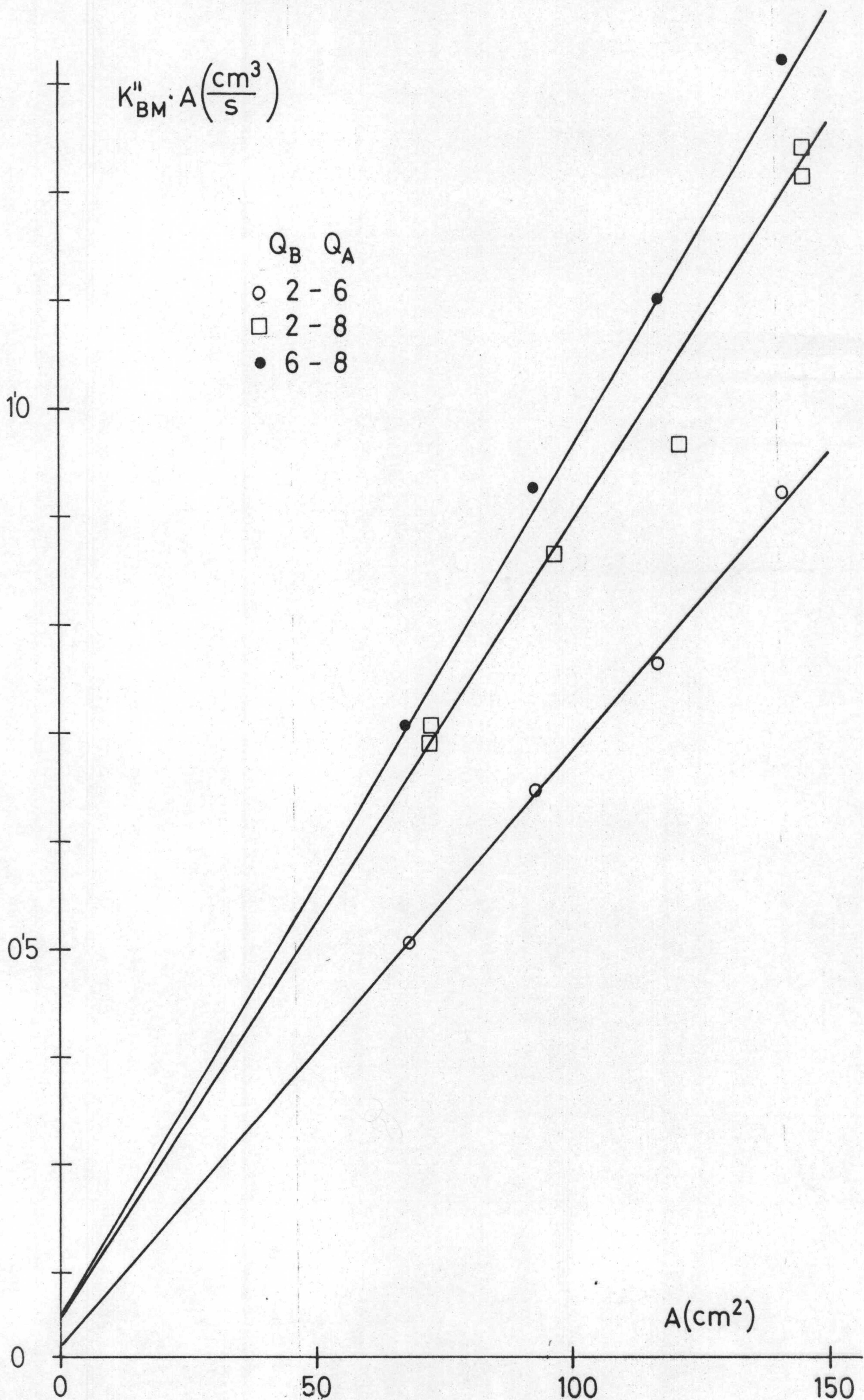


FIGURA 5-23

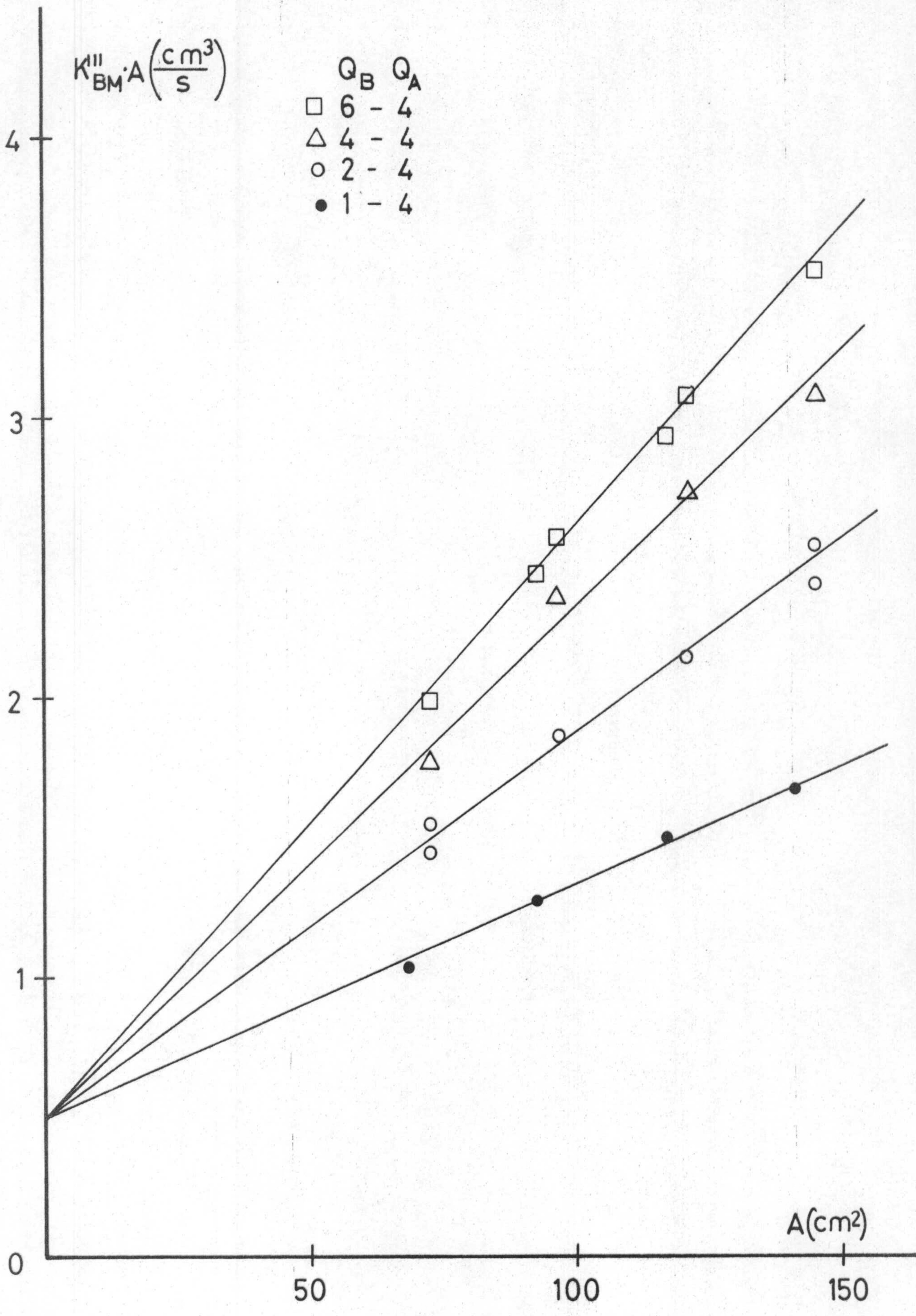


FIGURA 5-24

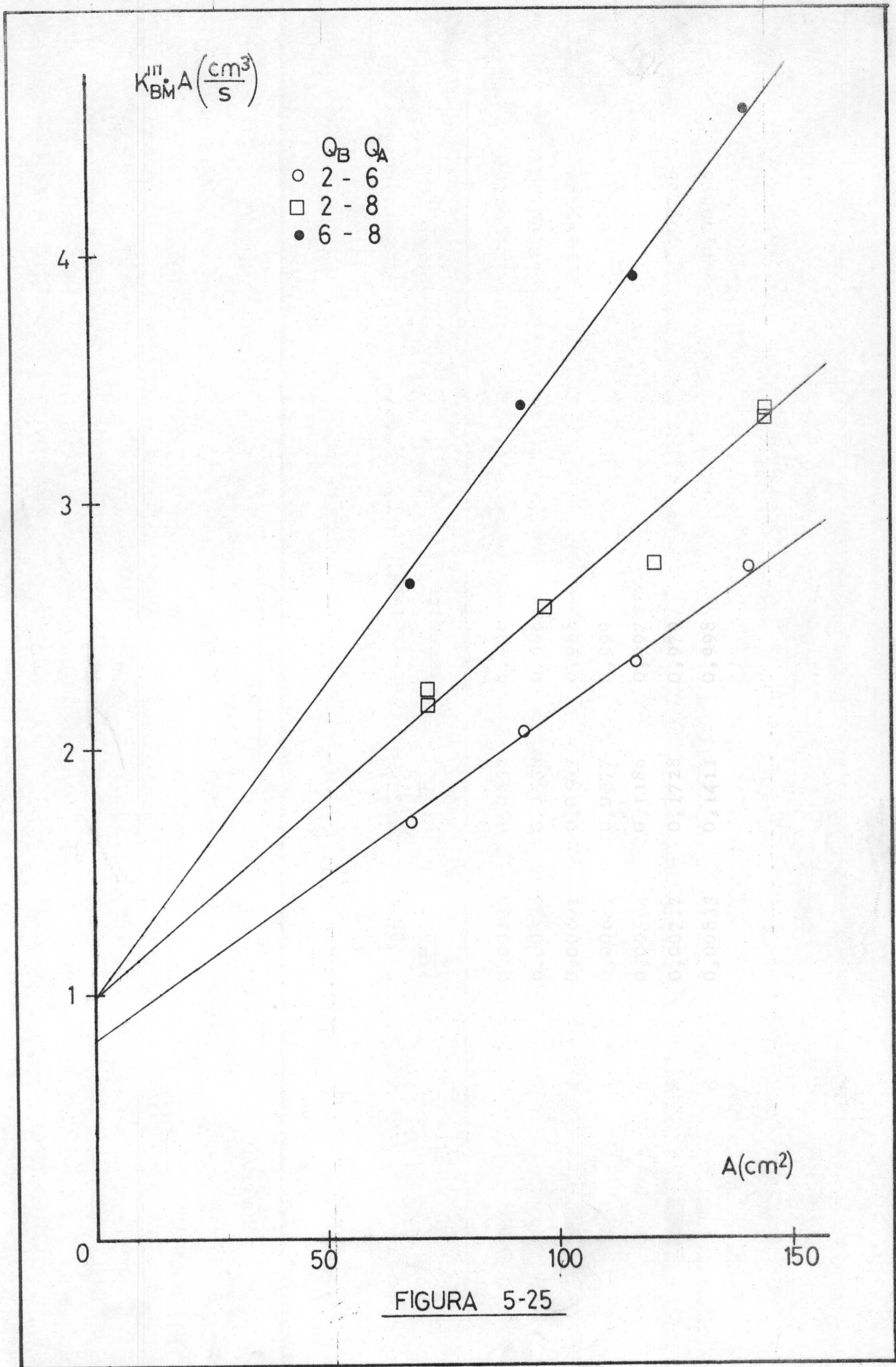


Tabla 5.14

Q_B (1/h)	Q_A (1/h)	K'''_{BD} ($\frac{cm}{s}$)	$(\frac{\alpha}{\beta^i})'''$ ($\frac{cm^3}{s}$)	coeficiente regresión	$(\frac{\alpha}{\beta^i})'''$ medio ($\frac{cm^3}{s}$)	K'''_{BM} Recalculado ($\frac{cm}{s}$)
1	4	0,00403	0,0632	0,996	0,051	0,00416
2	4	0,00528	0,0538	0,986	"	0,00530
4	4	0,00601	0,0507	0,988	"	0,00600
6	4	0,00647	0,0377	0,999	"	0,00633
2	6	0,00564	0,1186	0,997	—	—
2	8	0,00712	0,1728	0,979	0,157	0,00728
6	8	0,00833	0,1411	0,998	"	0,00816

Tabla 5.15.

Q_B (1/h)	Q_A (1/h)	K''_{BD} ($\frac{cm}{s}$)	$(\frac{\alpha}{\beta^3})''$ ($\frac{cm^3}{s}$)	coeficiente regresión	$(\frac{\alpha}{\beta^3})''$ medio ($\frac{cm^3}{s}$)	K''_{BM} Recalculado ($\frac{cm}{s}$)
1	4	0,0089	0,453	0,997	0,500	0,0084
2	4	0,0134	0,534	0,983	"	0,0138
4	4	0,0179	0,548	0,984	"	0,0183
6	4	0,0212	0,478	0,997	"	0,0210
2	6	0,0140	0,742	0,996	---	---
2	8	0,0154	1,060	0,969	0,990	0,0162
6	8	0,0260	0,913	0,997	"	0,0252

denada en el origen, $\left(\frac{\alpha}{\beta'}\right)''$ o $\left(\frac{\alpha}{\beta'}\right)'''$, de estas representaciones, junto a los coeficientes de regresión. También se indican en estas tablas los valores de estos dos parámetros recalculados tomando los valores medios de la ordenada en el origen para todas las series de experimentos realizados con el mismo caudal de agua.

Los valores de K_{BD}'' y K_{BD}''' obtenidos parecen depender de los caudales de ambas fases, lo que significa que la resistencia a la transferencia de materia en las dos fases es apreciable, es decir, que ninguna de ellas es controlante. Admitiendo la no existencia de resistencia interfacial estos coeficientes deberían venir dados por una expresión del tipo

$$\frac{1}{K_{BD}} = \frac{1}{K_B} + \frac{m}{K_A} \quad [5.44]$$

y puesto que en todas las series de experimentos considerados, no cambia la naturaleza del soluto, la naturaleza de ambas fases, la geometría del sistema ni la temperatura, los coeficientes individuales K_B y K_A , deberán ser solo función de los caudales respectivos y podrá escribirse

$$\frac{1}{K_{BD}} = \frac{\rho}{Q_A^a} + \frac{q}{Q_B^b} \quad [5.45]$$

expresión que puede reagruparse en la forma

$$\frac{Q_B^b}{K_{BD}} = q + \rho \frac{Q_B^b}{Q_A^a} \quad [5.46]$$

que permitiría una comprobación gráfica y numérica con los resultados obtenidos si se suponen a priori los exponentes a y b . Utilizando los experimentos realizados a igual caudal de agua se

ha obtenido una estimación de b y utilizando los de igual caudal de benceno una estimación de a . Por métodos iterativos alrededor de estos valores estimados previamente se ha llegado a la conclusión de que la ecuación

$$\frac{Q_B}{K_{BD}} = q + p \frac{Q_B}{Q_A^{0,5}} \quad [5.47]$$

ajusta aceptablemente los resultados experimentales como se observa en la figura 5-26, de la que se obtienen las ecuaciones

$$\frac{Q_B}{K_{BD}''} = 26,5 + 152 \frac{Q_B}{Q_A^{0,5}} \quad [5.48]$$

$$\frac{Q_B}{K_{BD}'''} = 22,5 + 36,7 \frac{Q_B}{Q_A^{0,5}} \quad [5.49]$$

Estos resultados parecen indicar que la consideración de la concentración del monómero como fuerza impulsora afecta fundamentalmente al valor de p , es decir, a la resistencia a la transferencia en la fase acuosa.

Como ya se ha indicado la ordenada en el origen de las figuras 5-22 a 5-25 parece depender exclusivamente del caudal de agua, y como se observa en la figura 5-27 esta dependencia parece ser aproximadamente lineal, obteniéndose las ecuaciones

$$\left(\frac{\alpha}{\beta'}\right)'' = 0,0627 Q_A \quad [5.50]$$

$$\left(\frac{\alpha}{\beta'}\right)''' = 0,447 Q_A \quad [5.51]$$

$$\frac{Q_B}{Q_A^{0,5}} \left(\frac{\text{cm}^3/\text{s}}{\text{s}^{0,5}} \right)$$

FIGURA 5-26

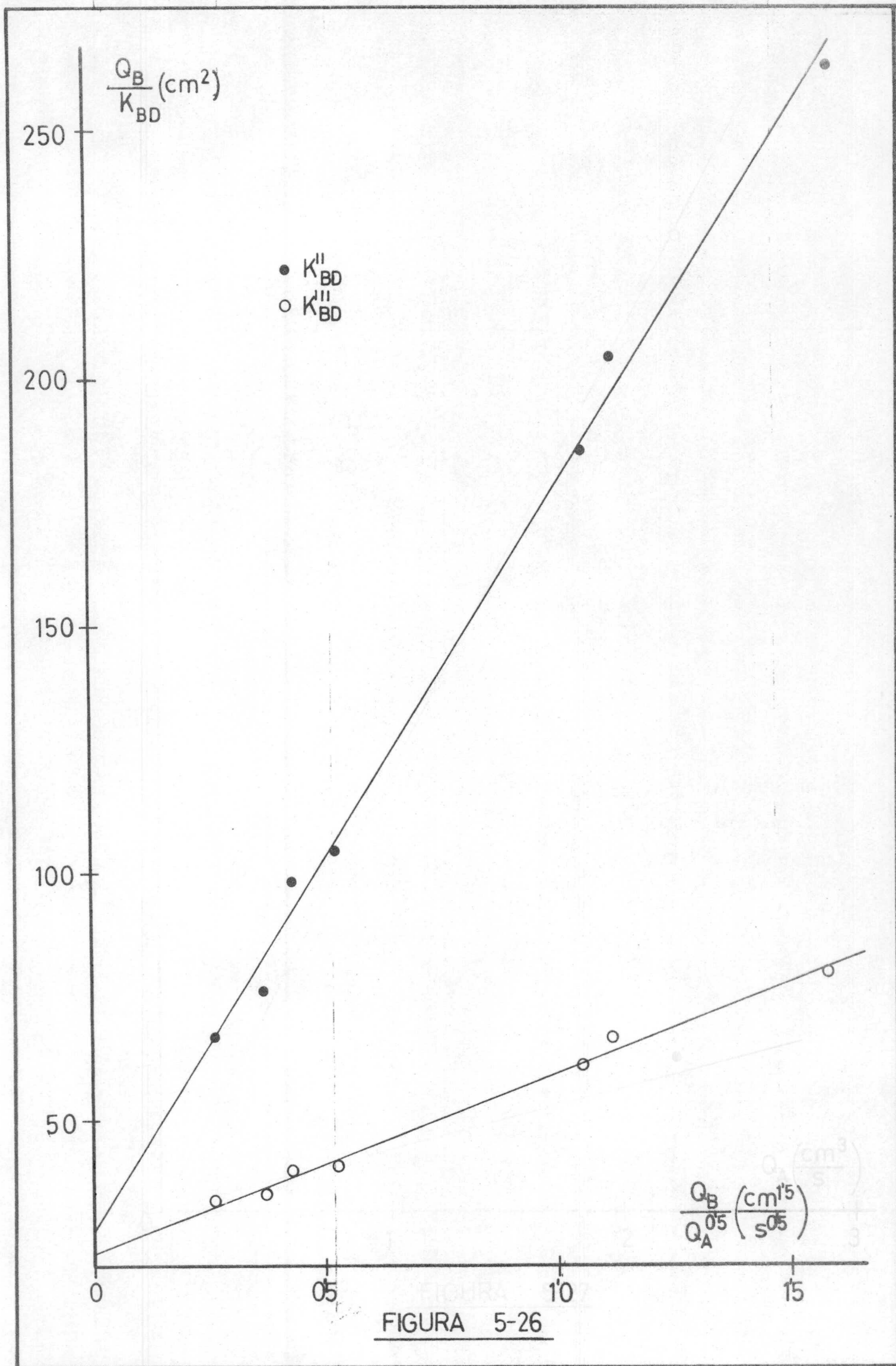


FIGURA 5-26

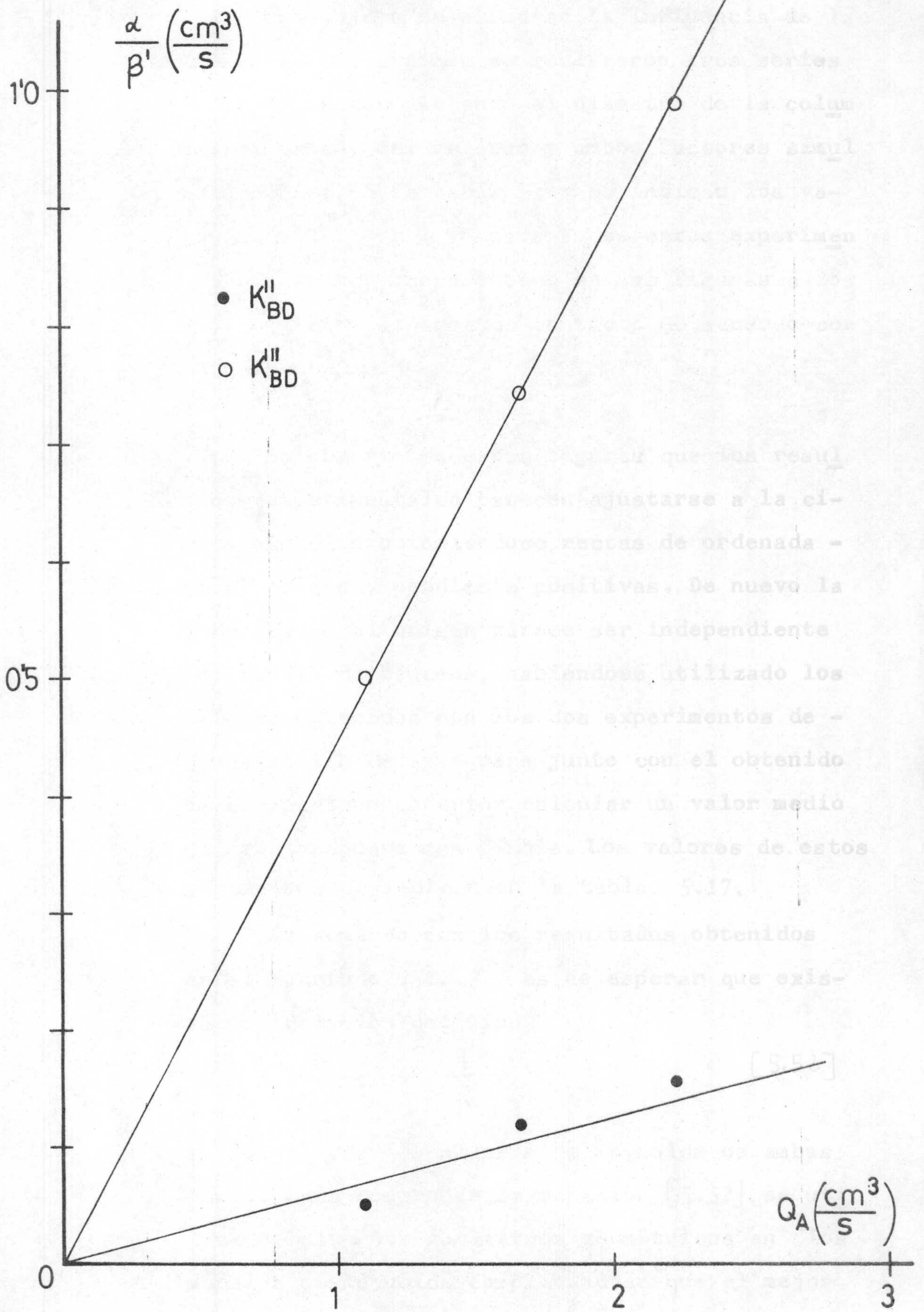


FIGURA 5-27

5.2.4. Influencia de los parámetros geométricos

Con objeto de estudiar la influencia de la geometría del sistema se realizaron tres series de experimentos variando el diámetro de la columna, el tamaño del relleno y ambos factores simultáneamente. En la tabla 5.16 se indican los valores de $K_{BM}'' \cdot A$ y $K_{BM}''' \cdot A$ para todos estos experimentos que se han representado en las figuras 5-28 y 5-29 frente al área de contacto de acuerdo con la ecuación [5.39].

Se observa en estas figuras que los resultados experimentales parecen ajustarse a la citada ecuación obteniéndose rectas de ordenada - en el origen y pendiente positivas. De nuevo la ordenada en el origen parece ser independiente del caudal de benceno, habiéndose utilizado los valores obtenidos con los dos experimentos de caudal 6 l/h de agua para junto con el obtenido en el apartado anterior calcular un valor medio de esta ordenada más fiable. Los valores de estos parámetros se indican en la tabla 5.17.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el apartado 5.2.3. es de esperar que exista una relación del tipo

$$\frac{1}{K_{BD}} = \frac{r'}{Re_A^{0,5}} + \frac{q'}{Re_B} \quad [5.52]$$

en función de los números de Reynolds de ambas fases. Para comprobar la ecuación [5.52] se utilizaron diversos parámetros geométricos en los módulos de Reynolds comprobándose que el mejor coeficiente de regresión se obtenía si este módulo para ambas fases se calculaba mediante el

Tabla 5.16

Experimento	Q_A (1/h)	Q_B (1/h)	n	$K''_{BM} \cdot A \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)$	$K'''_{BM} \cdot A \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)$
A-66-1	6	6	5	0,681	2,59
A-66-2	6	6	5	0,675	2,56
A-66-3	6	6	7	0,851	3,15
A-66-4	6	6	9	0,998	3,58
A-66-5	6	6	11	1,196	4,19
A-64-7	4	6	3	0,286	1,18
A-64-8	4	6	6	0,527	2,07
A-64-9	4	6	9	0,694	2,64
A-64-10	4	6	12	0,769	2,89
A-64-11	4	6	12	0,792	2,95
A-66-6	6	6	4	0,505	1,98
A-66-7	6	6	4	0,536	2,09
A-66-8	6	6	7	0,755	2,82
A-66-9	6	6	10	0,937	3,42
A-66-10	6	6	13	1,103	3,93
A-66-11	6	6	13	1,085	3,87

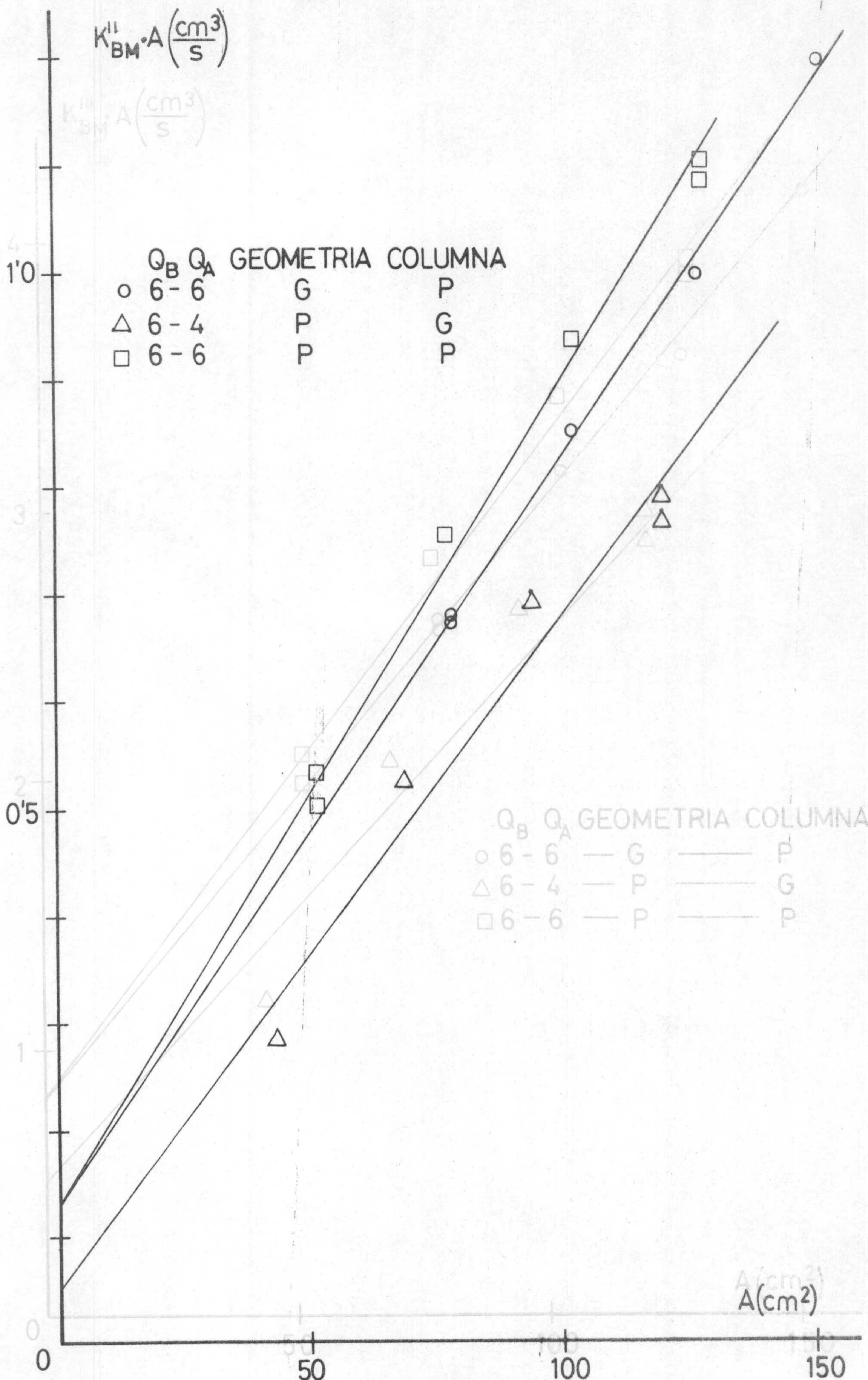


FIGURA 5-28²⁹

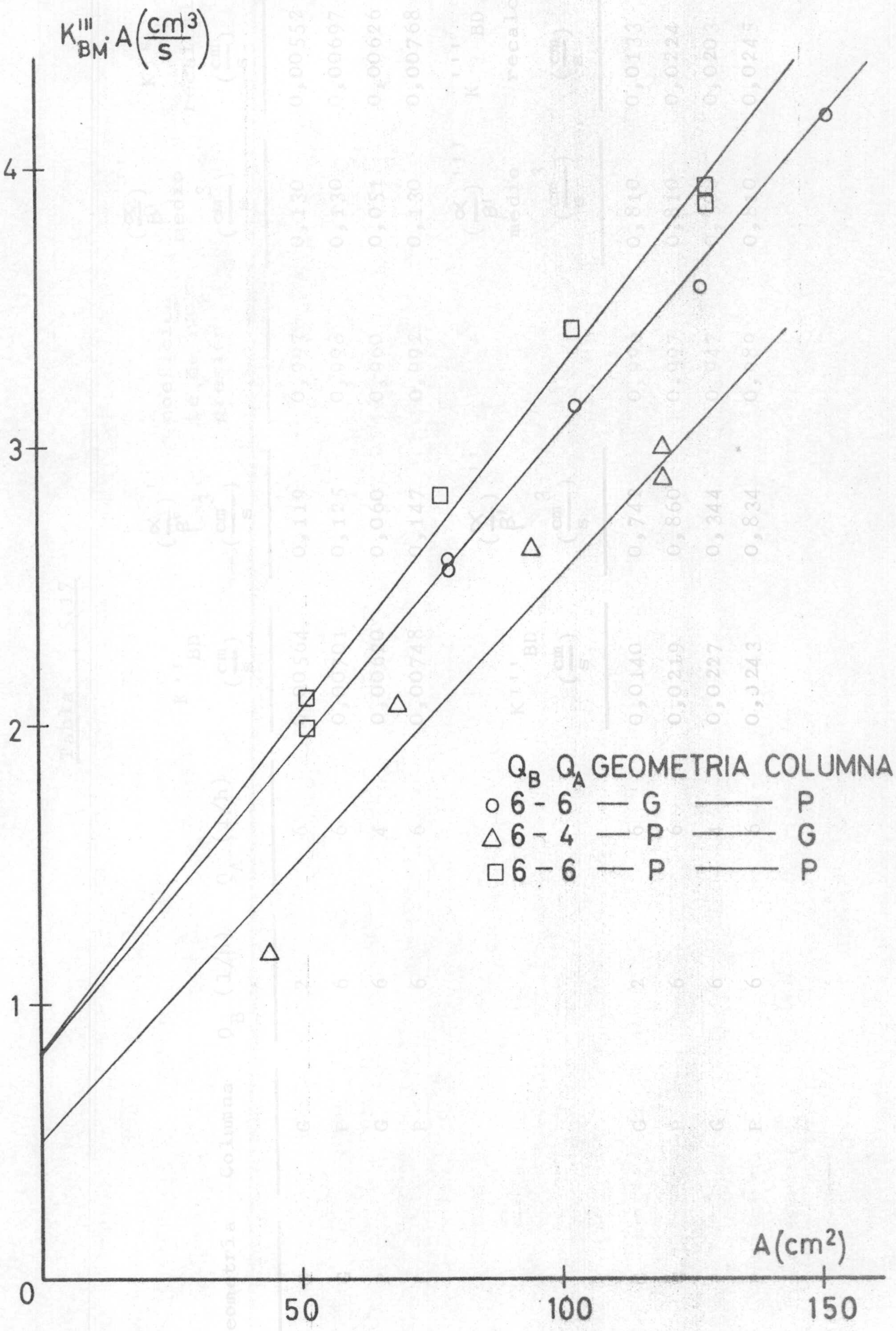


FIGURA 5-29

Tabla 5.17

Geometría	Columna	Q_B (1/h)	Q_A (1/h)	K''_{BD} ($\frac{cm}{s}$)	$(\frac{\alpha}{\beta'})''$ ($\frac{cm^3}{s}$)	coeficiente de regresión	$(\frac{\alpha}{\beta'})''$ medio ($\frac{cm^3}{s}$)	K''_{BD} recalculado ($\frac{cm}{s}$)
G	G	2	6	0,00564	0,119	0,997	0,130	0,00552
G	P	6	6	0,00701	0,125	0,998	0,130	0,00697
P	G	6	4	0,00620	0,060	0,960	0,051	0,00626
P	P	6	6	0,00748	0,147	0,992	0,130	0,00768
				K''''_{BD} ($\frac{cm}{s}$)	$(\frac{\alpha}{\beta'})''''$ ($\frac{cm^3}{s}$)		$(\frac{\alpha}{\beta'})''''$ medio ($\frac{cm^3}{s}$)	K''''_{BD} recalculado ($\frac{cm}{s}$)
G	G	2	6	0,0140	0,742	0,996	0,810	0,0133
G	P	6	6	0,0219	0,860	0,997	0,810	0,0224
P	G	6	4	0,0227	0,344	0,947	0,500	0,0203
P	P	6	6	0,0243	0,834	0,989	0,810	0,0245

caudal de mojado, L_m , sobre la geometría seca del relleno, es decir,

$$Re = \frac{4 \cdot L_m \cdot \rho}{\mu} = \frac{4 \cdot Q \cdot \rho}{\mu \cdot \frac{A_u}{h}} \quad [5.53]$$

siendo A_u el area seca de una unidad de relleno (apartado 3 de esta memoria) y h la altura de la misma.

Los valores obtenidos para ambos Reynolds con los diferentes caudales y geometrias empleadas en esta investigación se encuentran en la tabla 5.18, y en la figura 5-30 se ha representado $\frac{Re_B}{K_{BD}''}$ frente a $\frac{Re_B}{Re_A^{0,5}}$ (forma linealizada de la ecuación [5.52], observándose que los resultados se ajustan bien a la ecuación [5.52] y que el valor de K_{BD}'' es independiente de la fuerza impulsora que se utilice. Las ecuaciones obtenidas por regresión lineal son:

$$\frac{Re_B}{K_{BD}''} = 3.040 + 1.840 \frac{Re_B}{Re_A^{0,5}} \quad [5.54]$$

$$\frac{Re_B}{K_{BD}'''} = 3.080 + 465 \frac{Re_B}{Re_A^{0,5}} \quad [5.55]$$

Estos resultados indican que la mayor parte de la resistencia a la transferencia de materia se encuentra localizada en la fase acuosa, así por ejemplo, para los experimentos realizados con 6 l/h de benceno y 4 l/h de agua, el 93% de la resistencia total es debido a la fase acuosa si se considera la fuerza impulsora basada en la concentración total de soluto y el 77% si se basa en el monómero.

Tabla 5.18

Q_B (1/h)	Q_A (1/h)	Geometría	Columna	Re_B	Re_A
1	4	Grande	Grande	42,5	137
2	4	"	"	85,0	137
2	6	"	"	85,0	206
2	8	"	"	85,0	274
4	4	"	"	170	137
6	4	"	"	255	137
6	8	"	"	255	274
6	6	"	Pequeña	255	206
6	4	Pequeña	Grande	310	166
6	6	"	Pequeña	310	249

$$\frac{Re_B}{K_{BD}} \left(\frac{s}{cm} \right)$$

● K_{BD}^{II}
○ K_{BD}^{III}

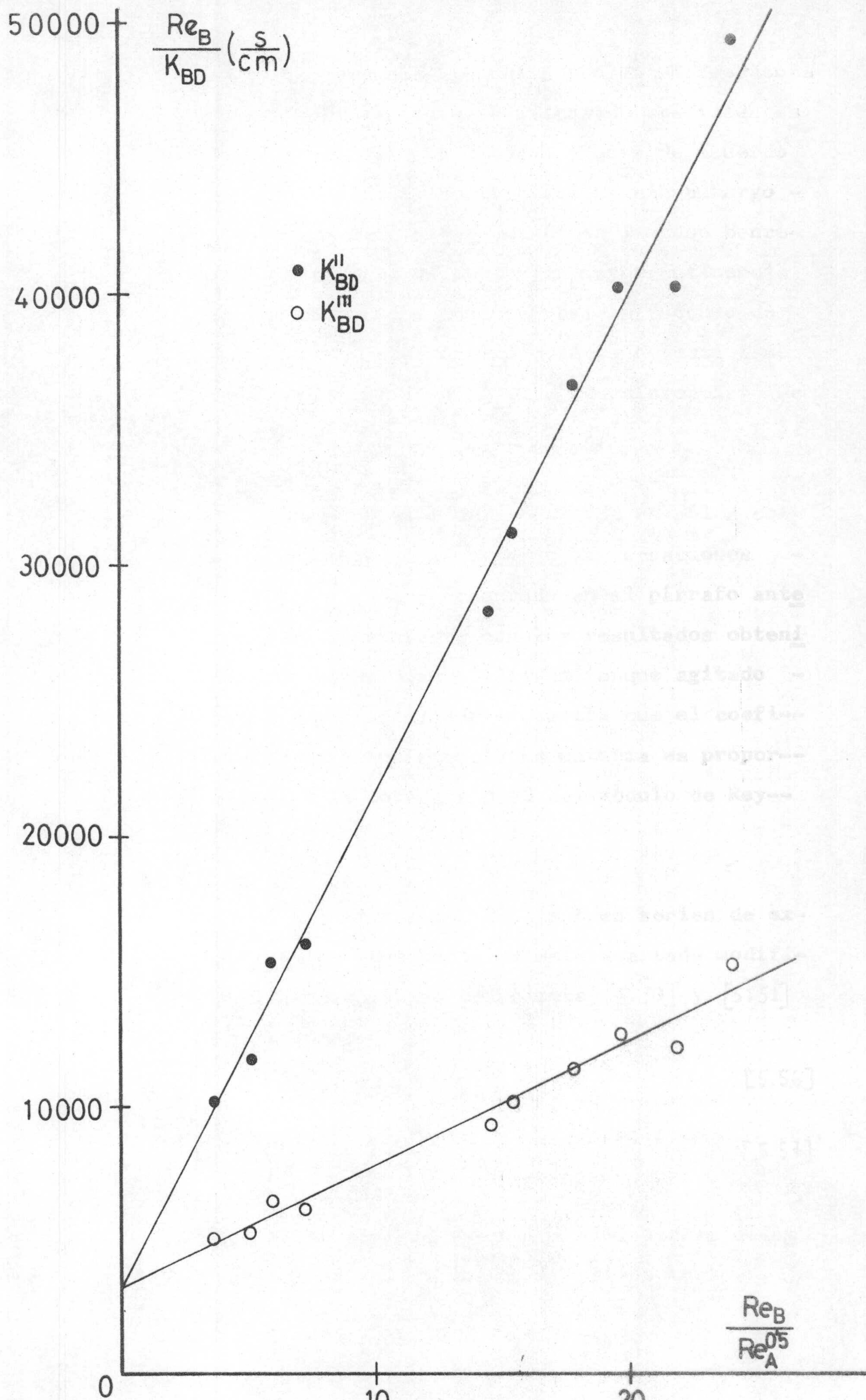


FIGURA 5-30

La potencia 0,5 del Reynolds es frecuente en las correlaciones empíricas de coeficientes de transferencia de materia y está de acuerdo con la teoría de la penetración; sin embargo - la elevada mezcla que existe en la fase bencénica justifica, en parte, la mayor influencia de las condiciones hidrodinámicas (módulo de Reynolds) y la menor importancia de esta fase en la resistencia total a la transferencia de materia.

El exponente del módulo de Reynolds correspondiente al benceno en las ecuaciones [5.54] y [5.55], comentado en el párrafo anterior, es consistente con los resultados obtenidos por Gandel'man (1971) en tanque agitado (mezcla perfecta) que encuentra que el coeficiente de transferencia de materia es proporcional a la potencia 0,92 del módulo de Reynolds.

La utilización de las tres series de experimentos comentados en este apartado modifica ligeramente las ecuaciones [5.50] y [5.51] en la forma

$$\left(\frac{\alpha}{\beta'}\right)^{II} = 0,0649 \cdot \varphi_A \quad [5.56]$$

$$\left(\frac{\alpha}{\beta'}\right)^{III} = 0,461 \cdot \varphi_A \quad [5.57]$$

que están basadas ya en las diez series de experimentos analizados hasta este momento.

5.2.5. Influencia de la temperatura

Con objeto de analizar la influencia de esta variable se realizaron dos series de experimentos a 20 y 40°C respectivamente.

En la tabla 5.19 se indican los valores de $K_{BM}^{II} \cdot A$ y $K_{BM}^{III} \cdot A$ obtenidos y en las figuras 5.31 y 5.32 se han representado estos valores frente al área de contacto.

En la figura 5-31 se observa que la ordenada en el origen sigue teniendo el mismo valor obtenido para este caudal de agua (4 l/h) en los experimentos de 30°C, tanto a 20 como a 40°C. Los valores de K_{BD}^{II} obtenidos por medida de la pendiente son de 0,00572 cm/s a 20°C y de 0,00873 cm/s a 40°C, lo que está de acuerdo con un aumento suave de este coeficiente al aumentar la temperatura ya que el valor obtenido a 30°C fué 0,00633 cm/s (ver tabla 5.14).

Sin embargo con respecto a $K_{BM}^{III} \cdot A$, figura 5-32, las ordenadas en el origen parecen variar de una forma anormal. En efecto, para 20°C sale un valor muy alto, lo que indicaría una mayor importancia relativa de la convección interfacial espontánea, que no parece lógico - ya que al disminuir la temperatura aumenta la viscosidad de ambas fases (como se ha visto en la introducción de esta memoria, de acuerdo con los criterios de Ostrovskii y col.(1975) -

Tabla 5.19

Experimento	t(°C)	n	$Q_A = 4 \text{ l/h}$	$Q_B = 6 \text{ l/h}$
			$K''_{BM} \cdot A \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)$	$K'''_{BM} \cdot A \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)$
A-64-12	20	4	0,461	2,28
A-64-13	20	6	0,604	2,90
A-64-14	20	8	0,731	3,42
A-64-15	20	10	0,825	3,81
A-64-16	20	10	0,812	3,74
A-64-17	40	4	0,629	2,01
A-64-18	40	6	0,868	2,63
A-64-19	40	8	1,105	3,24
A-64-20	40	10	1,285	3,69
A-64-21	40	10	1,278	3,62

150

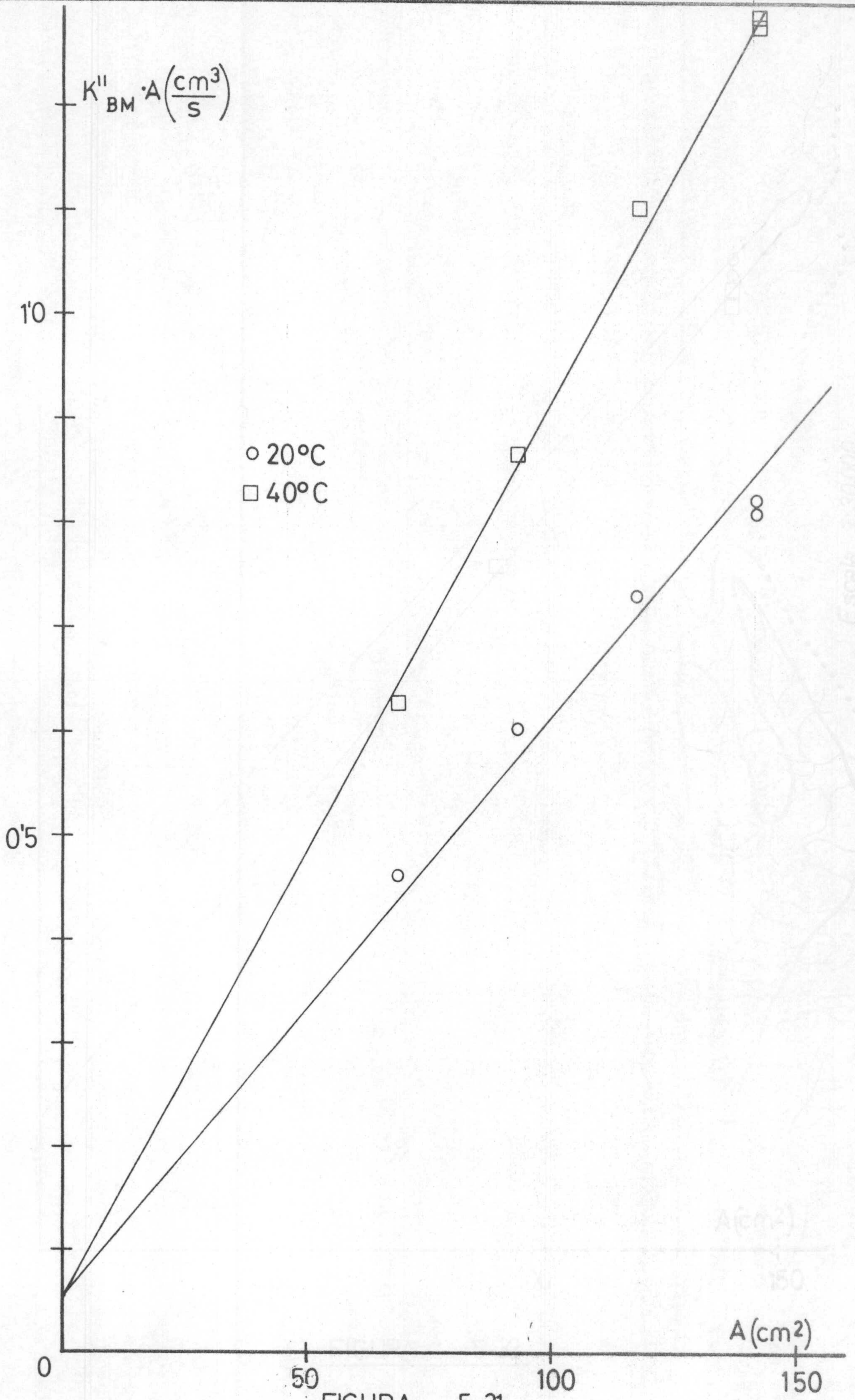
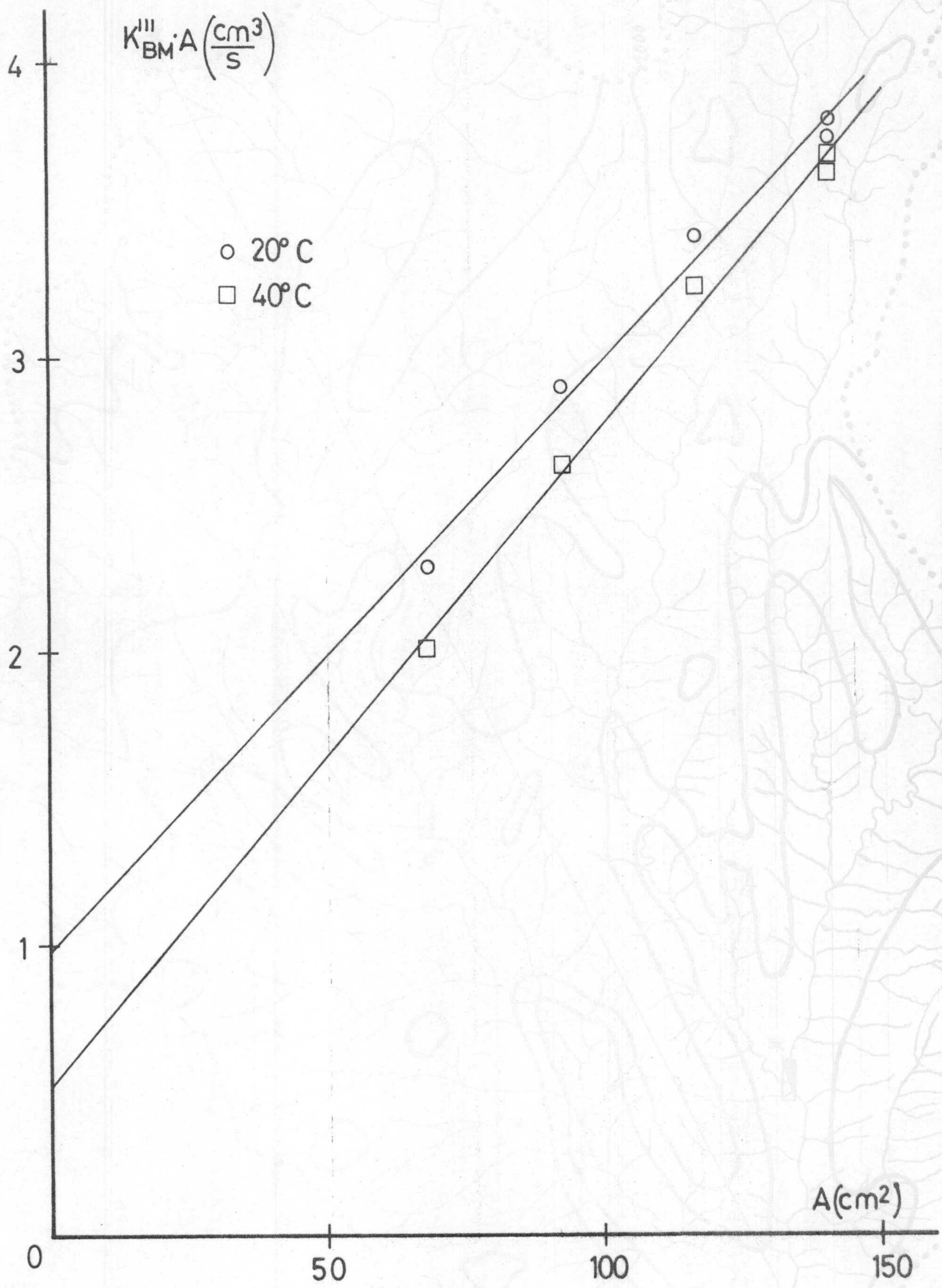


FIGURA 5-31



Escala 1:30.000

FIGURA 5-32

a esta temperatura no debería producirse la turbulencia interfacial). En cambio a 40°C el valor de $\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{III}$ parece ser aproximadamente el mismo - que el obtenido a 30°C.

Por otra parte, los valores de K_{BD}^{III} obtenidos: 0,0202 a 20°C, 0,0225 a 40°C no difieren mucho del valor 0,0210 obtenido a 30°C.

Usualmente, los coeficientes individuales de transferencia de materia se correlacionan - por ecuaciones empíricas del tipo indicado en - la introducción, ecuación [2.5] y teniendo en - cuenta la ecuación [5.44] se comprende que el - coeficiente global de transferencia de materia será una función compleja de la temperatura a través de las propiedades físicas de ambas fases, de la difusividad del soluto en las mismas y del coeficiente de reparto.

En la figura 5-33 se han representado - los valores del coeficiente K_{BD} indicados anteriormente frente a la temperatura en grados centígrados. Se observa en ella un aumento suave - con la temperatura tanto cuando se utiliza la - fuerza impulsora en función de la concentración total de soluto como en función de la concentración de monómero.

5.2.6. Influencia de la naturaleza del soluto

Se han realizado también dos series de ex

FIGURA 533

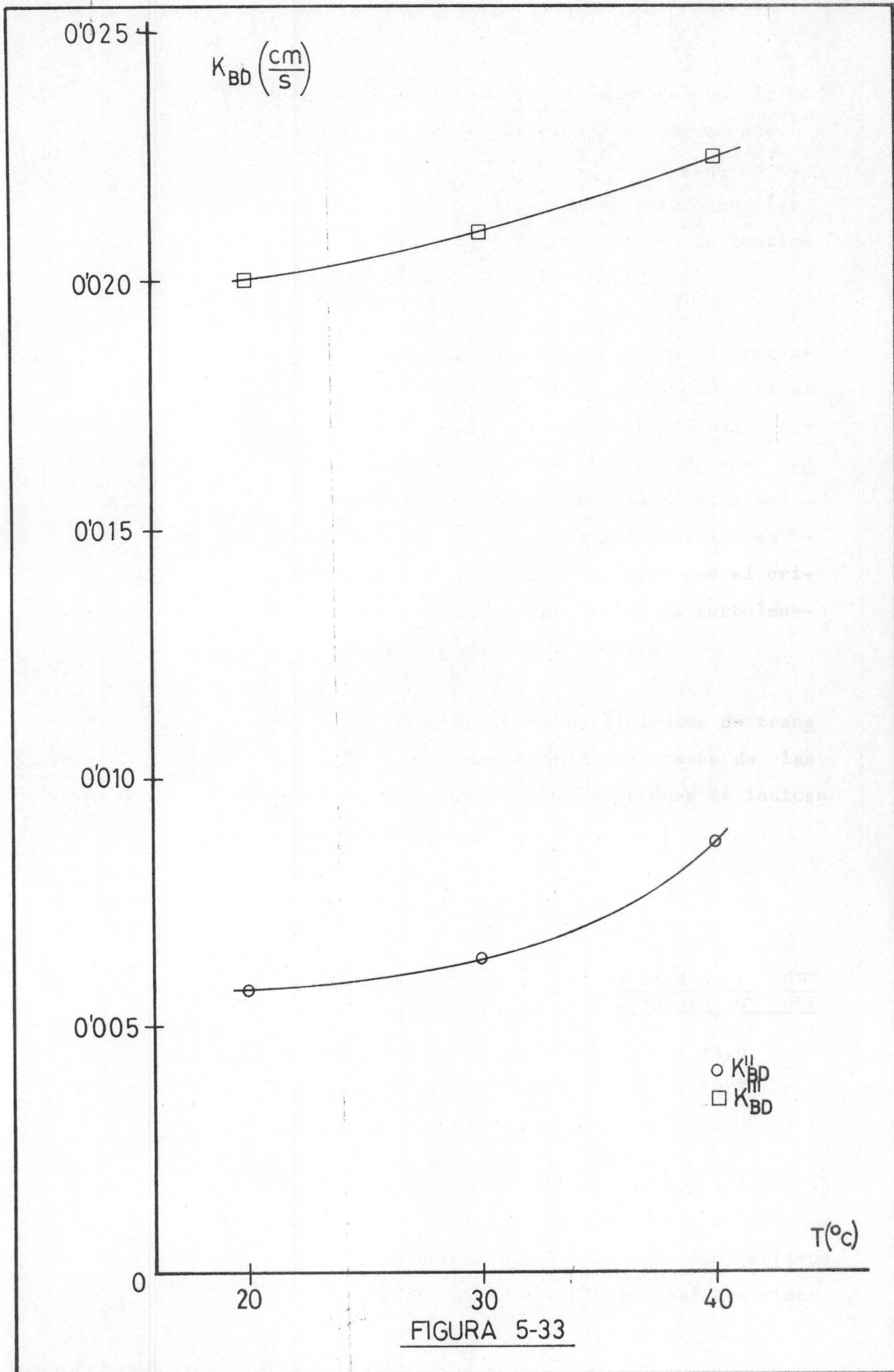


FIGURA 5-33

perimentos a 30°C empleando como solutos ácido propiónico y ácido butírico respectivamente. Los valores de K_{BM}'' y K_{BM}''' se indican en la tabla 5.20 y se han representado en las figuras 5-34 y 5-35 frente al área de contacto.

En esta figura se observa que la ordenada en el origen de la línea correspondiente al ácido propiónico es prácticamente la misma que la obtenida para el ácido acético al mismo caudal de agua. Por el contrario en el caso del ácido butírico los puntos experimentales se alinean bien en una recta que pasa por el origen lo que indicaría ausencia de la turbulencia interfacial para este sistema.

Los valores de los coeficientes de transferencia de materia obtenidos a través de las pendientes de estas representaciones se indican en la tabla 5.21.

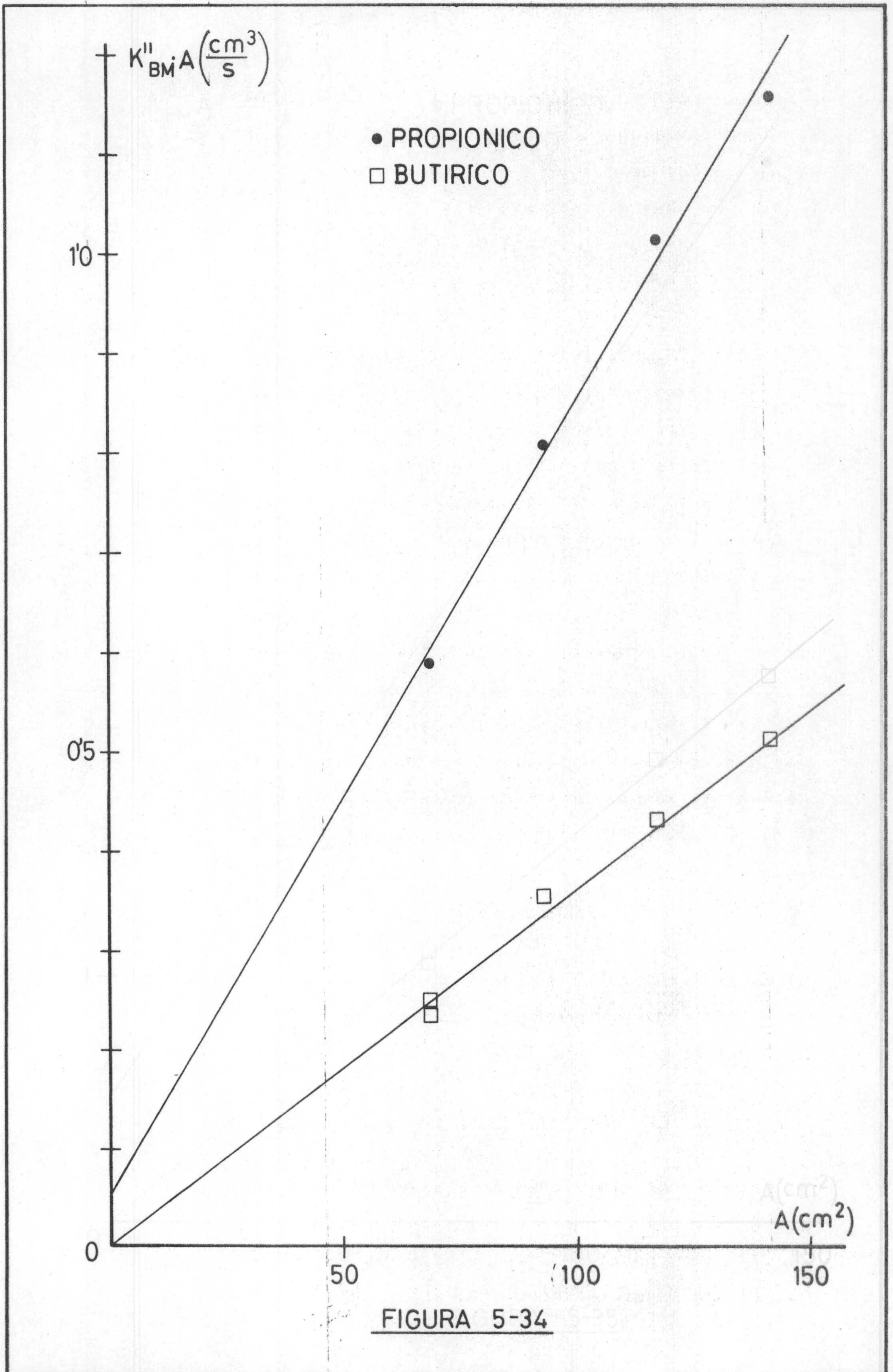
Tabla 5.21.

<u>soluto</u>	<u>K_{BD}''</u>	<u>K_{BD}'''</u>	<u>$\frac{\rho_{\text{soluto}}}{PM_{\text{soluto}}} \frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dc_B}$</u>
propiónico	0,00802	0,0276	- 13,6
butírico	0,00360	0,0157	- 19,5
acético	0,00633	0,0210	- 6,08

también se indican en esta tabla los valores obtenidos para el ácido acético en las mismas condiciones experimentales, con fines comparativos y el valor de un módulo adimensional que viene

Tabla 5.20.

Experimento	Solute	n	$Q_A = 4 \text{ l/h}$	$Q_B = 6 \text{ l/h}$
			$K''_{BM} \cdot A \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)$	$K'''_{BM} \cdot A \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \right)$
P-64-1	Propiónico	4	0,589	2,34
P-64-2	"	6	0,810	3,13
P-64-3	"	8	1,014	3,82
P-64-4	"	10	1,160	4,29
B-64-1	Butírico	4	0,235	1,06
B-64-2	"	4	0,248	1,10
B-64-3	"	6	0,355	1,56
B-64-4	"	8	0,431	1,87
B-64-5	"	10	0,512	2,22



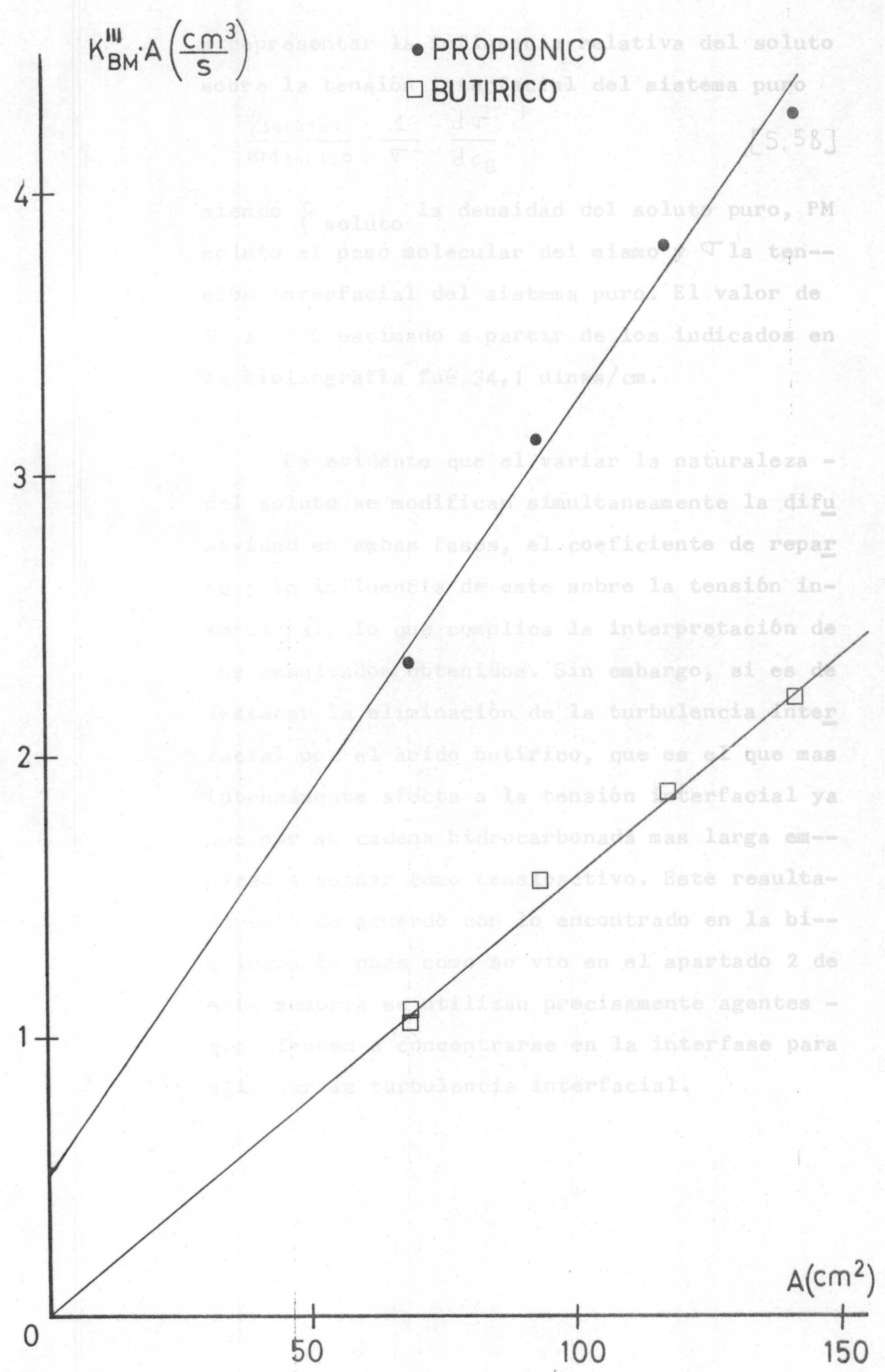


FIGURA 5-35

a representar la influencia relativa del soluto sobre la tensión interfacial del sistema puro

$$\frac{\rho_{\text{SOLUTO}}}{\text{PM}_{\text{SOLUTO}}} \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dc_B} \quad [5.58]$$

siendo ρ_{soluto} la densidad del soluto puro, $\text{PM}_{\text{soluto}}$ el peso molecular del mismo y σ la tensión interfacial del sistema puro. El valor de σ a 30°C estimado a partir de los indicados en la bibliografía fué 34,1 dinas/cm.

Es evidente que al variar la naturaleza del soluto se modifican simultáneamente la difusividad en ambas fases, el coeficiente de reparto y la influencia de este sobre la tensión interfacial, lo que complica la interpretación de los resultados obtenidos. Sin embargo, si es de destacar la eliminación de la turbulencia interfacial por el ácido butírico, que es el que más intensamente afecta a la tensión interfacial ya que por su cadena hidrocarbonada más larga empieza a actuar como tensioactivo. Este resultado está de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía pues como se vió en el apartado 2 de esta memoria se utilizan precisamente agentes que tienden a concentrarse en la interfase para eliminar la turbulencia interfacial.

de la presente investigación se
realizó en las siguientes condiciones:

Descripción de los experimentos reali-
zados: Se realizaron experimentos de
equilibrio de reparto entre la fase acuosa y la
fase bencénica, a diferentes temperaturas, pro-
curando mantener constante el volumen de ma-
teria orgánica y el volumen de la fase acuosa por la di-
lución con agua destilada, para evitar la dimerización

del ácido. El equilibrio de reparto entre
la fase acuosa y la fase bencénica se
estudió en la fase acuosa y la
fase bencénica.

6. CONCLUSIONES

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = - \frac{19,100}{R \cdot T}$$

El logaritmo de la relación de los coeficientes de reparto del ácido a-
cetico entre la fase acuosa y la fase bencénica, en los intervalos
de temperatura estudiados, es una función lineal de la inversa de la
temperatura absoluta.

La ecuación indicada en la conclusión
6.1, obtenida trabajando con los ácidos alifáticos
de 1 a 4 átomos de carbono, reproduce bien los
datos experimentales de Kerepian y col. (1973) y
de Kerepian y col. (1974) para el ácido valerianico y ca-
prílico.

En la ecuación 6.2, la variación
de la constante de reparto entre la fase acuosa
y la fase bencénica, en función de la forma
de la molécula, se puede explicar en la fase acuosa

Como consecuencia de la presente investigación se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1ª) La interpretación de los experimentos realizados sobre la distribución de los ácidos acético, propiónico y butírico entre agua y benceno ha puesto de manifiesto que esta distribución está afectada por la disociación del ácido en la fase acuosa y su dimerización en la fase bencénica.

2ª) La constante del equilibrio de reparto entre la forma no disociada del ácido en la fase acuosa y la forma monómera del mismo en la fase bencénica



viene dada por:

$$K_d = 1,04 \cdot \exp \left[1,49 \cdot N_c - \frac{19.100}{R \cdot T} \right]$$

en función del número de átomos de carbono del ácido alifático y de la temperatura absoluta, en los intervalos investigados en este trabajo.

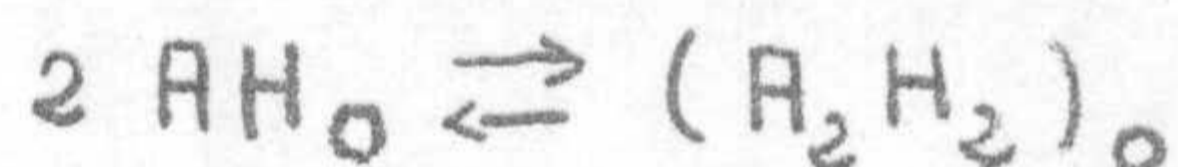
3ª) Si bien la ecuación indicada en la conclusión 2ª ha sido obtenida trabajando con los ácidos alifáticos lineales de 2 a 4 átomos de carbono, reproduce bien los resultados experimentales de Korenman y col. (1973) y Harada y col. (1975) para los ácidos valeriánico y caproico.

4ª) De acuerdo con la conclusión 2ª, la variación de entalpía asociada con el paso de un mol de la forma monómera del ácido desde la fase orgánica a la fase acuosa

sa tiene un valor de : -19,1 KJ/molg. Que parece ser in dependiente de la naturaleza del disolvente orgánico, - ya que se ha encontrado el mismo valor para tolueno, n-heptano y ciclohexano en un trabajo paralelo realizado en este Departamento. La independendencia de este valor de la naturaleza del disolvente orgánico e incluso de la - magnitud molecular del ácido alifático parece indicar - que debe representar la energía de hidratación del grupo carboxílico.

Esta conclusión junto con la 3ª ponen de manifiesto que la ecuación dada en la conclusión 2ª puede ser a plicable a intervalos más amplios que los investigados en este trabajo.

5ª) Los resultados obtenidos en esta investiga- ción junto con los encontrados en la bibliografía, ta- blas 5.5., 5.7. y 5.8., han permitido obtener para la - constante del equilibrio de dimerización



la siguiente ecuación:

$$K_3 = 5,03 \cdot 10^{-5} \cdot \exp \left[\frac{37.250}{R \cdot T} \right] \quad \frac{l}{mole}$$

siendo esta constante independiente de la magnitud mole- cular del soluto. Este resultado parece indicar que la variación de entalpia, -37,25 KJ/molg, corresponde a la reacción exotérmica de formación de puentes de hidróge- no entre los dos grupos carboxílicos del dímero.

6ª) El estudio teórico de la hidrodinámica de - ambas fases en el dispositivo de contacto utilizado en esta investigación (columna de esferas y cilindros) ha puesto de manifiesto que si las dos fases circulan en - contracorriente se produce un arrastre muy importante -

de la fase bencénica por la acuosa que determina una mezcla en sentido axial, en el seno de la fase bencénica, - muy intensa.

Por otra parte, la geometría del relleno determina también en la fase bencénica una mezcla en sentido radial apreciable, que contribuye a disminuir la resistencia o- puesta por esta fase a la transferencia de materia.

7ª) Los resultados de los experimentos cinéticos ponen de manifiesto que la velocidad de transferencia de materia en el momento de ponerse en contacto las dos fa- ses (entrada de la fase acuosa exenta de soluto) es supe- rior a la correspondiente a tiempos de contacto aprecia- bles. Esto determina que los coeficientes medios de trans- ferencia de materia disminuyan al aumentar el área de - contacto en una magnitud tal que no puede ser explicada por errores en la determinación del área interfacial e-- fectiva.

La única forma de explicar esta variación es admi- tiendo que en los primeros momentos del contacto se pro- duce una turbulencia interfacial apreciable que se ate-- núa rápidamente con el tiempo al ir alcanzándose en la - interfase las condiciones de equilibrio. La existencia - de esta convección interfacial espontánea ha sido amplia- mente puesta de manifiesto en la bibliografía para siste- mas semejantes a los empleados en esta investigación.

8ª) Suponiendo para la contribución de la turbu-- lencia interfacial al coeficiente de transferencia de ma- teria, una expresión que disminuya exponencialmente con el tiempo de contacto (ó con el área interfacial)

$$\alpha \cdot e^{-\beta \cdot A}$$

se ha encontrado que la intensidad, $\frac{\alpha}{\beta}$, con que se produce esta convección interfacial espontánea depende fundamentalmente de la velocidad de ambos fluidos en la interfase, en el aparato utilizado en la presente investigación esta velocidad dependía casi exclusivamente del caudal de agua.

9ª) La variación de los coeficientes globales de transferencia de materia con los módulos de Reynolds de ambas fases, una vez que ha desaparecido la turbulencia interfacial, pone de manifiesto que los dos fluidos oponen resistencia a la transferencia de materia. Las ecuaciones obtenidas dependiendo de que la concentración de soluto para la fuerza impulsora sea la total (K_{BD}'') ó solo la forma monómera (K_{BD}''') son:

$$\frac{1}{K_{BD}''} = \frac{3.040}{Re_B} + \frac{1.840}{Re_A^{0,5}} \quad s/cm$$

$$\frac{1}{K_{BD}'''} = \frac{3.080}{Re_B} + \frac{465}{Re_A^{0,5}} \quad s/cm$$

siendo la fase acuosa la que opone mayor resistencia.

El hecho de que la resistencia de la fase acuosa varíe con la potencia $-0,5$ del módulo de Reynolds está de acuerdo con la teoría de la penetración. La menor influencia de la fase bencénica y su variación más acusada con el Reynolds están de acuerdo con la mezcla radial que se produce en el seno de esta fase.

10ª) Se ha estudiado la influencia de la temperatura, en el intervalo de 20 a 40 °C, si bien el coeficiente global de transferencia de materia parece aumentar ligeramente, su variación en este intervalo es poco

significativa.

11^a) Al estudiar la influencia de la naturaleza del soluto se ha encontrado que el ácido propiónico tiene un comportamiento similar al ácido acético, sin em--bargo el ácido butírico parece eliminar por completo la turbulencia interfacial.

Este resultado está de acuerdo con lo indicado - por varios autores, ya comentados en la introducción, - de que las sustancias que disminuyen apreciablemente la tensión interfacial eliminan la convección interfacial espontánea. Conviene señalar, sin embargo, que la disminución de la velocidad de transferencia que ésto impli-ca puede ser debida a dos factores: la desaparición de la turbulencia interfacial y la aparición de una resis-tencia interfacial no despreciable.

7. Incrementos para el cálculo de K_{m1}

El incremento ΔT se puede poner de la forma

$$\Delta T = \frac{c_{p1} \Delta c_1}{c_{p1} + c_{p2}}$$

donde c_{p1} y c_{p2} se determinan mediante el método de cálculo.

Por tanto, los valores iniciales los del tope de la columna, es decir, c_{11} y la temperatura me-

7. APENDICES

Incrementos que van a ir su-

jetando los valores de c_1 y de T según

$$\Delta T = \frac{c_{p1} \Delta c_1}{c_{p1} + c_{p2}} \quad T = \frac{T_1 - T_2}{2}$$

donde T es la temperatura media en la base

de la columna de incrementos con los que se desea

trabajar. También se puede determi-

nar el valor de incremento que irá sufriendo la

temperatura en la fase acuosa, c_{p1} , el balance de

energía en la columna sería

$$Q = \frac{Q_1}{c_{p1}} (c_{11} - c_{12})$$

$$\frac{Q_1}{c_{p1}} = \frac{Q_2}{c_{p2}}$$

donde Q_1 y Q_2 son las temperaturas T median

de las corrientes (1) y (2), y se toma de la ta

blado de la temperatura T .

7.1. Evaluación de las integrales para el cálculo de K'_{BM}

La ecuación [5.22] se puede poner de la forma

$$I = \frac{K'_{BM} \cdot A}{Q_B} = \int_{AH_{B2}}^{AH_{B1}} \frac{(1 + 4 K_3 \cdot AH_B)}{AH_B - K_1 \cdot AH_A} d AH_B$$

la integral I se ha resuelto numéricamente mediante la siguiente secuencia de cálculo:

1º/ Se toman como valores iniciales los del tope de la columna, es decir, c_{B2} , c_{A2} y la temperatura media

$$T_2 = \frac{1}{2} (T_{A2} + T_{B2})$$

2º/ Se determinan los incrementos que van a ir sufriendo los valores de c_B y de T según la base de

$$\Delta c_B = \frac{c_{B1} - c_{B2}}{n} \quad \Delta T = \frac{T_1 - T_2}{n}$$

siendo T_1 la temperatura media en la base

$$T_1 = \frac{1}{2} (T_{A1} + T_{B1})$$

y n el número de incrementos con los que se desea realizar la integración. También se puede determinar el valor del incremento que irá sufriendo la concentración en la fase acuosa, c_A ; el balance de materia global en la columna sería

$$(c_{B1} - c_{B2}) = \frac{Q_A}{Q_B} (c_{A1} - c_{A2})$$

y por tanto

$$\Delta c_A = \frac{c_{A1} - c_{A2}}{n} = \frac{Q_B}{Q_A} \Delta c_B$$

3º/ Se determinan K_1 y K_3 a la temperatura T mediante las ecuaciones [5.12] y [5.13], y se toma de la tabla 5.1 el valor de K_2 a la temperatura T.

4º/ Mediante las ecuaciones [5.3] y [5.16] se obtiene

$$[AH_B] = \frac{1}{4 \cdot K_3} (\sqrt{4 + 8 \cdot c_B \cdot K_3} - 1)$$

que permite determinar el valor de $[AH_B]$, conocido K_3 , para un valor determinado de c_B .

5º/ Se determina con la ecuación [5.5] el valor de AH_A correspondiente a c_{A2} (siempre ha sido nulo).

6º/ Se calcula el primer valor de la expresión subintegral

$$Y = \frac{(1 + 4 \cdot K_3 \cdot AH_B)}{AH_B - K_1 \cdot AH_A}$$

7º/ A los valores de c_B , c_A y T se le adicionan sus incrementos respectivos y se inicia de nuevo el cálculo por 3º/, obteniéndose el segundo valor de Y. La media de los dos valores de Y multiplicada por $\Delta(AH_B)$ (último valor calculado menos el anterior) daría el primer sumando de la integral I.

8º/ El cálculo iterativo hasta llegar a la base de la columna permitiría la determinación de I, del que se obtendría el valor de K'_{BM} .

[7.3]
[7.4]

... a cuatro (A, ...
... con de dos condicio--
... [5.27] y [5.28], y dos con--
... [5.29] y [5.30], pe--
... este sistema analíticamen--
... del valor de
... las condiciones
... [5.39], y con las
... y c_{18} .
... se llega a la e

7.2. Modelo hidrodinámico teórico

La integración de las ecuaciones [5.23] y [5.24] conduce a las siguientes expresiones:

$$v_{zA} = \frac{[A - \rho_A \cdot g]}{4 \cdot \mu_A} r^2 + C_{1A} \cdot \ln r + C_{2A} \quad [7.1]$$

$$v_{zB} = \frac{[A - \rho_B \cdot g]}{4 \cdot \mu_B} r^2 + C_{1B} \cdot \ln r + C_{2B} \quad [7.2]$$

en las que

$$A = \frac{dP}{dz}$$

Si aplicamos a las ecuaciones [7.1] y [7.2] las condiciones límites [5.25] y [5.26] respectivamente, se obtienen los siguientes perfiles de velocidades

$$v_{zA} = \frac{[A - \rho_A \cdot g]}{4 \cdot \mu_A} (r^2 - R_1^2) + C_{1A} \cdot \ln \frac{r}{R_1} \quad [7.3]$$

$$v_{zB} = - \frac{[A - \rho_B \cdot g]}{4 \cdot \mu_B} (R_2^2 - r^2) - C_{1B} \cdot \ln \frac{R_2}{r} \quad [7.4]$$

con lo que las incógnitas se reducen a cuatro (A , R_1 , C_{1A} y C_{1B}), disponiéndose aún de dos condiciones límites, ecuaciones [5.27] y [5.28], y dos condiciones impuestas, ecuaciones [5.29] y [5.30], pero al no poder resolverse este sistema analíticamente hay que resolverlo mediante tanteos del valor de R_1 por lo que hay que elegir una de las condiciones para comprobación, eligiéndose la [5.29], y con las otras tres determinar los valores de A , C_{1A} y C_{1B} .

Aplicando la condición [5.28] se llega a la e

ecuación

$$C_{1A} = \frac{g(\rho_A - \rho_B) R_i^2}{2 \cdot \mu_A} + C_{1B} \frac{\mu_B}{\mu_A} \quad [7.5]$$

y con la condición [5.27] a la ecuación

$$C_{1B} = \frac{-\left[\frac{R_2^2 - R_i^2}{4 \cdot \mu_B} + \frac{R_i^2 - R_1^2}{4 \cdot \mu_A}\right] A + \frac{g}{4} \left[\frac{\rho_B (R_2^2 - R_i^2)}{\mu_B} + \frac{\rho_A (R_i^2 - R_1^2)}{\mu_A}\right] - \frac{g(\rho_A - \rho_B) R_i^2 \ln \frac{R_i}{R_1}}{2 \cdot \mu_A}}{\frac{\mu_B}{\mu_A} \ln \frac{R_i}{R_1} + \ln \frac{R_2}{R_i}} \quad [7.6]$$

que se puede poner de la forma

$$C_{1B} = \beta - \alpha \cdot A \quad [7.6]$$

introduciendo [7.6] en la ecuación [7.2] se obtiene una expresión para la velocidad en la fase bencénica que sustituida en la ecuación [5.30] da como resultado

$$Q_B = \int_{R_i}^{R_2} \left[-\frac{(A - \rho_B g)}{4 \cdot \mu_B} (R_2^2 - r^2) - (\beta - \alpha A) \ln \frac{R_2}{r} \right] 2 \cdot \pi \cdot r \, dr$$

que puede integrarse

$$Q_B = \pi \cdot \left[\frac{g \cdot \rho_B}{8 \cdot \mu_B} (R_2^2 - R_i^2) + \beta \left[R_i^2 \ln \frac{R_2}{R_i} - \frac{1}{2} (R_2^2 - R_i^2) \right] \right] - \pi \cdot \left[-\frac{(R_2^2 - R_i^2)^2}{8 \cdot \mu_B} - \alpha \left[R_i^2 \ln \frac{R_2}{R_i} - \frac{1}{2} (R_2^2 - R_i^2) \right] \right] \cdot A \quad [7.7]$$

y cuya expresión reducida sería

$$Q_B = \beta' - \alpha' \cdot A \quad [7.7]$$

de esta ecuación puede calcularse el valor de A, mediante la ecuación [7.6] el valor de C_{1B} y con la [7.5] el de C_{1A} , con lo que se puede proceder a la comprobación del valor supuesto de R_i mediante la ecuación [5.29] que integrada conduce a

$$-Q_A = \pi \cdot \left[\frac{A - \rho_A g}{8 \cdot \mu_A} (R_i^2 - R_1^2) + C_{1A} \left[R_i^2 \ln \frac{R_i}{R_1} - \frac{(R_i^2 - R_1^2)}{2} \right] \right] \quad [7.8]$$

Mediante un método iterativo puede obtenerse el valor de R_i que conduzca a un valor de Q_A mediante [7.8] cuya diferencia con el valor experimental

sea menor que una precisión prefijada. Se utilizó el método de la regla falsi con los extremos del tanteo localizados en R_1 y R_2 .

Metodología experimental

Se resolvió las ecuaciones [7.3] y [7.4] considerando dos situaciones distintas (B y C) -

$$[7.10]$$

$$\frac{B - \rho \alpha^2}{\rho \beta} \quad C = \frac{C' - \rho \beta^2}{\rho \delta}$$

Al introducir las condiciones límites en la intersección de las ecuaciones [5.27] y [5.28], se obtienen las siguientes expresiones para ambas velocidades

$$v_1 = \frac{2}{\alpha} \left(R_1 - \alpha \left(\ln \frac{R_1}{\alpha} \right) \right) = \frac{C}{4} \beta \left(\ln \frac{R_1}{\alpha} \right) \quad [7.11]$$

$$v_2 = \frac{2}{\alpha} \left(R_2 - \alpha \left(\ln \frac{R_2}{\alpha} \right) \right) + \frac{C}{4} \left[\beta (R_2 - \alpha^2) + \delta \left(\ln \frac{R_2}{\alpha} \right) \right] \quad [7.12]$$

donde α, β, δ y γ son constantes cuyos valores se determinan por

$$v_1 = \frac{2}{\alpha} \left(R_1 - \alpha \left(\ln \frac{R_1}{\alpha} \right) \right) + 2 \alpha^2 \ln \frac{R_1}{\alpha} \quad [7.13]$$

$$v_2 = \frac{2}{\alpha} \left(R_2 - \alpha \left(\ln \frac{R_2}{\alpha} \right) \right) \quad [7.14]$$

$$v_1 = \frac{2}{\alpha} \left(R_1 - \alpha \left(\ln \frac{R_1}{\alpha} \right) \right) + 2 \alpha^2 \ln \frac{R_1}{\alpha} \quad [7.15]$$

$$v_2 = \frac{2}{\alpha} \left(R_2 - \alpha \left(\ln \frac{R_2}{\alpha} \right) \right) + 2 \alpha^2 \ln \frac{R_2}{\alpha} \quad [7.16]$$



$$[7.17]$$

7.3. Modelo hidrodinámico con R_i experimental

Partiendo de las ecuaciones [7.3] y [7.4] e introduciendo dos constantes distintas (B' y C') - que sustituyan a A llegaríamos a:

$$v_{zA} = \frac{B}{4} (r^2 - R_1^2) + C_{1A} \cdot \ln \frac{r}{R_1} \quad [7.9]$$

$$v_{zB} = -\frac{C}{4} (R_2^2 - r^2) - C_{1B} \cdot \ln \frac{R_2}{r} \quad [7.10]$$

siendo

$$B = \frac{B' - \rho_A \cdot g}{\mu_A} \quad C = \frac{C' - \rho_B \cdot g}{\mu_B}$$

introduciendo las condiciones límites en la interfase, ecuaciones [5.27] y [5.28], se obtienen las siguientes expresiones para ambas velocidades

$$v_{zA} = \frac{B}{4} \left[(r^2 - R_1^2) - \alpha \left(\ln \frac{r}{R_1} \right) \right] - \frac{C}{4} \beta \left(\ln \frac{r}{R_1} \right) \quad [7.11]$$

$$v_{zB} = \frac{B}{4} \delta \left(\ln \frac{R_2}{r} \right) + \frac{C}{4} \left[-(R_2^2 - r^2) + \gamma \left(\ln \frac{R_2}{r} \right) \right] \quad [7.12]$$

dónde aparecen las constantes α , β , δ y γ cuyos valores vienen dados por

$$\alpha = D \left[\frac{\mu_B}{\mu_A} (R_i^2 - R_1^2) + 2 R_i^2 \ln \frac{R_2}{R_i} \right] \quad [7.13]$$

$$\beta = D \frac{\mu_B}{\mu_A} \left[(R_2^2 - R_i^2) - 2 R_i^2 \ln \frac{R_2}{R_i} \right] \quad [7.14]$$

$$\delta = D \left[(R_i^2 - R_1^2) - 2 R_i^2 \ln \frac{R_i}{R_1} \right] \quad [7.15]$$

$$\gamma = D \left[(R_2^2 - R_i^2) + 2 \frac{\mu_B}{\mu_A} R_i^2 \ln \frac{R_i}{R_1} \right] \quad [7.16]$$

en todas ellas aparece una constante D con el siguiente valor

$$D = \frac{\mu_B}{\mu_A} \ln \frac{R_i}{R_1} + \ln \frac{R_2}{R_i} \quad [7.17]$$

La sustitución de las ecuaciones [7.11] y [7.12] en las dos condiciones impuestas para los caudales, ecuaciones [5.29] y [5.30], permite la integración de las mismas, obteniéndose

$$-Q_A = \frac{\pi}{8} (\alpha' \cdot B - \beta' \cdot C) \quad [7.18]$$

$$Q_B = \frac{\pi}{8} (\delta' \cdot B + \gamma' \cdot C) \quad [7.19]$$

dónde aparecen cuatro nuevas constantes cuyos valores vienen dados por

$$\alpha' = (R_i^2 - R_1^2)^2 - \alpha \left[2 R_i^2 \ln \frac{R_i}{R_1} - (R_i^2 - R_1^2) \right] \quad [7.20]$$

$$\beta' = \beta \left[2 R_i^2 \ln \frac{R_i}{R_1} - (R_i^2 - R_1^2) \right] \quad [7.21]$$

$$\delta' = -\delta \left[2 R_i^2 \ln \frac{R_2}{R_i} - (R_2^2 - R_i^2) \right] \quad [7.22]$$

$$\gamma' = - (R_2^2 - R_i^2) - \gamma \left[2 R_i^2 \ln \frac{R_2}{R_i} - (R_2^2 - R_i^2) \right] \quad [7.23]$$

la resolución del sistema formado por las ecuaciones [7.18] y [7.19] da como resultado

$$B = \frac{8}{\pi} \frac{-Q_A \cdot \gamma' + Q_B \cdot \beta'}{\gamma' \cdot \alpha' + \delta' \cdot \beta'} \quad [7.24]$$

$$C = \frac{1}{\gamma'} \left(\frac{8 \cdot Q_B}{\pi} - \delta' \cdot B \right) \quad [7.25]$$

determinados los valores de B y C la ecuación

[7.12] se puede poner de la siguiente forma

$$v_{zB} = \frac{1}{4} \left[\alpha'' \ln \frac{R_2}{r} - C (R_2^2 - r^2) \right] \quad [7.26]$$

con

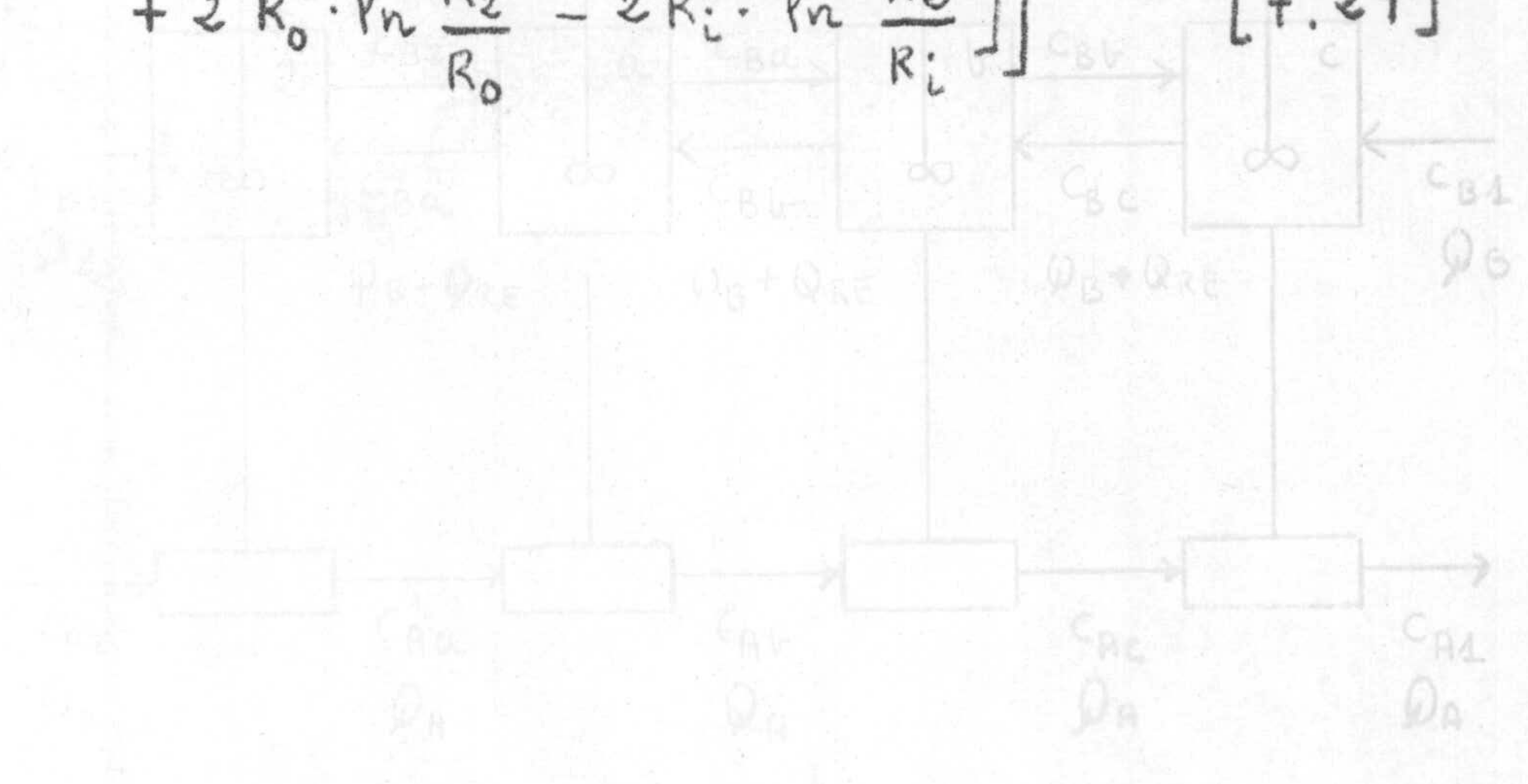
$$\alpha'' = B \cdot \delta + C \cdot \gamma \quad [7.27]$$

con la que se obtiene el perfil de velocidades en la fase bencénica; para determinar el valor de R que hace $v_{zB} = 0$ se ha utilizado el método de iteración de Newton, llegándose a la siguiente expresión con la que se determina el valor para el siguiente tanteo (R_{j+1}) a partir del anterior (R_j)

$$R_{j+1} = R_j - \frac{f(R_j)}{f'(R_j)} = R_j + \frac{\alpha'' \cdot \ln \frac{R_2}{R_j} - C (R_2^2 - R_j^2)}{\frac{\alpha''}{R_j} - 2 \cdot C \cdot R_j} \quad [7.28]$$

Determinado el valor de R que hace $v_{zB} = 0$ se puede calcular el caudal que circula entre R_i y R_o que será descendente puesto que es la zona donde la componente axial de la velocidad en la fase bencénica es negativa. Este caudal, Q_R , puede determinarse efectuando la integral de la ecuación [5.30] entre los límites R_i y R_o , sustituyendo previamente v_{zB} por su expresión [7.26], resultando

$$Q_R = \frac{\pi}{8} \left[c \left[(R_o^4 - R_i^4) - 2R_z^2 (R_o^2 - R_i^2) \right] + \alpha'' \left[(R_o^2 - R_i^2) + 2R_o^2 \cdot \ln \frac{R_o}{R_i} - 2R_i^2 \cdot \ln \frac{R_i}{R_o} \right] \right] \quad [7.29]$$



de donde se pueden plantear los siguientes balances:

$$(Q_{B1} + Q_{RE}) (C_{B1} + C_{B2}) = Q_{RA} (C_{RA} - C_{A2}) = K_{BM} \cdot A_2 \left(C_{B2} - \frac{C_{BE2}}{2} \right) \quad [7.30]$$

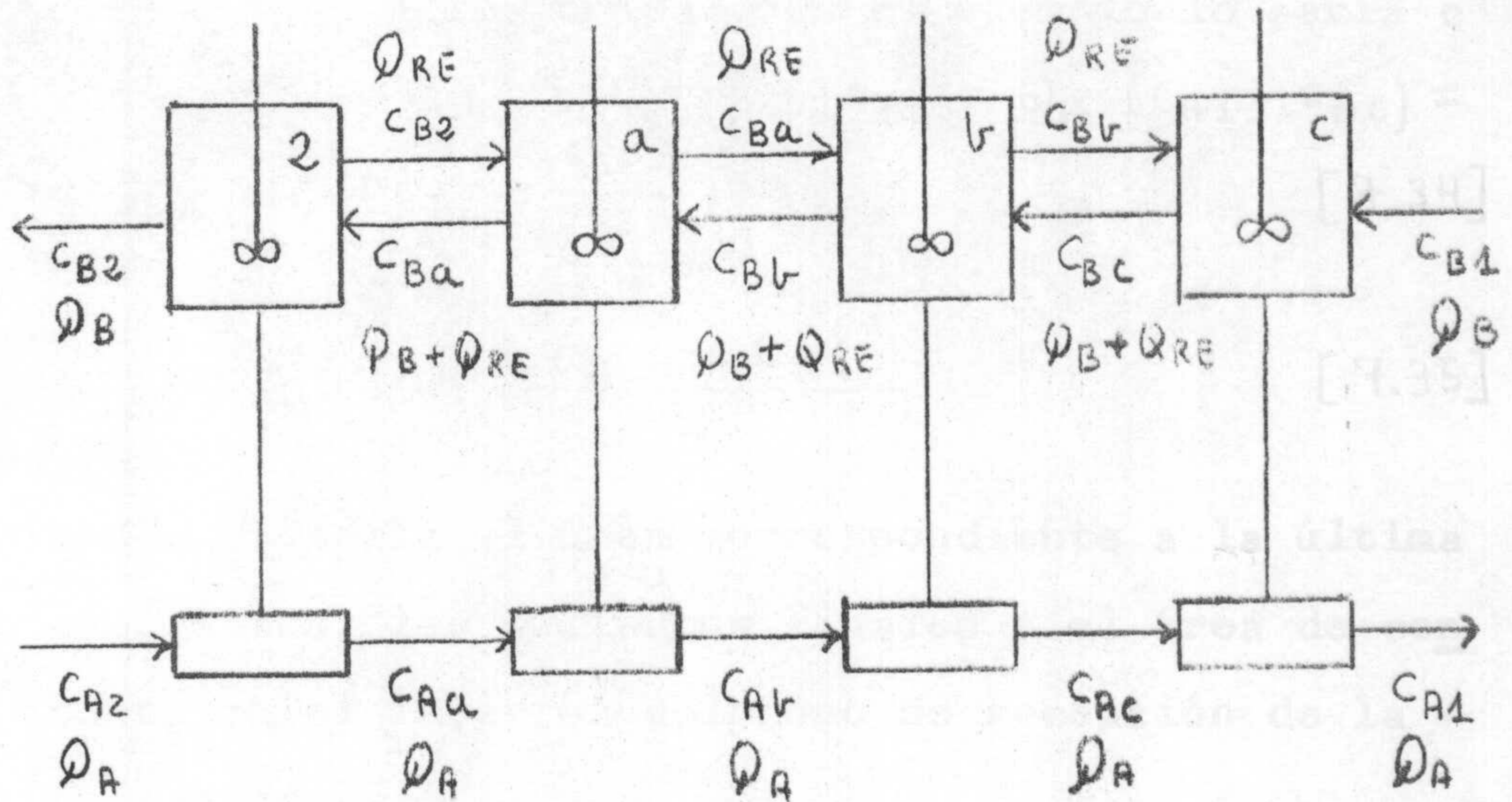
$$C_{B2} = \frac{Q_{RA} (C_{RA} - C_{A2})}{K_{BM} \cdot A_2 + C_{B2} \cdot A_2} \quad [7.31]$$

donde A_2 es el área correspondiente a la semiesfera superior de la columna y el charro de fase ascendente desde la boquilla a la primera

7.4. Grado de mezcla en la fase bencénica

a) Serie de unidades de mezcla perfecta

El esquema del proceso para una supuesta columna de dos unidades de relleno (a y b) sería



a partir del cual se pueden plantear los siguientes balances:

- Balance de soluto en 2

$$\begin{aligned}
 (Q_B + Q_{RE}) (c_{Ba} - c_{B2}) &= Q_A (c_{Aa} - c_{A2}) = \\
 &= K_{BM} \cdot A_2 \cdot (c_{B2} - \frac{c_{Be2}}{2}) \quad [7.30]
 \end{aligned}$$

con

$$c_{Be2} = 0,0104 \frac{c_{A2} + c_{Aa}}{2} \quad [7.31]$$

dónde A_2 es el área correspondiente a la semiesfera superior de la columna y al chorro de fase acuosa en el hilo desde la boquilla a la primera esfera.

- Balance de soluto para cualquier unidad, n en general, en el ejemplo lo serían a y b

$$\begin{aligned} & (\varphi_B + \varphi_{RE}) (c_{Bn+1} - c_{Bn}) + \varphi_{RE} (c_{Bn-1} - c_{Bn}) = \\ & = \varphi_A (c_{An+1} - c_{An}) = K_{BM} \cdot A_h \left(c_{Bn} - \frac{c_{BEn}}{2} \right) \quad [7.32] \end{aligned}$$

con

$$c_{BEn} = 0,0104 \frac{c_{An} + c_{An+1}}{2} \quad [7.33]$$

dónde A_h sería el área correspondiente a una unidad.

- Balance de soluto en la base de la columna, después de la última unidad, en el ejemplo lo sería c

$$\begin{aligned} & \varphi_B \cdot c_{B1} + \varphi_{RE} c_{BV} - (\varphi_B + \varphi_{RE}) c_{BC} = \varphi_A (c_{A1} - c_{Ac}) = \\ & = K_{BM} \cdot A_c \left(c_{BC} - \frac{c_{Bec}}{2} \right) \quad [7.34] \end{aligned}$$

con

$$c_{Bec} = 0,0104 \frac{c_{Ac} + c_{A1}}{2} \quad [7.35]$$

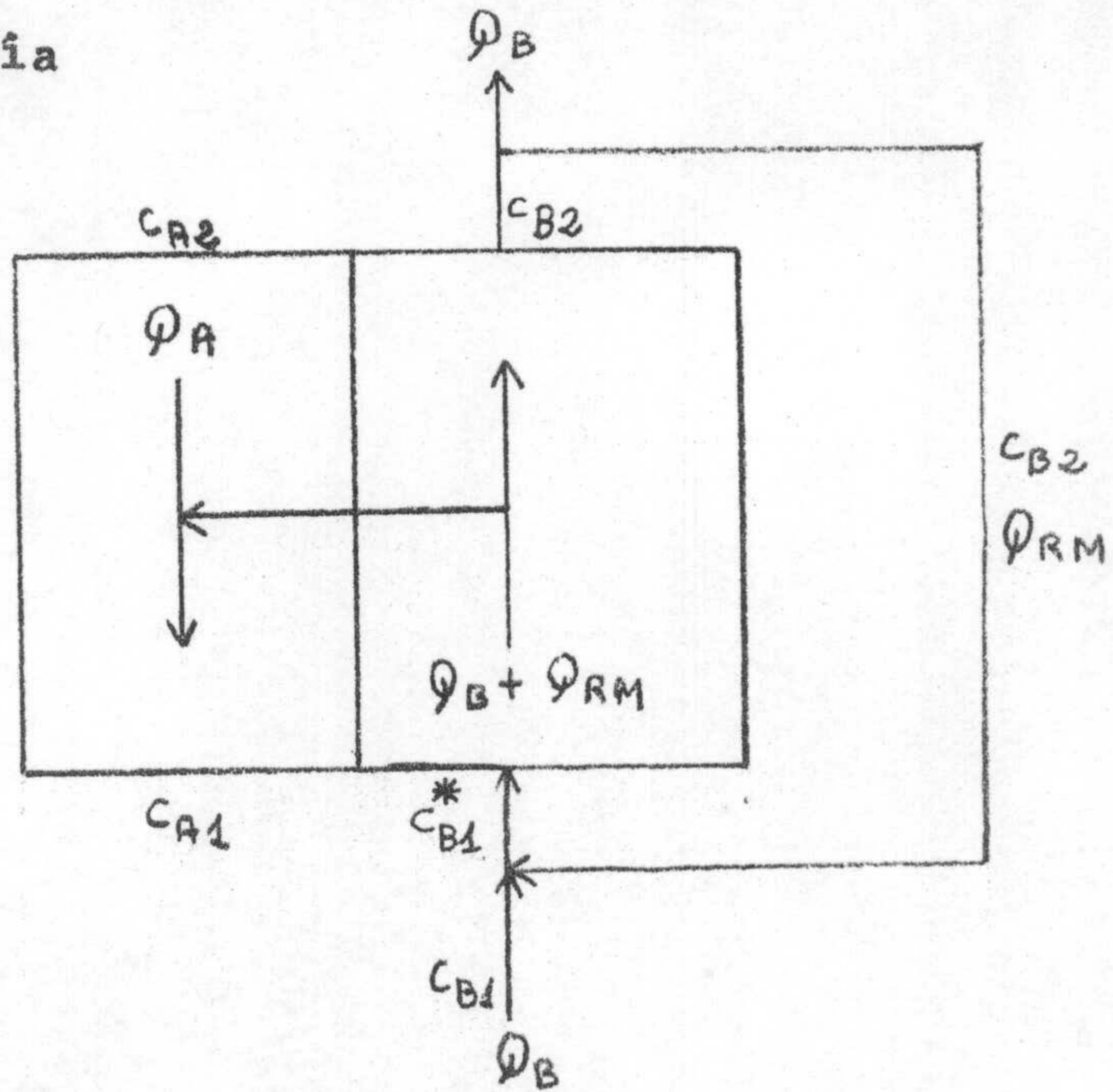
dónde A_c sería el área correspondiente a la última semiesfera, los cilindros finales y el área de contacto en el interior del cono de recepción de la fase acuosa.

Este modelo se resolvió por un método de tanteo en el que se suponía K_{BM} y a partir de c_{B2} (con las ecuaciones de [7.30] a [7.35] en el ejemplo de dos unidades) se llegaba a un valor de c_{A1} que se comparaba con el experimental, no era necesario comprobar c_{B1} pues como valor de c_{B2} se empleaba el calculado por un balance global al proceso.

b) Modelo de recirculación

El esquema del proceso supuesto en este modo

lo sería



Como ya se indicó en el apartado 5.2.2. la concentración C_{B1}^* se determinaba por mezcla de las corrientes de la parte inferior del esquema según el balance

$$Q_B \cdot C_{B1} + Q_{RM} \cdot C_{B2} = (Q_B + Q_{RM}) C_{B1}^*$$

con lo que la fuerza impulsora media para el cálculo de K_{BM} vendría dada para este modelo por

$$(C_B - C_{Be})_m = \frac{(C_{B1}^* - 0,0104 \cdot C_{A1}) - C_{B2}}{P_m \frac{C_{B1}^* - 0,0104 \cdot C_{A1}}{C_{B2}}}$$

- a Exponente del caudal de agua en [5.45].
- A Área total de contacto, cm^2 ; salvo en la ecuación [5.10] donde es el factor preexponencial.
- A_1 Área seca de una unidad de relleno, cm^2 .
- A_R Área de contacto en una unidad de relleno, cm^2 .
- A Constante de las ecuaciones [3.6] y [3.7], cP.
- A^- Anión del ácido carboxílico.
- AH Ácido **8. boxi NOMENCLATURA**
- A_2H_2 Dímero del ácido carboxílico.
- b Exponente del caudal de benceno en la ecuación [5.45].
- B' Constante en la ecuación [3.6], KJ/molg.
- c Concentración, molg/l.
- D Coeficiente de difusión, cm^2/s .
- D_c Diámetro de la columna, cm.
- e Espesor de la capa acuosa, cm.
- g Aceleración de la gravedad, 981 cm/s^2 .
- h Altura de una unidad de relleno, cm.
- H Entalpía, KJ/molg.

- a Exponente del caudal de agua en [5.45].
- A Area total de contacto, cm^2 ; salvo en la ecuación [5.10] dónde es el factor preexponencial.
- A_u Area seca de una unidad de relleno, cm^2 .
- A_h Area de contacto en una unidad de relleno, cm^2 .
- A' Constante de las ecuaciones [3.6] y [3.7], cP.
- A^- Anión del ácido carboxílico.
- AH Acido carboxílico.
- A_2H_2 Dímero del ácido carboxílico.
- b Exponente del caudal de benceno en la ecuación [5.45].
- B' Constante en la ecuación [3.6], KJ/molg.
- c Concentración, molg/l.
- D Coeficiente de difusión, cm^2/s .
- D_c Diámetro de la columna, cm.
- e Espesor de la capa acuosa, cm.
- g Aceleración de la gravedad, 981 cm/s^2 .
- h Altura de una unidad de relleno, cm.
- H Entalpía, KJ/molg.

- k Coeficiente individual de transferencia de materia, cm/s.
- K Coeficiente global de transferencia de materia, - cm/s.
- K_1 Constante de reparto.
- K_2 Constante de disociación del ácido carboxílico en la fase acuosa, molg/l.
- K_3 Constante de dimerización del ácido carboxílico en la fase orgánica, l/molg.
- K_4 Constante de hidratación del ácido carboxílico en la fase orgánica, l/molg.
- L Dimensión lineal característica, cm.
- L_m Caudal de mojado, cm^2/s .
- m Constante global de distribución del ácido carboxílico, fase bencénica a fase acuosa.
- n Número de unidades de relleno.
- N Número de moles transferidos en la unidad de tiempo, molg/s.
- N' Densidad de flujo, molg/s cm^2 .
- N_c Número de átomos de carbono.
- p Parámetro de la ecuación [5.45], $\text{cm}^{0,5} \text{s}^{0,5}$.
- p' Parámetro de la ecuación [5.52], s cm^{-1} .
- P Presión, kg/cm^2 .

- PM Peso molecular, g/molg.
- q Parámetro de la ecuación [5.45], cm^2 .
- q' Parámetro de la ecuación [5.52], s cm^{-1} .
- Q Caudal, cm^3/s ó l/h.
- R Constante de los gases, 8,313 J/molg °K, ó
Radio, cm (si lleva algún subíndice).
- RV Relación de volumen de fase acuosa a fase bencénica
en los experimentos de equilibrio.
- Re Número de Reynolds.
- Sc Número de Schmidt.
- Sh Número de Sherwood.
- t y T Temperatura, °C y °K respectivamente; salvo en ta-
blas y figuras dónde se indican las unidades.
- v Velocidad puntual, cm/s.

Letras griegas utilizadas

- α Parámetro de la turbulencia interfacial en [5.33],
cm/s.
- β Parámetro de la turbulencia interfacial en [5.33],
 s^{-1} .
- β' Parámetro definido en [5.38], cm^{-2} .
- δ Constante de proporcionalidad entre tiempos de con-
tacto y áreas definida en [5.36], s/cm^2 .

- μ Viscosidad dinámica, g/cm s.
- ρ Densidad, g/cm³.
- σ Tensión interfacial, dinas/cm.
- τ Tiempo de contacto, s.

Subíndices

- a y A Fase acuosa.
- B Fase bencénica.
- D Transferencia de materia por difusión ó convección.
- e Equilibrio.
- E Ecuador de la esfera.
- f Final en los experimentos de equilibrio.
- i Inicial en los experimentos de equilibrio, ó
En la interfase para radios y velocidades.
- L Fase líquida.
- m Media logarítmica.
- M Valor medio.
- o Fase orgánica, ó
Punto de velocidad cero en el seno de la fase bencénica.
- R Recirculación.
- z Dirección axial.

- 1 Base de la columna para concentraciones y temperaturas, ó
Geometría seca para radios.
- 2 Tope de la columna para concentraciones y temperaturas, ó
Pared interna de la columna para radios.

Supraíndices

' , '' y ''' Son indicativos de los modelos empleados en la interpretación de los datos de transferencia de materia.

Todas las concentraciones de especies expresadas entre corchetes están en molg/l.

... "Physical Chemistry of Surfaces", Ed. ...
... New York (1967).

... *Chim. Ind. (Milan)*, 3, 372 (1907).

... *Chim. Ind. (Milan)*, 22, 33 (1940).

... *J. Phys. Chem.*, 45, 1321

... *Separ. Sci.*, 2, 1 (1972).

9. BIBLIOGRAFIA

... *A.I.Ch.E. Journal*, 20,
36 (1974).

... *Chem. Engng. Sci.*,
12, 43 (1957).

... *Gazz. Chim. Ital.*, 88,
33 (1958).

... *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12, 35 (1940).

... *A.I.Ch.E. Journal*, 17, 765 (1971).

... *A.I.Ch.E. Journal*, 18,
21 (1972).

74

- Adamson, A.W.: "Physical Chemistry of Surfaces", Ed. John Wiley, New York (1967).
- Antonoff, G.: J. Chim. Phys., 5, 372 (1907).
- Bachman, I.: Ind. Eng. Chem. Anal., 12, 38 (1940).
- Bartell, F.E. y Davis, J.K.: J. Phys. Chem., 45, 1321 (1941).
- Berg, J.C.: Recent Develop. Separ. Sci., 2, 1 (1972).
- Berg, J.C. y Burkholder, H.C.: A.I.Ch.E. Journal, 20, 863 (1974).
- Berg, J.C. y Haselberger, G.S.: Chem. Engng. Sci., 26, 481 (1971).
- Biancani, M. y de Filippo, D.: Gazz. Chim. Ital., 88, 1202 (1958).
- Brancker, A.V.; Hunter, T.G. y Nash, A.W.: Ind. Eng. Chem. Anal., 12, 35 (1940).
- Brian, P.L.T.: A.I.Ch.E. Journal, 17, 765 (1971).
- Brian, P.L.T. y Smith, K.A.: A.I.Ch.E. Journal, 18, 231 (1972).

- Bulicka, J. y Prochazka, J.: Coll. Czech. Chem. Communications, 41, 3180 (1976).

- Camacho Rubio, F.; González Tello, P.; Jurado Alameda, E. y Bravo Rodriguez, V.: Pendiente de publicación.

- Costa López, J.: "Transferencia de materia en líquidos". Tesis doctoral. Madrid (1966).

- Chandrasekhar, S. y Hoelscher, H.E.: A.I.Ch.E. Journal, 21, 103 (1975).

- Chang, P. y Wilke, C.R.: J. Phys. Chem., 59, 592 (1955).

- Chatterjee, P. y Chatteraj, D.K.: J. Colloid Interface Sci., 26, 1 (1968).

- Chemical Engineers' Handbook, 4th Edition: McGraw-hill book company (1963).

- Chifu, E. y Albu, I.: Ann. Chim. (Rome), 65, 519 (1975).

- Davies, M.; Jones, P.; Patnaik, D. y Moelwyn-Hughes, E.A.: J. Chem. Soc. London, 1249 (1951).

- Davies, J.T. y Wiggill, J.B.: Proc. Roy. Soc. (London), A255, 277 (1960).

- Dinsdale, A.: "Viscosity and its measurement", Reinhold Pub., New York (1962).

- Donahue, D.J. y Bartell, F.E.: J. Phys. Chem., 56, 480 (1952).
- Drickamer, H.G. y Sinfelt, J.H.: J. Chem. Phys., 23, 1095 (1955).
- Fernández Ponce de León, S.: "Influencia de los agentes de superficie en la extracción líquido-líquido". Tesis doctoral. Granada (1974).
- Fowkes, F.M.: J. Phys. Chem., 66, 382 (1962).
- Fowkes, F.M.: J. Phys. Chem., 67, 2538 (1963).
- Frish, D.; Eyring, H. y Kincaid, J.F.: J. Appl. Phys., 75, 11 (1940).
- Gandel'man, Kh.K.: J. Appld. Chem., 43, 1521 (1970).
- Garner, F.H.; Ellis, S.R.M. y Roy, U.N.G.: Chem. Engng. Sci., 2, 14 (1953).
- Glass, J.E.: J. Polym. Sci., 34, 141 (1971).
- Girifalco, L.A. y Good, R.J.: J. Phys. Chem., 61, 904 (1957).
- Gouda, J.H. y Joos, P.: Chem. Engng. Sci., 30, 521 (1975).
- Hand, D.B.: J. Phys. Chem., 34, 1961 (1930).

- "Handbook of Chemistry and Physics", 50th Edition. College Edition (1970).
- Handlos, A.E. y Baron, T.: A.I.Ch.E. Journal, 3, 127 (1957).
- Hanson, C.: "Recent advances in liquid-liquid extraction", Pergamon Press (1975).
- Harada, M.; Imamura, T.; Fujiyoshi, K. y Eguchi, W.: J. Chem. Engng. Japan, 8, 233 (1975).
- Harkins, W.D.: "Technique of Organic Chemistry", 2^a ed., vol.1, Interscience. New York (1949).
- Harkins, W.D. y Young, T.F.: J. of Am. Chem. Soc., 41, 499 (1919).
- Harvey, R.R.: J. Phys. Chem., 62, 322 (1958).
- Hutchinson, E.: J. Colloid Sci., 3, 219 (1948).
- Imaishi, N. y Fujinawa, K.: J. Chem. Engng. Japan, 7, 81 (1974).
- Kamal, M.R. y Canjar, L.N.: Chem. Engng., 10-12, 159 (1962).
- Kimura, S. y Miyauchi, T.: Chem. Engng. Sci., 21, 1057 (1966).
- Kirk Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology",

Interscience (1962).

- Korenman, I.M.; Gur'ev, I.A. y Gur'eva, Z.M.: Zh. Fiz. Khim., 47, 1207 (1973).
- Kozlov, V.N. y Tokareva, G.A.: Hidrolizn. i Lesokhim. Prom., 15, 9 (1962).
- Krishnamurthy, V.V.G.; Jayarama Rao, G. y Venkata Rao, C.: Trans. Indian Inst. Chem. Eng., 6, 161 (1954).
- Kuznetsov, F.A.; Lileeva, A.K. y Smirnov, N.I.: J. - Appld. Chem. USSR, 34, 1735 (1961).
- Lincoln, A.T.: J. Phys. Chem., 4, 160 (1950).
- Linde, H. y Winkler, K.: Z. Phys. Chem., 225, 223 - (1964).
- Linde, H. y Winkler, K.: Z. Phys. Chem., 230, 207 - (1965).
- Lyle, S.J. y Smith, D.B.: J. of Colloid and Interface Sci., 61, 405 (1977).
- "Manual del Ingeniero Químico", 3ª edición, tomo 1, (1959).
- Nakaike, Y.; Tadenuma, Y.; Sato, T. y Fujinawa, K.: Int. J. Heat Mass Transfer, 14, 1951 (1971).
- Nakaike, Y.; Takahashi, S. y Tadaki, T.: Internat. -

- Chem. Engng., 17, 260 (1977).
- Narasinga, E.V.L.; Kumar, R. y Kuloor, N.R.: Chem. Engng. Sci., 21, 867 (1966).
 - Nernst, W.: Z. Physik. Chem., 8, 110 (1891).
 - Olander, D.R. y Reddy, L.B.: Chem. Engng. Sci., 19, 67 (1964).
 - Ostrovskii, M.V.; Abramzon, A.A. y Barsukov, I.I.: Theo. Foundations Chem. Engng., 7, 468 (1973).
 - Ostrovskii, M.V.; Barsukov, I.I. y Abramzon, A.A.: Internat. Chem. Engng., 14, 431 (1974).
 - Ostrovskii, M.V. y Golyakova, N.V.: Theo. Foundations Chem. Engng., 9, 599 (1975).
 - Othmer, D.F. y Tobias, P.E.: Industr. Engng. Chem., 34, 693 (1942).
 - Pal, R.P.; Chatterjee, A.K. y Chatteraj, D.K.: J. of Colloid Sci., 52, 46 (1975).
 - Perkins, L.R. y Geankoplis, C.J.: Chem. Engng. Sci., 24, 1035 (1969).
 - Prince, R.G.H. y Hunter, T.G.: Chem. Engng. Sci., 6, 245 (1957).
 - Quinn, J.A. y Jeannin, P.G.: Chem. Engng. Sci., 15,

243 (1961).

- Rehfeld, S.J.: J. Colloid and Interface Sci., 46, 448 (1974).
- Ross y Freshwater: "Chemical Engineering Data Book", Leonard Hill (1962).
- Ruschak, K.J. y Miller, C.A.: Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 534 (1972).
- Sawistowski, H. y Maroudas, N.G.: Chem. Engng. Sci., 19, 919 (1964).
- Schwarz, E.: Wärme-und Stoffübertragung, 3, 131 (1970).
- Shimbashi, T.: Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 626 (1975).
- Shimbashi, T. y Shiba, T.: Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 572 (1965).
- Speakman, J.C.: J. Chem. Soc., 53, 1449 (1933).
- Sternling, C.V. y Scriven, L.E.: A.I.Ch.E. Journal, 5, 514 (1959).
- Tagliavini, G.; Arich, G. y Biancani, M.: Ann. Chim. (Rome), 292, 45 (1955).
- Thomas, W.J.; Ismail, S.I.A. y Palmer, E.W.: Chem. Engng. Communications, 2, 87 (1976).

- Thovert, M.J.: Ann. de Phys., 9, 369 (1914).
- Tornberg, E.: J. of Colloid and Interface Sci., 60, -
50 (1977).
- Traher, A. y Kirwan, D.J.: Ind. Eng. Chem. Fundamen.,
12, 244 (1973).
- Treybal, R.: "Mass Transfer Operations", McGraw. Hill.
Book, New York (1955).
- Vadovic, C.J. y Colver, C.P.: A.I.Ch.E. Journal, 19,
546 (1973).
- van Waser, J.R.: "Viscosity and flow measurement", -
Interscience, New York (1962).
- Verma, R.P. y Sharma, M.M.: Chem. Engng. Sci., 30, -
279 (1975).
- Vignes, A.: J. Chimie Phys., 84, 966 (1960).
- Wang, K.H.; Ludviksson, V. y Lightfoot, E.N.: -
A.I.Ch.E. Journal, 17, 1402 (1971).
- Ward, A.F.H. y Brooks, L.H.: Trans. Faraday Soc., -
48, 1124 (1952).
- Ward, A.F.H.; M.A.; Ph.D.; F.R.I.C. y Tordai, L.: J.
Sci. Instruments, 21, 143 (1944).

- Ward, W.J. y Quinn, J.A.: A.I.Ch.E. Journal, 11, 1005 (1965). -
- Wellek, R.M.; Agrawal, A.K. y Skelland, A.H.P.: -
A.I.Ch.E. Journal, 12, 854 (1966).
- Yaws, C.L. y Turnbough, A.C.: Chem. Engng., 82, 107
(1975).

