

Pod. T. 2-74
S/Z



UNIVERSIDAD DE GRANADA
FACULTAD DE CIENCIAS

DON ENRIQUE F. HITAVILLAVARDE, PROFESOR ADJUNTO
NUMERARIO Y SECRETARIO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS
DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA,

Núm. _____

C E R T I F I C O: Que la presente Tesis Doctoral
corresponde a la presentada en esta Fa-
cultad por D^a Encarnación Jurado Alame-
da, que fué calificada con SOBRESALIENTE
"CUM LAUDE", el día 28 de Marzo de -
1.980, por el Tribunal correspondiente
que fué aprobado en Junta de Facultad -
celebrada el día 22 de Febrero de 1.980,
siendo su Título "Extracción liquido-li-
quido en columna de gotas".

Y para que conste se expide la presente
certificación con el visto bueno del Ilmo. Sr. -
Decano, en Granada a veintiuno de mayo de mil no-
vecientos ochenta y dos.

Vº Bº
EL DECANO,



[Firma manuscrita]

Ramón González Jáimez
Vicedecano

[Firma manuscrita]

Enrique F. Hita Villaverde
Secretario

EXTRACCION LIQUIDO LIQUIDO EN COLUMNA DE GOTAS

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencias
Seccion Quimica

Por

ENCARNACION JURADO ALAMEDA

Realizada bajo la direccion del Prof. Dr. D. FERNANDO CAMACHO RUBIO, catedrático de Quimica Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada y juzgada el día 28 de Marzo de 1980, en dicha Facultad y por el siguiente Tribunal.

PRESIDENTE: Prof. Dr. D. JUAN PEREDA MARIN, Catedrático de -
Quimica Industrial Economia y Proyectos de la Uni-
versidad de Sevilla.

VOCALES: Prof. Dr. D. FERNANDO CAMACHO RUBIO, Catedrático de
Quimica Técnica de esta Universidad.

Prof. Dr. D. MANUEL CORTIJO MERIDA, Catedrático de
Química Física de la Universidad de Granada.

Prof. Dr. D. JOSE LUIS SOTELO SANCHO, Catedrático
de Química Técnica de la Universidad de Badajoz

SECRETARIO: Prof. Dr. D. ANTONIO MARTIN MARTIN, Agregado de Qui
mica Técnica de la Universidad de Granada.

Calificacion obtenida: SOBRESALIENTE "CUM LAUDE" de

R.55.308

UNIVERSIDAD DE GRANADA

Departamento de Química Técnica

BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	<u>613538093</u>
Nº Copia	<u>15511825</u>

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO
EN COLUMNA DE GOTAS

Enero, 1980

Encarnación Jurado Alameda



UNIVERSIDAD DE GRANADA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO EN COLUMNA DE GOTAS

Trabajo presentado para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS (Sección de Químicas).

Fdo. Encarnación Jurado Alameda

Granada, Enero 1.980

CERTIFICO: Que el presente trabajo sobre "Extracción líquido-líquido en columna de gotas" ha sido realizado bajo nuestra dirección, desde 1975 hasta el momento, en los laboratorios de este Departamento por la Lda. D^a Encarnación Jurado Alameda, para aspirar al grado de Doctor en Ciencias

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Prof. Dr. D. Fernando Camacho Rubio.- Catedrático -
Director del Departamento
de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada.

Dr. D. Pedro Gonzalez Tello.- Profesor Adjunto del Departamento de Química Técnica

En primer lugar, quiero agradecer al profesor Dr. D. Fernando Camacho Rubio Jefe del Departamento de Química Técnica de esta Facultad de Ciencias el continuo estímulo y ayuda demostrado en la realización de esta Memoria.

Al profesor Dr. D. Pedro Gonzalez Tello, 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 muy especial al Dr. D. Vicente Bravo Rodriguez que colaboró conmigo directamente en la ejecución de parte de los experimentos.

A todos mi más sincero agradecimiento.

I N D I C E

	<u>Página</u>
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	6
2.1. Equilibrio líquido-líquido	7
a) Tratamiento empírico	9
b) Tratamiento teórico	11
2.2. Extracción en columna de gotas	13
2.2.1. Transferencia de materia durante la for- mación de la gota	16
a) Modelos teóricos	16
b) Estudio experimental	17
2.2.2. Transferencia de materia durante la eta- pa de ascenso	24
a) Modelos teóricos	24
b) Correlaciones empíricas	28
c) Estudio experimental	30
2.2.3. Coalescencia de gotas	34
2.2.4. Transferencia de materia a través de la fase continua	36
2.2.5. Fenomenos interfaciales	39
a) Modelos teóricos	40
b) Turbulencia interfacial	41
c) Resistencia Interfacial	42
2.2.6. Objeto de la presente investigación ...	45
3. TECNICA EXPERIMENTAL	47
3.1. Propiedades físicas	48
3.1.1. Densidades	48

	<u>Página</u>
3.1.2. Viscosidades	50
3.1.3. Tensiones Interfaciales	54
3.1.4. Difusividades	64
3.2. Equilibrio entre fases	67
3.3. Experimentos cinéticos	69
4. RESULTADOS	75
4.1. Equilibrio líquido-líquido	76
4.2. Experimentos cinéticos	76
4.2.1. Influencia de la naturaleza del disolvente.	76
4.2.2. Influencia de la naturaleza del soluto	77
5. DISCUSION DE LOS RESULTADOS	104
5.1. Equilibrio entre fases	105
5.1.1. Influencia de la naturaleza del disolvente	109
5.1.2. Influencia de la naturaleza del soluto ...	128
5.2. Interpretación de los experimentos cineticos .	148
5.2.1. Sistema agua-propanoico-benceno	156
a) Determinacion del coeficiente	156
b) Influencia de las propiedades físicas	178
5.2.2. Influencia de la naturaleza del disolvente	193
5.2.3. Influencia de la naturaleza del soluto ...	212
5.2.4. Comparación de las ecuaciones de transferen <u>cia</u> obtenidas	230
6. CONCLUSIONES	233
7. NOMENCLATURA	238
8. BIBLIOGRAFIA	242

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a title or header.

1. RESUMEN

Main body of faint, illegible text, likely the abstract or summary of the document.

1988

Faint text at the bottom of the page, possibly a footer or page number.

Se ha estudiado la cinética de la extracción líquido-líquido, en columna de gotas, para los siguientes sistemas:

Agua- propanoico- benceno

Agua- propanoico- tolueno

Agua- propanoico- ciclohexano

Agua- propanoico- n-heptano

Agua- etanoico- benceno y

Agua- butanoico- benceno

en el intervalo de temperatura de 20 a 50°C.

Como etapa previa al estudio cinético, se ha determinado el equilibrio de distribución de los solutos antes mencionados en los distintos sistemas bifásicos agua-disolvente orgánico, habiéndose comprobado que los resultados son consistentes con la disociación del ácido en la fase acuosa y su dimerización en la fase orgánica.

Se ha comprobado que la variación de entalpia asociada al equilibrio de reparto de las especies moleculares simples es independiente de la naturaleza de la fase orgánica y del número de átomos de carbono del ácido, proponiéndose para el coeficiente de reparto la expresión

$$K = A \exp \left[- \frac{19.100}{RT} \right]$$

Este resultado parece indicar que 19,1 KJ/molg representa el calor de solvatación del grupo carboxílico. El factor preexponencial que aparece en la ecuación anterior parece ser función del número de átomos de carbono del ácido; - para el sistema agua-benceno se ha comprobado esta hipótesis resultando

$$A = 1,04 \exp (1,49 N_c)$$

En consecuencia la expresión final que se propone para sistemas agua- ácido alifático- benceno es

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

También se ha comprobado que el coeficiente de reparto para los sistemas agua- propanoico- disolvente orgánico, está relacionado con la tensión interfacial del sistema puro mediante la ecuación:

$$K_1 = B \exp (-0,15\sigma)$$

en donde B es una función de la temperatura. La importancia de esta expresión es obvia, pues medidas de σ permiten el cálculo de K_1 .

Por otra parte, al estudiar la influencia de la temperatura sobre la constante de dimerización, K_3 , se ha encontrado que la variación de la entalpia asociada a esta reacción es muy semejante para los dos hidrocarburos aromáticos y para los dos parafínicos, pero distintos entre si. Para el sistema agua- benceno, la constante de dimerización es función de la temperatura e independiente de la magnitud molecular del soluto. La expresión obtenida es:

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

ecuación que permite el cálculo de K_3 conociendo la temperatura de trabajo.

El estudio cinético de la extracción líquido-líquido se ha realizado en una columna de gotas; en todos los casos el soluto se coloca en la fase dispersa, de modo que la transferencia de materia se realiza desde el interior de la gota hasta la superficie y desde ésta al seno de la fase acuosa. La observación experimental del movimiento de las gotas durante la fase de ascenso, pone de manifiesto que éstas oscilan y se deforman en su trayectoria continuamente; esto indica que la circulación y turbulencia interior debe contribuir en gran medida a la transferencia de materia. Utilizando los datos de extracción se ha calculado un coeficiente medio de transferencia de materia, que incluye las etapas de formación y ascenso y que resulta ser independiente de la altura de la columna utilizada. Este resultado, parece indicar, que la velocidad de transferencia de materia es prácticamente igual en las etapas de formación y ascenso.

Se ha deducido una expresión adimensional para el cálculo del coeficiente medio de transferencia, válida para todos los sistemas estudiados, excepto aquellos que utilizan butanoico como soluto. La expresión obtenida es:

$$Sh_d = 1,3 \cdot 10^{-6} Re_d^2 Sc^{1,11} \left[\frac{\mu_d}{\mu_c} \right]^{0,42}$$

Esta ecuación pone de manifiesto la escasa influencia que la difusividad molecular del soluto ejerce sobre el coeficiente medio de transferencia; es decir el transporte de materia en el seno de la fase dispersa es esencialmente turbulento.

Cuando se utiliza butanoico como soluto, se ha obser--

vado que la velocidad de transferencia de materia disminuye apreciablemente con respecto a la observada en los otros sistemas. Puesto que la transferencia de materia en el seno de la fase dispersa, es independiente de la difusividad molecular del soluto, este resultado parece indicar la existencia de resistencia interfacial provocada por la acumulación del ácido en la interfase. Esta hipótesis se ha confirmado utilizando los resultados obtenidos en el estudio del sistema: agua- etanólico- benceno, en presencia de un agente de superficie (nonil-fenol con dos moles de óxido de etileno) disuelto en la fase dispersa, resultando que una concentración de este último de 10^{-2} % en peso, provoca una reducción en la transferencia de materia equivalente a la observada en el sistema agua- butanoico- benceno.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

2. INTRODUCCION

Faint, illegible text in the middle section, likely the beginning of the introduction.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a concluding sentence or page number.

2.1. Equilibrio líquido- líquido

Para el estudio de los procesos de transferencia de materia entre dos fases, es necesario el conocimiento de las condiciones de equilibrio, que permiten calcular la máxima separación alcanzable.

Los datos correspondientes al equilibrio líquido-líquido de sistemas parcialmente miscibles, se representan frecuentemente en diagramas triangulares (equiláteros o rectangulares) siendo necesario para su construcción, la curva de solubilidad y las composiciones de los extremos de las rectas de reparto. Si los sistemas son inmiscibles, los datos de equilibrio se pueden representar en coordenadas cartesianas, en forma de concentración de soluto en una fase frente a la concentración en la otra. La pendiente de esta línea se conoce con el nombre de coeficiente de reparto.

Aplicando la regla de las fases a los sistemas ternarios, se obtienen tres grados de libertad y en consecuencia, será necesario fijar la presión, la temperatura y una composición para que el sistema esté definido. Dada la escasa influencia que ejerce la presión sobre el equilibrio en fases líquidas, es frecuente que en bibliografía no se mencione ésta.

Tradicionalmente el equilibrio líquido- líquido se ha estudiado de una forma empírica, habiéndose propuesto numerosas correlaciones para estimar las concentraciones de equilibrio. Las mas conocidas son las siguientes:

Hand (1930) propone representar X_{12}/X_{22} frente a X_{13}/X_{33} en coordenadas logarítmicas y encuentran que la mayor parte de los sistemas conducen a una línea recta.

Bachman (1940) encuentra que la ecuación

$$X_{22} = K_a + K_b \cdot \frac{X_{22}}{X_{33}} \quad [2.1]$$

ajusta adecuadamente a un gran número de sistemas ternarios.

Othmer y Tobias (1942), proponen una modificación de la ecuación de Bachman en la que se representa

$$\log \frac{1-X_{22}}{X_{22}} \quad \text{frente a} \quad \log \frac{1-X_{33}}{X_{33}}$$

En estas correlaciones las X representan fracciones másicas, el primer subíndice al componente al que se refiere y el segundo al componente mayoritario de la fase en cuestión.

Los trabajos encontrados en bibliografía que estudian el equilibrio de reparto de ácidos alifáticos entre agua y distintos disolventes, se pueden clasificar en dos grandes grupos, según traten el equilibrio desde un punto de vista empírico o tengan en cuenta los distintas especies moleculares existentes en cada fase.

a) Tratamiento empírico

Los trabajos publicados que estudian el equilibrio de desde este punto de vista, se limitan, en general, a la determininación de la curva de solubilidad y rectas de reparto para concentraciones de soluto apreciables.

Vogt y Geankoplis (1953) estudian el equilibrio de distribución para los ácidos metanoico, etanoico y propanoico entre agua y metil-isobutilcetona, observando que a medida que crece el número de átomos de carbono en la serie de ácidos carboxílicos, el equilibrio se desplaza hacia la fase orgánica.

Garner y col. (1953) utilizan el sistema agua - etanoico - benceno en el intervalo de 30 a 60°C, para estudiar el equilibrio de distribución. Sus resultados no coinciden con los propuestos por Hand para este sistema pero son consistentes con los coeficientes de actividad determinados a partir del equilibrio líquido-vapor.

Krishnamurthy y Venkata Rao (1954) estudian la distribución del ácido propanoico entre agua y distintos disolventes (benceno y tricloroetileno) calculando la curva de solubilidad y las rectas de reparto. Aplican con éxito las correlaciones de Hand y Othmer y Tobias.

Raja Rao y Venkata Rao (1965) determinan las curvas de solubilidad y rectas de reparto para los sistemas agua --

-propanoico y cinco disolventes orgánicos a concentraciones elevadas. Encuentran que en todos los casos el propanoico está desplazado hacia la fase acuosa y sus datos se correlacionan con las ecuaciones de Hand y Othmer y Tobias.

Prince y Hunter (1957) correlacionan los datos de equilibrio obtenidos para el sistema benceno-etanoico-agua a 25°C mediante la ecuación de Hand.

Kuznetsov y col.(1960) estudian el equilibrio de distribución de los ácidos metanoico propanoico y butanoico entre agua y varios hidrocarburos, encontrando una relación lineal entre el logaritmo del coeficiente de distribución y el peso molecular del ácido, y proponen una ecuación para estimar dicho coeficiente en función de la concentración de ácido en la fase orgánica y la temperatura.

Vignes (1960) obtiene una correlación entre la tensión interfacial y el coeficiente de distribución análoga a la encontrada en esta investigación. Sin embargo aunque estudia sistemas agua - ácido alifático - benceno análogos a los utilizados en esta memoria, sus resultados cuantitativos difieren de los encontrados en bibliografía y los obtenidos en esta investigación.

Finalmente Kozlov y Tokareva (1962) correlacionan sus datos de acuerdo con la ecuación

$$K = \frac{\sqrt{X_{so}}}{X_{sa}} \quad [2.2]$$

donde X_{so} y X_{sa} son las fracciones másicas de soluto en la fase orgánica y acuosa respectivamente. Esta correlación se obtuvo estudiando los sistemas benceno- propanoico- agua y benceno- butanoico- agua en el intervalo de temperaturas comprendido entre 20 y 76°C.

b) Tratamiento teórico

Dentro de este grupo, se encuentran los trabajos que consideran la disociación del ácido en la fase acuosa y su dimerización en la fase orgánica; es decir, tienen en cuenta las especies reales existentes en cada una de las fases.

Así Davies y col. (1951) y Tagliavini y col. (1955) estudian la distribución de ácido etanoico entre agua y benceno; los primeros a bajas temperaturas (25 - 45°C) y los segundos a temperaturas altas (60 - 100°C).

Los resultados de Tagliavini una vez transformados a las unidades de concentración utilizadas en esta investigación, se han empleado para la interpretación de nuestros resultados. Sin embargo los datos de Davies difieren no solo de nuestros resultados sino de los encontrados en la bibliografía.

Biancani y de Filipo (1958) estudian la distribución de propanoico a 20 y 40°C; sus resultados se basan en medidas experimentales a niveles de concentración relativamente elevados, por ello no se utilizan en esta memoria, ya que difieren considerablemente (en orden de magnitud) de los encontrados en bibliografía y los determinados experimentalmente en este trabajo.

Finalmente Korenman y col.(1973) y Harada y col.(1975) determinan la distribución de equilibrio de varios ácidos - alifáticos entre benceno y agua. Dado que sus resultados - son complementarios a los de esta investigación, se utilizaron posteriormente en la interpretación de nuestros resultados.

2.2. Extracción en columnas de gotas.

Los dispositivos industriales utilizados en los procesos de extracción líquido-líquido pueden ser de contacto por etapas o de contacto continuo. Dentro de estos últimos merecen especial consideración las columnas de relleno y las columnas de pulverización, rociado o de gotas.

Las columnas de gotas son el tipo más sencillo de aparato extractor y consisten en un recipiente cilíndrico, de una altura considerable respecto al diámetro, equipado con boquillas o distribuidores para la fase líquida a dispersar. La fase continua llena el recipiente y la fase dispersa (que generalmente contiene el soluto) asciende o desciende a través de aquella.

La eficacia de la extracción la determinan en gran parte la mayor o menor subdivisión de la fase dispersa en pequeñas gotas, ya que de esta circunstancia depende el área interfacial de contacto.

En estos dispositivos de extracción se suelen distinguir tres etapas perfectamente diferenciadas: formación, ascenso y coalescencia, que corresponden respectivamente a la formación de la gota, a su ascenso por la columna y a la ruptura de la gota en la parte superior de ésta.

La transferencia de soluto desde el seno de la gota a la superficie interfacial, o desde ésta al interior de la gota, se puede estudiar teóricamente utilizando la ecuación de continuidad para el componente que se esté transfiriendo.

La ecuación de continuidad para el soluto, en notación vectorial tiene la forma siguiente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c + \vec{v} \cdot \nabla c + r \quad [2.3]$$

para el caso de difusividad y densidad constantes.

La expresión de esta ecuación en coordenadas rectangulares es

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] - \left[v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} \right] + r \quad [2.4]$$

donde v_x , v_y y v_z , representan los componentes de la velocidad en las direcciones de los tres ejes coordenados.

En ausencia de reacción química y para un fluido estancado, es decir

$$r = 0 \quad v_z = v_y = v_x = 0$$

se transforma en la segunda ley de la difusión de Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \quad [2.5]$$

La expresión de la ecuación de continuidad en coordenadas esféricas es

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\text{sen} \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \text{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial C}{\partial \phi} \right) \right] - \left[v_r \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} + \frac{v_\phi}{r \text{sen} \theta} \frac{\partial C}{\partial \phi} \right] + r \quad [2.6]$$

donde v_r , v_θ y v_ϕ , representan los tres componentes de la velocidad. Para simetría radial, fluido estancado y ausencia de reacción química, la ecuación [2.6] se transforma en

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad [2.7]$$

que es la segunda ley de la difusión de Fick en coordenadas esféricas. Si el componente radial de velocidad no es nulo ($v_r \neq 0$) la ecuación [2.6] se transforma en

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] - v_r \frac{\partial C}{\partial r} \quad [2.8]$$

en la que el segundo término del segundo miembro representa el transporte másico o transferencia de materia debida al movimiento global del fluido.

Por integración de las ecuaciones anteriormente mencionadas, con las condiciones límites adecuadas, se han obtenido distintas expresiones para el cálculo del coeficiente de transferencia de materia para las etapas de formación y ascenso.

2.2.1. Transferencia de materia durante la formación de la gota

a) Modelos teóricos

Para la etapa de formación se han propuesto distintos modelos, basados todos ellos en la integración de la ecuación [2.6]. Si el transporte másico es despreciable frente al transporte molecular y el espesor de la capa límite interfacial es muy pequeño con respecto al radio de la gota (supuesta esférica), la ecuación representativa de la transferencia de materia es la ecuación [2.5], considerando una so la dirección para el flujo. Es decir

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [2.9]$$

Por integración de esta ecuación se obtiene

$$k_{df} = F \left[\frac{D\pi}{t_f} \right]^{1/2} \quad [2.10]$$

donde F es una constante de proporcionalidad que depende del modelo utilizado y de la relación area-volumen durante el crecimiento de la gota.

Angelo y col. (1966) proponen un modelo teórico admitiendo además de las hipótesis anteriores que el transporte másico no es despreciable, en cuyo caso la ecuación a integrar es

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_x \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [2.11]$$

Por otra parte Wallia y Vir (1976), suponen que no puede admitirse la hipótesis simplificativa de interfase plana y su modelo se basa en la integración de la ecuación [2.8]. Tanto en uno como en otro caso la relación existente entre k_{df} y el tiempo de formación es análoga a la mencionada en la ecuación [2.10].

En la tabla 2.1 se presenta un resumen de los distintos modelos propuestos en bibliografía para la etapa de formación de la gota.

b) Estudio experimental

La importancia de la transferencia de materia durante el período de formación de la gota es una cuestión muy discutida en la bibliografía, ya que los porcentajes de extracción durante la formación oscilan entre el 40-45% obtenido por Sherwood, Evans y Longcor (1939) y el 5-17% encontrado por Licht y Conway (1950).

Estas discrepancias son explicables en función del dispositivo experimental o del método utilizado para evaluar la transferencia de soluto durante este período. Las técnicas más utilizadas en esta evaluación se pueden clasificar en:

- Extrapolación a altura de columna (o tiempo de ascenso) cero, utilizada ya en (1939) por Sherwood, Evans y Longcor.

TABLA 2.1

Ecuaciones propuestas para el cálculo del Coeficiente de Formación, k_{df}

<u>Autor</u>	<u>Ecuación</u>	<u>Mecanismo supuesto</u>
Coulson y Skinner (1952)	$k_{df} = 2\sqrt{3/5} (D/\pi t_f)^{1/2}$	Utilizan la teoría de la renovación superficial de Higbie.
Licht y Pansing (1953)	$k_{df} = 6/7 (D/\pi t_f)^{1/2}$	Calculan las edades de los elementos de superficie según la teoría de la penetración, y solo consideran la variación del área con el tiempo.
Heertjes y Holve (1955)	$k_{df} = 24/7 (D/\pi t_f)^{1/2}$	La velocidad de difusión es pequeña comparada con la velocidad de crecimiento de la gota.
Groothuis y Kramers (1955)	$k_{df} = 4/3 (D/\pi t_f)^{1/2}$	El crecimiento del área de gota es debido a elementos nuevos de superficie y no se mezclan los de diferente edad.
Heertjes y De Nie (1966)	$k_{df} = 2\left(\frac{A_o}{A} + \frac{2}{3}\right)(D/\pi t_f)^{1/2}$	Consideran separadamente el resto de gota y la gota.

TABLA 2.1 (Continuación)

<u>Autor</u>	<u>Ecuación</u>	<u>Mecanismo supuesto</u>
Heertjes y De Nie (1966)	$k_{d_f} = 2 \left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} \left(\frac{A_o}{A} + \frac{1}{3}\right) \cdot (D/\pi t_f)^{1/2}$	Consideran separadamente el resto de gota y la gota. Basado en la teoría de la renovación superficial.
Calderbank y Patra (1966)	$k_{d_f} = \frac{10.9}{6} (D/\pi t_f)^{1/2}$	El volumen de la gota crece a velocidad constante
Angelo, Lightfoot y Howard (1966)	$k_{d_f} = 7/3 (D/3\pi t_f)^{1/2}$ $k_{d_f} = (7/3 D/3\pi t_f)^{1/2}$	Suponiendo que la velocidad de crecimiento de la superficie es constante
Walia y Vir (1976)	$k_{d_f} = \sqrt{7D/3 t_f} \left(1 + 2 \frac{D^{1/2} t_f^{1/2}}{d}\right)$	Si el volumen crece a velocidad constante. Suponen interfase esférica

- Métodos que utilizan columnas cortas desarrollados por Heertjes y De Nie (1966) y Walia y Vir. (1976) entre otros.
- Método de Coulson y Skinner (1952) que consiste en formar la gota y retirarla antes de que se desprenda.

Todas estas técnicas implican necesariamente la eliminación de la transferencia de materia durante la coalescencia.

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de materia durante la etapa de formación se suele utilizar un área media dada por

$$A_m = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} 6^{2/3} \pi^{1/3} q^{2/3} t^{2/3} dt = 0,6 A_g \quad [2.12]$$

siendo A_g el área de la gota ya desprendida

$$A_g = 6^{2/3} \pi^{1/3} q^{2/3} t_f^{2/3} \quad [2.13]$$

o lo que es equivalente considerar constante el área de la gota en formación e igual a A_g y que el tiempo de transferencia es $0,60 t_f$.

El método de extrapolación, representando el logaritmo neperiano de la fracción de soluto residual frente a la altura de la columna ha sido utilizado por Sherwood y col. (1939) en los sistemas agua-etanoico-benceno y agua-etanoico-metilisobutilcetona. Estos autores encuentran que del 40 al 45% del soluto es extraído durante la formación de la gota. Por el contrario, Licht y Conway (1950) aplican do la misma técnica a varios sistemas con etanoico como so-

luto obtienen que del 5 al 17% del soluto se extrae en la e tapa de formación.

Sin embargo el método de extrapolación ha sido desautorizado por Licht y Pansing (1953), ya que las representaciones realizadas con experimentos a tiempos de caída(o ascenso) pequeños se curvan hacia arriba, indicando que se ha calculado por exceso la cantidad de soluto transferido en la etapa de formación.

Entre los autores que utilizan columnas cortas para e evaluar el porcentaje de extracción durante la formación se puede citar a West y col. (1952) que utilizan el sistema agua - etanoico - benceno y encuentran que es del 50% aproximadamente.

Heertjes y de Nie (1971) estudian separadamente el periodo de formación y ascenso, utilizando columnas cortas y largas respectivamente; evalúan la transferencia de materia durante la formación mediante la ecuación propuesta por ellos, calculan experimentalmente la transferencia de materia durante el período de ascenso y por diferencia evalúan la transferencia durante el desprendimiento de la gota, resultando ésta seis veces mas rápida que para el período de formación.

También Walia y Vir (1976) utilizando columnas cortas han estudiado el período de formación para distintos sistemas ternarios, con ácido acético como soluto y distintos disolventes orgánicos. Sus resultados experimentales, así como los de otros autores se ajustan al modelo teórico propuesto por éstos para la etapa de formación.

Coulson y Skinner (1952) mediante un método especial estudian la formación sin que se desprenda la gota, utilizando los sistemas agua - ácido benzoico - benceno y agua-propanoico - benceno; este método parece el ideal para el estudio de la formación de la gota ya que con él se elimina la coalescencia y el desprendimiento. Sin embargo para que esta técnica pueda ser utilizada, las condiciones de formación y drenaje de la gota deben ser análogas. Angelo y col. (1966) obtienen teóricamente que para una velocidad de crecimiento constante en el volumen, las ecuaciones que rigen el drenaje y la formación deben ser distintas. Debido a la ausencia de trabajos experimentales que utilicen ésta técnica no es posible corroborar o contradecir estas conclusiones teóricas.

En definitiva parece ser que no existe dispositivo ni técnica experimental que pueda predecir con exactitud la -- transferencia de materia durante el período de formación de manera independiente.

Por otra parte Brukhort y Sharer (1976) explican las diferencias encontradas por los diversos autores en la transferencia de materia durante la formación por la intensidad de la circulación interna durante este período. Estos autores determinan experimentalmente los valores del Re (basado en el diámetro del capilar y en la velocidad a través del mismo) para los cuales se da este fenómeno, así cuando

$Re \leq 9,7$	no existe circulación interna
$9,7 \leq Re \leq 34,4$	existe circulación interna (régimen transición)
$Re \geq 34,4$	máximo valor de la circulación interna.

Por otra parte, el área interfacial de la gota durante el período de formación no responde exactamente a lo previsto por la ecuación [2.12], en la que se supone equivalente - el area de un esfera de igual volumen. Kagan y col. (1973) proponen un método para la determinación del area interfacial basado en medidas experimentales, utilizando una técnica fotográfica, en el que se considera la forma real de crecimiento y desprendimiento de la gota, así como la existencia del resto de gota.

2.2.2. Transferencia de materia durante la etapa de ascenso

a) Modelos teóricos

Como en el período de formación, la transferencia de materia entre el interior de la gota y la interfase, puede evaluarse integrando la ecuación [2.6]. Supuesta la gota esférica y según las condiciones con que se lleve a cabo -- la integración aparecen distintos modelos; unos consideran que la gota está estancada y suponen despreciable el transporte másico, en cambio otros modelos admiten la existencia de gradientes de velocidad en su interior (circulación interna). En este último caso aparecen distintas interpretaciones según el grado de mezcla interno (turbulencia) -- que se pueda alcanzar.

- Modelo para gotas estancadas

En el caso de que la fase dispersa que forma la gota pueda considerarse estacionaria, en ausencia de reacción química y resistencia despreciable a la transferencia de materia en la fase continua, la ecuación de continuidad -- del soluto se reduce a la expresión [2.7], que integrada conduce a la ecuación dada por Newman (1931) para el cálculo del coeficiente individual de transferencia de materia de la fase dispersa.

$$k_{da} = - \frac{d_e}{\delta t_a} \cdot \ln \left\{ \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[- \frac{4n^2 D \pi^2 t_a}{d_e^2} \right] \right\} \quad [2.14]$$

donde el coeficiente es función de t_a (tiempo de ascenso). Sin embargo, dado que el movimiento relativo entre la gota y la fase continua tiene obligatoriamente que provocar transporte de cantidad de movimiento en el seno de ésta, la ecuación anterior solo será aplicable en los casos en que la viscosidad de la fase dispersa sea muy superior a la viscosidad de la fase continua.

- Modelos para gotas con circulación interna

Como consecuencia del movimiento relativo entre fases, aparecerán en la gota una serie de corrientes internas. La circulación en el interior de las gotas puede describirse matemáticamente mediante las ecuaciones de Hadamard (1911) el cual resolvió la ecuación de movimiento, suponiendo que la superficie de la gota no se deforma, tensión interfacial nula y flujo reptante, es decir cuando ($Re \rightarrow 0$).

A pesar de que Hadamard obtiene sus ecuaciones para -- flujo reptante, observaciones experimentales realizadas por Garner y col. (1953) y Heertjes y col. (1954) confirman que -- las ecuaciones de Hadamard son aplicables hasta $Re = 10$. Por otra parte Hamielec y Johnson (1962) indican que pueden ser válidas hasta $Re = 80$, sin error apreciable.

Utilizando las expresiones de velocidad propuestas por Hadamard, Kroning y Brink (1951) resolvieron la ecuación [2.6] suponiendo simetría esférica, resistencia nula en la fase -- continua y que el transporte molecular es despreciable frente al transporte másico; es decir que el número de Peclet tiene un valor elevado.

La ecuación obtenida para el coeficiente es:

$$k_{da} = -\frac{d_e}{6t_a} \ln \left\{ \frac{3}{8} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} B_n^2 \exp \left(-\lambda_n \frac{64 D t_a}{d_e^2} \right) \right\} \quad [2.15]$$

donde B_n y λ_n son parámetros cuyos valores han sido calculados por Heertjes y col. (1954) para $1 \leq n \leq 7$.

El hecho de que los valores experimentales del coeficiente son mayores que los predichos por el modelo anterior y que el porcentaje de extracción es mayor que el teórico, induce a pensar la existencia de un cierto grado de turbulencia en el interior de la gota, que no tiene en cuenta el modelo de Kroning y Brink.

Handlos y Baron (1957) han desarrollado un modelo considerando un alto grado de mezcla en el interior de la gota; la expresión para el coeficiente supuesta nula la resistencia de la fase continua es

$$k_{da} = -\frac{d_e}{6t_a} \ln \left\{ 2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp \left(-\frac{\lambda_n 16 D t_a P\acute{e}}{2048 d_e^2} \right) \right\} \quad [2.16]$$

los parámetros de esta ecuación han sido obtenidos por Skelland y Wellek (1965) y $P\acute{e}$ es el número de Peclet modificado definido por:

$$P\acute{e} = \frac{Re \cdot Sh}{1 + \frac{\mu_d}{\mu_c}} \quad [2.17]$$

para tiempos de ascenso elevados la ecuación se transforma en

$$Sh_d = \frac{Pe_d}{268 \left[1 + \frac{\mu_d}{\mu_c} \right]} \quad [2.18]$$

Todos los modelos permiten calcular el coeficiente individual de transferencia de materia de la fase dispersa siempre que la resistencia de la fase continua sea despreciable. Si la fase continua ofrece alguna resistencia las expresiones anteriores habria que modificarlas para tener en cuenta este hecho, al mismo tiempo habria que determinar también el coeficiente de transferencia de materia de la fase continua y combinarlos para obtener la resistencia global al proceso.

Así Elzinga y Banchemo (1959) han modificado el modelo de Kroning y Brink para el caso de resistencia en la fase continua y Skelland y Wellek (1964) han modificado igualmente el propuesto por Handlos y Baron.

- Modelos para gotas oscilantes

En los apartados anteriores se han discutido los modelos que suponen circulación interna en las gotas, sin embargo otra característica tan importante como es la oscilación no se ha tenido en cuenta. La oscilación en gotas es un hecho bastante frecuente en extracción L-L tal como han puesto de manifiesto, Rose y Kintner (1966) y Schroeder y Kintner (1965). Los primeros han desarrollado un modelo para gotas oscilantes considerando una elevada mezcla en el interior de la gota y que la transferencia superficial transcurre según la teoría de la penetración de Higbie (1935). La frecuencia de la renovación superficial se calcula a partir del tiempo de oscilación determinado por Schroeder y Kintner y la expresión obte-

nida para el coeficiente de transferencia para el período de ascenso es:

$$k_{da} = 0,45 (D_d w)^{1/2} \quad [2.19]$$

donde w es la frecuencia de la oscilación.

b) Correlaciones empíricas

Ante la dificultad y limitaciones que supone la aplicación de los modelos teóricos antes mencionados, se han propuesto numerosas correlaciones empíricas o semiempíricas para determinar los coeficientes de transferencia de materia para el período de ascenso.

Skelland y Wellek (1964) han propuesto distintas correlaciones para el cálculo de K_{da} , utilizando cuatro sistemas binarios en los cuales la resistencia a la transferencia de materia en la fase continua es despreciable. Las ecuaciones propuestas son:

- para gotas no oscilantes

$$K_{da} = \frac{D}{d_e} 31,4 T_m^{-0,338} Sc_d^{-0,125} We^{0,371} \quad [2.20]$$

- para gotas oscilantes

$$K_{da} = \frac{D}{d_e} 0,32 T_m^{-0,141} Re_c^{0,683} P^{0,1} \quad [2.21]$$

$$K_{da} = \frac{D}{d_e} 0,142 T_m^{-0,141} W_e^{0,769} P^{0,285} \quad [2.22]$$

donde

$$T_m = \frac{4 D t_a}{d_e^2} \quad [2.23]$$

$$y \quad P = \frac{\sigma^3 \rho_c^2}{g \mu_c^4 \Delta \rho} \quad [2.24]$$

Rozen y Bezzubova (1968) han encontrado una serie de correlaciones empíricas para gotas de distinto tamaño, trabajando con nueve sistemas y a la temperatura de 20°C.

- Para gotas de tamaño medio ($d=0,3\text{cm}$)

$$\text{Sh}_d = 0,32 \text{Re}_d^{0,63} \text{Sc}_d^{0,5} \left[1 + \frac{\mu_d}{\mu_c} \right]^{-0,5} \quad [2.25]$$

- Para gotas de gran tamaño ($d=0,5\text{cm}$)

$$\text{Sh}_d = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{Re}_c^2 \text{Sc}_d^{0,56} \left[1 + \frac{\mu_d}{\mu_c} \right]^{-0,5} \quad [2.26]$$

Estos autores estudian también la influencia de otras propiedades físicas como la tensión interfacial, introduciendo un nuevo número adimensional

$$T = \frac{\sigma^{3/2} \rho_c}{\mu_c^2 \sqrt{\Delta \rho g}} \quad [2.27]$$

y obtienen nuevas correlaciones

- gotas de tamaño medio

$$\text{Sh}_d = 1,15 \cdot 10^{-2} T^{0,6} \text{Sc}_c^{0,5} \left[1 + \frac{\mu_d}{\mu_c} \right]^{-0,5} \quad [2.28]$$

- gotas grandes

$$\text{Sh}_d = 1,15 \cdot 10^{-3} T^{0,9} \text{Sc}_c^{0,5} \left[1 + \frac{\mu_d}{\mu_c} \right]^{-0,5} \quad [2.29]$$

estas correlaciones son válidas para $1 \leq \text{Re} \leq 10^3$ y para los nueve sistemas estudiados; sin embargo el sistema agua - et

noico - benceno no se ajusta a las ecuaciones propuestas.

En la tabla 2.2 se presenta un resumen de los distintos modelos teóricos y correlaciones empíricas encontradas en la bibliografía.

c) Estudio experimental de la etapa de ascenso

Esta etapa ha sido la más estudiada según los datos encontrados en bibliografía. Sin embargo los resultados obtenidos por los distintos autores difieren considerablemente, ya que la interpretación de resultados no es fácil para la extracción líquido-líquido, pues al contrario que en los sistemas gas - líquido, la eliminación de la resistencia que ofrece la fase continua no es posible en todos los casos. Además existe dificultad en la determinación del área interfacial correcta debido a la deformación de las gotas.

Sherwood y col. (1939) y Licht y Conway (1950) encontraron que la velocidad de extracción de ácido acético desde gotas de benceno por agua se apartaba considerablemente de los modelos teóricos para transferencia de materia por difusión molecular. Sin embargo, West y col. (1951) obtuvieron valores inferiores para el coeficiente de transferencia a los de Sherwood y col. para el mismo sistema, concluyendo que en este caso las gotas estaban estancadas, no tenían circulación interna, debido a la presencia de impurezas.

Licht y Pansing (1953) compararon los valores experimentales de k_d con seis modelos diferentes encontrando que cuando la fase dispersa es controlante no se cumplía ninguno de los modelos teóricos propuestos, este hecho lo explican estos autores como debido a la oscilación y distorsión de las

TABLA 2.2

Modelos teóricos y correlaciones empíricas

Autor	Ecuación	Mecanismo supuesto
Newman	Ecuación (2.14)	Gotas estancadas, transporte máximo nulo.
Kronig y Brink	Ecuación (2.15)	Circulación interna y flujo repentante.
Handlos y Baroñ	Ecuación (2.16)	Circulación y turbulencia internas.
Rose y Kintner	$k_d = 0,45 (D w)^{1/2}$	Gotas oscilantes con elevada turbulencia interna.
Skelland y Wellek	$Kd_a = \frac{D}{d_e} 31,4 Tm^{-0,338} Sc_d^{-0,125} We^{0,371}$	Gotas no oscilantes.
	$Kd_a = \frac{D}{d_e} 0,32 Tm^{-0,141} Re_c^{0,683} P^{0,1}$	Gotas oscilantes.
	$Kd_a = \frac{D}{d_e} 0,142 Tm^{-0,141} We^{0,769} P^{0,285}$	Gotas oscilantes.

TABLA 2.2 (Continuación)

<u>Autor</u>	<u>Ecuación Propuesta</u>	<u>Mecanismo supuesto</u>
Rozen y Bezzubova	$k_{d_a} = \frac{D}{d_e} 0,32 Re_d^{0,63} Sc_e^{0,5} \left(1 + \frac{\mu_d}{\mu_e}\right)^{-0,5}$	gotas tamaño medio
	$k_{d_a} = \frac{D}{d_e} 1,1510^{-2} T^{0,6} Sc_e^{0,5} \left(1 + \frac{\mu_d}{\mu_e}\right)^{-0,5}$	"
	$k_{d_a} = \frac{D}{d_e} 7,5 \cdot 10^{-5} Re_e^2 Sc_e^{0,5} \left(1 + \frac{\mu_d}{\mu_e}\right)^{-0,5}$	gotas grandes
	$k_{d_a} = \frac{D}{d_e} 1,15 \cdot 10^{-3} T^{0,9} Sc_e^{0,5} \left(1 + \frac{\mu_d}{\mu_e}\right)^{-0,5}$	"

gotas en su recorrido a través de la columna.

Hertjes y col. (1954) utilizan sistemas binarios para el estudio de la extracción líquido-líquido, proponen una correlación empírica para el cálculo de k_d y obtienen que el coeficiente de la fase dispersa está de acuerdo con el obtenido por el modelo de Kroning y Brink.

Handlos y Baron (1957) compararon su teoría para distintos sistemas ternarios utilizando como soluto ácido acético, dietilamina, ridina, ácido benzoico y acetato de etilo, obteniendo que su modelo reproduce aceptablemente los resultados experimentales, a pesar de que en alguno de estos sistemas no se pueda considerar $k_c = \infty$.

Johnson y Hamielec (1960) miden k_d utilizando sistemas binarios. Interpretan sus datos considerando que la gota está estancada y utilizando un coeficiente efectivo de difusión.

2.2.3. Coalescencia de gotas

La coalescencia es un fenómeno que suele ocurrir en columnas de gotas y que consiste en la ruptura de éstas, bien por choque entre ellas, o bien en la interfase de separación fase dispersa-fase continua de la parte superior de la columna. La coalescencia va acompañada de transferencia de materia y son bastantes los autores que han estudiado el fenómeno.

Jeffreys y Davies (1971) han realizado una buena revisión sobre el mecanismo de la coalescencia. Sin embargo, son pocos los autores que estudian la transferencia de materia durante este período, ya que generalmente se limitan a eliminarla.

La coalescencia de gotas tiene gran importancia en dispositivos industriales de extracción. Groothuis y Zuiderweg (1960 y 1964) han demostrado que la capacidad de un RDC se dobla provocando coalescencia en las gotas. Por otra parte Dunn, Lapidus y Elgin (1965) han demostrado que la altura de una columna de pulverización puede reducirse en un 50% cuando se provoca coalescencia.

Skelland y Minhas (1971) estudian la transferencia de materia durante la formación y coalescencia, utilizando columnas en donde la gota asciende individualizada, para dos sistemas ternarios y un sistema binario, y encuentran

que la transferencia de materia durante la coalescencia es en general menor que la predicha por el modelo de Johnson y Hamielec (1960) basado en la teoría de la penetración. - Skellian y Minhas proponen una correlación para el cálculo del coeficiente de materia durante este período

$$\frac{k d_c t_f}{d_e} = 0,1727 S_{c,d}^{-1,115} \left[\frac{\Delta \rho g d_e^2}{\sigma} \right]^{1,302} \left[\frac{u_a^2 t_f}{D d} \right]^{0,146} \quad [2.30]$$

Sin embargo, lo usual en los estudios realizados en bibliografía es trabajar con un dispositivo experimental que permite el ascenso individualizado de las gotas y que contenga en la parte superior o inferior (según se trate de ascenso o caída de la fase dispersa respectivamente) un sistema de recogida que retira la gota instantáneamente minimizando así la posible transferencia durante la coalescencia. Esta técnica fué propuesta por Licht y Pansing (1953) y ha sido ampliamente utilizada. Así Heertjes y De Nie, - (1966 y 1971) y Wallia y Vir (1976) eliminan la transferencia de materia durante la coalescencia mediante un técnica análoga.

El dispositivo experimental utilizado en esta investigación esta basado en la técnica de Licht y Pansing y se describe en la parte 3 de esta Memoria.

2.2.4. Transferencia de materia a través de la fase continua

La transferencia de materia en la fase continua ha recibido menos atención que en la fase dispersa y la mayor parte de las ecuaciones propuestas para el cálculo de k_c son de tipo empírico o semiempírico. Las expresiones propuestas son de la forma

$$Sh_c = f(Re, Sc, \mu_d/\mu_c, \sigma) \quad [2.31]$$

en donde Sh_c es el número de Sherwood de la fase continua y se utiliza para el cálculo de k_c independientemente del sentido de transferencia.

- Correlaciones para gotas rígidas

Linton y Sutherland (1960) han propuesto la expresión

$$Sh_c = 0,582 (Re)_c^{1/2} (Sc)_c^{1/2} \quad [2.32]$$

para esferas de ácido benzoico sólido.

Griffith (1960), estudia la transferencia en la fase continua utilizando gotas suspendidas en un fluido y para esferas rígidas proponen la ecuación semiempírica

$$Sh_c = 2 + 0,57 (Re)_c^{0,5} (Sc)_c^{0,35} \quad [2.33]$$

Kinard, Manning y Manning (1963), utilizando sus datos y los de White y Churchill (1959) proponen una expresión, para el cálculo de k_c , que tiene en cuenta la contri

bución de la difusión molecular y de la turbulencia provocada por el ascenso. La ecuación es:

$$Sh_c = 2,0 + (Sh)n + 0,450(Re_c)^{1/2}(Sc)^{1/3} + 0,0484 (Re)_c (Sc)_c^{1/3} \quad [2.34]$$

en donde 2,0 representa la contribución de la difusión, -- (Sh)n la contribución de la convección natural y es función de

$$(Sh)n = f(Gr, Sc) \quad [2.35]$$

el tercer término es la contribución de la parte superior -- de la gota y el último representa la influencia de la estela formada por la gota en su ascenso.

- Correlaciones para gotas no rígidas

Cuando existe circulación interna en la gota, la potencia del número de Schmidt se incrementa y las correlaciones -- propuestas utilizan, generalmente, el valor 0,5.

Boussinesq (1905), propuso la expresión

$$Sh_c = 1,13 (Re)_c^{1/2} (Sc)_c^{1/2} \quad [2.36]$$

Como consecuencia de la existencia de la estela, la -- constante de proporcionalidad puede ser inferior a 1,13. De -- hecho, Garner y Tayeban (1960) sugieren el uso de la ecuación

$$Sh_c = 0,6 (Re)_c^{1/2} (Sc)_c^{1/2} \quad [2.37]$$

si bien Harriot(1962) opina que la ecuación [2.36] es válida para muchos casos.

Por otra parte, Thorsen(1968) propone corregir el fac-

tor 1,13 de la ecuación [2.36] mediante la expresión

$$1 - \frac{4(3\sqrt{2}-2)}{5\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{(\text{Re}_c)^{0,5}} \cdot \frac{1 + 4\mu_d/\mu_c}{1 + \left[\rho_d/\rho_c \cdot \frac{\mu_d}{\mu_c}\right]^{1/2}} \quad [2.38]$$

La influencia de las oscilaciones de la gota sobre el coeficiente de transferencia de materia de la fase continua ha sido estudiada por Elzinga y Banchero (1961), los cuales encuentran un incremento de hasta el 45% en la cantidad extraída. También Garner y Tayeban (1960) han propuesto una expresión para el cálculo de k_c en sistemas de gotas oscilantes

$$\text{Sh}_c = 50 + 0,0085 \text{ Re}_c \text{ Sc}_c^{0,7} \quad [2.39]$$

Finalmente Hughmark (1967) ha obtenido una expresión para cinco sistemas de extracción publicados en bibliografía

$$\text{Sh}_c = 2 + 0,084 \left[\text{Re}_c^{0,484} \text{ Sc}_c^{0,0339} \left[\frac{d_e^{1/3}}{D^{2/3}} \right]^{0,072} \right]^{3/2} \quad [2.40]$$

2.2.5. Fenomenos Interfaciales

En la formulación de los modelos teóricos, expuestos en apartados anteriores, se ha supuesto que la velocidad de transferencia de materia podía estar controlada por la fase dispersa o por la continua. Sin embargo es un hecho que el soluto en su recorrido de una a otra fase debe atravesar la interfase y que ésta puede ejercer alguna influencia sobre la velocidad de transferencia. Así variaciones locales de tensión interfacial provocadas por diferencias de composición o temperatura pueden determinar la aparición de corrientes convectivas que provoquen fluctuaciones en las proximidades de la interfase, fenómeno conocido por convección interfacial espontanea o turbulencia interfacial, que acelera el transporte de soluto.

Por otra parte, algunos solutos pueden acumularse en la interfase amortiguando la turbulencia en las proximidades de ésta, y provocando incluso la aparición de resistencia interfacial, ambos fenómenos son conocidos con el nombre de efecto barrera. Como ejemplo típico de sustancias químicas que provocan la aparición de resistencia interfacial se pueden mencionar a los agentes de superficie.

Así pues los fenómenos interfaciales pueden aumentar o disminuir las densidades de flujo de transferencia de materia entre fases (en orden de magnitud) y por ello es fundamental su estudio para una adecuada interpretación de los experimentos cinéticos. Sawistowski, ha realizado una buena

revisión en la monografía de Hanson (1971) sobre procesos de extracción líquido-líquido.

a) Modelos teóricos

El primer estudio teórico de la turbulencia interfacial es debido a Sternling y Scriven (1959). Las ecuaciones propuestas por estos autores predicen turbulencia interfacial si el soluto se transfiere desde la fase de mayor viscosidad y menor difusividad, cuando existen diferencias grandes de difusividad molecular y en la viscosidad cinemática, cuando existen gradientes de concentración cerca de la interfase y cuando $d\bar{c}/dC$ es grande y negativa, siempre que no existan agentes de superficie.

Sin embargo, aunque algunos autores presentan trabajos experimentales que están de acuerdo con Sternling y Scriven, (Bulika y Prochazka, 1976) es frecuente encontrar en bibliografía trabajos en donde aparece turbulencia interfacial en contra de los criterios de Sternling y Scriven. Así Sawistoski y Maroudas (1960 y 1964) encuentran en el estudio de la transferencia de ácido propiónico y fenol entre agua y Cl_4C , que la turbulencia interfacial es mayor cuando el sentido de la misma es hacia el interior de la fase acuosa, en la cual la viscosidad cinemática es mayor y D es menor. Maroudas y Sawistowski concluyen que la teoría de Sternling y Scriven es demasiado simple para poder discutir en todos los casos la existencia de turbulencia interfacial. Imaishi y Fujinawa (1974) y Gouda y Joos (1975) también obtienen resultados en este sentido.

En estos últimos años, se ha tratado de explicar la turbulencia interfacial de una forma cuantitativa basándose en la termodinámica de los procesos irreversibles, suponiendo que la variación de tensión interfacial y la transferencia de materia son fenómenos acoplados. En este sentido cabe mencionar el trabajo de Chifu y Albu (1975) y sobre todo los trabajos de Ostrovskii y col. (1974,1975). Estos últimos trabajan con un contactor discontinuo, tanque agitado, y encuentran experimentalmente que los agentes de superficie eliminan la turbulencia interfacial. Además obtienen que el coeficiente de transferencia de materia, está relacionado con la variación de energía libre asociada a la adsorción de soluto en la interfase (H) y la energía libre del proceso de transferencia (M) por la ecuación

$$\lg K = A - B \cdot \frac{H}{M} \quad [2.41]$$

siendo A y B constantes que dependen de la naturaleza del sistema; en ausencia de turbulencia interfacial el coeficiente se hace independiente de la razón H/M.

b) Turbulencia interfacial

La aparición de turbulencia interfacial ha sido confirmada por numerosos investigadores tanto en contactores continuos como en discontinuos y utilizando distintas técnicas experimentales. Además de los ya mencionados de Sawistowski y Maroudas, cabe reseñar los siguientes:

Linde y Winkler (1964,1965), estudian la transferencia

de varios solutos entre dos fases líquidas en una célula discontinua agitada, obteniendo en los primeros instantes del contacto una turbulencia interfacial muy acusada, la cual desaparece con el tiempo y con la presencia de agentes de superficie.

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

Nakaike y col. (1971), estudian la transferencia de ácido propanoico entre agua y ftalato de n-butilo y ponen de manifiesto la existencia de turbulencia interfacial, la cual está muy influenciada por la manera de formar la interfase.

c) Resistencia Interfacial

Si bien la existencia de turbulencia interfacial es un hecho admitido por la mayor parte de los investigadores en este campo, existiendo solo discrepancias a la hora de cuantificar el fenómeno, no ocurre así con la resistencia interfacial o efecto barrera.

Entre los autores que no detectan resistencia interfacial cabe citar a:

Ward y Brooks (1952), estudian la transferencia de los ácidos etanoico, propanoico, butanoico y valerianico, desde agua a tolueno y encuentran que sus resultados se pueden interpretar admitiendo resistencias interfaciales nulas.

Ward y Quinn (1965), tampoco encuentran resistencia interfacial al estudiar la transferencia de varios solutos (algunos de ellos de elevado número de átomos de carbono) en un jet laminar.

Kimura y Miyanchi (1966) utilizando un jet laminar, tampoco encuentran resistencia interfacial en los sistemas agua - butanoico - benceno y agua-dietilamina - benceno.

Por el contrario, otros autores encuentran resistencia interfacial y así explican sus resultados. Entre ellos se pueden mencionar los siguientes:

Quinn y Jeannin (1961) estudiando el sistema isobutanol - agua, encuentran resistencia interfacial, si bien el valor de la misma es muy pequeño.

Vignes (1960), al estudiar la transferencia de etanoico desde agua a benceno, interpreta sus resultados admitiendo la existencia de resistencia interfacial.

Chandrasekhar y Hoelscher (1975), encuentran resistencia interfacial para la transferencia de etanoico y propanoico a través de la interfase agua - tolueno.

Shimbashi y col. (1965 y 1975), estudian la transferencia de butanoico en varios sistemas inmiscibles encontrando resistencia interfacial apreciable. Estos autores, utilizando un método estático, señalan la existencia de dos etapas en el proceso de transferencia de materia. En la primera de ellas (etapa de adsorción), el soluto se acumula en

la interfase, mientras que en la segunda (etapa de transferencia) las densidades de flujo de ambas fases se igualan ya que se alcanzará el equilibrio de adsorción y en consecuencia el término de acumulación es nulo.

Finalmente Harada y col. (1975) estudian la transferencia de ácidos carboxílicos entre agua y benceno por un método estático y encuentran que para los ácidos etanoico y propanoico la resistencia interfacial es prácticamente nula, - haciéndose significativa en el ácido butanoico y muy importante en el valerianoico.

El estudio bibliográfico realizado pone de manifiesto las discrepancias existentes en cuanto a la aparición de resistencia interfacial, sin embargo los trabajos más recientes encontrados para los sistemas agua - ácido alifático (de bajo peso molecular)- benceno, encuentran que la velocidad de transferencia apenas si está afectada por la resistencia interfacial. En cambio, la resistencia interfacial si es ya apreciable cuando el soluto contiene cuatro átomos de carbono y aumenta conforme crece su magnitud molecular, pues en este mismo sentido crece el carácter de agente de superficie.

2.2.6. Objeto de la presente investigación

Como se ha puesto de manifiesto en el estudio bibliográfico realizado, es evidente, que de las tres etapas que tienen lugar sucesivamente en una columna de gotas, formación, ascenso y coalescencia, esta última ejerce generalmente un efecto pequeño sobre la transferencia de un soluto entre la fase dispersa y la fase continua y además su influencia puede eliminarse mediante un dispositivo experimental adecuado como el utilizado en esta investigación.

Por el contrario, es muy difícil desde el punto de vista experimental separar las etapas de formación y ascenso.

El objeto de la investigación de que se da cuenta en esta Memoria es el estudio de la velocidad de transferencia de un soluto entre dos fases líquidas, una de las cuales se encuentra dispersa en forma de gotas en el seno de la otra, en función de la velocidad relativa de movimiento, del tamaño de las gotas y de la naturaleza de ambas fases y soluto.

Dado que las gotas de la fase dispersa es necesario que se formen en el seno de la fase continua, la dificultad mencionada de determinar independientemente la cantidad de soluto extraída durante la etapa de formación de la gota y puesto que todos los modelos propuestos indican que el coeficiente de transferencia de materia durante esta primera

etapa es función del tiempo de formación de la gota, t_f , se decidió realizar los experimentos de manera que en todos ellos t_f fuera aproximadamente constante ($\approx 1 \text{ seg}$) para que la influencia de esta etapa inevitable pudiera también considerarse constante.

Los sistemas seleccionados fueron:

Agua - Propanoico - Benceno

Agua - Propanoico - Tolueno

Agua - Propanoico - Ciclohexano

Agua - Propanoico - n-Heptano

Agua - Etanoico - Benceno y

Agua - Butanoico - Benceno

utilizandose distintas boquillas para la formación de las gotas cuyo diámetro varió de 0,128 a 0,214 cm, y se analizó la influencia de la temperatura en el rango de 20 a 50°C.

Las concentraciones interfaciales necesarias en el cálculo de los coeficientes de transferencia se estimaban -- suponiendo equilibrio interfacial (resistencia interfacial nula), lo que obligó a la determinación previa del equilibrio líquido - líquido en los sistemas elegidos.

Por otra parte, el programa experimental preparado -- incluía también la determinación de las propiedades físicas que caracterizan la naturaleza de ambas fases, densidades, viscosidades y tensiones interfaciales.

3. TECNICA EXPERIMENTAL

CONTENIDO

3.1. Propiedades físicas

La interpretación de los experimentos cinéticos requiere el conocimiento de las propiedades físicas de las fases - continua y dispersa, así como su variación con la temperatura y la concentración de soluto. Las propiedades físicas estudiadas son: densidad, viscosidad, tensión interfacial y difusividad. Para las tres primeras se realizó su determinación experimental, mientras que para las difusividades se promediaron los valores encontrados en la bibliografía o se estimaron a partir de correlaciones propuestas al efecto.

3.1.1. Densidades.

Esta propiedad se determinó experimentalmente utilizando como valor más probable la media de las medidas efectuadas en tres picnómetros de líquidos.

Primeramente se calcula el volumen de cada picnómetro, a distintas temperaturas, utilizando agua destilada. Una vez se ha determinado el volumen de cada picnómetro, se obtienen por pesada las densidades del benceno puro, benceno saturado en agua, disolución 0,056N de etanoico en benceno y disoluciones 0,1N de propanoico en benceno y n-heptano a varias temperaturas. Los valores medios de las densidades se recogen en la tabla 3.1.

TABLA 3.1

Densidades (g/cm³)

Temperatura (°C)	Benceno	Benceno saturado de agua	Disolucion 0,056N de etanoico en benceno	Disolucion 0,1N de propanoico en Benceno	n-Heptano	Disolucion 0,1N de propanoico en n-Heptano
20	0,878	0,878	-	0,879	0,684	0,686
30	0,868	0,867	0,868	0,868	0,676	0,678
40	0,857	0,857	0,859	0,857	-	-
50	0,847	0,846	0,848	0,847	0,659	0,661

Puede observarse que no existen diferencias significativas entre las densidades de los componentes puros y las disoluciones ácidas utilizadas en esta Memoria. Por tanto se tomarán, para efectuar todos los cálculos posteriores, las densidades de los componentes puros cuya variación con la temperatura se recoge en la tabla 3.2.

Para conseguir una mayor facilidad de cálculo, se han ajustado las densidades del benceno, tolueno, ciclohexano y n-heptano a funciones lineales de la temperatura (en °C), --obteniendo:

$$\rho_B = 0,899 - 0,00104 t \quad [3.1]$$

$$\rho_T = 0,886 - 0,00092 t \quad [3.2]$$

$$\rho_C = 0,798 - 0,00095 t \quad [3.3]$$

$$\rho_H = 0,701 - 0,00086 t \quad [3.4]$$

válidas en el intervalo de 20 a 50 °C

3.1.2. Viscosidades

El coeficiente de viscosidad puede medirse utilizando la ecuación de Poiseuille

$$\mu = \frac{t r^4 \Delta P}{8 V L} \quad [3.5]$$

donde t es el tiempo requerido para que fluya un volumen V de fluido a través de un capilar de radio r y longitud L , --cuando se le aplica una diferencia de presión ΔP .

El viscosímetro de Ostwald es muy utilizado para me--

TABLA 3.2

<u>Disolvente</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Densidad (g/cm³)</u>
Benceno	20	0,878
	30	0,868
	40	0,857
	50	0,847
Tolueno	20	0,867
	30	0,858
	50	0,840
Ciclohexano	20	0,779
	30	0,769
	50	0,750
n-Heptano	20	0,648
	30	0,676
	50	0,659

dir viscosidades de líquidos no muy viscosos; con este viscosímetro se comparan viscosidades de líquidos conocidos (μ) con la del líquido problema (μ) a la misma temperatura, resultando que:

$$\mu = \mu' \frac{\rho \cdot t}{\rho' \cdot t'} \quad [3.6]$$

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

En esta investigación se han empleado viscosímetros de Ostwald del tipo " Cannon - Fenske".

El viscosímetro se coloca en un vaso de cuatro litros transparente y termostatado, se realizan tres medidas del tiempo y se toma el tiempo medio. Operando de esta forma se determina la constante del viscosímetro definida por:

$$\text{Cte} = \frac{\mu'}{\rho' \cdot t'} \quad [3.7]$$

para los componentes puros cuyas viscosidades y densidades son conocidas a varias temperaturas, " Handbook of Chemistry and Physics " (1970).

Conocida la constante, y operando de forma análoga se determinaron las viscosidades de las disoluciones 0,056N y 0,1N de los ácidos etanoico, propanoico y butanoico en benceno y n-heptano, a las temperaturas de 20, 30, y 50°C, datos que se recogen en la tabla 3.3.

La observación de esta tabla nos permite deducir que - hasta concentraciones 0,1N (en el margen de temperaturas ensayado y utilizando los solutos ya mencionados) no existe di

TABLA 3.3
Viscosidades (c.p.)

<u>Sistema</u>	<u>T = 20°C</u>	<u>T = 30°C</u>	<u>T = 40°C</u>	<u>T = 50°C</u>
Benceno	0,650	0,568	0,498	0,439
B-etanoico 0,056	0,655	0,570	-	0,438
B-etanoico 0,103	0,649	0,565	-	0,439
B-propanoico 0,058N	0,653	0,569	-	0,437
B-butanoico 0,055N	0,651	0,567	-	0,440
B-butanoico 0,102N	0,651	0,567	-	0,440
Tolueno	0,590	0,526	0,471	0,421
Ciclohexano	0,972	0,826	0,703	0,608
n-Heptano	0,409	0,371	0,341	0,311
H-propanoico 0,1N	0,407	-	-	0,310

ferencia entre los valores obtenidos para los componentes puros y las disoluciones de los distintos ácidos carboxílicos.

Para cálculos posteriores se ha obtenido una relación entre la viscosidad de los distintos disolventes orgánicos y la temperatura; efectuando un ajuste por regresión lineal de los valores de $\ln \mu$ frente a $1/T$, se obtienen las siguientes expresiones:

$$\mu_B = 0,0098 \exp (1230/T) \quad [3.8]$$

$$\mu_T = 0,0151 \exp (1080/T) \quad [3.9]$$

$$\mu_C = 0,00616 \exp (1480/T) \quad [3.10]$$

$$\mu_H = 0,0223 \exp (852/T) \quad [3.11]$$

3.1.3. Tensiones interfaciales

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

Debido a que no es posible la predicción de la tensión interfacial en los sistemas estudiados en este trabajo, la escasez de datos bibliográficos y la discrepancia entre estos, es necesario determinarlos experimentalmente. Para ello se ha utilizado el método del volumen de la gota que tiene igual fundamento teórico que el método del peso de la gota utilizado por Harkins (1919).

La tensión interfacial se obtiene mediante la ecuación:

$$\sigma = F \frac{V g (\rho_1 - \rho_2)}{r} \quad [3.12]$$

donde 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, función de V/r^3 , que fue tabulado por Harkins y Young en (1919)

V/r	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:

$$\log F = -0,590 - 0,047 \log \left[\frac{V}{r^3} \right] \quad [3.13]$$

El conocimiento de todos los términos de la ecuación [3.12] llevaría al cálculo de la tensión interfacial. Dada la dificultad existente en la determinación del radio de la boquilla (r), en este caso distintas agujas acoplables a una jeringa micrométrica, es necesario realizar el calibrado del aparato.

El calibrado se realiza determinando un valor de σ_{me} mediante la ecuación [3.12] y comparándolo con otro encontrado en bibliografía, σ' , para el mismo sistema

$$k = \frac{\sigma'}{\sigma} \quad [3.14]$$

sustituyendo [3.14] en [3.12] se llega a

$$\sigma = F K V (\rho_1 - \rho_2) \quad [3.15]$$

en donde

$$K = \text{constante de calibrado} = k \cdot g/r$$

expresión que se utilizará en la determinación experimental de σ .

Las agujas se calibran en el intervalo de temperaturas de 20 a 50°C utilizando agua saturada en benceno, tolueno - ciclohexano y n-heptano frente a benceno, tolueno, ciclohexano, y n-heptano saturados en agua. En la revisión bibliográfica se han encontrado valores muy contradictorios de la variación de la tensión interfacial con la temperatura, tal como puede observarse en la tabla 3-4. Estas discrepancias obligan a promediar los valores encontrados, tomándose como referencia para el calibrado los mencionados en la tabla 3-5.

El dispositivo experimental utilizado está representado en la figura 3.1. En él se puede apreciar que el conjunto está rodeado por una camisa de calefacción que mantiene constante la temperatura, mediante la circulación de agua - que proviene de un termostato exterior al sistema. El procedimiento operatorio es como sigue:

La aguja (6) se introduce en el tapón perforado del dispositivo A; éste se rosca al conjunto B y después se le une la jeringa (8) llena de la disolución a la cual se desea determinar la tensión interfacial. Por la parte superior del conjunto B, se agrega agua destilada hasta el enra

TABLA 3.4

<u>Disolvente</u>	<u>Temperatura(°C)</u>	<u>σ (dinas/cm)</u>	<u>Referencia</u>
Benceno	10	35	Hutchinson (1948)
Benceno	20	34,96	Harkins y Young (1919)
Benceno	20	33,35	Tornberg (1977)
Benceno	23	34,23	Speakman (1933)
Benceno	23	35,1	Hutchinson(1948)
Benceno	24	30	Wellek y col. (1966)
Benceno	25	33,9	Glass (1971)
Benceno	25	34,65	Ward y col. (1944)
Benceno	25	34,4	Rehfeld (1974)
Benceno	25	34,9-35,1	Hutchinson (1948)
Benceno	25	34,1	Donahue y col. (1952)
Benceno	25	34,3	Bartell y col. (1941)
Benceno	26,5	34,2	Harvey (1958)
Benceno	27	34,3	Harvey (1958)
Benceno	30	30	Verma y Sharma (1975)

TABLA 3.4 (continuación)

<u>Disolvente</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>σ (dinas/cm)</u>	<u>Referencia</u>
Benceno	30	34,5	Dupouy y Kikindai (1969)
Benceno	35	33,5	Pal y col (1975)
Benceno	40	33,8	Hutchinson (1948)
Tolueno	20	36	Vignes (1960)
Tolueno	25	35,6	Keith y col. (1955)
Tolueno	25	36,1	Ward y col. (1944)
Tolueno	25	36,1	Donahue y col (1952)
Tolueno	25	35,2	Rehfeldy col (1974)
Ciclohexano	25	49,6-48,2	Hutchinson (1948)
Ciclohexano	25	40,7	Keith y col (1955)
Ciclohexano	20	50,2	Fowkes y col (1963)
Ciclohexano	25	50	Donahue y col. (1952)
n-Heptano	20	50,7	Vignes (1960)
n-Heptano	20	50,2	Fowkes y col (1963)
n-Heptano	25	51,6	Kling y col (1957)
n-Heptano	50	48,2	Kling y col. (1957)
n-Heptano	25	50,2	Donahue y col. (1952)
n-Heptano	25	50,85	Bartell y col. (1941)
n-Heptano	35	48,7	Pal y col. (1975)

TABLA 3.5

Valores de σ utilizados en el calibrado

<u>Disolvente</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>σ (dinas/cm)</u>
Benceno	30	34,1
Tolueno	20	36
Ciclohexano	20	54,2
n-Heptano	30	50,4

TABLA 3.6

Constantes de calibrado

<u>Aguja</u>	<u>Constante de calibrado (K)</u>
0	21.500
1	20.400
2	20.700
3	20.800

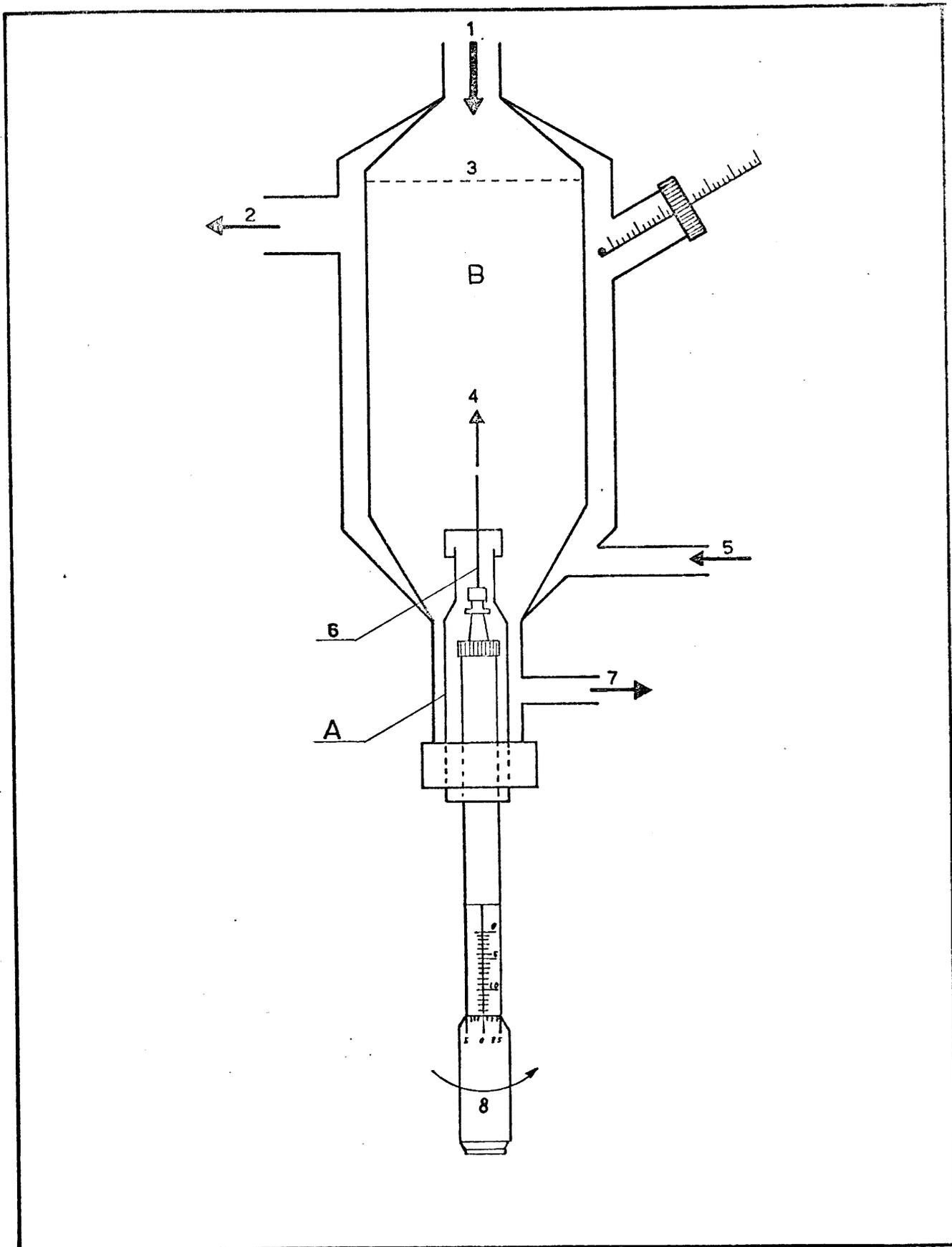


FIGURA 3-1

Dispositivo experimental para tension interfacial

se constante (3). Con ello se consigue que la altura de líquido, es decir la presión hidrostática, sea la misma para cada medida. A continuación se procede a la formación de la gota y lectura de sus volúmenes.

Para la formación de las gotas se utilizan cuatro agujas de acero inoxidable, que fueron cuidadosamente pulidas en su punta para conseguir la máxima superficie libre en la gota. El volumen de la gota se determina utilizando una jeringa micrométrica "Chemetron", calibrada previamente, cuyas divisiones corresponden a $0,0005\text{cm}^3$ y cuya capacidad total es de 1cm^3 , En la formación de gotas se debe prestar gran atención a que ésta sea muy lenta, sobre todo en los últimos instantes, ya que se ha comprobado que el último 10% de la gota debe durar al menos minuto y medio si se quiere conseguir un resultado correcto. Además después de cada experiencia, las agujas deben permanecer en el disolvente un mínimo de cuatro horas para que las condiciones de mojabilidad sean las mismas en cada medida.

Siguiendo el procedimiento operatorio anterior, se calibran las cuatro agujas en distintos sistemas y diferentes temperaturas. Los valores medios de las constantes de calibrado, se exponen en la tabla 3.6. Calibradas las agujas y calculado el volumen medio de la gota para cada experiencia, se aplica la ecuación [3.15] obteniéndose el valor de la tensión interfacial. Promediando los valores encontrados para cada aguja, se obtienen los resultados indicados en la tabla 3.7.

TABLA 3.7

Valores experimentales de la tensión interfacial

<u>Sistema</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>σ (dinas/cm)</u>
Benceno	20	34,5
Benceno	30	34,1
Benceno	40	33,7
Benceno	50	33,3
B-A 0,056N	20	33,4
B-A 0,103N	20	33,5
B-A 0,056N	30	33,1
B-A 0,103N	30	32,5
B-A 0,056N	40	31,4
B-A 0,103N	40	32,5
B-P 0,058N	20	31,9
B-P 0,104N	20	30,5
B-P 0,058N	30	31,4
B-P 0,104N	30	30,2
B-P 0,058N	40	31
B-P 0,104N	40	30,3
B-B 0,0549N	20	29,7
B-B 0,102N	20	28
B-B 0,0549N	30	29,5
B-B 0,102N	30	28
B-B 0,0549N	40	29,3
B-B 0,102N	40	27,6

TABLA 3.7 (continuación)

Valores experimentales de la tensión interfacial

<u>Sistema</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>σ (dinas/cm)</u>
Tolueno	20	35,7
Tolueno	50	34,3
T-P 0,056N	20	32,8
T-P 0,101N	20	31,3
T-P 0,056N	50	31,3
T-P 0,101N	50	30,8
Ciclohexano	20	50
Ciclohexano	30	49,8
Ciclohexano	40	49,2
C-P 0,057N	20	45,5
C-P 0,103N	20	42,5
C-P 0,057N	30	44,3
C-P 0,103N	30	41,8
C-P 0,057N	40	43,1
C-P 0,103N	40	41,6
n-Heptano	20	49,9
n-Heptano	50	47,5
H-P 0,0504N	20	44,2
H-P 0,111N	20	41,9
H-P 0,0504N	50	42,5
H-P 0,111N	50	40,6

Se observa en esta tabla que al contrario de lo que ocurría con la densidad y viscosidad, la presencia del soluto influye de manera apreciable sobre la tensión interfacial -- del sistema disolvente-agua.

3.1.4. Difusividades

En el estudio bibliográfico realizado se han recogido los valores de las difusividades de los tres solutos en los distintos disolventes tal como se indica en la tabla 3.8. Se han promediado todos ellos utilizando la ecuación de Stokes - Einstein para tener en cuenta la influencia de la temperatura.

No habiendose encontrado datos bibliográficos de difusividad para el propanoico en ciclohexano ni en n-heptano, se han estimado para estos disolventes mediante la ecuación de Scheibel(1954)

$$D_{12}^0 = K T / \mu_2 v_1^{1/3} \quad 3.16$$

donde $K = 18,9 \cdot 10^{-8}$ para el benceno y $17,5 \cdot 10^{-8}$ para otros disolvente, μ_2 es la viscosidad del disolvente y v_1 el volumen molar del soluto en su punto de ebullición normal (cm^3/molg).

Los valores de las difusividades utilizadas en la -- presente Memoria se especifican en la tabla 3.9.

TABLA 3.8
Difusividades

<u>Sistema</u>	<u>D.10⁵ (cm²/s)</u>	<u>T (°C)</u>	<u>Referencia</u>
B- Etanoico	1,58	5,9	Chang y Wilke (1955)
B- Etanoico	1,92	15	International Critical Tables
B- Etanoico	1,94	25	Davies y Wiggill (1960)
B- Etanoico	1,97	25	Handlos y Baron (1957)
B- Etanoico	2,09	25	Chang y Wilke (1955)
B- Etanoico	2,11	25	Manual Ingeniero Quimico (1959)
B- Etanoico	2,31	25	Harada y col. (1975)
B- Propanoico	1,80	25	Harada y col. (1975)
B- Butanoico	1,50	20	Shimbashi y Shiba (1965)
B- Butanoico	1,34	25	Harada y col.(1975)
T- Propanoico	2,04	25	Ward y col (1952)

TABLA 3.9

Valores de las difusividades utilizados

<u>Sistema</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Difusividad 10^5 (cm^2/s)</u>
P-Benceno	20	1,63
	30	1,96
	40	2,28
	50	2,66
A-Benceno	20	2,02
	30	2,39
	40	2,82
	50	3,30
B-Benceno	20	1,36
	50	2,23
P-Tolueno	20	1,89
	50	2,92
P-Ciclohexano	20	1,19
	50	2,12
P-n-Heptano	20	2,86
	50	4,14

3.2. Equilibrio entre fases.

El procedimiento para obtener los datos de equilibrio es como sigue:

Se miden dos volúmenes, uno de fase acuosa cuya concentración en soluto es conocida (C_{Ai}) y otro de fase orgánica exenta de él. Se agitan en un embudo de decantación de 250 ml y la mezcla se introduce en un termostato (con temperatura regulable entre -10 y 50°C y una precisión de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Se agita a intervalos regulares de tiempo y finalmente se deja en reposo durante 24 horas. Transcurrido este período de tiempo se realizan las siguientes determinaciones:

- Concentración final de ácido en la fase acuosa, C_A .
- Concentración final de ácido en fase orgánica, C_O .

En todos los casos se comprueba que el balance de materia se cierra con un error inferior al 5%. Para facilitar la valoración de la fase orgánica, ya que el equilibrio está muy desplazado hacia el agua, las relaciones de volúmenes de fase orgánica a fase acuosa (RV) utilizados son:

<u>Sistema</u>	<u>RV</u>
Benceno-butanoico-agua	0,5
Benceno-propanoico-agua	2
Tolueno-propanoico-agua	2
Benceno-etanoico-agua	8
Ciclohexano-propanoico-agua	8
n-heptano-propanoico-agua	8

Aplicando un balance de soluto, el procedimiento se simplifica notablemente ya que sólo es necesario valorar la fase acuosa al iniciar y al finalizar el experimento.

La determinación de las concentraciones se efectua por volumetrias de neutralización con disoluciones de NaOH y utilizando como indicador fenolftaleina. Cuando se trata de valorar la fase orgánica, se agrega agua agitando enérgicamente antes y durante la valoración.

orden y desplazando a través de la columna
tridimensional se recupera del refinado y agua de
Orizaba de extracción se utilizan dos columnas
de la placa del mismo diámetro interno (3,68 de
longitudes por 1,03 y 1,12 metros respectivamente
estabilizadas al compuesto más en la representación
flee.

Porcentaje Hace que sea más una buena de 1/
trabaja el agua a la costa de coledación de
casi de el caso, al dispositivo utilizado en el
de formaciones laterales. Por serpentina de
de el. actúan regular la temperatura del agua

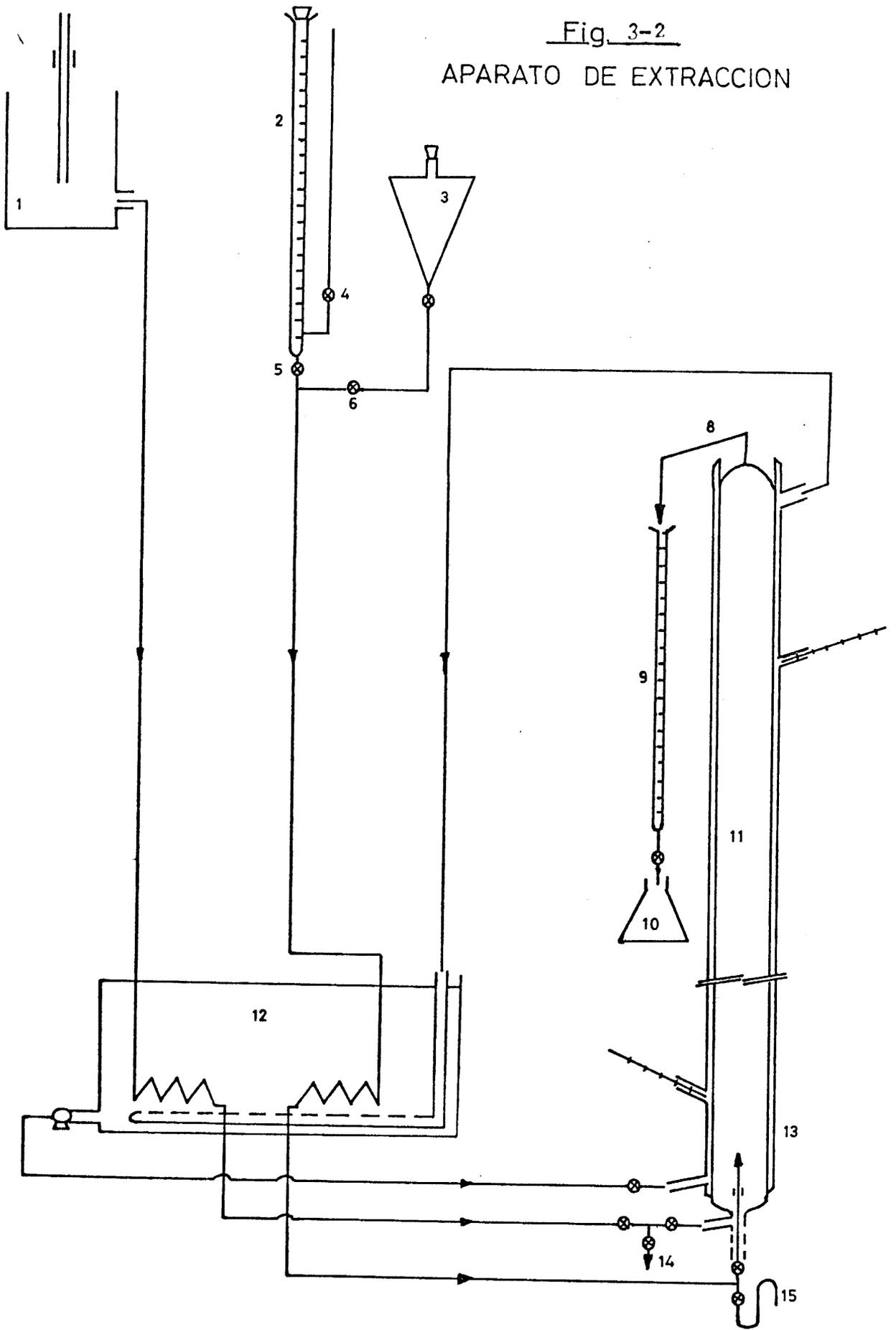
3.3. Experimentos cinéticos

El aparato utilizado para el estudio cinético de la extracción se esquematiza en la figura 3.2. y consta, fundamentalmente, de los siguientes elementos:

1. Frasco de agua de purga.
2. Bureta de caudal constante para medida del volumen de alimento
3. Embudo de almacenamiento del líquido de alimentación (fa se dispersa).
4. Válvula de entrada de aire a la bureta de alimentación
5. y 6. Válvulas para el llenado del conducto de alimentación de fase dispersa a las columnas.
8. Cono de recogida de gotas.
9. Bureta para recoger las gotas de fase dispersa que se han formado y desplazado a través de la columna
10. Erlenmeyer de recogida del refinado y agua de purga.
11. Columna de extracción. Se utilizan dos columnas de vidrio Pirex del mismo diámetro interno (3,68 cm), cuyas longitudes son 1,65 y 1,12 metros respectivamente. Por simplificar el esquema sólo se ha representado una de e llas.
12. Termostato. Este aparato lleva una bomba de 1/50 CV que impulsa el agua a la camisa de calefacción de las columnas y en su caso al dispositivo utilizado en la medida de tensiones interfaciales. Dos serpentines colocados en su interior regulan la temperatura del alimento y -- del agua de purga.

Fig. 3-2

APARATO DE EXTRACCION



13. Camisa de termostatación con que van equipadas las columnas de extracción.
14. Salida del agua de purga y del líquido contenido en la columna.
15. Salida para la purga del alimento.

Con este dispositivo experimental, se ha estudiado la transferencia de materia durante el proceso de extracción - introduciendo siempre el soluto en la fase dispersa.

Antes de comenzar los experimentos, se preparan las disoluciones de soluto en el disolvente orgánico; las concentraciones son siempre 0,1N. La disolución así preparada se lleva al embudo de decantación (3) y se pasa un volumen de unos 100 cm³, que se eliminan por (15) con objeto de llenar toda la conducción. El frasco de caudal constante (1) se llena - de agua destilada, purgándose la conducción por(14).

Se conecta el termostato, se selecciona la temperatura de trabajo y se pone en marcha la bomba de agua caliente. Seguidamente y una vez la camisa de la columna está a la temperatura deseada, se llena ésta con agua destilada a la misma temperatura, ya que ha permanecido en un recipiente colocado al efecto en el baño termostático.

Con la válvula (4) cerrada, se llena la bureta de fase dispersa provocando una ligera sobrepresión en el embudo del alimento (3), se cierra la válvula (6), se coloca el tapón - de la bureta y se elimina una pequeña cantidad de líquido -- por (15). Se abre la válvula (4) (una vez cerradas 5 y 6) - ascendiendo la disolución por el capilar introducido en la

base de la bureta (2). Se purga de nuevo por (15) y cuando el aire comienza a entrar se anota la lectura inicial de la bureta.

Para introducir el alimento en la columna y provocar la formación de la gota se han utilizado boquillas de vidrio de tres diámetros distintos. Las boquillas utilizadas se unen a capilares de distinta longitud y con ello se consigue variar la altura de columna a voluntad (entre 145 y 10 cm). Roscado el conjunto boquilla-alargadera a la base de la columna se une con el circuito de alimentación.

Una vez colocado el cono de recogida (8), se ajusta la entrada de agua de purga, proveniente de (1), a un caudal del orden $0,04 \text{ cm}^3/\text{s}$. Se coloca en su lugar la bureta de recogida (9) y se abre la llave de alimentación comenzando así el experimento.

En el momento en que se ha desprendido la primera gota se pone en marcha un cronómetro para la medida del tiempo total de experimentación y también se mide a intervalos regulares el tiempo de ascenso de las gotas y el tiempo de formación se regula para que permanezca constante e igual a 1 segundo. Pasadas unas trescientas gotas, se cierra la entrada de alimento y se para el marcador de tiempo total, anotándose la lectura final de la bureta (2) y cerrando la llave (4). A continuación se dejan salir unos 3 cm^3 de agua para arrastrar el ácido que puede haber quedado en la parte superior de la columna debido al choque de las gotas con el cono de recogida.

Finalizada esta parte del experimento, se retira la bureta (9) y en su lugar se coloca otra en donde se recogen 50 cm^3 de agua de purga que posteriormente se valoran con $\text{NaOH } 0,01\text{N}$. Una vez cerrada la entrada de agua de purga, se vacía la columna y se toma una muestra de 50 cm^3 que posteriormente se valora también.

Este procedimiento se repite al menos dos veces para cada altura de columna, analizándose frecuentemente la fase dispersa para evitar errores. Las válvulas utilizadas son de teflón para asegurar la pureza de la fase dispersa, --- las conducciones de vidrio y las uniones de goma de "Vitón Isoversinic", ya que esta es insoluble en los compuestos orgánicos utilizados.

En resumen, durante cada experimento de extracción se obtienen los datos siguientes:

- h Altura efectiva de ascenso para las gotas (cm).
- t_{exp} Tiempo total del experimento (s).
- N Número total de gotas formadas.
- t_a Tiempo medio de ascenso para las gotas (s).
- V_T Volumen de alimento gastado (cm^3).
- P Volumen de agua de purga que acompaña al refinado (cm^3).
- C_E Concentración del alimento (mol/l).
- C_G Concentración del extracto (mol/l).

Con los datos obtenidos en los experimentos se efectúan los siguientes cálculos:

Tiempo medio de formación $t_f = t_{exp}/N$ (s)
 Volumen medio de una gota $V = V_T/N$ (cm³)
 Diámetro equivalente de una gota $d_e = (6V/\pi)^{1/3}$ (cm)
 Velocidad de ascenso $u_a = h/t$ (cm/s)
 Caudal de alimento $q = V/t$ (cm³/s)
 Concentración del refinado, se calcula a partir de la expresión:

$$C_R = N f \left(V_1 - \frac{P \cdot V_2}{50} \right) / V_T$$

en donde N es la normalidad de la disolución de NaOH, y f su factor.

V_1 = volumen de NaOH gastado en valorar el refinado y los P cm³ de agua de purga que le acompañan (cm³)

V_2 = volumen de NaOH necesario para neutralizar 50 -- cm³ de agua de purga (cm³).

Los diámetros de las boquillas utilizadas en los experimentos se resumen en la tabla siguiente:

<u>Boquilla</u>	<u>diámetro interno (cm)</u>
A	0,214
B	0,140
C	0,128

4. RESULTADOS .

4.1 EQUILIBRIO LIQUIDO LIQUIDO

4.1.1. Influencia de la naturaleza del disolvente

Los resultados primarios obtenidos en el estudio experimental del equilibrio de distribución de propanoico, a distintas temperaturas, para los sistemas:

Agua - Propanoico - Benceno

Agua - Propanoico - Tolueno

Agua - Propanoico - Ciclohexano y

Agua - Propanoico - n-Heptano

Se exponen en las tablas 4-1, 4-2, 4-3, y 4-4.

4.2. EXPERIMENTOS CINETICOS

4.2.1. Influencia de la naturaleza del disolvente

Los resultados primarios obtenidos en el estudio de la transferencia de materia desde la fase orgánica a la fase acuosa para los sistemas anteriores se especifican en las tablas 4.5 a 4.22. En cada una de las tablas se indica en el encabezamiento, el sistema, la temperatura, la concentración inicial de propanoico y el diámetro del capilar.

Los experimentos se han designado por dos letras - indicando la primera de ellas el soluto y la segunda el disolvente; a continuación aparecen dos números, el primero indica la temperatura y el segundo el número de orden

del experimento PB-20-3 significa: Sistema Agua - Propanoico - benceno, temperatura 20°C y tercero de la serie.

4.2.2. Influencia de la naturaleza del soluto

En las tablas 4.23, 4.24, 4.25 y 4.26 se exponen los resultados experimentales para los solutos etanoico y butanoico a distintas temperaturas utilizando como disolvente orgánico benceno; el encabezamiento y nomenclatura de estas tablas es análogo a las anteriores.

TABLA 4-1

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

RV = 2

<u>temperatura=(20°C)</u>		<u>temperatura=(30°C)</u>		<u>temperatura=(40°C)</u>		<u>temperatura=(50°C)</u>	
C_{Ai}	C_A	C_{Ai}	C_A	C_{Ai}	C_A	C_{Ai}	C_A
molg/l	molg/l	molg/l	molg/l	molg/l	molg/l	molg/l	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
0,0299	0,0271	0,0152	0,0139	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 4-2

Sistema: Agua - Propanoico - Tolueno

RV = 2

<u>temperatura = (20°C)</u>		<u>temperatura = (50°C)</u>	
C_{Ai}	C_A	C_{Ai}	C_A
<u>molg/l</u>	<u>molg/l</u>	<u>molg/l</u>	<u>molg/l</u>
0,1164	0,1006	0,1168	0,0966
0,0769	0,0685	0,0793	0,0673
0,0678	0,0612	0,0688	0,0586
0,0510	0,0464	0,0401	0,0348
0,0399	0,0365	0,0346	0,0301
0,0349	0,0320	0,0292	0,0256
0,0295	0,0272	0,0249	0,0219
0,0250	0,0232	0,0199	0,0176
0,0201	0,0186	0,0148	0,0131
0,0150	0,0140		

TABLA 4-3

Sistema: Agua - Propanoico - Ciclohexano

RV = 8

<u>temperatura = (20°C)</u>		<u>temperatura = (50°C)</u>	
<u>C_{Ai}</u>	<u>C_A</u>	<u>C_{Ai}</u>	<u>C_A</u>
<u>molg/l</u>	<u>molg/l</u>	<u>molg/l</u>	<u>molg/l</u>
0,1193	0,1062	0,1193	0,0995
0,0801	0,0733	0,0798	0,0689
0,0690	0,0641	0,0687	0,0602
0,0483	0,0454	0,0480	0,0429
0,0400	0,0377	0,0347	0,0318
0,0349	0,0330	0,0294	0,0269
0,0295	0,0280	0,0248	0,0227
0,0249	0,0237	0,0200	0,0184
0,0200	0,0192		

TABLA 4-4

Sistema: Agua - Propanoico - n-Heptano

RV = 8

temperatura = (20°C)		temperatura = (50°C)	
C_{Ai}	C_A	C_{Ai}	C_A
molg/l	molg/l	molg/l	molg/l
0,1167	0,1052	0,1171	0,100
0,0931	0,0894	0,0795	0,0698
0,0708	0,0655	0,0686	0,0613
0,0623	0,0601	0,0478	0,0434
0,0510	0,0479	0,0407	0,0364
0,0400	0,0379	0,0351	0,0320
0,0349	0,0331	0,0295	0,0270
0,0295	0,0281	0,0249	0,0230
0,0249	0,0238	0,0201	0,0185
0,0150	0,0145	0,0149	0,0139

TABLA 4-5

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 20°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,1011 \text{ molg/l}$

Boquilla A

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PB-20- 1	140,6	253	250	11,9	46	7,37
PB-20- 2	140,6	267	250	12	45,7	5,98
PB-20- 3	117,3	270	250	10,3	45,4	8,14
PB-20- 4	117,3	274	255	10,2	46,4	7,32
PB-20- 5	99,1	273	250	8,7	45,8	10,97
PB-20- 6	99,1	274,5	250	8,7	44,7	10,50
PB-20- 7	84,6	258,5	250	7,6	45,9	14,99
PB-20- 8	84,6	230	250	7,5	44,6	13,82
PB-20- 9	62	253	250	5,6	46	22,2
PB-20- 10	62	264	250	5,6	44,9	21,2

TABLA 4-6

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 20°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,0994 \text{ molg/l}$

Boquilla: B

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PB-20-11	141,5	289	300	11,7	35,9	4,67
PB-20-12	141,5	336	300	11,8	36,4	4,54
PB-20-13	117,8	339,5	300	10,1	39,2	6,94
PB-20-14	117,8	336,5	300	10,1	37,9	6,10
PB-20-15	99,3	325	297	8,5	37,9	9,22
PB-20-16	99,3	315	300	8,5	37,6	8,43
PB-20-17	84,9	328,5	300	7,5	38,2	12,38
PB-20-18	84,9	311	300	7,5	37,2	12,89
PB-20-19	61,8	296	300	5,6	35,7	17,16
PB-20-20	61,8	317,5	300	5,6	35,1	17,4

TABLA 4-7

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 20°C

Concentración inicial de Propanoico : $C_E = 0,0984 \text{ molg/l}$

Boquilla: C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R 10^3$ (molg/l)
Pb-20-21	141,5	328	300	12,2	28,3	5,17
PB-20-22	141,5	330	300	12,2	28,4	5,23
PB-20-23	117,8	346	300	10,5	30,2	7,52
PB-20-24	117,8	309	300	10,5	28,4	8,32
PB-20-25	117,8	285	300	10,5	28	7,40
PB-20-26	99,3	342	301	8,6	28,2	9,3
PB-20-27	99,3	291,5	300	8,7	28	9,93
Pb-20-28	99,3	300	300	8,7	29	10,42
PB-20-29	84,9	295	300	7,6	29,7	13,85
PB-20-30	84,9	316	300	7,6	30,3	13,75
PB-20-31	61,8	317	300	5,7	30,1	18,66
PB-20-32	61,8	319,6	300	5,7	30,2	18,58
PB-20-33	61,8	327,5	300	5,8	33,2	20,8

TABLA 4-8

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 30°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,0998 \text{ molg/l}$

Boquilla A

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PB-30-1	140,6	258,5	250	11,8	44,6	4,38
PB-30-2	140,6	271	250	11,8	42,8	4,08
PB-30-3	117,3	253	250	10,2	42,5	5,60
PB-30-4	117,3	240	251	10,2	43	6,56
PB-30-5	99,1	259	250	8,5	38,7	7,22
PB-30-6	99,1	261	250	8,6	43,5	8,68
PB-30-7	84,6	276	250	7,4	42,6	11,65
PB-30-8	84,6	251,5	253	7,5	42,8	11,2
PB-30-9	62	240	250	5,6	43,2	17,3
PB-30-10	62	225	260	5,5	45,1	18,75

TABLA 4-9

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 30°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,0991 \text{ molg/l}$

Boquilla B

Experimento	h (cm)	t _{exp} (s)	N (gotas)	t _a (s)	V _t (cm ³)	C _R 10 ³ (molg/l)
PB-30-11	140,6	324	300	11,8	40	3,25
PB-30-12	140,6	267	300	11,8	40	3,52
PB-30-13	117,3	308	300	10,5	37,1	4,41
PB-30-14	99,1	281	300	8,4	36,1	6,37
PB-30-15	99,1	314,5	300	8,4	36,3	5,71
PB-30-16	84,9	304	300	7,3	35,3	8,10
PB-30-17	84,9	305,5	300	7,3	35,7	9,05
PB-30-18	61,8	300	300	5,4	35	12,0
PB-30-19	61,8	312	300	5,4	36,7	14,5

TABLA 4-10

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 30°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,1015 \text{ molg/l}$

Boquilla C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PB-30-20	141,5	356	300	12,1	26,7	4,13
PB-30-21	141,5	312,5	300	12	26,4	3,77
PB-30-22	117,8	335,5	300	10	26,6	5,81
PB-30-23	99,3	322	300	8,3	26,9	8,98
PB-30-24	99,3	309,3	300	8,6	26,3	7,51
PB-30-25	84,9	332,5	300	7,3	26,7	12,7
PB-30-26	84,9	303,3	300	7,4	26,3	10,7
PB-30-27	61,8	271,5	300	5,5	28,3	17,2
PB-30-28	61,8	292	300	5,5	28,1	17,8

TABLA 4-11

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 40°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,100 \text{ molg/l}$

Boquilla A

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PB-40-1	117,3	260	270	10,1	43,3	4,65
PB-40-2	117,3	246	260	10	42,2	5,06
PB-40-3	99,1	270	275	8,4	43,2	6,37
PB-40-4	99,1	290	270	8,4	42,1	6,14
PB-40-5	84,6	260	260	7,1	43,5	8,86
PB-40-6	84,6	292	270	7,1	46	9,18
PB-40-7	62	302	262	5,4	43,4	14,8
PB-40-8	62	300	267	5,4	45,6	17,1

TABLA 4-12

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 40°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,101 \text{ molg/l}$

Boquilla B

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PB-40-9	140,6	305	300	11,8	37,6	2,22
PB-40-10	140,6	290	300	11,8	38,2	2,51
PB-40-11	117,3	293	300	9,9	36,6	3,13
PB-40-12	117,3	300	300	10	38,8	4,18
PB-40-13	99,1	320	300	8,4	40,2	5,07
PB-40-14	99,1	313	300	8,4	39,3	5,3
PB-40-15	84,6	341	300	7,4	38,5	6,71
PB-40-16	84,6	330	301	7,4	39,4	7,24
PB-40-17	62	298	300	5,5	39,5	13,01
PB-40-18	62	311	301	5,5	40,3	13,6

TABLA 4-13

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 40°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,0992 \text{ molg/l}$

Boquilla C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PB-40-19	141,5	345	300	11,8	27,1	2,62
PB-40-20	141,5	343	300	11,8	28,1	3,30
PB-40-21	117,8	315	300	10	25	3,93
PB-40-22	117,8	343	300	10	25,4	4,17
PB-40-23	99,3	303	300	8,5	25	7,26
PB-40-24	99,3	360	300	8,5	25,2	6,92
PB-40-25	99,3	330	300	8,5	25	6,07
PB-40-26	84,9	309	300	7,4	26,3	9,99
PB-40-27	61,8	300	302	5,5	27,7	14,6
PB-40-28	61,8	318	301	5,4	26,7	16

TABLA 4-14

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 50°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,0987 \text{ molg/l}$

Boquilla: A

Experimento	δ (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PB-50-1	140,6	266	270	11,6	41,9	1,94
PB-50-2	140,6	288	270	11,6	40,9	2,05
PB-50-3	117,3	291	275	9,9	41,6	3,13
PB-50-4	117,3	292	270	9,8	40,6	2,66
PB-50-5	117,3	265	270	9,8	41,1	2,88
PB-50-6	99,1	283	270	8,1	39,7	4,01
PB-50-7	99,1	268	270	8,1	38,3	3,96
PB-50-8	84,6	289	280	7,1	45,4	6,35
PB-50-9	84,6	283	280	7,1	44,7	6,08
PB-50-10	62	255	270	5,4	41,7	10,2
PB-50-11	62	256	280	5,4	43,4	9,59

TABLA 4-15

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 50°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,101 \text{ molg/l}$

Boquilla: B

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PB-50-12	117,3	285	300	9,7	32	2,46
PB-50-13	117,3	322	300	9,8	32,3	3,15
PB-50-14	99,1	307	301	8,1	31,5	3,56
PB-50-15	99,1	285	300	8	31,3	3,82
PB-50-16	84,6	313	300	7,2	33,6	4,92
PB-50-17	84,6	293	300	7,3	37,1	5,70
PB-50-18	62	295	300	5,5	35,8	11,1
PB-50-19	62	320	300	5,4	37,2	11,3

TABLA 4-16

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 50°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,0975 \text{ molg/l}$

Boquilla: C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PB-50-20	141,5	282,5	300	11,8	25,4	2,43
PB-50-21	141,5	331	300	11,9	25	1,98
PB-50-22	117,8	301	300	10	24,6	2,78
PB-50-23	117,8	310,5	300	10	24,2	2,20
PB-50-24	99,3	330	300	8,4	24,7	4,98
PB-50-25	99,3	307	300	8,4	24,6	3,61
PB-50-26	84,9	334	303	7,3	26	6,05
PB-50-27	84,9	379	300	7,2	25,7	6,24
PB-50-28	61,8	303,5	300	5,4	25,2	11,6
PB-50-29	61,8	314	300	5,4	24,8	9,16
PB-50-30	61,8	331	300	5,4	25,2	8,72

TABLA 4-17

Sistema: Agua - Propanoico - Tolueno

Temperatura: 20°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,099 \text{ molg/l}$

Boquilla: C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R 10^3$ (molg/l)
PT-20-1	140,6	233	210	11,7	39,1	7,69
PT-20-2	140,6	280,5	260	11,7	39,7	6,30
PT-20-3	140,6	263	255	11,7	39,6	5,75
PT-20-4	117,3	263	230	9,6	43,2	10,4
PT-20-5	117,3	229,5	220	9,7	39,5	9,07
PT-20-6	99,1	254,5	250	8,4	46,6	12,0
PT-20-7	99,1	253,5	240	8,1	45,1	13,6
PT-20-8	84,6	278	240	7	43,7	17,3
PT-20-9	84,6	252	245	7,1	44,7	16,5
PT-20-10	62	262	250	5,3	44,3	22,7
PT-20-11	62	272	250	5,4	45,9	21,9

TABLA 4-18

Sistema: Agua - Propanoico - Tolueno

Temperatura: 50°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,100 \text{ molg/l}$

Boquilla C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm^3)	$C_R 10^3$ (molg/l)
PT-50-1	140,6	309	260	11,5	41,3	2,40
PT-50-2	140,6	288	247	11,5	39,1	2,35
PT-50-3	117,3	280	255	9,7	41,3	3,30
PT-50-4	117,3	273	240	9,7	39,7	3,74
PT-50-5	99,1	288	253	8,1	39	4,60
PT-50-6	99,1	296	260	8,1	41,9	5,76
PT-50-7	84,6	306	265	7,1	40,6	7,67
PT-50-8	84,6	319	258	7,1	44,1	7,76
PT-50-9	62	283	260	5,2	43,3	12,5
PT-50-10	62	299	270	5,3	44	13,1

TABLA 4-19

Sistema: Agua - Propanoico - Ciclohexano

Temperatura: 20°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,0997 \text{ molg/l}$

Boquilla: C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R 10^3$ (molg/l)
PC-20-1	140,6	308	300	9,5	38,6	8,53
PC-20-2	140,6	261	250	9,4	37,4	8,88
PC-20-3	117,3	297	275	8,1	40,2	10,98
PC-20-4	117,3	310	300	8,1	40,3	9,99
PC-20-5	99,1	277	290	6,9	41,4	14,1
PC-20-6	99,1	288	280	7	40,8	14,8
PC-20-7	84,6	294	300	6	43,8	18,3
PC-20-8	84,6	308	300	5,9	38,2	16,9
PC-20-9	62	317	300	4,4	42,4	24,1
PC-20-10	62	296	270	4,4	39,2	23,8

TABLA 4-20

Sistema: Agua - Propanoico - Ciclohexano

Temperatura: 50°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,0987 \text{ molg/l}$

Boquilla C

Experimento	h (cm)	t _{exp} (s)	N (gotas)	t _a (s)	V _t (cm ³)	C _R 10 ³ (molg/l)
PC-50-1	140,6	300	300	9,5	37,7	2,52
PC-50-2	140,6	310	300	9,5	39,2	2,82
PC-50-3	117,3	311	300	8,1	40,1	3,72
PC-50-4	117,3	300	280	8,0	37,9	3,88
PC-50-5	99,1	305	300	6,8	37,9	5,17
PC-50-6	99,1	298	300	6,6	36,4	4,74
PC-50-7	84,6	327	300	5,9	40,6	6,37
PC-50-8	84,6	357	300	6,0	41,9	6,36
PC-50-9	62,0	314	300	4,3	39,4	10,0
PC-50-10	62,0	323,5	300	4,4	36,6	9,7
PC-50-11	62,0	324,5	300	4,3	37,7	10,4

TABLA 4-21

Sistema: Agua - Propanoico - n-Heptano

Temperatura: 20°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,0992 \text{ molg/l}$

Boquilla C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
PH-20-1	99,1	273	310	6,2	29,5	8,87
PH-20-2	99,1	259	350	6,2	24,6	8,16
PH-20-3	84,6	312	310	5,5	29,8	14,0
PH-20-4	84,6	312,5	310	5,5	22,6	12,7
PH-20-5	74,7	295,5	310	4,9	25,5	14,5
PH-20-6	74,7	333	310	4,9	22,9	15,2
PH-20-7	62	278,5	320	4	23,5	18,9
PH-20-8	62	327	322	4,1	26,9	19,7
PH-20-9	56,8	327	330	3,7	23,5	19,8
PH-20-10	56,8	324,5	320	3,7	23,9	20,9

TABLA 4-22

Sistema: Agua - Propanoico - n-Heptano

Temperatura: 50°C

Concentración inicial de Propanoico: $C_E = 0,101 \text{ molg/l}$

Boquilla C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R 10^3$ (molg/l)
PH-50-1	99,1	344,3	320	6,5	23,9	2,97
PH-50-2	99,1	344,2	350	6,5	26,4	2,72
PH-50-3	84,6	346	300	5,6	20,1	3,42
PH-50-4	84,6	351,6	325	5,6	21,3	3,36
PH-50-5	74,7	333	310	5	21,5	3,96
PH-50-6	74,7	344,8	320	5	26,3	4,6
PH-50-7	62	317,6	325	4	26	7,42
PH-50-8	62	321,6	320	3,9	26,6	7,14
PH-50-9	56,8	308	320	3,7	25,7	8,65
PH-50-10	56,8	336	320	3,7	26,4	7,75

TABLA 4-23

Sistema: Agua - Etanoico - Benceno

Temperatura: 20°C

Concentración inicial de Etanoico $C_E = 0,103 \text{ molg/l}$

Boquilla C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R 10^3$ (molg/l)
AB-20-1	140,6	295	300	11,8	48,3	6,68
AB-20-2	140,6	290	300	11,5	45,8	5,60
AB-20-3	117,3	274	300	9,7	45,1	7,53
AB-20-4	117,3	272	260	10	47,3	8,95
AB-20-5	99,1	277,5	280	8,4	43	10,1
AB-20-6	99,1	283	280	8	43,5	9,88
AB-20-7	84,6	271	265	7,1	42,2	13,4
AB-20-8	84,6	288	280	7,1	42,1	12,4
AB-20-9	62	225	225	5,2	44,4	20,6
AB-20-10	62	280	270	5,3	45,3	19,1
AB-20-11	43,8	221,6	250	3,8	41,5	35,2
AB-20-12	43,8	250,2	265	3,8	40	33,9
AB-20-13	22	242,5	250	2,3	41,4	51,6
AB-20-14	22	298,2	280	2,3	45,9	49,7
AB-20-15	12,2	254,5	300	1,1	40,7	61,4
AB-20-16	12,2	249	300	1,1	44	62,1

TABLA 4-24

Sistema: Agua - Etanoico - Benceno

Temperatura: 50°C

Concentración inicial de Etanoico $C_E = 0,105 \text{ molg/l}$

Boquilla C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm^3)	$C_R 10^3$ (molg/l)
AB-50-1	117,3	301	300	9,8	39,3	3,73
AB-50-2	117,3	303	300	9,7	37,1	3,97
AB-50-3	99,1	307	300	8,2	37,9	4,65
AB-50-4	99,1	326	300	8,3	42,1	5,58
AB-50-5	84,6	300	280	7,3	40,4	7,48
AB-50-6	84,6	302	275	7,3	39,6	8,49
AB-50-7	62	295	275	5,3	46,3	12,7
AB-50-8	62	300	275	5,3	46	12,5
AB-50-9	43,8	270	240	3,6	40,8	22,3
AB-50-10	43,8	254	300	3,7	36,4	18,7
AB-50-11	22	308	300	2,3	38,7	34,7
AB-50-12	22	295,5	303	2,3	36,7	34,9
AB-50-13	12,2	245	259	1	32,5	47,9
AB-50-14	12,2	286	305	1	36,4	44,9

TABLA 4-25

Sistema: Agua -Butanoico - Benceno

Temperatura: 20°C

Concentración inicial de Butanoico: $C_E = 0,102 \text{ molg/l}$

Boquilla C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
BB-20-1	117,3	272	300	10,5	25,6	24,50
BB-20-2	117,3	295	300	10,5	26,5	24,5
BB-20-3	99,1	316,5	300	8,7	42,3	36,5
BB-20-4	99,1	312	300	8,6	32,4	32,5
BB-20-5	84,6	295	300	7,5	33,4	40,7
BB-20-6	84,6	277	300	7,5	27	35,7
BB-20-7	62	299	300	5,4	31,1	48,4
BB-20-8	62	318,5	300	5,5	31,6	48,0

TABLA 4-26

Sistema: Agua -Butanoico - Benceno

Temperatura: 50°C

Concentración inicial de Butanoico: $C_E = 0,1000 \text{ molg/l}$

Boquilla C

Experimento	h (cm)	t_{exp} (s)	N (gotas)	t_a (s)	V_t (cm ³)	$C_R \cdot 10^3$ (molg/l)
BB-50-1	140,6	329	285	12,3	37	13,3
BB-50-2	117,3	321	300	10	37	17,9
BB-50-3	99,1	333	300	8,6	37,8	22,6
BB-50-4	84,6	294	260	7,5	41,5	31,1
BB-50-5	62	331	291,4	5,5	37,8	38,6

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 de equilibrio de reparto sino también conocer las especies reales que se encuentran en cada una de las fases.

En primer lugar se estudia la distribución de equilibrio de ácido propanoico entre agua y disolventes orgánicos (benceno, tolueno, ciclohexano, y n-heptano), pasando a continuación a discutir el equilibrio de distribución para los ácidos etanoico, propanoico y butanoico entre agua y benceno.

Si el equilibrio se representa en la forma



se tendrá que

$$K_1 = \frac{[AH_o]}{[AH_a]} \quad [5.2]$$

siendo K_1 una constante de reparto.

Sin embargo en la fase acuosa el ácido carboxílico-estará parcialmente disociado según la siguiente expresión



Este equilibrio de disociación del ácido en la fase acuosa está definido por la constante de disociación

$$K_2 = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH_a]} \quad [5.4]$$

Por otra parte, en la fase orgánica el ácido carboxílico se encuentra parcialmente dimerizado mediante enlaces por puentes de hidrógeno y en consecuencia:



pudiendo definirse la constante de dimerización K_3 por:

$$K_3 = \frac{[(A_2 H_2)_o]}{[AH_o]^2} \quad [5.6]$$

Finalmente, el posible equilibrio de hidratación del ácido en la fase bencénica definido por la constante de hidratación

$$K_4 = \frac{[(AH \cdot H_2O)_o]}{[AH_o] [H_2O_o]} \quad [5.7]$$

no se considerará debido a que a las bajas concentraciones de soluto empleadas en el presente trabajo (siempre menores a 0,1 molg/l en la fase acuosa que es la más favorecida por el equilibrio de reparto) la inmiscibilidad de ambos disolventes es prácticamente total y por tanto la concentración de agua en la fase orgánica $[H_2O_o]$ es prácticamente nula.

Por otra parte, a estas bajas concentraciones de soluto no se comete error apreciable por expresar las cons-

tantes de equilibrio en función de concentraciones en lugar de actividades.

Con estas dos premisas se puede efectuar el siguiente planteamiento:

a) La concentración total de ácido en la fase acuosa determinada experimentalmente es

$$C_A = [AH_a] + [A^-] \quad [5.8]$$

Si se desprecia la disociación del agua

$$[A^-] = [H_3O^+] = C_A - [AH_a]$$

y por tanto

$$K_2 = \frac{(C_A - [AH_a])^2}{[AH_a]} \quad [5.9]$$

de donde operando y eliminando la solución incompatible se llega a

$$[AH_a] = \left[\frac{-\sqrt{K_2} + \sqrt{K_2 + 4C_A}}{2} \right]^2 \quad [5.10]$$

ecuación que permite conocidos C_A y K_2 determinar la concentración de ácido sin disociar en la fase acuosa $[AH_a]$. 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 distintos ácidos y temperaturas empleados.

b) La concentración total de ácido en la fase orgánica, también determinada experimentalmente, es igual a

$$C_o = [AH_o] + 2 [(A_2H_2)_o] \quad [5.11]$$

TABLA 5.1

Constantes de disociación de los ácidos en la fase acuosa

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

Temperatura °C	Etanoico	Propanoico	Butanoico
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

si esta ecuación se divide por $[AH_a]$ y se tienen en cuenta las ecuaciones [5.2] y [5.6] se llega a

$$\frac{C_o}{[AH_a]} = K_1 + 2K_3 K_1^2 [AH_a] \quad [5.12]$$

expresión que indica que de ser ciertas las hipótesis expuestas, al 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 se obtendrá K_1 y de la pendiente el valor de K_3 . Conocidos los valores de K_1 y K_3 a diferentes temperaturas se pueden determinar las variaciones de entalpia asociadas a los equilibrios de reparto y dimerización - mediante la ecuación de Vant'Hoff

$$K = A \exp \left\{ - \frac{\Delta H}{RT} \right\} \quad [5.13]$$

5.1.1 Influencia de la naturaleza del disolvente

A partir de los datos de las tablas 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4, se han determinado los valores de C_o mediante la expresión

$$C_o = \frac{C_{Ai} - C_A}{RV} \quad [5.14]$$

y de $[AH_a]$ mediante los valores de C_A utilizando la ecuación [5.10] ; estos resultados se encuentran en las tablas 5.2, 5.3, 5.4, y 5.5.

Representando $C_o/[AH_a]$ frente a $[AH_a]$ para los sistemas:

Agua-propanoico-benceno

Agua-propanoico-tolueno

Agua-propanoico-ciclohexano y

Tabla 5.2

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

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
0,00960	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		

TABLA 5.3

Sistema: Agua - Propanoico - Tolueno

Temperatura 20°C		Temperatura 50°C	
Co	[AIIa]	Co	[AIIa]
molg/l	molg/l	molg/l	molg/l
0,0079	0,0994	0,0101	0,0955
0,0042	0,0675	0,0060	0,0664
0,0033	0,0603	0,0051	0,0578
0,0023	0,0456	0,00268	0,0340
0,0017	0,0358	0,00223	0,0295
0,0014	0,0314	0,00177	0,0253
0,0011	0,0266	0,00149	0,0214
0,00090	0,0226	0,00114	0,0172
0,00072	0,0182	0,00085	0,0129
0,00048	0,0136		

TABLA 5.4

Sistema: Agua - Propanoico - Ciclohexano

Temperatura 20°C		Temperatura 50°C	
Co molg/l	[AHa] molg/l	Co molg/l	[AHa] molg/l
0,00164	0,1050	0,00248	0,0984
0,00085	0,0723	0,00136	0,0680
0,00061	0,0632	0,00106	0,0594
0,00036	0,0446	0,00064	0,0422
0,00029	0,0370	0,00037	0,0312
0,000234	0,0324	0,00031	0,0263
0,000183	0,0274	0,00026	0,0222
0,000153	0,0231	0,00020	0,0179
0,000099	0,0187		

TABLA 5.5

Sistema: Agua - Propanoico - n-Heptano

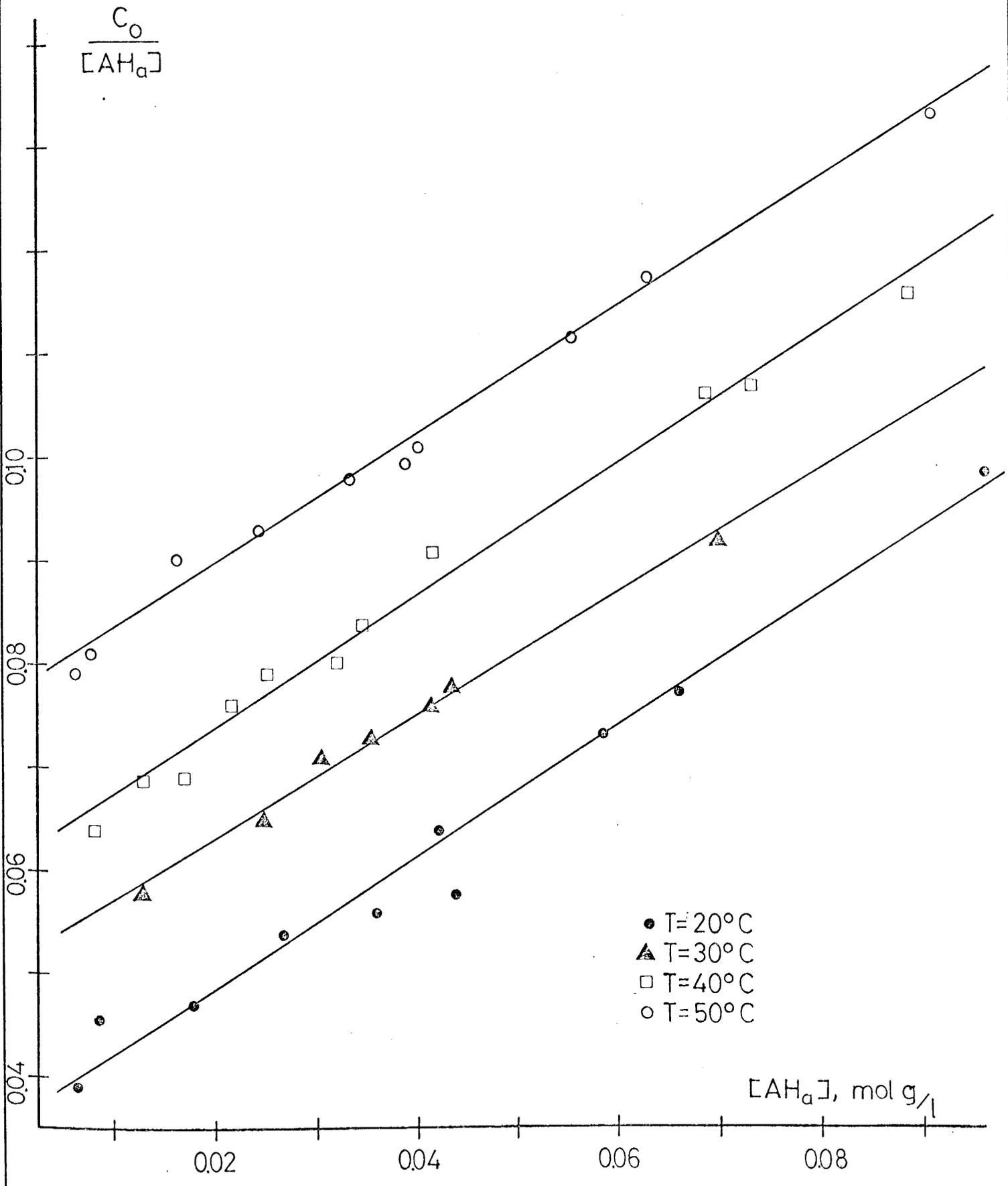
Temperatura 20°C		Temperatura 50°C	
Co molg/l	[AHa] molg/l	Co molg/l	[AHa] molg/l
0,00144	0,1040	0,002140	0,0989
0,00093	0,0883	0,001210	0,0689
0,00066	0,0698	0,000913	0,0604
0,00055	0,0592	0,000550	0,0427
0,000590	0,0471	0,000538	0,0357
0,000260	0,0372	0,000393	0,0314
0,000223	0,0325	0,000303	0,0265
0,000172	0,0275	0,000240	0,0225
0,000140	0,0232	0,000200	0,0180
0,000111	0,0186	0,000134	0,0135
0,000061	0,0141		

Agua-propanoico-n-heptano

se han obtenido las figuras 5-1, 5-2, 5-3 y 5-4 respectivamente, en ellas se observa que la ecuación [5.12] se cumple aceptablemente. Por regresión lineal se han obtenido los valores del coeficiente de reparto y de la constante de dimerización que se indican en la tabla 5.6. Junto con ellos se tabulan los encontrados en la bibliografía.

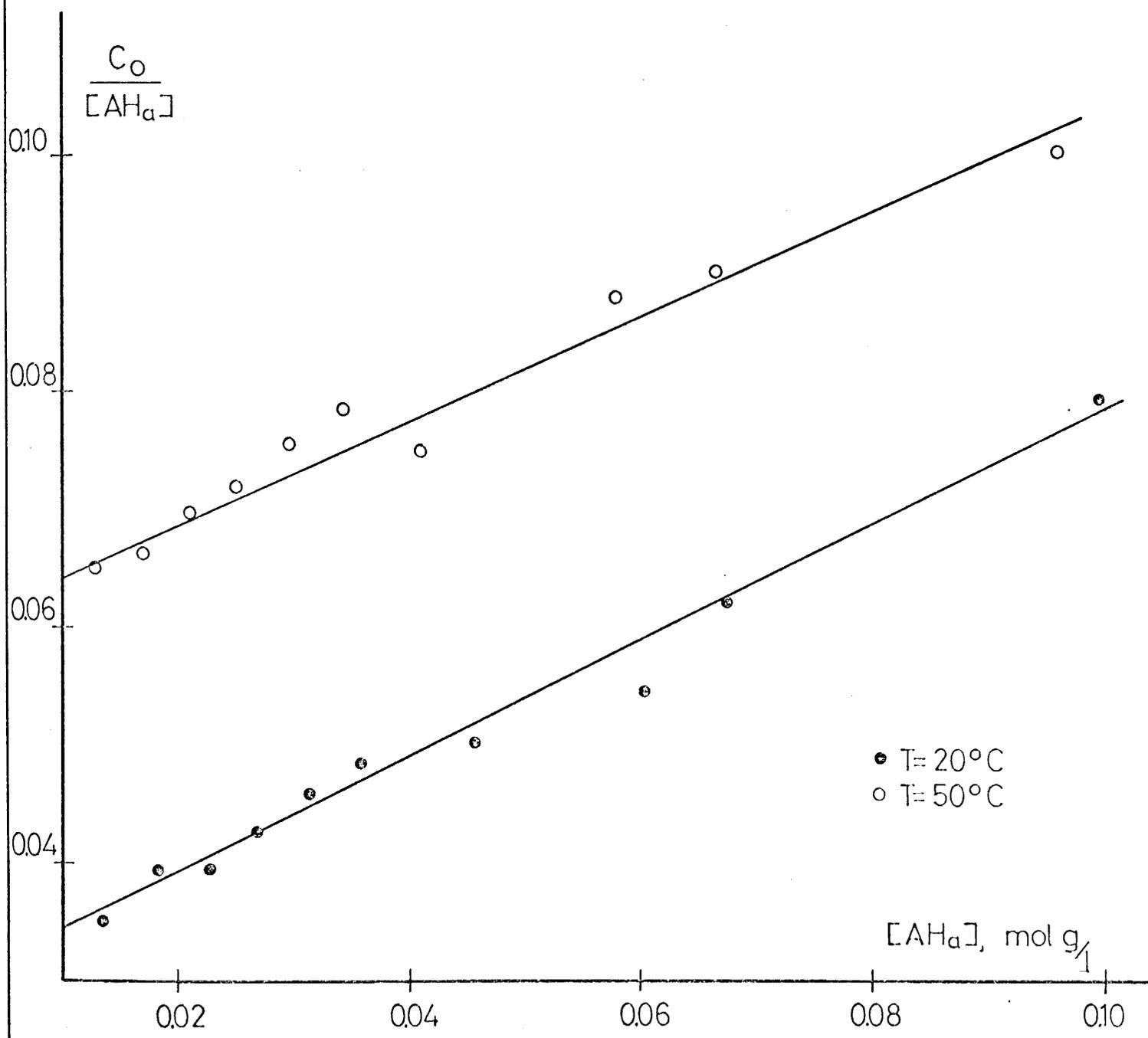
Los valores del coeficiente de reparto se han representado en coordenadas semilogarítmicas frente a la inversa de la temperatura absoluta (fig. 5.5). Se observa que los puntos experimentales y los datos encontrados en bibliografía para el sistema benceno- propanoico- agua quedan alineados en una recta de pendiente negativa, tal como prevé la ecuación de Vant' Hoff para los procesos endotérmicos. Aunque Biancani y De Filippo (1958) trabajan con este sistema no ha sido posible representar sus datos pues difieren considerablemente (en orden de magnitud) de nuestros resultados y de los indicados en todos los trabajos de bibliografía encontrados; en particular Kozlov y col. (1962) que utilizan la misma expresión de concentración y condiciones de trabajo que los autores anteriormente citados, obtienen resultados notablemente diferentes y consistentes con los obtenidos en esta investigación.

Por otra parte, aunque para los otros tres disolventes solo se han ensayados las dos temperaturas extremas (20° y 50°) las pendientes obtenidas son muy próximas tal como se indica en la tabla 5.7. Esta pendiente representa la variación de entalpia asociada con el paso de una molécula de soluto desde la fase acuosa



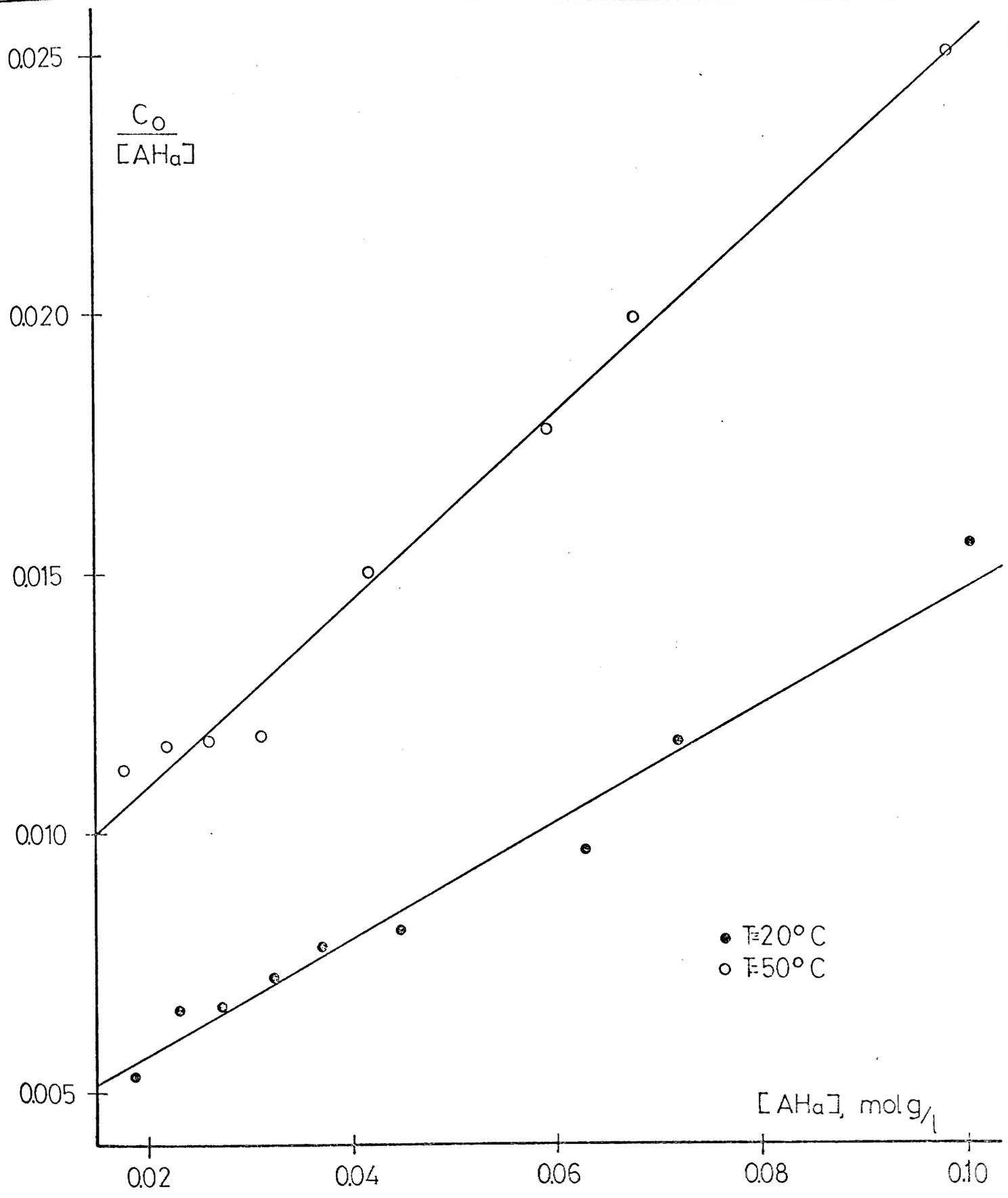
SISTEMA BENCENO - PROPANOICO - AGUA

FIGURA 5-1



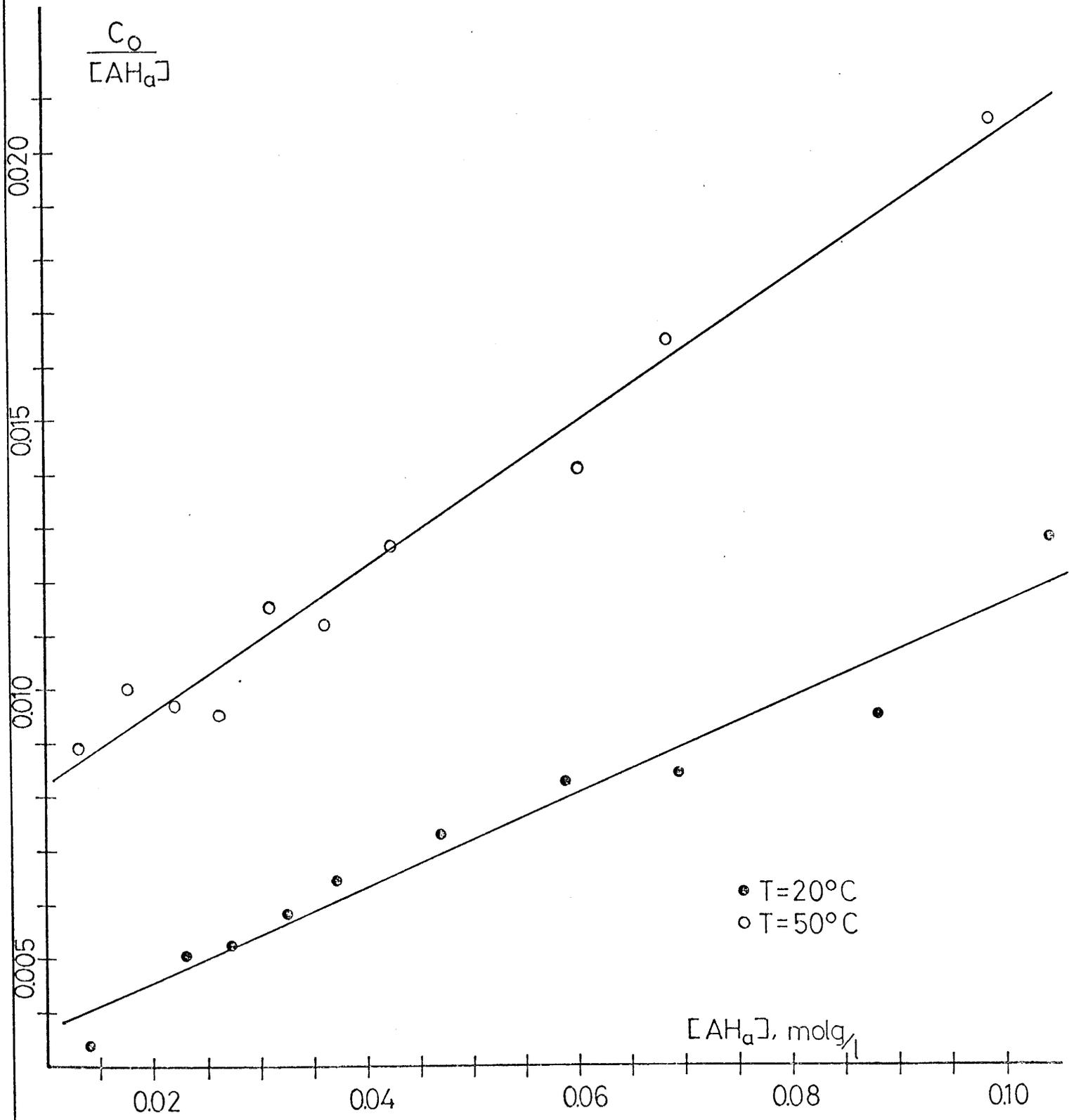
SISTEMA TOLUENO - PROPANOICO - AGUA

FIGURA 5-2



SISTEMA CICLOHEXANO - PROPANOICO - AGUA

FIGURA 5-3



SISTEMA n-HEPTANO-PROPANOICO-AGUA

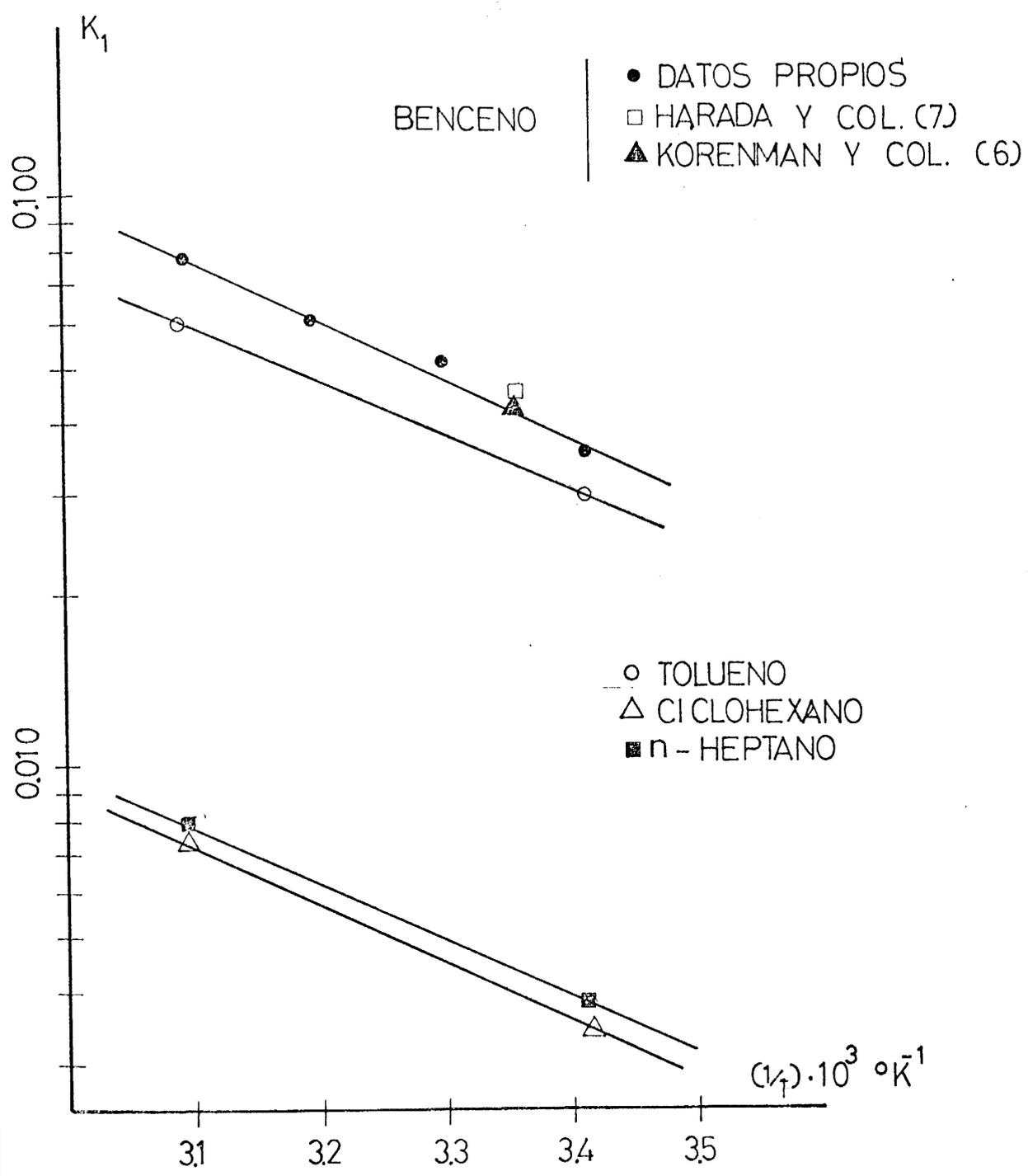
FIGURA 5-4

TABLA 5.6

<u>Disolvente</u>	<u>T °C</u>	<u>K1</u>	<u>K3 l/molg</u>
Benceno	20	0,0358	250
Benceno	30	0,0522	105
Benceno	40	0,0608	87,4
Benceno	50	0,0771	53,3
Benceno (Harada)	25	0,045	168
Benceno (Korenman)	24,8	0,042	172
Tolueno	20	0,0295	278
Tolueno	50	0,0594	68,3
Ciclohexano	20	0,00347	4650
Ciclohexano	50	0,00731	1700
n-Heptano	20	0,00368	3310
n-Heptano	50	0,00788	1080

TABLA 5.7

<u>Disolvente</u>	<u>ΔH_1 KJ/molg</u>	<u>ΔH_2 KJ/molg</u>
Benceno	19,5	-38,7
Tolueno	18,4	-36,8
Ciclohexano	19,5	-26,4
n-Heptano	19,0	-26,7



VARIACION DE K_1 CON LA TEMPERATURA

FIGURA 5-5

a la fase orgánica y el hecho de que sea prácticamente independiente de la naturaleza del disolvente orgánico, parece indicar que representa la energía de desolvatación del soluto. Su valor medio ha resultado ser 10,1 KJ/molg; es decir que para los cuatro sistemas estudiados el coeficiente de reparto vendrá dado en función de la temperatura absoluta por la expresión general

$$K_1 = A \exp \left[- \frac{19.100}{RT} \right] \quad [5.15]$$

siendo A igual a 95,0; 74,0; 8,9; y 9,72 para el benceno tolueno, ciclohexano y n-heptano respectivamente.

Un tratamiento similar se ha realizado con los valores de la constante de equilibrio de dimerización, K_3 , indicadas también en la tabla 5.6. La representación correspondiente se encuentra en la figura 5.6; en este caso el calor de reacción resulta ser muy semejante para los dos hidrocarburos parafínicos y para los dos hidrocarburos aromáticos, pero distintos entre sí (tabla 5.7).

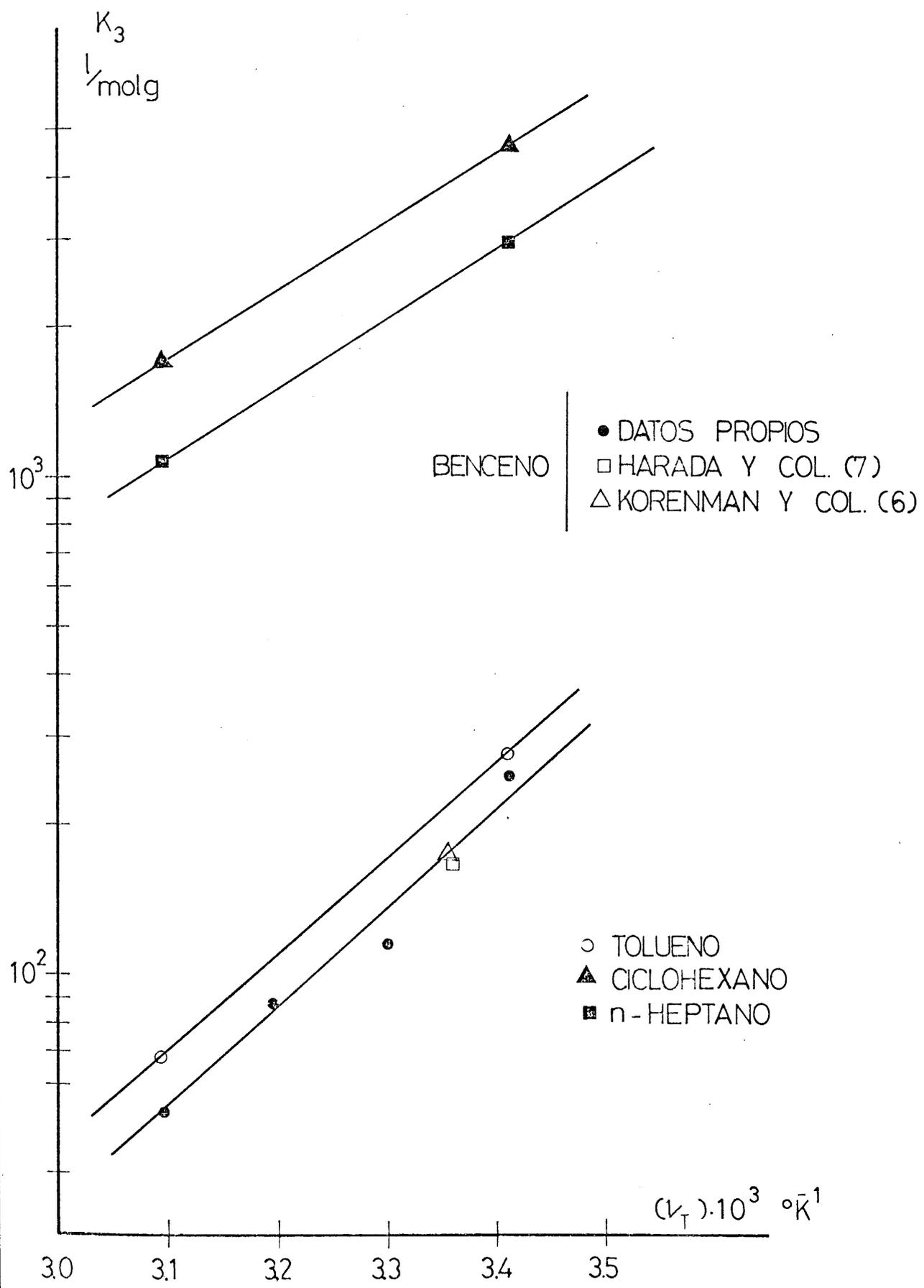
Para los hidrocarburos aromáticos resulta un valor medio de $\Delta H_3^0 = -37,8$ KJ/molg y por tanto

$$K_3 = B \exp \left[\frac{37.800}{RT} \right] \quad 1/\text{molg} \quad [5.16]$$

siendo $B = 4,10 \cdot 10^{-5}$ para el benceno y $5,16 \cdot 10^{-5}$ para el tolueno expresados ambos en 1/molg.

En cambio para los hidrocarburos parafínicos, $\Delta H_3^0 = -26,5$ KJ/molg y en consecuencia

$$K_3 = B \exp \left[\frac{26.500}{RT} \right] \quad 1/\text{molg} \quad [5.17]$$



VARIACION DE K_3 CON LA TEMPERATURA

FIGURA 5-6

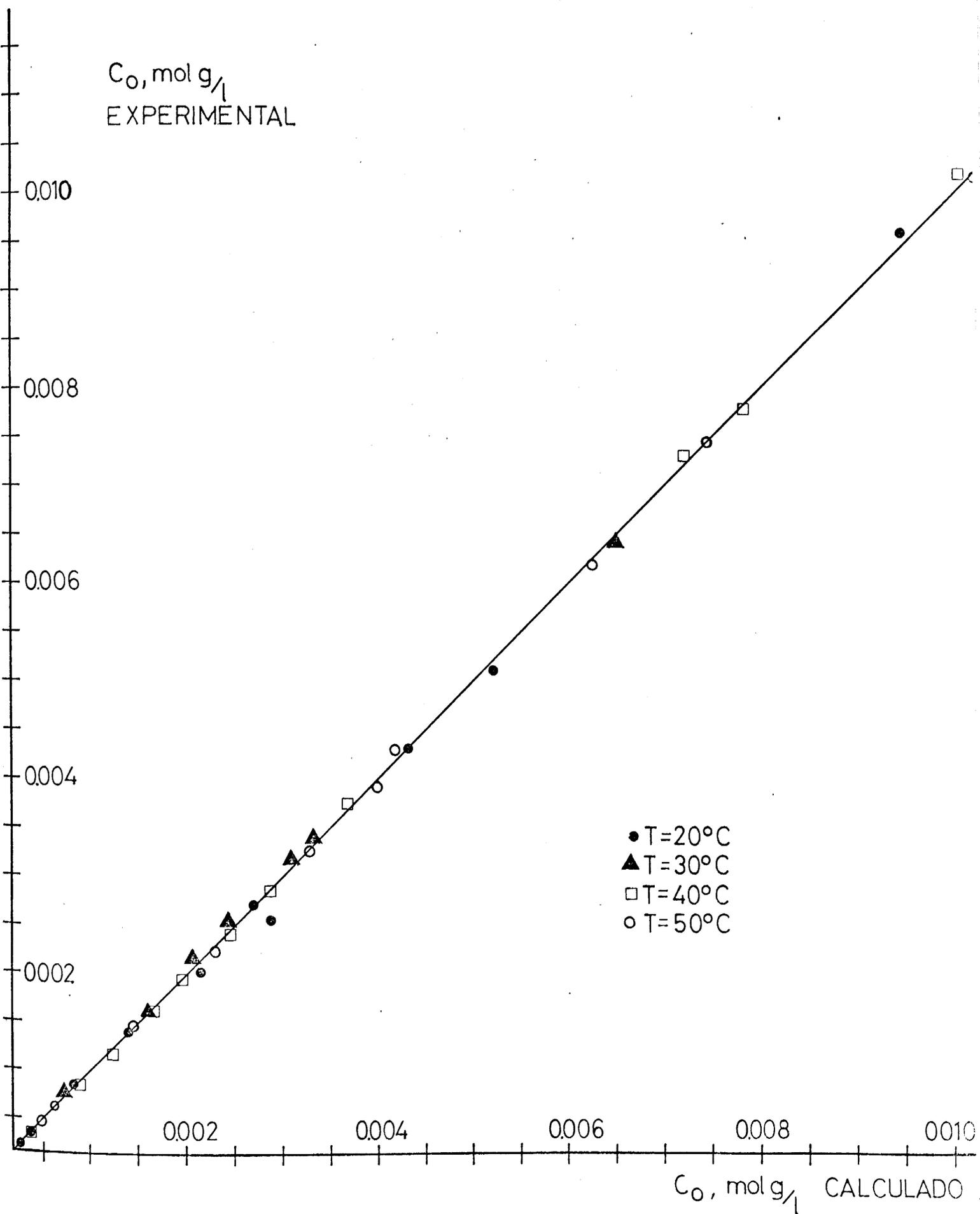
siendo B igual a $8,78 \cdot 10^{-2}$ para el ciclohexano y $5,61 \cdot 10^{-2}$ para el n-heptano.

Mediante las expresiones [5.16] y [5.17] y utilizando la ecuación [5.12] se han calculado los valores de la concentración de soluto en la fase orgánica y se han comparado con los resultados experimentales, encontrándose para el benceno y tolueno que el 95% de los datos se desvían menos del 5% y para el ciclohexano y n-heptano que el 95% de los valores experimentales de C_0 se encuentran dentro de un margen de $\pm 10\%$ de los valores previstos por las ecuaciones indicadas.

La representación de los valores experimentales de C_0 frente a los valores calculados, para los cuatro sistemas benceno- propanoico-agua, tolueno- propanoico-agua, ciclohexano- propanoico-agua y n-heptano- propanoico-agua se muestran en las figuras 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10 respectivamente.

De acuerdo con Donahue y Bartell (1952) la tensión interfacial está relacionada con la solubilidad mutua de los disolventes, es decir con la naturaleza de las interacciones existentes entre sus moléculas, por tanto es lógico pensar que el equilibrio de reparto que representa la relación de solubilidades del soluto en ambos disolventes esté también relacionado con esta magnitud física. Así Vignes (1960) encontró una relación entre el coeficiente de reparto, K_1 (para distintos ácidos) y la tensión interfacial, σ , del sistema considerado (ambos disolventes exentos de soluto). Representando $\ln K_1$ frente a los valores de σ (tabla 3.7) para los cuatro sistemas estudiados a las temperaturas de 20 y 50°C --

$C_o, \text{mol g}_1$
EXPERIMENTAL



SISTEMA BENCENO - PROPANOICO - AGUA

FIGURA 5-7

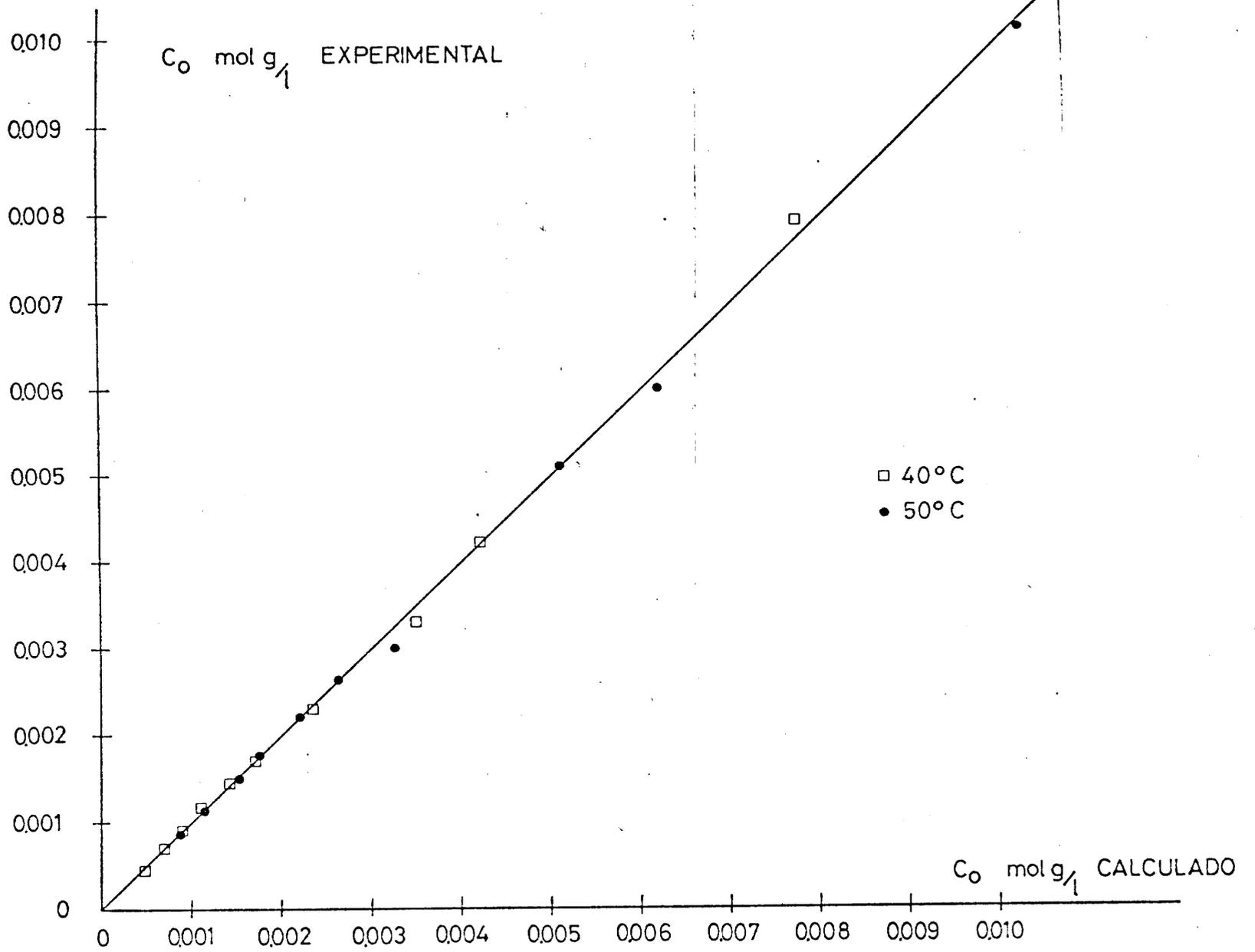
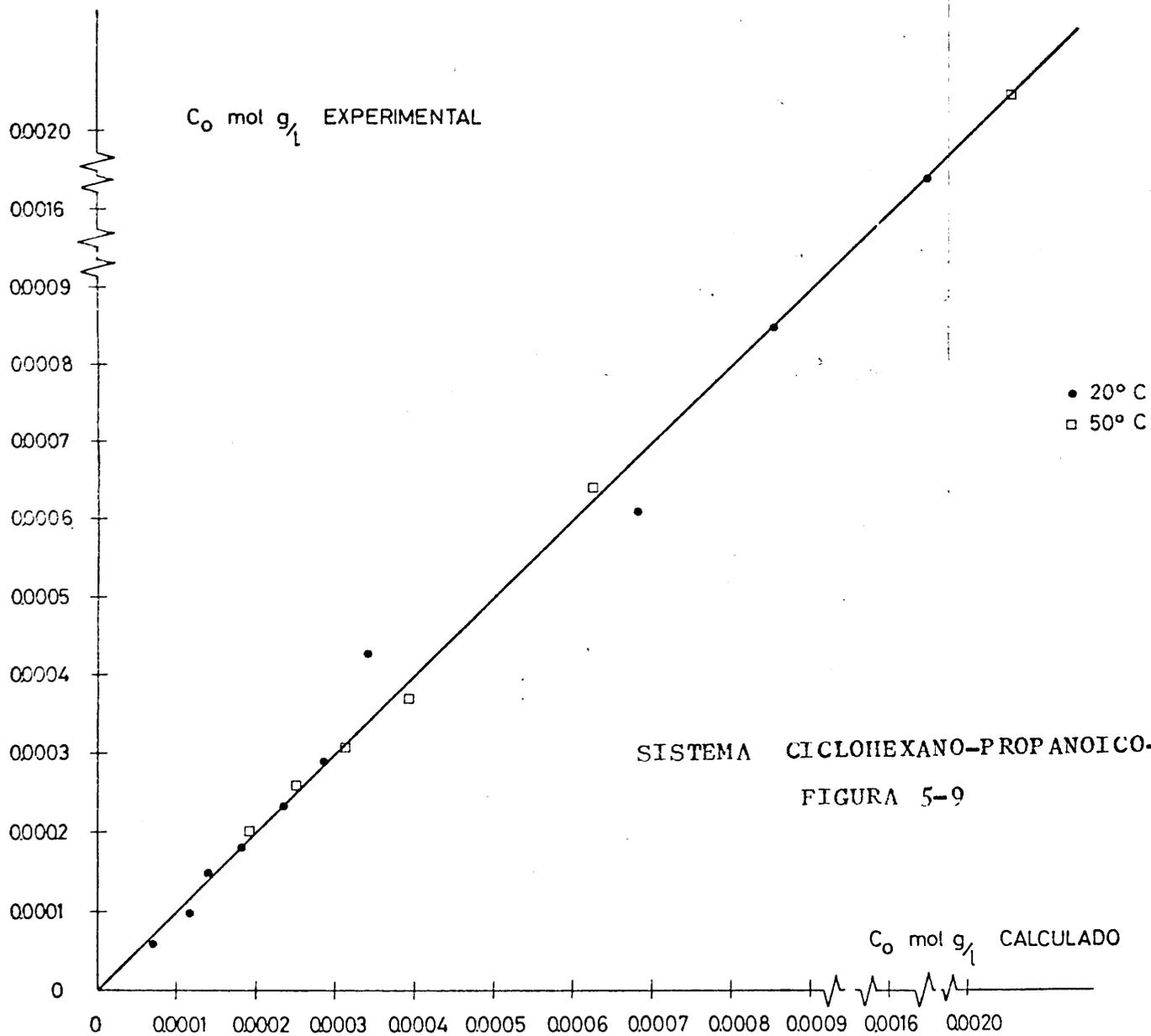


FIGURA 5-8 SISTEMA TOLUENO -PROPANOICO-AGUA



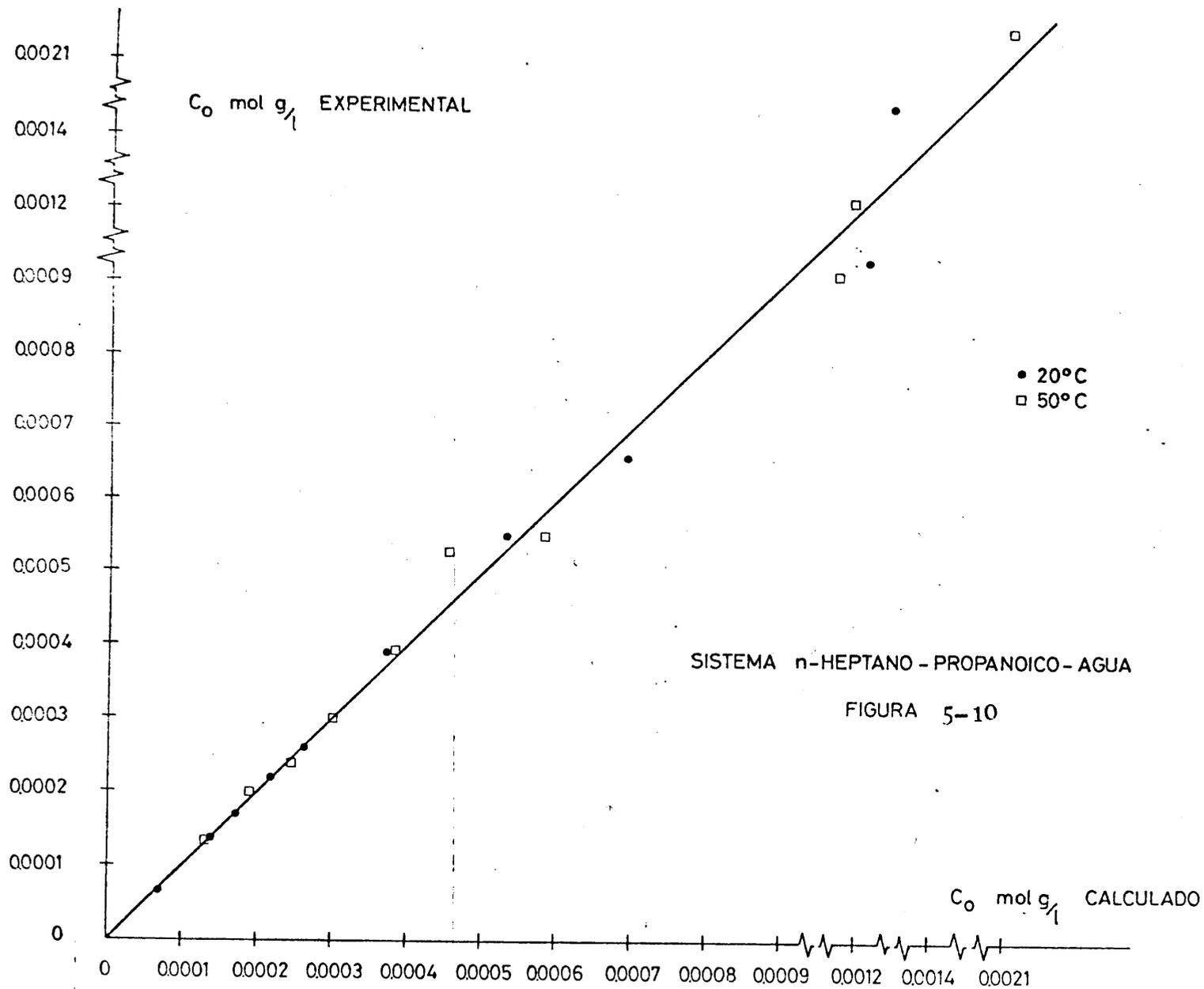


fig. 5.11, se observa que se cumple una relación del tipo indicado por Vignes para el ácido propanoico es decir

$$K_1 = B \exp (-0,150 \sigma) \quad [5.18]$$

donde $B = 6,01$ para la temperatura de 20°C y $10,9$ para 50°C .

El coeficiente de σ , $-0,150$, resulta diferente del propuesto por Vignes ($-0,122$) para estos sistemas. Esta discrepancia es explicable teniendo en cuenta que los valores del coeficiente de reparto utilizados por Vignes difieren de los encontrados en esta investigación, ya que este autor los obtiene por extrapolación a concentración cero de resultados experimentales correspondientes a concentraciones más altas que las empleadas en esta Memoria.

5.1.2. Influencia de la naturaleza del soluto

En el estudio experimental de la influencia del soluto sobre el equilibrio de reparto, además del sistema agua-propanoico benceno, se han utilizado los sistemas:

Agua- Etanoico- Benceno

Agua- Butanoico- Benceno

En las tablas 5.8 y 5.9 se encuentran los valores de C_o y de $[AH_a]$ determinados a partir de las ecuaciones [5.14] y [5.10]. Los valores experimentales primarios utilizados en estos cálculos se encuentran en un trabajo anterior realizado en este departamento V. Bravo, Tesis doctoral (1978). En las figuras 5.12, 5.13, y 5.14 se han representado también los valores de $C_o/[AH_a]$ frente

FIGURA 5-11 RELACION ENTRE K_1 y δ

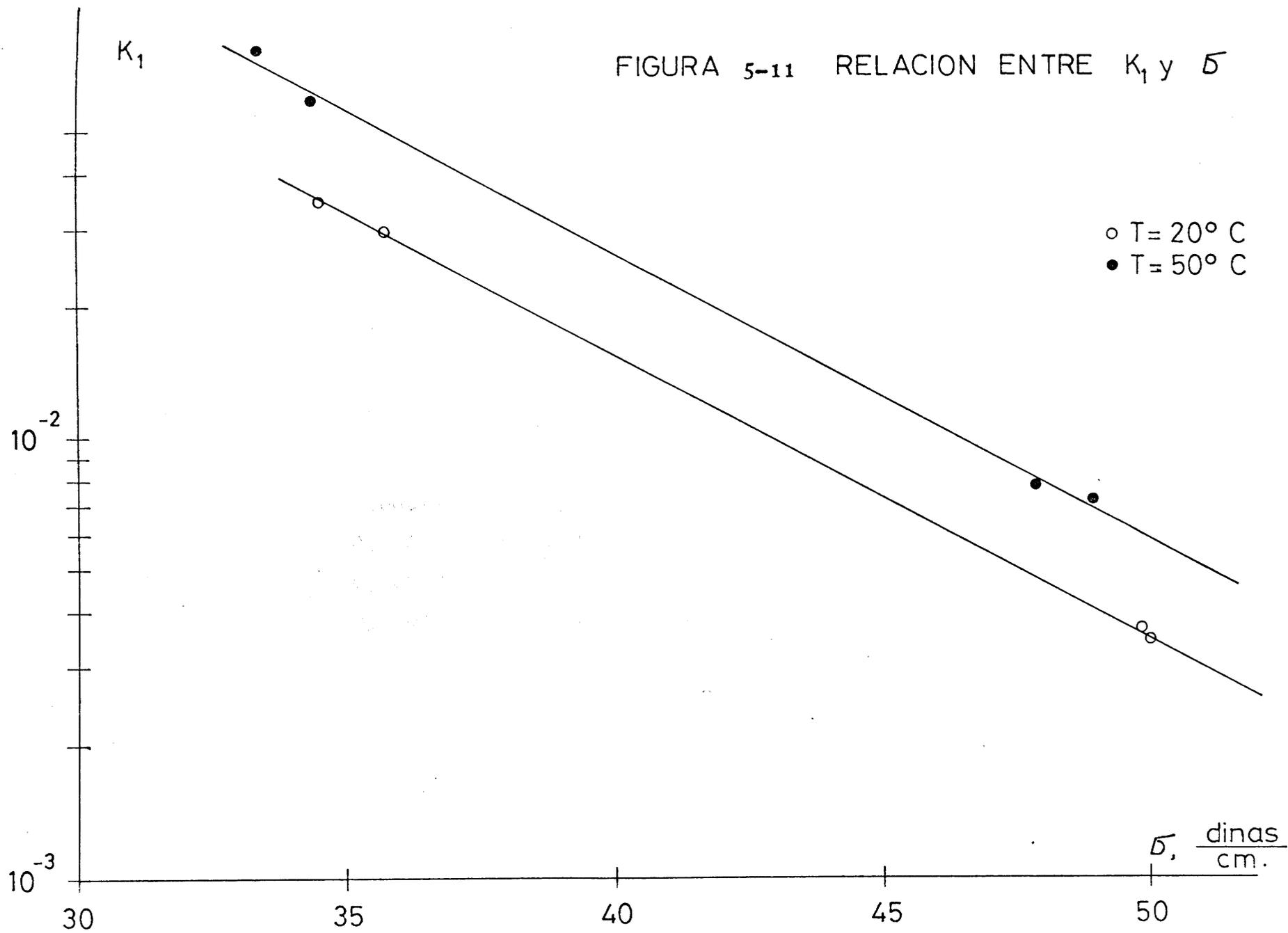


TABLA 5.8

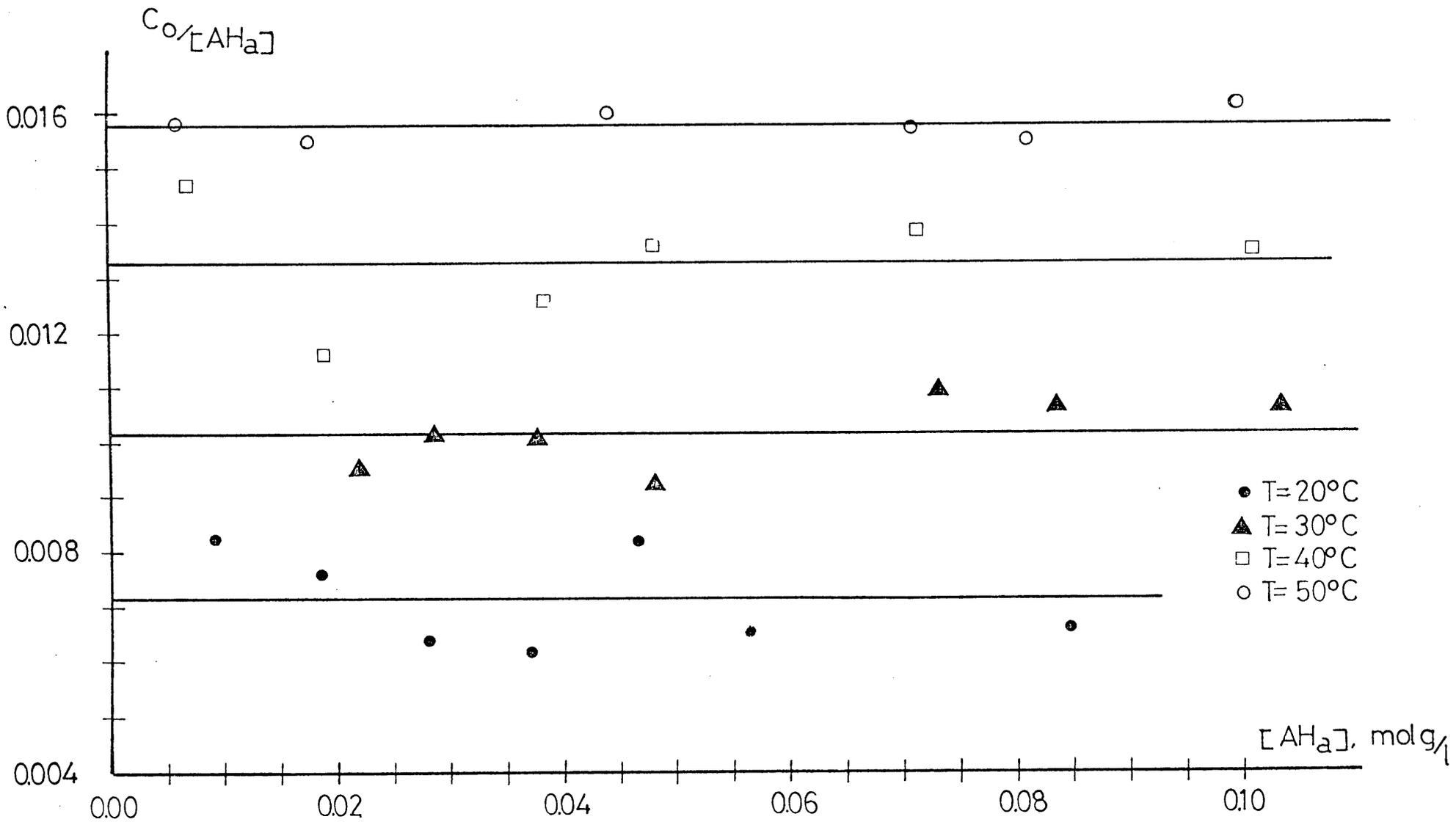
Sistema: Agua - Etanoico - Benceno

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C		T = 50°C	
Co	[AHa]	Co	[AHa]	Co	[AHa]	Co	[AHa]
molg/1	molg/1	molg/1	molg/1	molg/1	molg/1	molg/1	molg/1
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				

TABLA 5.9

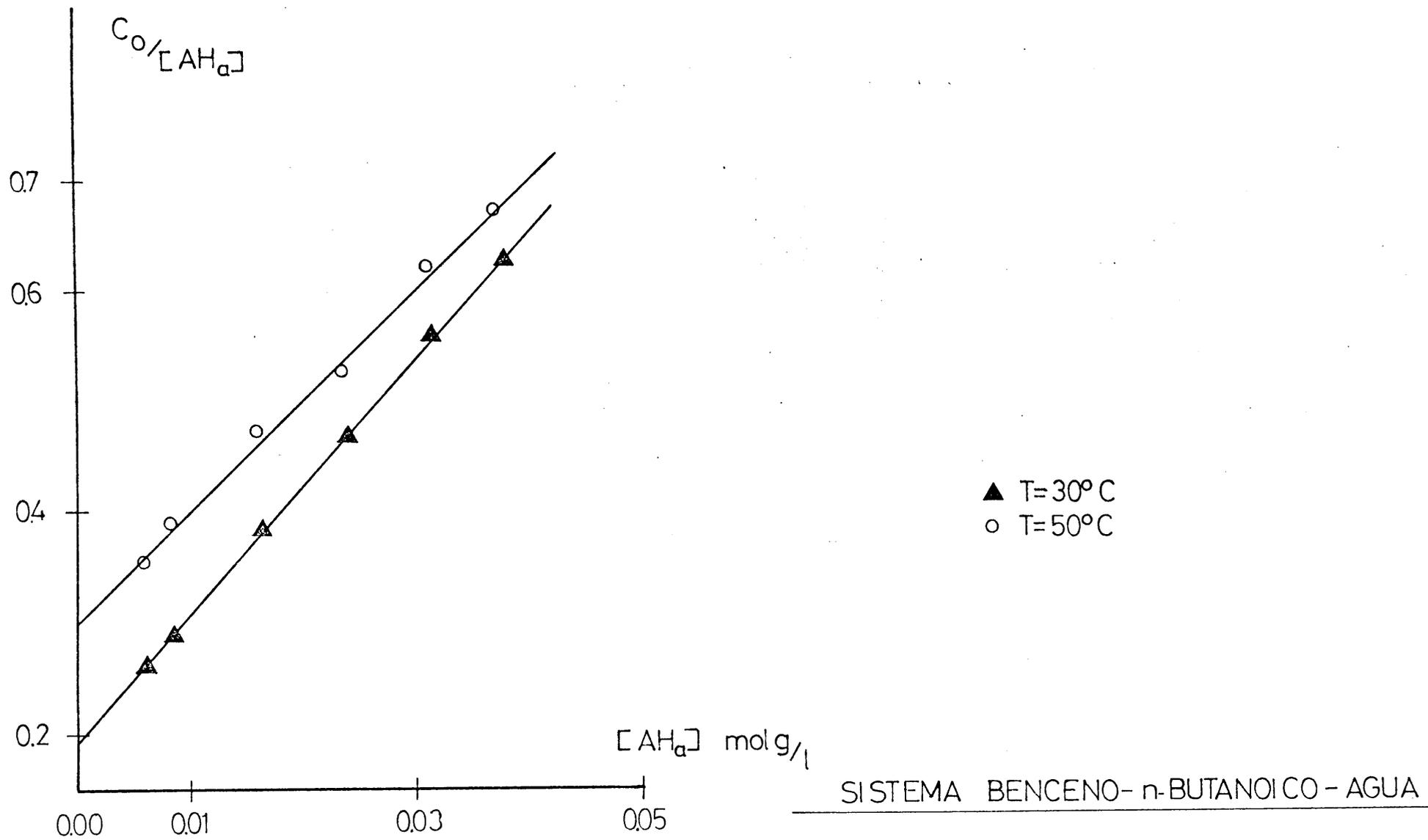
Sistema: Agua - Butanoico - Benceno

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
0,0790	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						



SI SISTEMA - BENCENO - ETANOICO - AGUA

FIGURA 5-12



SISTEMA BENCENO-n-BUTANOICO-AGUA

FIGURA 5-14

a los de $[AH_a]$ para los dos sistemas estudiados a las temperaturas de 20, 30, 40 y 50°C.

En el sistema agua- etanoico- benceno se puede observar que los puntos experimentales quedan aceptablemente alineados en rectas horizontales (fig. 5.12); este resultado indica que en este ácido el efecto de la dimerización sobre el equilibrio de distribución es prácticamente despreciable en el intervalo de concentraciones y temperaturas ensayados (ecuación [5.12]). Por esta razón solo ha podido determinarse el valor de K_1 a las cuatro temperaturas estudiadas; estos valores junto con los existentes en la bibliografía se recogen en la tabla (5.10).

Para el sistema agua-butanoico-benceno se puede observar (fig. 5.13 y 5.14) que la ecuación [5.12] se cumple aceptablemente, obteniéndose por regresión lineal -- los valores de las constantes de reparto y dimerización. Estos valores junto con los existentes en la bibliografía se recogen en la tabla (5.11).

Representando $\ln K_1$ frente a la inversa de la temperatura absoluta, fig. 5.15, se observa que nuestros valores de K_1 y los encontrados en la bibliografía quedan alineados en rectas prácticamente paralelas y pendiente negativa, de acuerdo con lo previsto por la ecuación de Vant'Hoff para un proceso endotérmico.

Estos resultados parecen indicar que la variación de entalpía asociada con el equilibrio de reparto es -- prácticamente independiente, no solo del disolvente orgá

TABLA 5.10

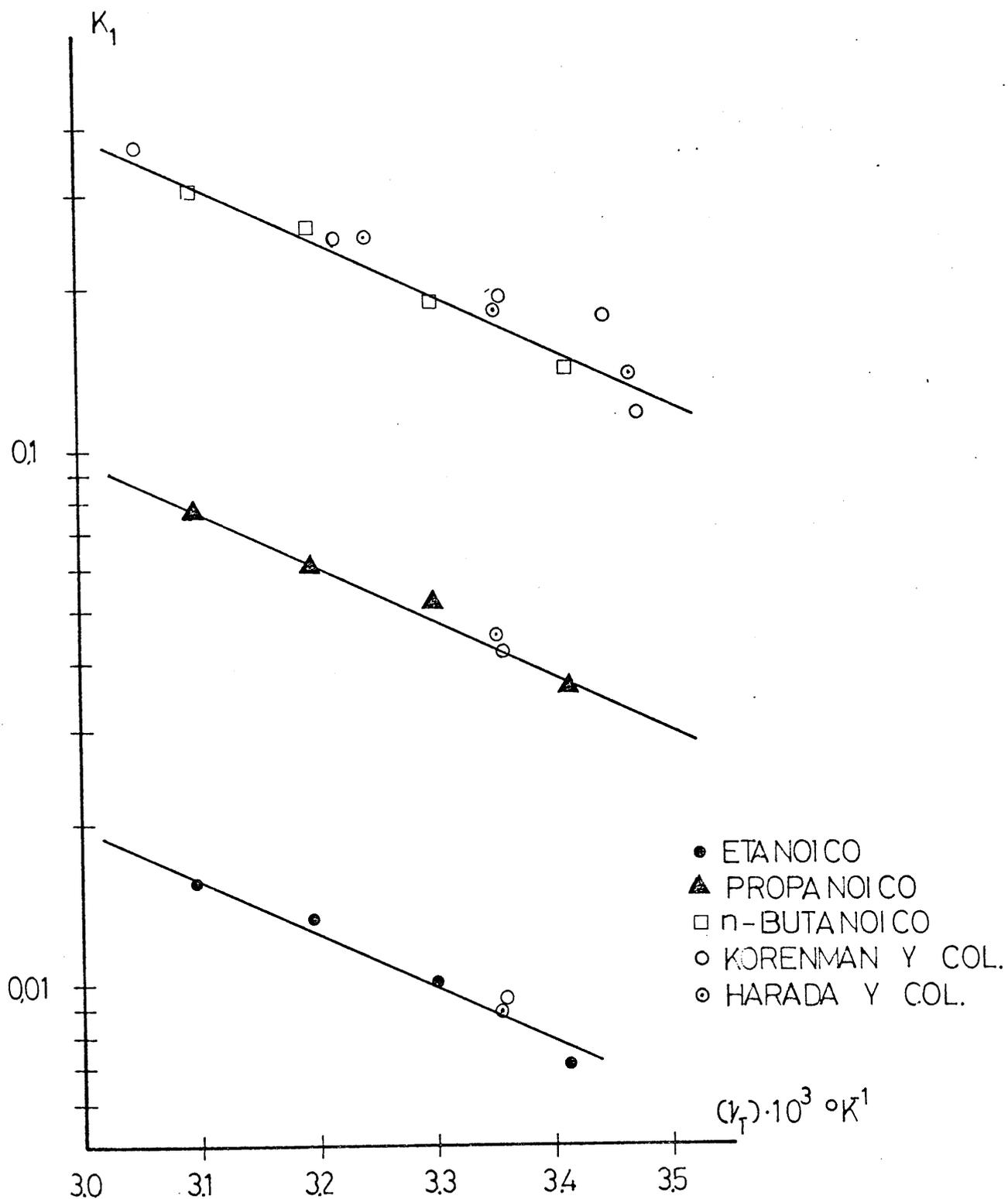
Sistema: Agua - Etanoico - Benceno

<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	" "

TABLA 5.11

Sistema: Agua - Butanoico - Benceno

<u>T °C</u>	<u>K1</u>	<u>K3 (1/molg)</u>	<u>Autores</u>
14,5	0,119	370	Korenman y col.
15	0,140	286	Harada y col.
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 5-15

nico como se vió en el apartado 5.1.1. sino también de la magnitud molecular del soluto. Este hecho confirma la hipótesis, realizada anteriormente, según la cual la entalpía asociada a este equilibrio de reparto representa esencialmente la energía de desolvatación del grupo carboxílico.

La ecuación [5.15] también resulta válida para este caso, tal como se observa en la figura 5.15; al trazar las rectas obtenidas con ella y los datos experimentales de los sistemas: agua-etanoico-benceno, agua-propanoico-benceno y agua-butanoico-benceno queda

$$K_1 = A \exp \left[- \frac{19.100}{RT} \right] \quad [5.15]$$

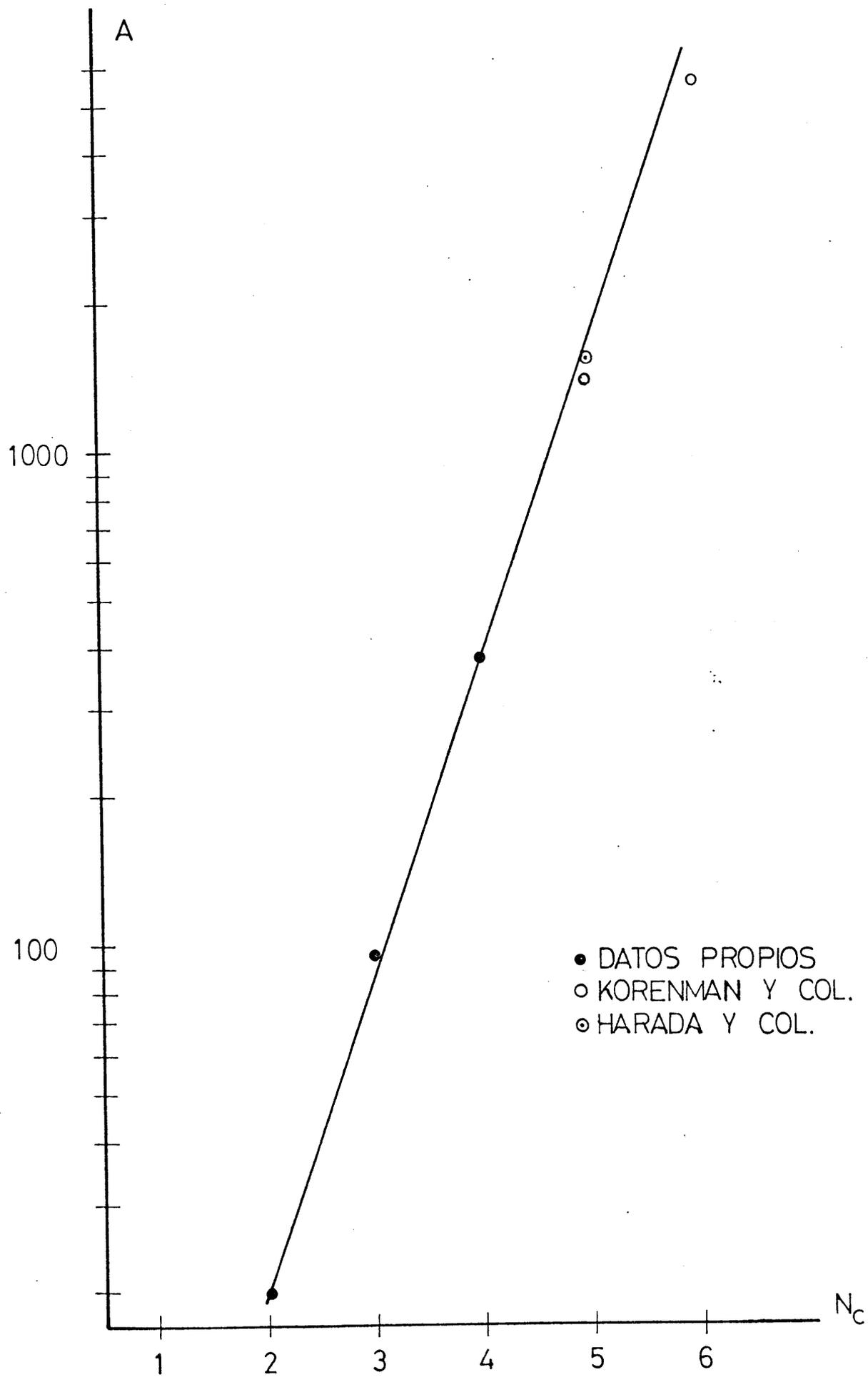
El factor preexponencial A tiene los siguientes valores: 19,7 para el etanoico, 95,0 para el propanoico y 384 para el butanoico. Estos valores de A junto con los obtenidos por Harada y col (1975) para el ácido valeriánico y caproico, se representan, en la figura 5.16, frente al número de átomos de carbono del soluto, N_c . En esta representación se observa que existe una relación del tipo:

$$A = 1,04 \exp [1,49 N_c] \quad [5.19]$$

Los parámetros de esta ecuación se han obtenido por regresión lineal de los datos de esta investigación y coinciden, aceptablemente, con los valores indicados por los autores anteriormente mencionados para los ácidos de cinco y seis átomos de carbono.

Combinando las ecuaciones [5.15] y [5.19] se obtiene:

$$K_1 = 1,04 \exp \left[1,49 N_c - \frac{19.100}{RT} \right] \quad [5.20]$$



VARIACION DE A CON N_c

FIGURA 5-16

expresión que permite conocer la variación de la constante de reparto con la temperatura y la magnitud molecular del soluto en los intervalos investigados; esta ecuación puede tener también una aplicación general mucho más amplia teniendo en cuenta que el calor de reacción asociado al proceso, 19,1 KJ/molg, es independiente de la naturaleza del disolvente orgánico (sección 5.1.1).

Por otra parte, en la figura 5.17 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. 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 (propanoico y butanoico), ya que es prácticamente nula para el etanoico.

Por esta razón, se han recogido en la tabla 5.12 todos los valores de la constante K_3 encontrados en la bibliografía, correspondientes a una variación de la magnitud molecular comprendida entre el ácido etanoico y el ácido caproico. Ajustando todos los valores por regresión lineal se obtiene la recta indicada con trazos en la figura 5.17, este hecho parece confirmar la conclusión indicada anteriormente.

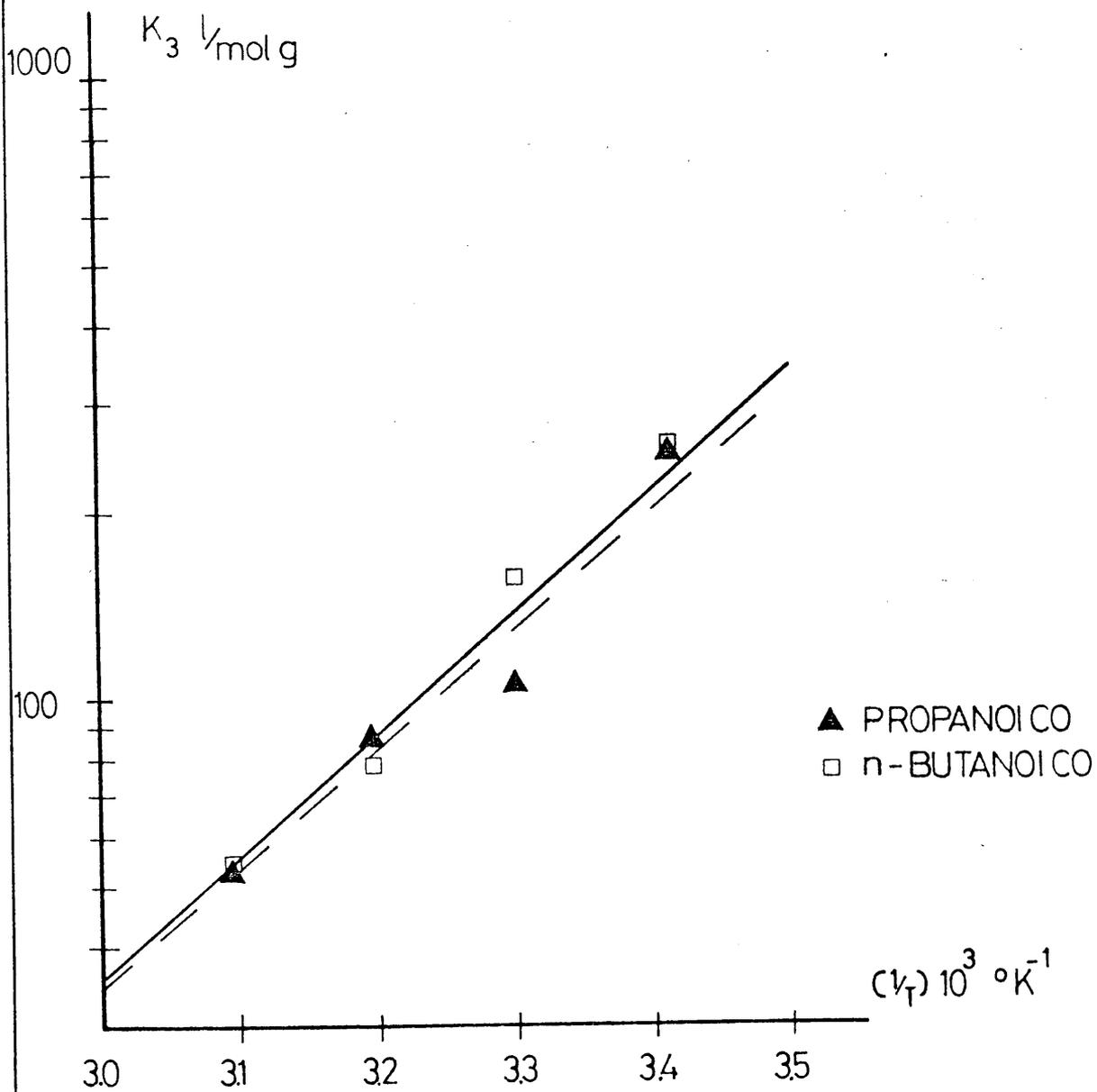
La ecuación obtenida a partir de los resultados de esta investigación y los de bibliografía, indicados ambos en las tablas 5.10, 5.11 y 5.12, es

$$K_3 = 5,03 \cdot 10^{-5} \exp \left[\frac{37.250}{RT} \right] \quad [5.21]$$

TABLA 5.12

Valores de la constante de dimerización (K₃) de varios solutos en Benceno

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Soluto</u>	<u>K₃ (1/molg)</u>	<u>Autores</u>
15,2	Valeriánico	250	Harada y col. (1975)
24,8	Etanólico	141	Korenman y col. (1973)
24,8	Valeriánico	263	Korenman y col.
24,8	Capróico	1563	" "
25	Etanólico	128	Harada y col.
25	Valeriánico	167	" "
35,7	Valeriánico	143	" "
60	Etanólico	37,3	Tagliavini y col. (1955)
80	Etanólico	16,6	" "
100	Etanólico	8,0	" "



VARIACION DE K_3 CON T

FIGURA 5-17

expresión independiente de la magnitud molecular del soluto e indica que la variación de entalpia $-37,25 \text{ KJ/molg}$ corresponde a la reacción exotérmica de formación de puentes de hidrógeno entre los dos grupos carboxílicos existentes en el dímero.

Teniendo en cuenta estos resultados se comprende que el efecto de la dimerización sobre el equilibrio de reparto, vendrá determinado porque el valor de la pendiente ($2K_1^2 / K_2$), en la representación de $C_0 / [AH_a]$ frente a $[AH_a]$, se haga mas acusado al aumentar la magnitud molecular del soluto ya que K_1 aumenta exponencialmente con ella mientras que K_2 es practicamente independiente; por esta razón no se aprecia su efecto en el caso del ácido etanoico (fig. 5.12), se observa claramente en el ácido propanoico (fig. 5.1) y mas intensamente en el butanoico (figuras 5.13 y 5.14).

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, puede predecirse el equilibrio de distribución de un ácido alifático lineal entre agua y benceno, utilizando las ecuaciones [5.20] y [5.21]. A modo de comprobación se han calculado los valores de C_0 y se han comparado con los resultados experimentales para los distintos sistemas en las figuras 5.18, 5.19, 5.20 y 5.21, observandose buena concordancia entre ellos. En consecuencia se puede concluir que las ecuaciones [5.20] y [5.21] reproducen los resultados experimentales del presente trabajo.

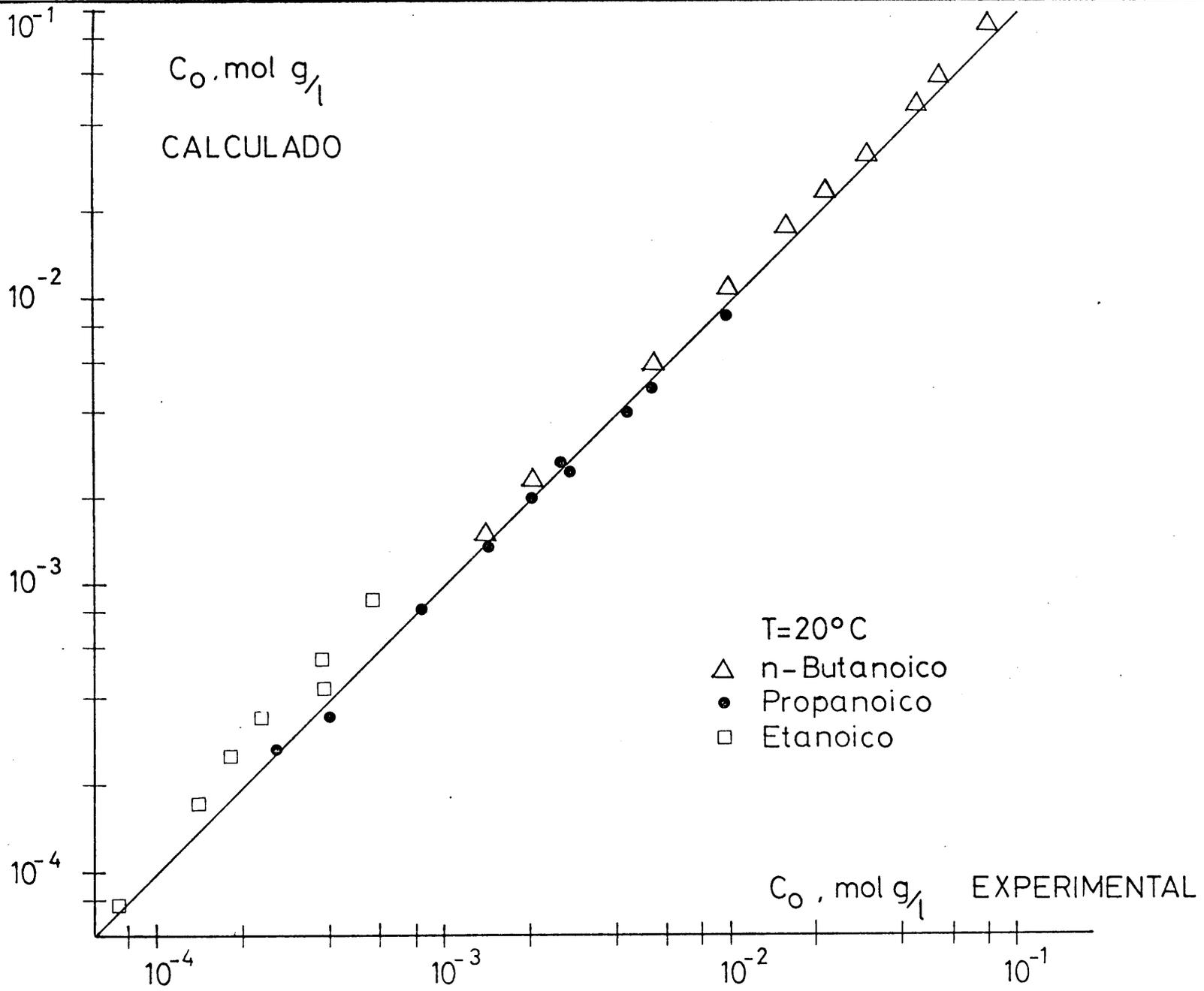


FIGURA 5-18

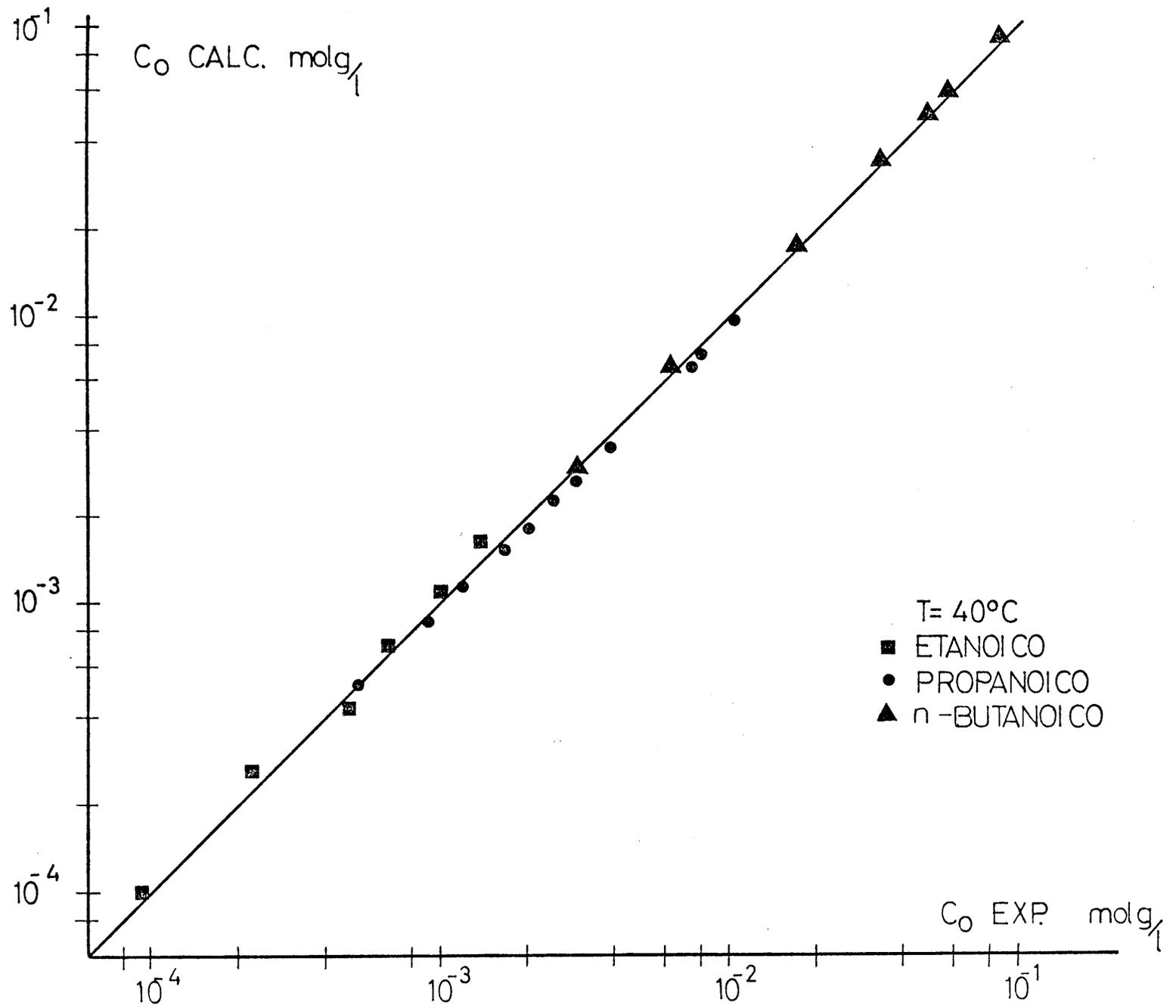


FIGURA 5-20

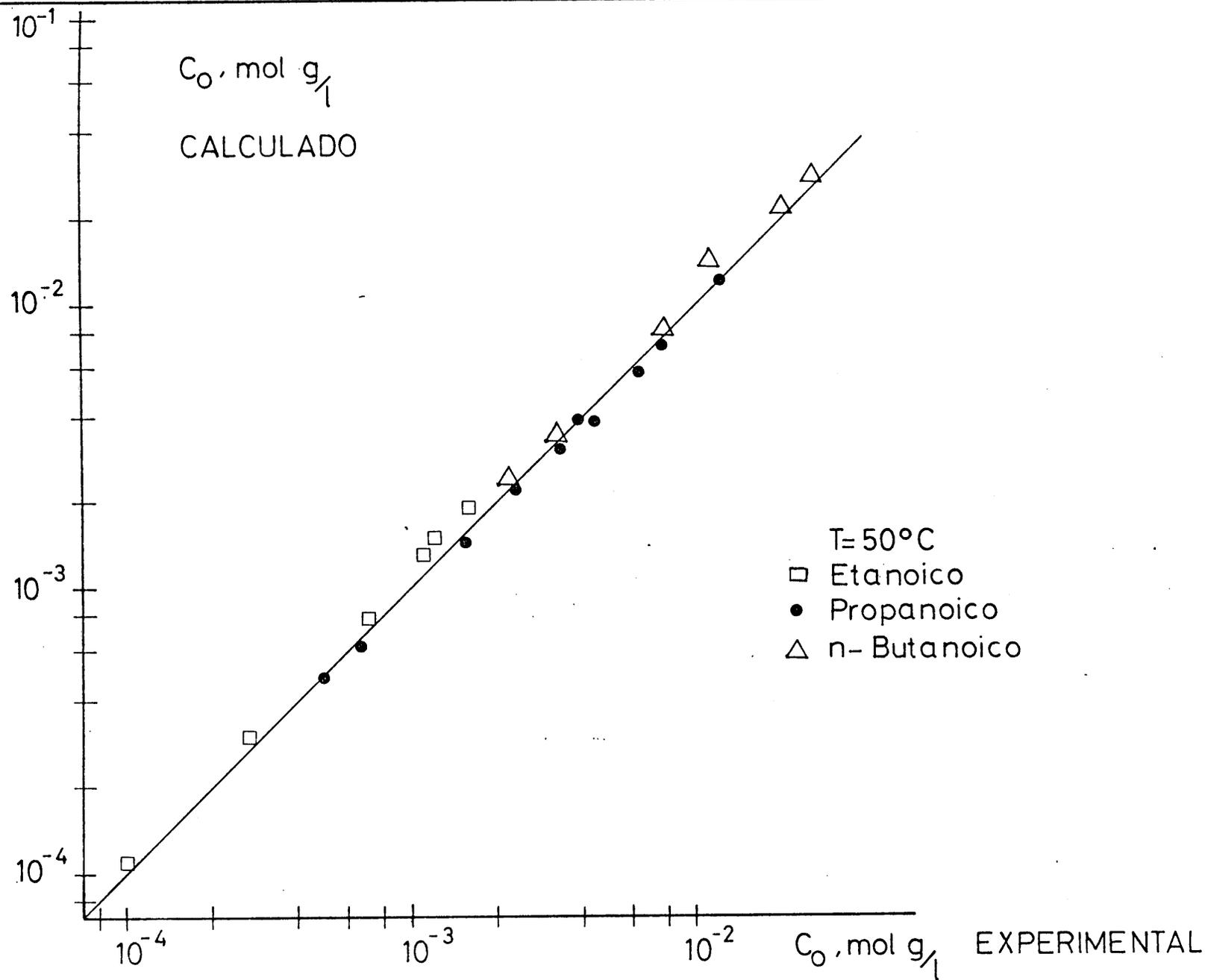


FIGURA 5-21

5.2. Interpretación de los experimentos cinéticos

Como ya se ha indicado en la parte 3 de esta Memoria - el dispositivo experimental utilizado permite determinar el caudal de soluto transferido en las etapas de formación y as censo de la gota conjuntamente, ya que la influencia de la - coalescencia se elimina por el sistema de recogida de fase - dispersa similar al utilizado por Lincht y Conway(1950).

Ambas etapas, formación y ascenso, deben en principio considerarse separadamente:

a) Durante la etapa de formación de la gota, a través del - capilar está entrando un caudal de fase dispersa, $q \text{ cm}^3/\text{s}$, y por tanto el volumen de la gota, $V \text{ cm}^3$, en cualquier instante comprendido entre 0 y t_f (tiempo de formación de la - gota en segundos) vendrá dado por

$$V = V_R + q t \quad 0 \leq t \leq t_f \quad [5.22]$$

donde $V_R, \text{ cm}^3$, representa el volumen del resto de gota que queda sobre el capilar en el instante en que se desprendió la gota anterior.

La observación visual de las gotas en formación pone claramente de manifiesto que se apartan apreciablemente de la forma esférica, sobre todo en las primeras etapas. Kagan y col. (1973) mediante técnicas fotográficas han medido ex perimentalmente las áreas interfaciales de gotas en forma- ción y proponen un método empírico para determinar éstas.

Suponiendo que el volumen del resto de gota venga dado por la semiesfera que corresponde al diámetro interior del capilar y aplicando el método de Kagan y col. a las condiciones de los experimentos de la serie FB-20-C (a título de ejemplo) se obtienen los resultados que se indican en la tabla 5.13.

En esta última tabla se indican también los resultados obtenidos por el método simplificado de despreciar el volumen del resto de gota

$$V_s = q t \quad 0 \leq t \leq t_f \quad [5.23]$$

y suponer forma esférica para el cálculo del area

$$A_s = \pi^{1/3} 6^{2/3} (q t)^{2/3} \quad 0 \leq t \leq t_f \quad [5.24]$$

Observando los resultados que se indican en la tabla 5.13 se deduce que, salvo en los instantes iniciales ($t < 0,05t_f$) los valores del area interfacial obtenidos por la ecuación [5.24] coinciden prácticamente con los calculados mediante el método propuesto por Kagan y col. (1973), si bién son siempre ligeramente inferiores. Dado que estas desviaciones son considerablemente menores a los errores experimentales del procedimiento utilizado, se emplearán las ecuaciones -- [5.23] y [5.24] para el cálculo del volumen y del area de las gotas en la etapa de formación.

Planteando un balance de soluto en la gota durante esta etapa (régimen no estacionario sin reacción química):

TABLA 5,13

Volúmenes y Areas Superficiales de las gotas durante
el período de formación
Serie PB- 20- C

<u>t (s)</u>	<u>V (cm³)</u>	<u>A (cm²)</u>	<u>Vs (cm³)</u>	<u>As (cm²)</u>
0,00	5,48 10 ⁻⁴	0,0262	0,00	0,0000
0,05	5,20 10 ⁻³	0,1361	4,65 10 ⁻³	0,1347
0,10	9,85 10 ⁻³	0,2141	9,30 10 ⁻³	0,2139
0,15	1,45 10 ⁻²	0,2805	1,40 10 ⁻²	0,2802
0,20	1,92 10 ⁻²	0,3400	1,86 10 ⁻²	0,3395
0,25	2,38 10 ⁻²	0,3949	2,33 10 ⁻²	0,3940
0,30	2,85 10 ⁻²	0,4463	2,79 10 ⁻²	0,4449
0,35	3,31 10 ⁻²	0,4950	3,26 10 ⁻²	0,4930
0,40	3,78 10 ⁻²	0,5415	3,72 10 ⁻²	0,5389
0,45	4,24 10 ⁻²	0,5861	4,19 10 ⁻²	0,5829
0,50	4,71 10 ⁻²	0,6290	4,65 10 ⁻²	0,6254
0,55	5,17 10 ⁻²	0,6706	5,12 10 ⁻²	0,6664
0,60	5,64 10 ⁻²	0,7110	5,58 10 ⁻²	0,7062
0,65	6,10 10 ⁻²	0,7503	6,05 10 ⁻²	0,7449
0,70	6,57 10 ⁻²	0,7886	6,51 10 ⁻²	0,7826
0,75	7,03 10 ⁻²	0,8259	6,98 10 ⁻²	0,8195
0,80	7,50 10 ⁻²	0,8625	7,44 10 ⁻²	0,8555
0,85	7,97 10 ⁻²	0,8983	7,91 10 ⁻²	0,8908
0,90	8,43 10 ⁻²	0,9335	8,37 10 ⁻²	0,9254
0,95	8,90 10 ⁻²	0,9680	8,84 10 ⁻²	0,9593
1,00	9,36 10 ⁻²	1,0019	9,30 10 ⁻²	0,9927
1,05	9,83 10 ⁻²	1,0352	9,77 10 ⁻²	1,0255

$$\left| \begin{array}{l} \text{Entrada de} \\ \text{solute a} \\ \text{través del} \\ \text{capilar en dt} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} \text{Salida de soluto} \\ \text{a través de la} \\ \text{superficie in-} \\ \text{terfacial en dt} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ \text{solute en el} \\ \text{interior de la} \\ \text{gota en dt} \end{array} \right| \quad [5.25]$$

que matemáticamente se expresaría

$$q C_E dt = K_{df} A_S (C - C^*) dt + d(V_S C) \quad [5.26]$$

donde K_{df} representa el coeficiente global medio de transferencia de materia referido a la fase dispersa durante la etapa de formación y C_E , C y C^* las concentraciones de la alimentación, de la gota en ese instante y de equilibrio con la fase continua respectivamente.

Teniendo en cuenta que la concentración de soluto en la fase continua medida experimentalmente es muy pequeña en todos los casos y que además el equilibrio de reparto es generalmente favorable a la fase acuosa se deduce que C^* es despreciable siempre frente a C .

Así, para el sistema FB-20, el valor medio de la concentración de soluto en la fase continua es de 0,001 molg/l y teniendo en cuenta su disociación corresponde a una concentración molecular de propanóico aproximadamente de 0,0009 molg/l, aplicando el equilibrio de reparto, el valor de C^* sería de 0,00003 molg/l. Puesto que los valores de C son del orden de 0,1 molg/l es evidente lo que se indicó anteriormente.

Sustituyendo en [5.26] las ecuaciones [5.23] y [5.24] resulta

$$q C_E dt = K_{df} \left[\pi^{1/3} 6^{2/3} (qt)^{2/3} \right] C dt + d(qtC) \quad [5.27]$$

y simplificando

$$\frac{dC}{dt} + \left[(Kd_f \pi^{1/3} 6^{2/3} q^{-1/3}) t^{-1/3} + \frac{1}{t} \right] \cdot C = \frac{C_E}{t} \quad [5.28]$$

ecuación diferencial lineal de primer orden que integrada con las condiciones límites

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad C = C_E \\ t = t_f & \quad C = C_g \end{aligned} \quad [5.29]$$

siendo C_g la concentración de soluto en la gota en el momento de desprenderse, conduce a

$$\frac{C_g}{C_E} = \frac{\int_0^{t_f} \exp \left[\frac{3}{2} \alpha t^{2/3} \right] dt}{\exp \left[\frac{3}{2} \alpha t_f^{2/3} \right]} \quad [5.30]$$

donde

$$\alpha = \pi^{1/3} 6^{2/3} Kd_f q^{-1/3} = 3,3015 Kd_f q^{-1/3} \quad [5.31]$$

Observando la ecuación [5.30] se deduce que fijados los valores de q , t_f , C_g , y C_E se puede calcular el coeficiente global medio de transferencia de materia para esta etapa por un método iterativo numérico. Sin embargo la principal dificultad para este cálculo estriba en que el valor de C_g es desconocido.

b) Etapa de ascenso

En todos los experimentos realizados las gotas oscilan y se deforman durante el ascenso, sin embargo en una investigación previa realizada en nuestro departamento, J. Pereda y S. Fernandez Fonce de León (1973), se comprobó mediante técnicas fotograficas que la superficie interfacial de la gota podía calcularse suponiendola esférica sin error apreciable.

En estas condiciones el volumen y el area interfacial de la gota podrian evaluarse aplicando las ecuaciones [5.23] y [5.24] al tiempo de formación es decir

$$V_g = q t_f \quad [5.22]$$

$$A_g = \pi \cdot 6^{2/3} (q \cdot t_f)^{2/3} \quad [5.23]$$

El balance de soluto en este caso se reduce a

$$0 = K d_a \pi^{1/3} 6^{2/3} (q t_f)^{2/3} C dt + d(q t_f C) \quad [5.34]$$

donde $K d_a$ es el coeficiente global medio de transferencia de materia referido a la fase dispersa durante la etapa de ascenso.

La ecuación [5.34] puede integrarse facilmente y conduce a

$$\ln \frac{C_g}{C_R} = \alpha' (t_f)^{-1/3} t_a \quad [5.35]$$

donde t_a representa el tiempo de ascenso y C_R la concentración de soluto en la gota al final de esta etapa, determinada por analisis de la fase dispersa que abandona la columna. El parámetro α' tiene el significado dado por la ecuación [5.31] sustituyendo $K d_f$ por $K d_a$.

La ecuación [5.35] permitiria el cálculo del coeficiente $K d_a$ y de la concentración de la gota C_g en el momento de desprenderse realizando experimentos a diferentes tiempos de ascenso (variando la altura de la columna), ---

siempre que el coeficiente de transferencia de materia pueda considerarse aproximadamente constante. Sin embargo este método de calcular C_g por extrapolación a tiempo de ascenso cero no ha resultado consistente con experimentos realizados en columnas de pequeña altura, Licht y Pansing (1953).

Si los coeficientes Kd_f y Kd_a fuesen iguales, la variable desconocida C_g puede eliminarse entre las ecuaciones [5.30] y [5.35] obteniendose

$$\frac{C_R}{C_E} = \frac{\int_0^{t_f} \exp(3/2 \alpha t^{2/3}) dt}{\exp\left[\alpha t_f^{-1/3} (3/2 t_f + t_a)\right]} \quad [5.36]$$

que puede resolverse por un método iterativo numérico.

En la página siguiente se presenta el organigrama de cálculo utilizado para la determinación de K_d .

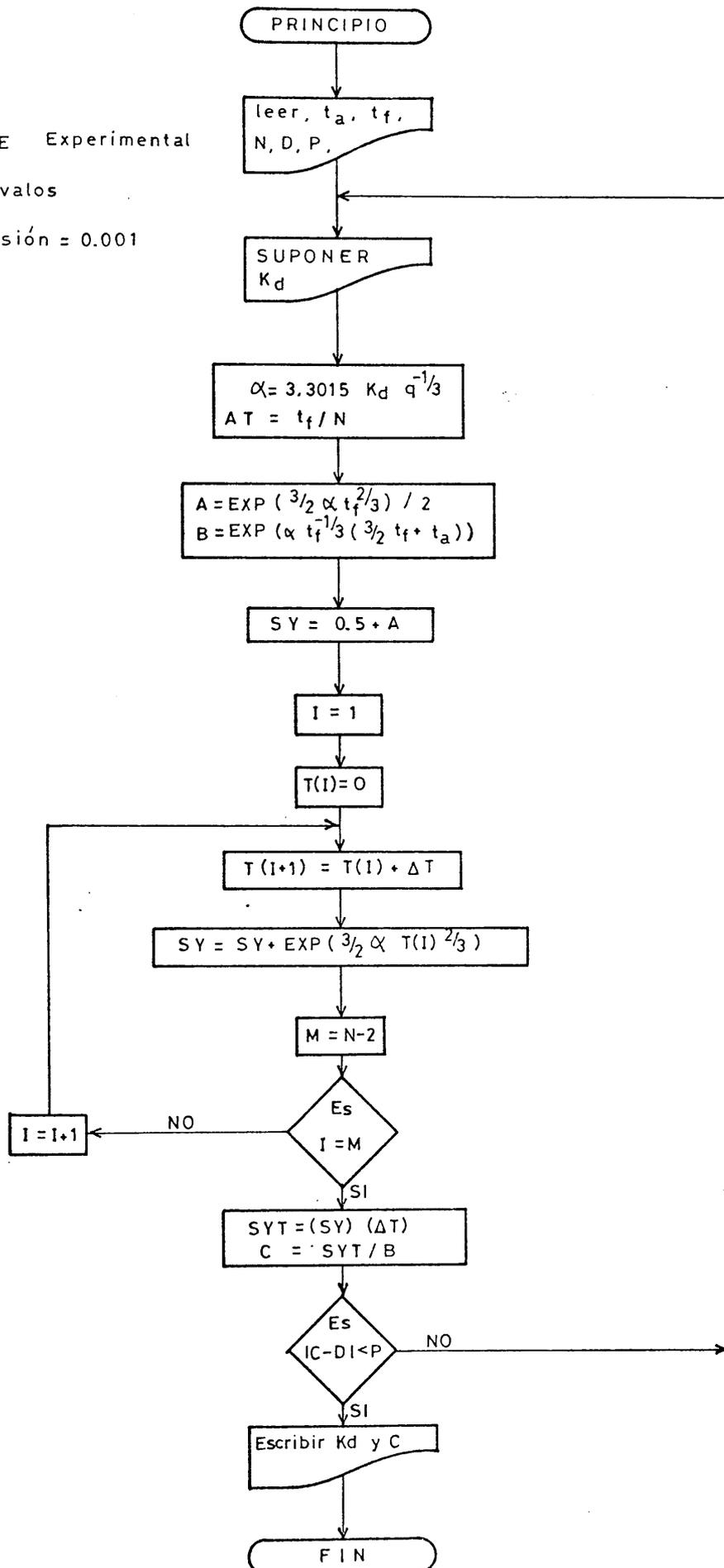
La ecuación [5.36] permite evaluar un coeficiente global medio, referido a la fase dispersa, para las etapas de formación y ascenso, K_d . Es evidente, que el análisis de la influencia de los tiempos de formación y ascenso sobre el valor del coeficiente así obtenido, permitiría detectar no solo si las velocidades de la transferencia son distintas en las dos etapas consideradas, sino también la influencia de t_f sobre Kd_f y t_a sobre Kd_a , cuestión sobre la cual no existe acuerdo en la bibliografía, tal como se ha visto en la introducción de esta Memoria.

ORGANIGRAMA DE CALCULO

$D = C_R / C_E$ Experimental

$N =$ intervalos

$P =$ precisión = 0.001



5.2.1. Sistema Agua- Propanoico- Benceno.

a) Determinación del coeficiente de transferencia de materia.

Para poder utilizar la ecuación [5.36] es necesario conocer C_R , C_E , t_a , el caudal de fase dispersa, q , y el tiempo de formación t_f . Los valores correspondientes a las tres primeras variables se indican en la parte 4 de esta memoria para todos los experimentos realizados. Los valores calculados de q y t_f , para los experimentos realizados en este sistema, se exponen en las tablas 5.14 a 5.25, donde también se indican los valores del diámetro equivalente, d_e , y la velocidad de ascenso de la gota, u_a , magnitudes que posteriormente se utilizarán para el estudio fluidodinámico de la formación y el ascenso.

Observando los valores tabulados para cada temperatura y cada boquilla se deduce que la altura de la columna no influye apreciablemente sobre dichas variables; en consecuencia se toma como valor mas probable su valor medio, tabla 5.26.

En esta tabla se observa que en los experimentos realizados a temperatura constante la velocidad de ascenso parece ser prácticamente independiente del tamaño de la gota. Este hecho es indicativo de que se trata de gotas

grandes oscilantes, Rozen y Bezzubova (1968).

El tamaño de las gotas para el cual se alcanza la máxima velocidad terminal y se pasa al régimen de gotas oscilantes, puede determinarse mediante la ecuación propuesta por Klee y Treybal (1956)

$$d = 0,33 e_c^{-0,14} (\Delta e)^{-0,43} \mu_c^{0,30} \sigma^{0,24} \quad [5.37]$$

Los valores obtenidos con esta ecuación, para las cuatro temperaturas utilizadas, son

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>d (cm)</u>
20	0,48
30	0,44
40	0,40
50	0,37

inferiores a los indicados en la tabla 5.26.

Por otra parte, y de acuerdo con la expresión de Hu y Kintner (1955) revisada por Terjensen (1968), las oscilaciones en el ascenso de las gotas se inician cuando el número de Reynolds referido a la fase continua viene dado por

$$Re_c = 20 \left[\frac{e_c^2 \sigma^3}{|\Delta e| g \mu_c^4} \right]^{0,15} \quad [5.38]$$

Los valores obtenidos mediante esta ecuación a las cuatro temperaturas ensayadas son:

TABLA 5-14

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 20°C Boquilla A

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> <u>(s)</u>	<u>u_a</u> <u>(cm/s)</u>	<u>q</u> <u>(cm³/s)</u>	<u>d_e</u> <u>(cm)</u>
PB-20-1	1,012	11,82	0,182	0,706
PB-20-2	1,068	11,72	0,171	0,704
PB-20-3	1,080	11,39	0,168	0,703
PB-20-4	1,075	11,50	0,169	0,703
PB-20-5	1,092	11,39	0,168	0,705
PB-20-6	1,098	11,39	0,163	0,699
PB-20-7	1,034	11,13	0,178	0,705
PB-20-8	0,920	11,28	0,194	0,698
PB-20-9	1,012	11,07	0,182	0,705
PB-20-10	1,056	11,07	0,170	0,700

TABLA 5-15

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 20°C Boquilla B

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> <u>(s)</u>	<u>u_a</u> <u>(cm/s)</u>	<u>q</u> <u>(cm³/s)</u>	<u>d_e</u> <u>(cm)</u>
PB-20-11	0,963	12,09	0,124	0,611
PB-20-12	1,120	11,99	0,108	0,614
PB-20-13	1,132	11,66	0,115	0,630
PB-20-14	1,122	11,66	0,113	0,623
PB-20-15	1,094	11,68	0,117	0,625
PB-20-16	1,050	11,68	0,119	0,621
PB-20-17	1,055	11,32	0,121	0,624
PB-20-18	1,037	11,32	0,120	0,619
PB-20-19	0,987	11,04	0,121	0,610
PB-20-20	1,058	11,04	0,110	0,607

TABLA 5.16

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 20°C

Boquilla C

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
PB-20-21	1,093	11,60	0,086	0,565
PB-20-22	1,100	11,60	0,086	0,565
PB-20-23	1,153	11,22	0,087	0,578
PB-20-24	1,030	11,22	0,092	0,566
PB-20-25	0,950	11,22	0,098	0,563
PB-20-26	1,136	11,55	0,082	0,564
PB-20-27	0,972	11,41	0,096	0,563
PB-20-28	1,000	11,48	0,097	0,570
PB-20-29	0,983	11,17	0,101	0,574
PB-20-30	1,053	11,17	0,096	0,578
PB-20-31	1,057	11,84	0,095	0,577
PB-20-32	1,065	11,84	0,094	0,577
PB-20-33	1,092	11,66	0,101	0,596

TABLA 5.17

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 30°C

Boquilla A

Experimento	t_f (s)	u_a (cm/s)	q (cm ³ /s)	d_e (cm)
PB-30-1	1,034	11,92	0,173	0,699
PB-30-2	1,084	11,92	0,158	0,689
PB-30-3	1,012	11,50	0,168	0,687
PB-30-4	0,956	11,50	0,179	0,689
PB-30-5	1,036	11,65	0,149	0,666
PB-30-6	1,044	11,52	0,167	0,693
PB-30-7	1,024	11,43	0,166	0,68
PB-30-8	0,994	11,35	0,170	0,686
PB-30-9	0,960	11,07	0,179	0,691
PB-30-10	0,865	11,27	0,200	0,692

TABLA 5.18

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 30°C

Boquilla B

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
PB-30-11	1,080	11,92	0,123	0,634
PB-30-12	0,890	11,92	0,150	0,634
PB-30-13	1,027	11,17	0,120	0,618
PB-30-14	0,936	11,80	0,128	0,613
PB-30-15	1,048	11,79	0,115	0,614
PB-30-16	1,013	11,63	0,116	0,608
PB-30-17	1,018	11,63	0,117	0,610
PB-30-18	1,000	11,44	0,117	0,606
PB-30-19	1,040	11,44	0,118	0,616

TABLA 5.19

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 30°C

Boquilla C

Experimento	t_f (s)	u_a (cm/s)	q (cm ³ /s)	d_e (cm)
PB-30-20	1,187	11,69	0,075	0,554
PB-30-21	1,042	11,79	0,084	0,552
PB-30-22	1,118	11,78	0,079	0,553
PB-30-23	1,073	11,96	0,083	0,556
PB-30-24	1,030	11,55	0,085	0,551
PB-30-25	1,108	11,63	0,080	0,554
PB-30-26	1,011	11,47	0,087	0,551
PB-30-27	0,905	11,24	0,104	0,565
PB-30-28	0,973	11,24	0,096	0,563

TABLA 5.20

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 40°C

Boquilla A

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
PB-40-1	0,963	11,73	0,166	0,674
PB-40-2	0,946	11,73	0,172	0,677
PB-40-3	0,982	11,80	0,160	0,669
PB-40-4	1,074	11,80	0,145	0,668
PB-40-5	1,000	11,92	0,167	0,684
PB-40-6	1,081	11,92	0,157	0,688
PB-40-7	1,153	11,48	0,144	0,681
PB-40-8	1,124	11,48	0,152	0,688

TABLA 5.21

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 40°C

Boquilla B

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
PB-40-9	1,017	11,90	0,123	0,621
PB-40-10	0,967	11,90	0,132	0,624
PB-40-11	0,977	11,84	0,125	0,615
PB-40-12	1,000	11,73	0,129	0,627
PB-40-13	1,067	11,79	0,126	0,635
PB-40-14	1,043	11,79	0,126	0,630
PB-40-15	1,137	11,43	0,113	0,626
PB-40-16	1,065	11,43	0,119	0,624
PB-40-17	0,993	11,27	0,133	0,631
PB-40-18	1,037	11,27	0,129	0,635

TABLA 5.22

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 40°C

Boquilla C

Experimento	t_f (s)	u_a (cm/s)	q (cm ³ /s)	d_e (cm)
PB-40-19	1,150	11,99	0,079	0,557
PB-40-20	1,143	11,99	0,082	0,564
PB-40-21	1,050	11,78	0,079	0,542
PB-40-22	1,143	11,78	0,074	0,546
PB-40-23	1,010	11,68	0,082	0,542
PB-40-24	1,200	11,68	0,070	0,544
PB-40-25	1,100	11,68	0,076	0,542
PB-40-26	1,030	11,47	0,085	0,552
PB-40-27	0,993	11,24	0,092	0,560
PB-40-28	1,057	11,44	0,084	0,554

TABLA 5.23

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno
Temperatura: 50°C Boquilla A

Experimento	t_f (s)	u_a (cm/s)	q (cm ³ /s)	d_e (cm)
PB-50-1	0,985	12,12	0,158	0,668
PB-50-2	1,067	12,12	0,142	0,661
PB-50-3	1,058	11,85	0,142	0,661
PB-50-4	1,081	11,97	0,139	0,660
PB-50-5	0,982	11,97	0,155	0,662
PB-50-6	1,048	12,23	0,140	0,655
PB-50-7	0,993	12,23	0,143	0,647
PB-50-8	1,032	11,91	0,157	0,677
PB-50-9	1,011	11,91	0,158	0,673
PB-50-10	0,944	11,48	0,164	0,666
PB-50-11	0,914	11,48	0,170	0,667

TABLA 5.24

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 50°C

Boquilla B

Experimento	t_f (s)	u_a (cm/s)	q (cm ³ /s)	d_e (cm)
PB-50-12	1,050	12,12	0,116	0,614
PB-50-13	1,080	12,23	0,112	0,614
PB-50-14	0,950	12,09	0,112	0,588
PB-50-15	1,073	11,97	0,100	0,590
PB-50-16	1,023	12,23	0,102	0,585
PB-50-17	0,950	12,38	0,109	0,584
PB-50-18	1,043	11,75	0,107	0,598
PB-50-19	0,977	11,59	0,127	0,618
PB-50-20	0,983	11,27	0,121	0,611
PB-50-21	1,067	11,48	0,116	0,619

TABLA 5.25

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Temperatura: 50°C

Boquilla C

Experimento	t_f (s)	u_a (cm/s)	q (cm ³ /s)	d_e (cm)
PB-50-22	0,942	11,99	0,090	0,545
PB-50-23	1,103	11,89	0,075	0,542
PB-50-24	1,003	11,78	0,082	0,539
PB-50-25	1,035	11,78	0,078	0,537
PB-50-26	1,100	11,82	0,075	0,540
PB-50-27	1,023	11,82	0,080	0,539
PB-50-28	1,102	8,47	0,078	0,548
PB-50-29	1,263	8,58	0,068	0,547
PB-50-30	1,012	15,72	0,083	0,544
PB-50-31	1,047	15,72	0,079	0,540
PB-50-32	1,103	15,72	0,076	0,544

TABLA 5.26

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Valores medios

Serie exp.	$t_f \pm s$ (s)	$u_a \pm s$ (cm/s)	$q \pm s$ (cm ³ /s)	$d_e \pm s$ (cm)
PB-20-A	1,04 \pm 0,05	11,4 \pm 0,3	0,174 \pm 0,009	0,703 \pm 0,003
PB-20-B	1,06 \pm 0,06	11,6 \pm 0,4	0,117 \pm 0,005	0,618 \pm 0,007
PB-20-C	1,05 \pm 0,06	11,5 \pm 0,3	0,093 \pm 0,006	0,572 \pm 0,009
PB-30-A	1,00 \pm 0,06	11,5 \pm 0,3	0,171 \pm 0,014	0,688 \pm 0,008
PB-30-B	1,00 \pm 0,06	11,6 \pm 0,3	0,123 \pm 0,011	0,617 \pm 0,010
PB-30-C	1,05 \pm 0,08	11,6 \pm 0,3	0,086 \pm 0,009	0,555 \pm 0,005
PB-40-A	1,04 \pm 0,08	11,7 \pm 0,2	0,158 \pm 0,010	0,678 \pm 0,008
PB-40-B	1,03 \pm 0,05	11,6 \pm 0,3	0,125 \pm 0,006	0,627 \pm 0,006
PB-40-C	1,06 \pm 0,07	11,7 \pm 0,2	0,080 \pm 0,006	0,550 \pm 0,008
PB-50-A	1,01 \pm 0,05	11,9 \pm 0,3	0,152 \pm 0,010	0,663 \pm 0,008
PB-50-B	1,02 \pm 0,05	11,9 \pm 0,4	0,112 \pm 0,008	0,602 \pm 0,014
PB-50-C	1,07 \pm 0,08	11,9 \pm 0,1	0,078 \pm 0,005	0,542 \pm 0,003

<u>Temperatura (°C)</u>	<u>(Re)_c</u>
20	762
30	856
40	955
50	1.080

Ambos métodos confirman la observación experimental de que se trata de gotas oscilantes, en las cuales la circulación interna jugará un gran papel en el proceso de --- transferencia.

Los valores de K_d obtenidos utilizando la ecuación - [5.36] se indican en las tablas 5.27, 5.28 y 5.29.

Se observa en estas tablas que los valores de K_d parecen ser independientes del tiempo de ascenso ya que para cada serie de experimentos oscilan alrededor de un valor - medio, con una ligera tendencia a aumentar al disminuir el tiempo de ascenso. Dado que la ecuación [5.36] lleva impli- cita la hipótesis de que el coeficiente medio de transfe-- rencia de materia es el mismo para las etapas de formación y ascenso, los resultados obtenidos parecen confirmar esta hipótesis. En la tabla 5.30 se indican los valores medios de K_d para las doce series de experimentos realizados con este sistema.

El coeficiente global de transferencia de materia -- está relacionado con los coeficientes individuales corres- pondientes a la fase dispersa, k_d , y a la fase continua, - k_c , por la ecuación

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1}{k_d} + \frac{m}{k_c} \quad [5.39]$$

donde m es el coeficiente de distribución o reparto, es decir la pendiente de la curva

$$C_o = f ([AH_a]) \quad [5.40]$$

en el punto considerado. Teniendo en cuenta que el valor -- de la concentración de soluto en la fase acuosa es muy pequeña en todos los experimentos realizados y la ecuación -- [5.12] se deduce que m coincide prácticamente con K_1 .

El coeficiente individual de transferencia de materia correspondiente a la fase continua puede evaluarse, aproximadamente, mediante la relación de Boussinesq:

$$Sh_c = 1,13 Re_c^{0,5} Sc^{0,5} \quad [5.41]$$

Mediante los valores de K_1 indicados en la tabla 5.6 y la ecuación [5.41] se ha estimado la fracción de la resistencia global a la transferencia de materia que corresponde a la fase continua, encontrándose en todos los casos que es inferior al 10%; en consecuencia puede suponerse controlante la resistencia opuesta por la fase dispersa dado los errores implícitos en el cálculo del coeficiente. Por tanto

$$K_d \simeq k_d \quad [5.42]$$

Como se ha visto en la introducción de esta Memoria, - los modelos teóricos propuestos para explicar la transferencia de materia a través de la fase dispersa durante la etapa de formación de la gota son del tipo

TABLA 5.27

Valores de los coeficientes medios de transferencia
 Sistema: Agua - Propanoico - Benceno Boquilla A

T = 20°C		T = 30°C	
t_a (s)	K_d (cm/s)	t_a (s)	K_d (cm/s)
11,95	0,0250	11,8	0,0280
10,25	0,0274	10,2	0,0298
8,7	0,0278	8,55	0,0318
7,55	0,0276	7,4	0,0313
5,6	0,0285	5,55	0,0320

T = 40°C		T = 50°C	
t_a (s)	K_d (cm/s)	t_a (s)	K_d (cm/s)
10,1	0,0322	9,85	0,0379
8,4	0,0351	8,1	0,0415
7,1	0,0356	7,1	0,0405
5,4	0,0350	5,4	0,0433

TABLA 5.28

Valores de los coeficientes medios de transferencia
 Sistema: Agua - Propanoico - Benceno Boquilla B

T = 20°C		T = 30°C	
<u>t_a (s)</u>	<u>K_d (cm/s)</u>	<u>t_a (s)</u>	<u>K_d (cm/s)</u>
11,75	0,0254	11,8	0,0280
10,1	0,0260	10,5	0,0299
8,5	0,0272	8,4	0,0320
7,5	0,0261	7,3	0,0320
5,6	0,0288	5,4	0,0346

T = 40°C		T = 50°C	
<u>t_a (s)</u>	<u>K_d (cm/s)</u>	<u>t_a (s)</u>	<u>K_d (cm/s)</u>
11,8	0,0316	9,75	0,035
9,95	0,0328	8	0,0387
8,4	0,0345	7,25	0,0378
7,4	0,0349	5,45	0,0365
5,5	0,0348		

TABLA 5.29

Valores de los coeficientes medios de transferencia

Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

Boquilla C

T = 20°C		T = 30°C	
<u>t_a (s)</u>	<u>K_d (cm/s)</u>	<u>t_a (s)</u>	<u>K_d (cm/s)</u>
12,2	0,0220	12,05	0,0237
10,5	0,0222	10,05	0,0248
8,65	0,0240	8,4	0,0257
7,6	0,0228	7,35	0,0252
5,75	0,0244	5,5	0,0267

T = 40°C		T = 50°C	
<u>t_a (s)</u>	<u>K_d (cm/s)</u>	<u>t_a (s)</u>	<u>K_d (cm/s)</u>
11,8	0,0259	11,85	0,0275
10	0,0278	10	0,0312
8,5	0,0270	8,4	0,0314
7,4	0,0260	7,25	0,0311
5,45	0,0283	5,4	0,0347

TABLA 5.30

Valores medios de K_d para el
Sistema: Agua - Propanoico - Benceno

<u>Sistema</u>	<u>K_d (cm/s)</u>
PB-20-A	0,0273
PB-30-A	0,0306
PB-40-A	0,0345
PB-50-A	0,0408
PB-20-B	0,0267
PB-30-B	0,0313
PB-40-B	0,0337
PB-50-B	0,0370
PB-20-C	0,0231
PB-30-C	0,0252
PB-40-C	0,0270
PB-50-C	0,0312

$$Kd_f = F \sqrt{\frac{D}{\pi t_f}} \quad [5.43]$$

Así mismo los modelos teóricos para la etapa de ascenso en sus tres regímenes, ecuaciones de Newman, Kronig y Brink y Handlos y Baron conducen a expresiones para Kd_a que son función del tiempo de ascenso, si bién como se trata de series convergentes se reducen a soluciones aproximadas de estado estacionario.

En cuanto a las ecuaciones empíricas propuestas hay sin embargo resultados contradictorios: así con respecto a la etapa de formación Licht y Conway (1950) y Coulson y Skinner (1952) encuentran que la cantidad de soluto extraída durante ésta etapa es independiente del tiempo de formación de la gota, mientras que Heertjes y De Nie (1966) concluyen que la influencia de t_f sobre Kd_f es tal como la describen los modelos teóricos, ecuación [5.43]; por otra parte Rozen y Bezzubova (1968) y Skelland y Minhas (1971) encuentran que Kd_f es función de t_f aunque con una potencia distinta a la expresada por la ecuación [5.43].

Con respecto a la etapa de ascenso Skelland y Wellek (1964) proponen ecuaciones en las que intervienen grupos a dimensionales que dependen del tiempo de ascenso

$$T_m = 4 D t_a / d_e^2 \quad [5.44]$$

mientras que Rozen y Bezzubova explican sus resultados suponiendo que Kd_a es independiente del tiempo de ascenso, t_a .

Los resultados obtenidos en esta investigación ponen

de manifiesto que K_d es independiente del tiempo de ascenso, ya que éste último cambia considerablemente en cada serie de experimentos, mientras que K_d permanece prácticamente constante. Por otra parte, la utilización de la ecuación [5.36] implica que el coeficiente correspondiente a la etapa de ascenso, K_{da} , debe ser prácticamente igual al coeficiente medio durante la etapa de formación K_{df} , si bien no puede concluirse que éste sea independiente de t_f , que permanece prácticamente constante en nuestros experimentos.

Con objeto de comprobar si los valores encontrados de K_d reproducen los resultados experimentales, se han sustituido en la ecuación [5.36] calculándose el cociente C_R/C_E ; la comparación entre los valores teóricos y experimentales se muestran en las figuras 5.22 a 5.27, observándose, en general buena concordancia entre ellos. La mayor desviación se encuentra cuando la altura de columna es máxima, hecho justificable teniendo en cuenta que en estas circunstancias, la fase dispersa se encuentra prácticamente agotada y en consecuencia los valores experimentales de las concentraciones, C_R , son los menos fiables, pues su error experimental relativo es el más elevado.

b) Influencia de las propiedades físicas y de las variables de operación.

Las variables que pueden influir sobre la velocidad de transferencia de materia desde el interior de la gota hasta el seno de la fase continua son: el diámetro de la gota, la velocidad relativa, las densidades y viscosidades de ambas fases, las difusividades del soluto en las dos fases, la tensión interfacial y el coeficiente de distribución.

FIGURA 5-22 SISTEMA: BENCENO-PROPANOICO-AGUA
Boquilla A

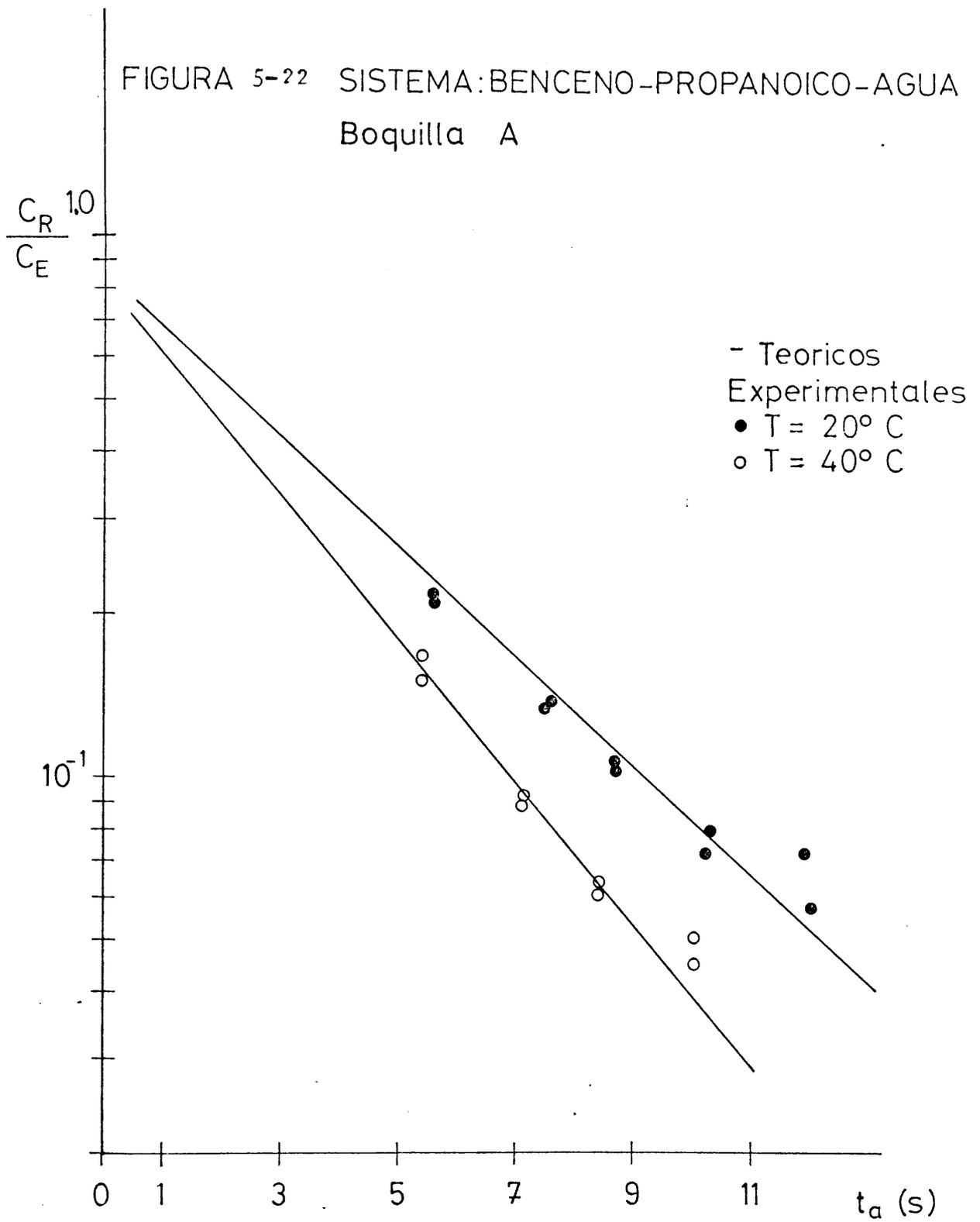


FIGURA 5-23 SISTEMA: BENCENO-PROPANOICO-AGUA

Boquilla A

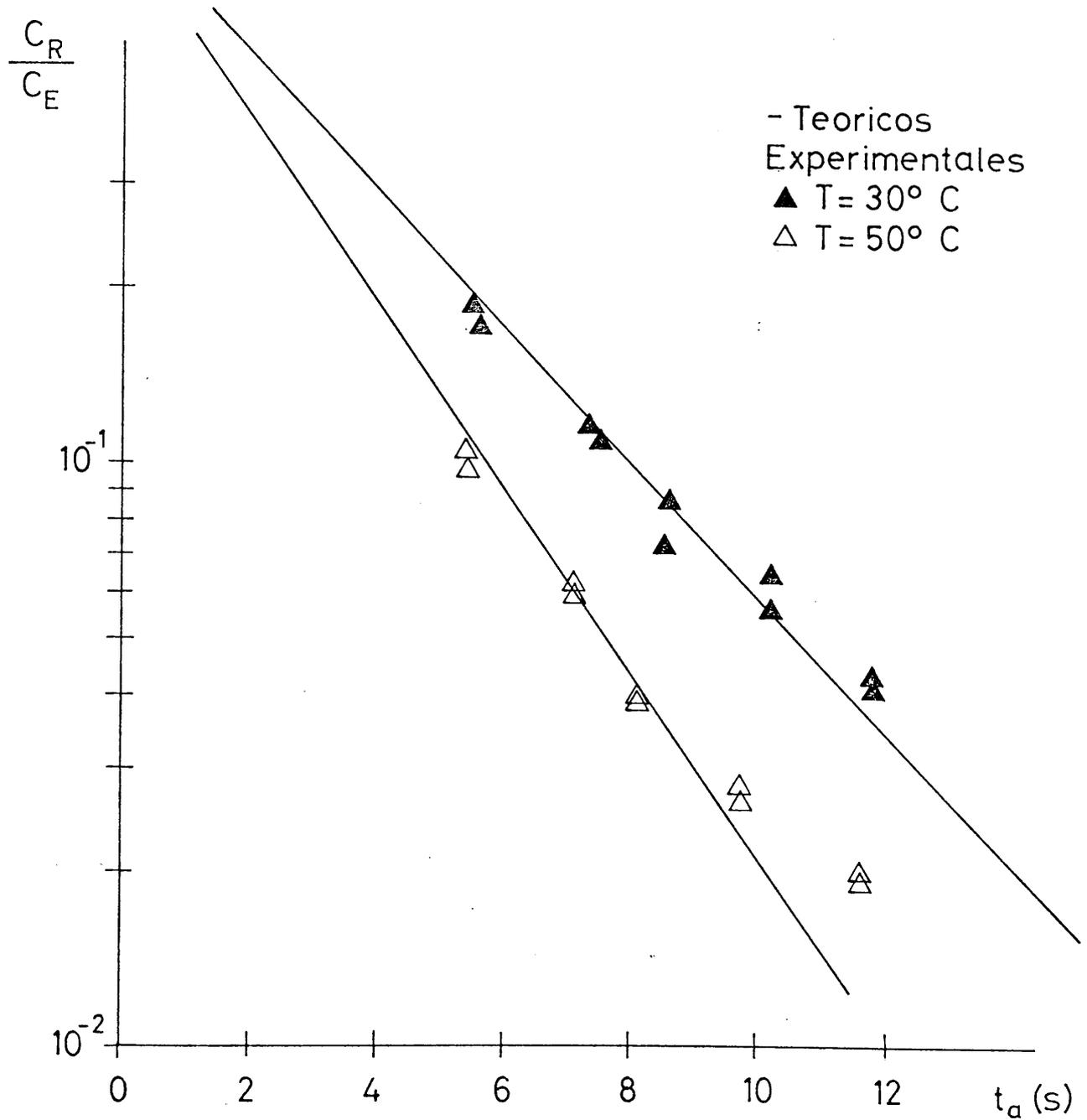


FIGURA 5-24 SISTEMA: BENCENO - PROPANOICO - AGUA
Boquilla B

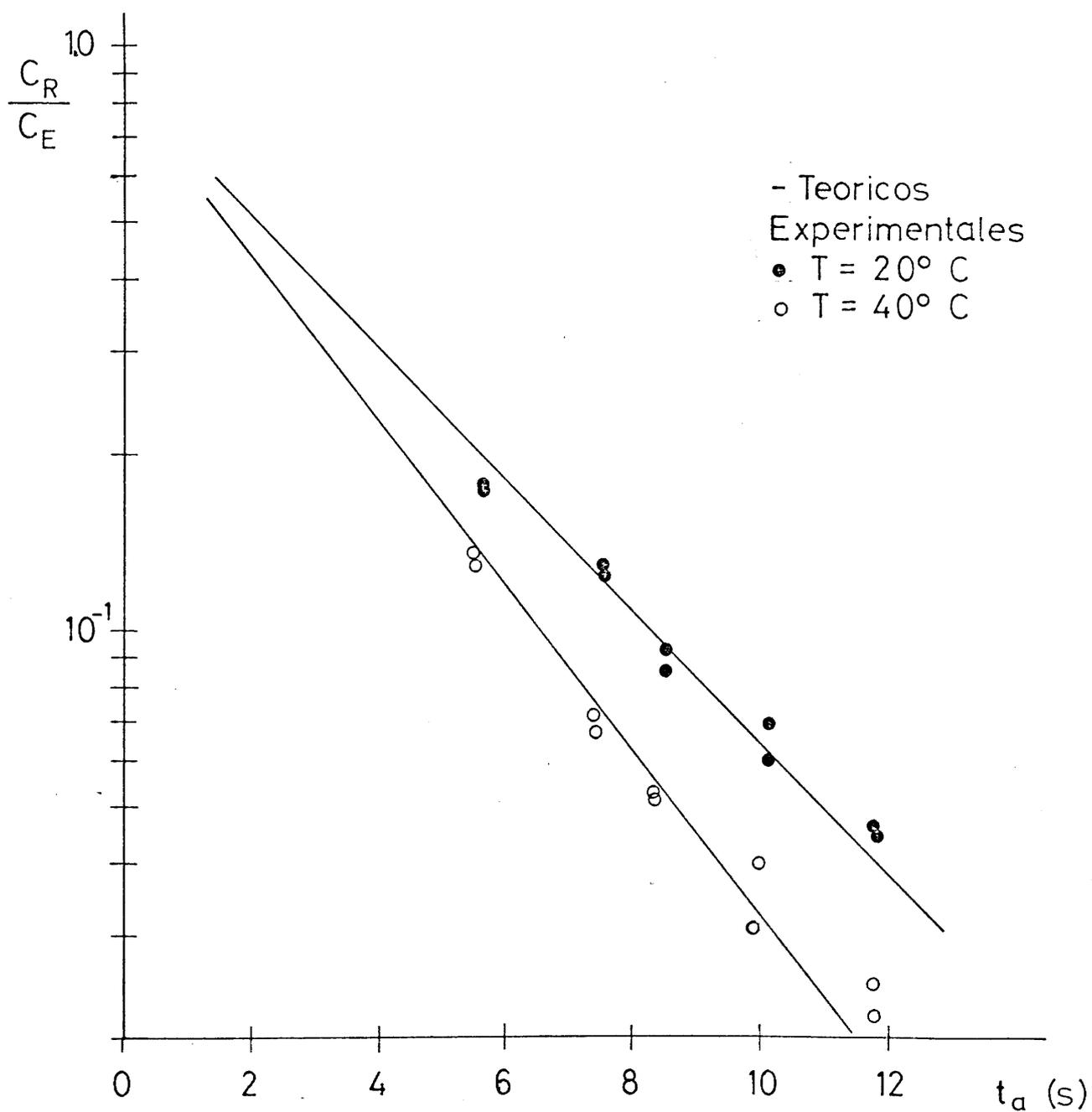


FIGURA 5-25 SISTEMA: BENCENO-PROPANOICO-AGUA
Boquilla B

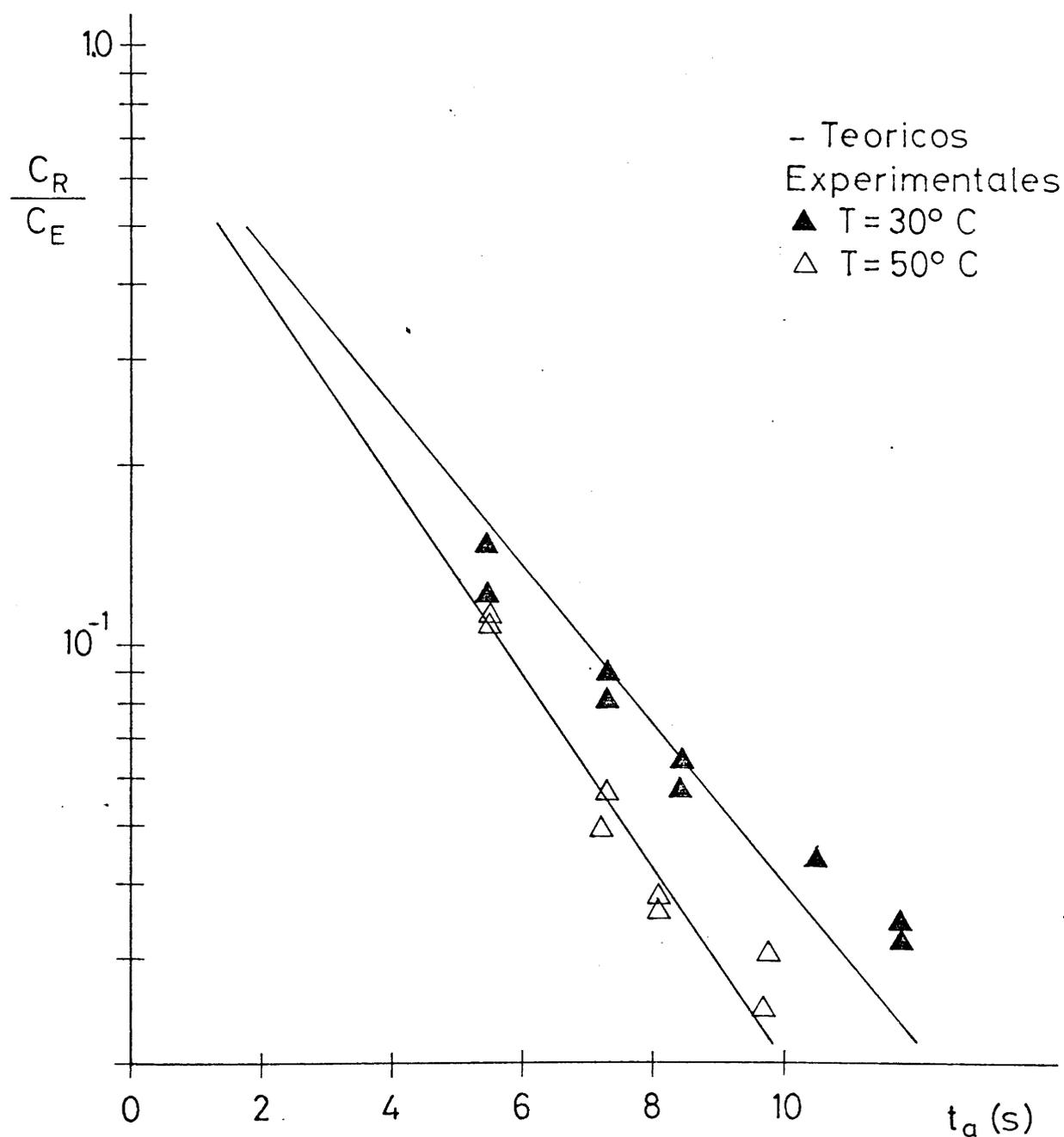


FIGURA 5-26 SISTEMA: BENCENO-PROPANOICO-AGUA
Boquilla C

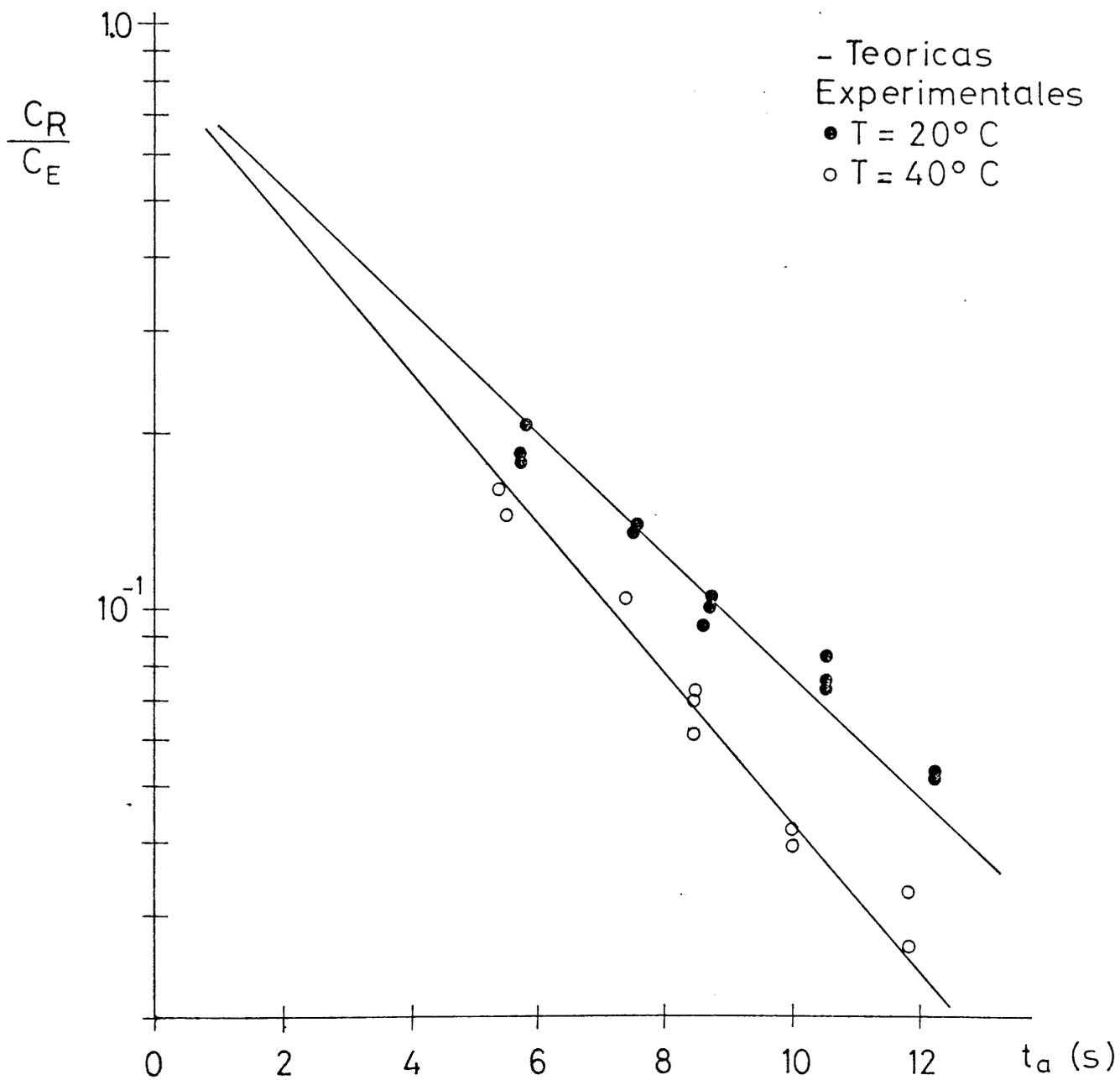
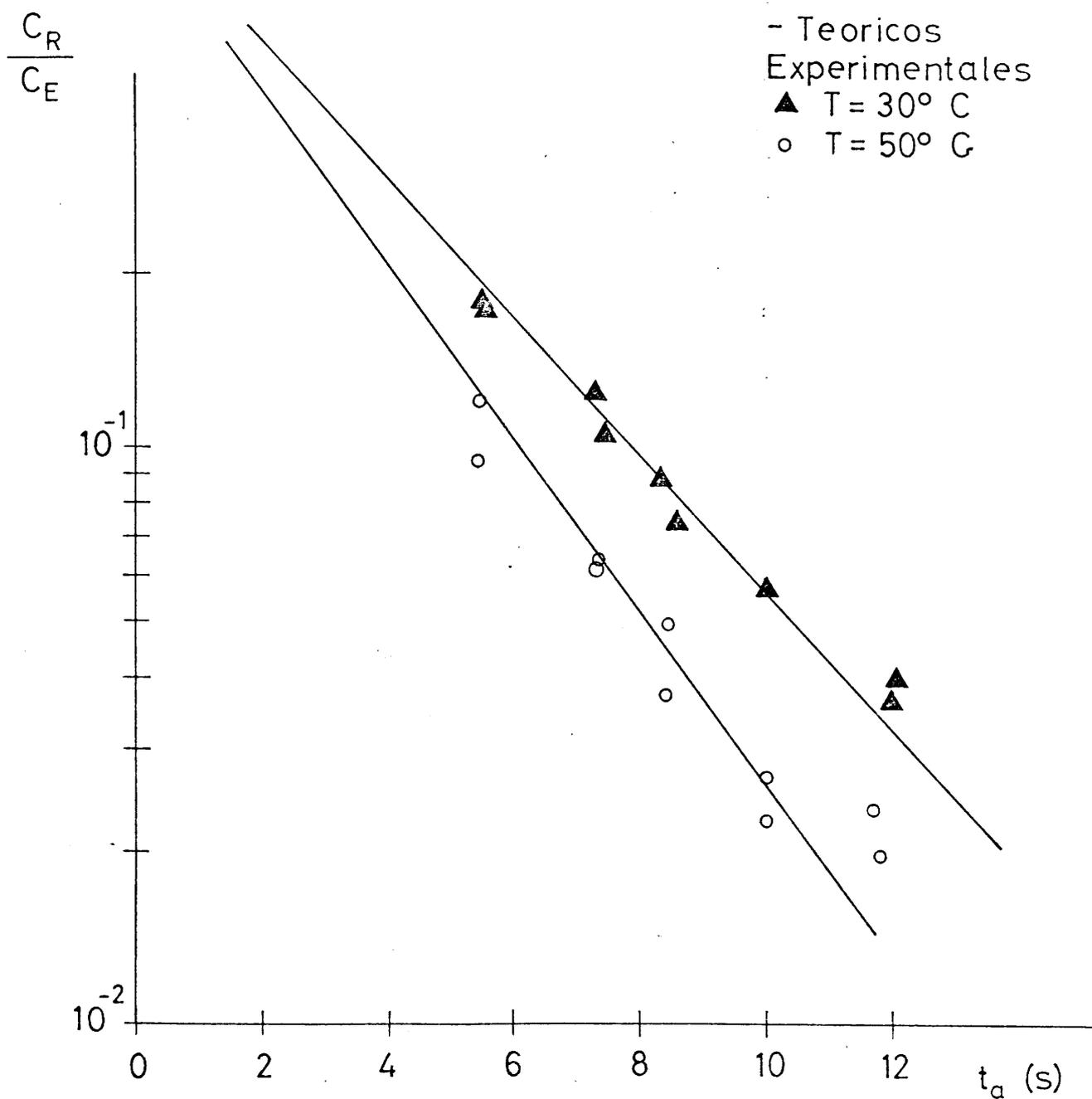


FIGURA 5-27 SISTEMA: BENCENO-PROPANOICO-AGUA
Boquilla C



Estas variables pueden agruparse en módulos adimensionales y en la bibliografía se encuentran expresiones del tipo

$$Sh = \phi \left(Re, Sc, We, \frac{\rho_d}{\rho_c}, \frac{\mu_d}{\mu_c}, \frac{D_d}{D_c}, m \right) \quad [5.45]$$

que frecuentemente contienen además módulos en los que participa el tiempo de formación o el tiempo de ascenso según la etapa que se considere.

Sin embargo, cuando es controlante la fase dispersa y las gotas se mueven en régimen oscilante, la mayoría de las correlaciones empíricas propuestas son de la forma

$$Sh = \phi \left(Re, Sc, \frac{\mu_d}{\mu_c} \right) \quad [5.46]$$

y el modelo teórico más adecuado para este caso, turbulencia interna de las gotas, es el de Handlos y Baron que para tiempos de ascenso grandes conduce a la siguiente ecuación aproximada de estado estacionario

$$Sh_d = \frac{Pe_d}{268 \left(1 + \frac{\mu_d}{\mu_c} \right)} \quad [5.47]$$

En [5.47] los números de Sherwood y Peclet deben calcularse utilizando la difusividad del soluto en la fase dispersa y la ecuación es aplicable en el caso de que la resistencia opuesta por la fase continua a la transferencia de materia sea despreciable.

En las ecuaciones empíricas del tipo [5.46] los módulos de Sherwood y Schmidt se refieren también a la fase dis-

persa; sin embargo el número de Reynolds se refiere a veces a la fase dispersa y otras a la fase continua.

Con objeto de comprobar como influyen estos grupos adimensionales sobre la transferencia de materia se han calculado sus valores para los experimentos realizados con este sistema. En la tabla 5.31 se indican los resultados de este cálculo junto con los valores de Sh que prevé la ecuación empírica propuesta por Rozen y Bezzubova (1968), indicada en la introducción y el modelo teórico de Handlos y Baron, ecuación [5.47]. Al comparar estos últimos valores con los experimentales, se observa que si bien el orden de magnitud es el mismo, la variación con el diámetro de la gota (boquilla utilizada) y con la temperatura no corresponde a la prevista por la ecuación [5.47].

Analogamente se observa que la ecuación de Rozen y Bezzubova reproduce los resultados experimentales solo a la temperatura de 20°C. Si se tiene en cuenta que estos autores trabajaron a esta temperatura y analizaron la influencia del número de Schmidt y relación de viscosidades cambiando la naturaleza del sistema pero no la temperatura, ésta comparación confirma nuestros resultados.

Por otra parte los elevados valores del número de Peclet ponen de manifiesto la gran influencia que la turbulencia interna debe tener sobre la velocidad de transferencia del soluto; es decir la intensa mezcla que debe existir en el interior de las gotas.

Puesto que a temperatura constante el número de Schmidt

TABLA 5.31

<u>Sistema</u>	<u>Sh_d</u>	<u>Re_d</u>	<u>Re_c</u>	<u>Sc_d</u>	<u>Pe_d</u>	<u>$\frac{\mu d}{\rho c}$</u>	<u>Sh_d(R.yB.) ec. [2.26]</u>	<u>Sh_d (H. y B.) ec. [5.47]</u>
PB-20-A	1177	1080	796	454	4,90 10 ⁵	0,65	1138	1108
PB-20-B	1012	964	718	454	4,38 "	0,65	926	991
PB-20-C	805	862	654	454	3,91 "	0,65	768	884
PB-30-A	1074	1210	991	334	4,04 "	0,71	1459	882
PB-30-B	982	1119	898	334	3,74 "	0,71	1198	816
PB-30-C	714	983	811	334	3,28 "	0,71	977	716
PB-40-A	1017	1355	1209	254	3,44 "	0,76	1836	729
PB-40-B	931	1263	1111	254	3,21 "	0,76	1550	681
PB-40-C	651	1107	978	254	2,81 "	0,76	1201	596
PB-50-A	1016	1526	1418	195	2,98 "	0,80	2154	618
PB-50-B	835	1378	1289	195	2,69 "	0,80	1769	558
PB-50-C	637	1283	1160	195	2,50 "	0,80	1441	518

y la relación de viscosidades permanece constante, la ecuación [5.46] suponiendo función potencial puede reducirse a

$$Sh_d = cte Re_d^a \quad [5.48]$$

En la figura 5.28 se han representado los valores de Sh_d frente a los del Reynolds referido a la fase dispersa, en coordenadas logarítmicas, para tratar de comprobar la ecuación [5.48]. Si bien el intervalo de valores de Re_d que pueden conseguirse con este sistema es pequeño, los puntos experimentales parecen ajustarse bien a rectas paralelas para cada temperatura de pendiente dos

$$a \simeq 2,0$$

lo que confirma la influencia obtenida por Rozen y Bezzubova también para gotas oscilante.

Este resultado se confirma por los valores de la relación $Sh_d/(Re_d)^2$ que se indican en la tabla 5.32 para las doce serie de experimentos realizadas con este sistema. Se observa en esta tabla que a cada temperatura el valor de la relación anterior permanece prácticamente constante.

Por regresión lineal de Sh_d/Re_d^2 frente al número de Schmidt se obtiene la expresión

$$Sh_d = 1,32 \cdot 10^{-6} Re_d^2 Sc^{1,1} \quad [5.49]$$

Representada en la figura 5.29 se observa que los resultados experimentales se ajustan a ella. Operando con esta expresión se deduce que el transporte molecular es despreciable frente al transporte turbulento, ya que el coeficiente K_d es prácticamente independiente de la difusividad molecular.

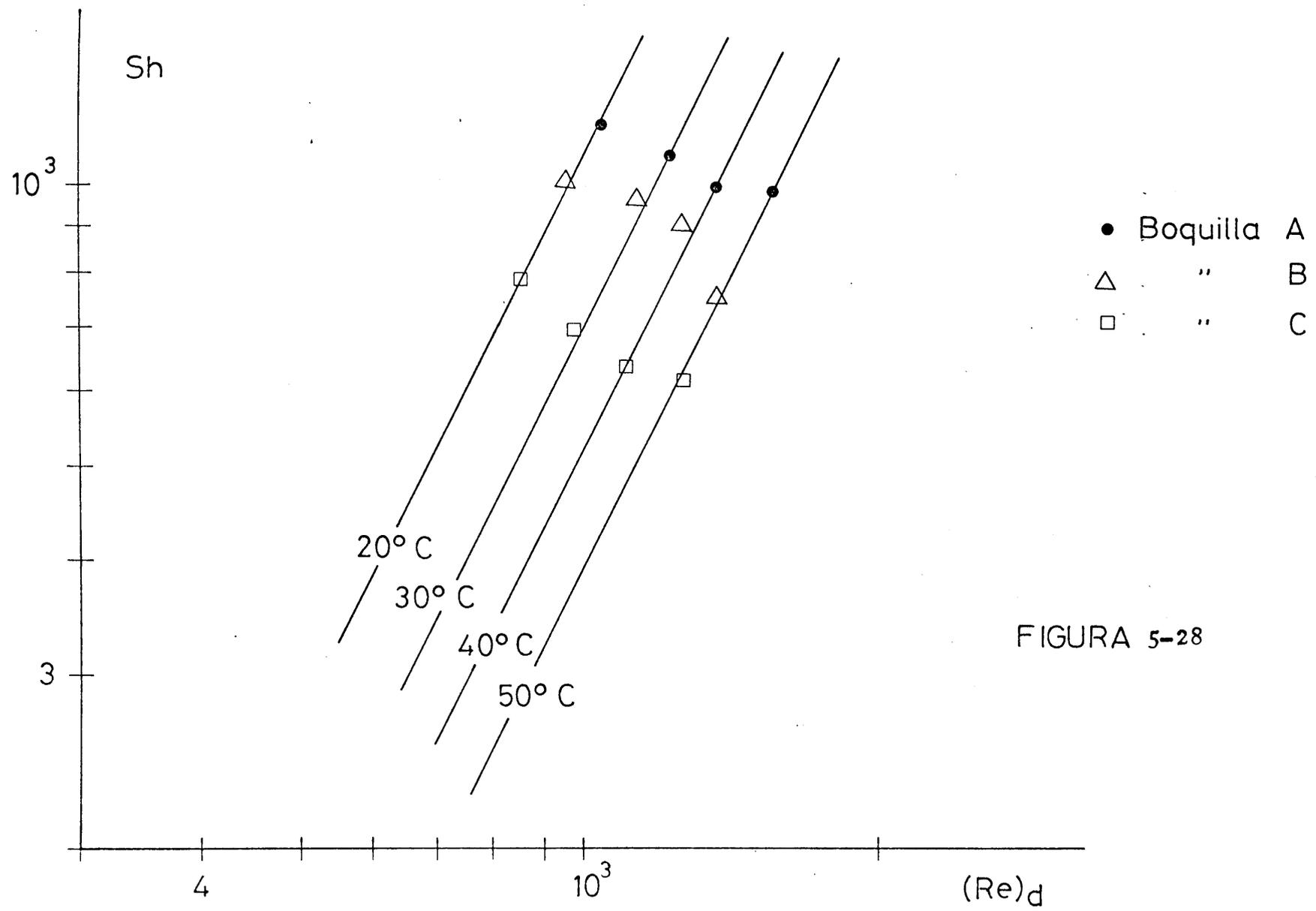


FIGURA 5-28

TABLA 5.32

<u>Sistema</u>	<u>$Sh_d / (Re_d)^2$</u>
PB-20-A	0,00101
PB-20-B	0,00109
PB-20-C	0,00108
PB-30-A	0,00073
PB-30-B	0,00078
PB-30-C	0,00074
PB-40-A	0,00055
PB-40-B	0,00058
PB-40-C	0,00053
PB-50-A	0,00044
PB-50-B	0,00044
PB-50-C	0,00039

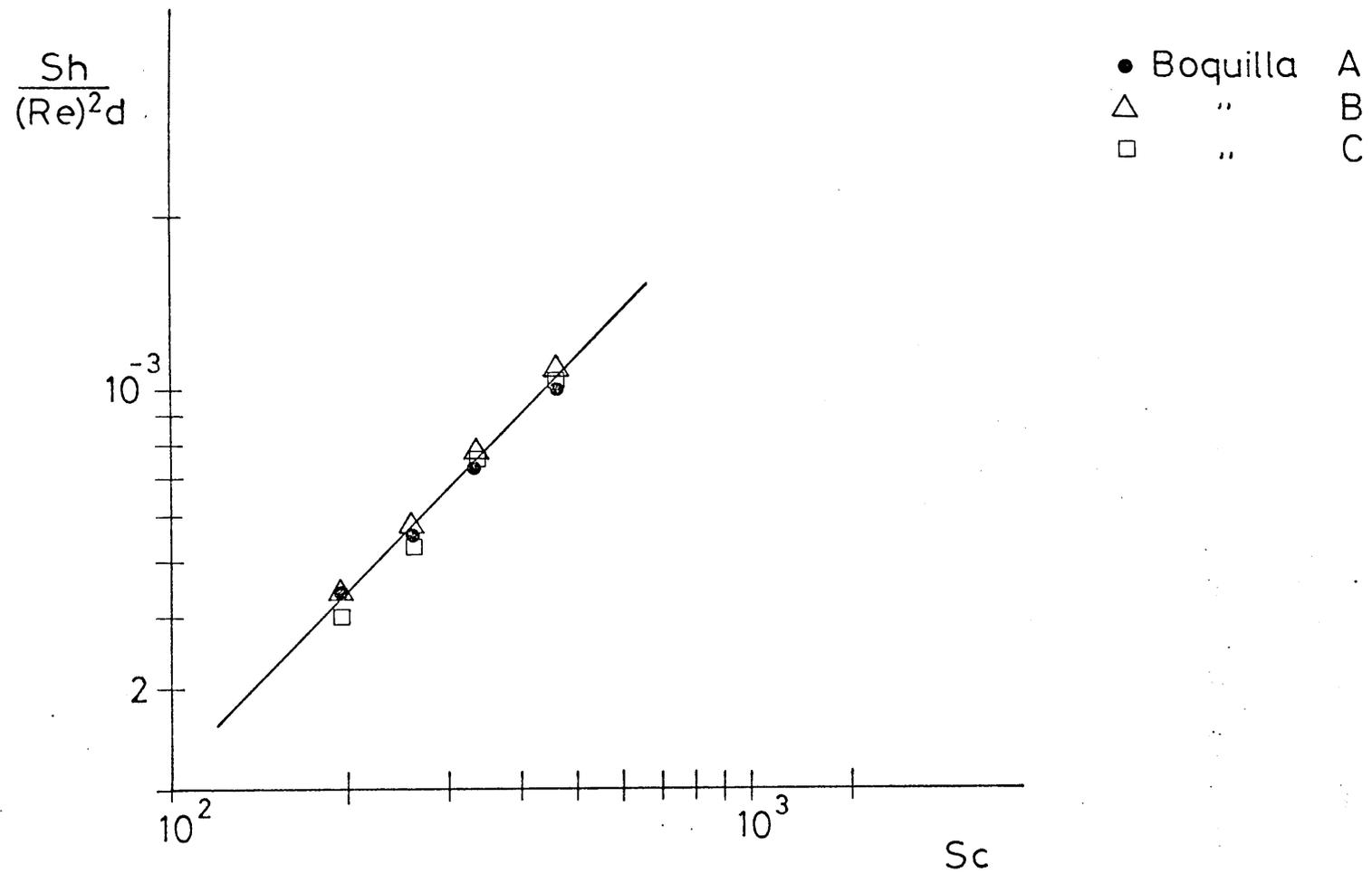


FIGURA 5-29

En efecto, la ecuación [5.49] puede aproximarse a

$$\text{Sh}_d \propto \text{Re}_d^2 \text{Sc}^{-1}$$

y teniendo en cuenta la expresión de estos módulos se reduce a

$$K_d/u_a \propto \text{Re}_d$$

es decir, K_d , como se ha indicado antes, es independiente de la difusividad molecular y proporcional al número de Reynolds que caracteriza la turbulencia.

5.2.2. Influencia de la naturaleza del disolvente.

Una vez estudiado el sistema agua- propanoico-benceno y con objeto de comprobar la aplicabilidad o no de la ecuación [5.49] , obtenida en el apartado anterior, se realizó un tratamiento semejante para los sistemas:

Agua- propanoico-tolueno

Agua- propanoico- ciclohexano y

Agua- propanoico- n-heptano

Las variables de operación para estos sistemas se --muestran en las tablas 5.33 a 5.38 y al igual que en el sistema anterior se observa que sus valores no dependen de la altura de la columna. Los valores medios se indican en la tabla 5.39.

Calculados los coeficientes medios de transferencia de materia mediante la ecuación [5.36], tablas 5.39 a 5.41, se puede observar que en estos sistemas también los valores de K_d permanecen prácticamente constantes y son independientes del tiempo de ascenso. En consecuencia se calculan los valores medios representados en la tabla 5.43; los valores calculados de C_R/C_E a partir de los coeficientes -coinciden aceptablemente también con los valores experimentales, figuras 5.30 a 5.32.

TABLA 5.33

Sistema: Agua - Propanoico - Tolueno

Temperatura: 20 °C

Boquilla C

<u>Experimento</u>	<u>tf</u> (s)	<u>ua</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>de</u> (cm)
PT-20-1	1,110	12,07	0,168	0,709
PT-20-2	1,079	12,07	0,142	0,663
PT-20-3	1,031	12,07	0,148	0,663
PT-20-4	1,144	12,22	0,164	0,711
PT-20-5	1,043	12,09	0,172	0,700
PT-20-6	1,018	11,80	0,183	0,709
PT-20-7	1,056	12,23	0,178	0,711
PT-20-8	1,158	12,09	0,157	0,703
PT-20-9	1,029	11,92	0,177	0,704
PT-20-10	1,048	11,70	0,169	0,697
PT-20-11	1,088	11,48	0,169	0,705

TABLA 5.34

Sistema: Agua- Propanoico - Tolueno

Temperatura: 50°C

Boquilla C

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
PT-50-1	1,189	12,23	0,134	0,672
PT-50-2	1,166	12,23	0,136	0,671
PT-50-3	1,098	12,15	0,147	0,676
PT-50-4	1,138	12,15	0,145	0,681
PT-50-5	1,138	12,23	0,136	0,665
PT-50-6	1,139	12,23	0,142	0,675
PT-50-7	1,155	11,92	0,133	0,664
PT-50-8	1,236	11,92	0,138	0,689
PT-50-9	1,088	11,92	0,157	0,688
PT-50-10	1,107	11,81	0,147	0,678

TABLA 5.35

Sistema: Agua - Propanoico - Ciclohexano

Temperatura: 20°C

Boquilla C

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
PC-20-1	1,027	14,80	0,125	0,626
PC-20-2	1,044	14,96	0,143	0,659
PC-20-3	1,080	14,48	0,135	0,654
PC-20-4	1,033	14,48	0,130	0,635
PC-20-5	0,955	14,36	0,149	0,648
PC-20-6	1,029	14,16	0,142	0,653
PC-20-7	0,980	14,10	0,149	0,653
PC-20-8	1,027	14,34	0,124	0,624
PC-20-9	1,057	14,09	0,134	0,646
PC-20-10	1,096	14,09	0,132	0,652

TABLA 5.36

Sistema: Agua - Propanoico - Ciclohexano

Temperatura: 50°C

Boquilla C

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
PC-50-1	1,000	14,80	0,126	0,622
PC-50-2	1,033	14,80	0,127	0,630
PC-50-3	1,037	14,48	0,129	0,634
PC-50-4	1,071	14,66	0,126	0,637
PC-50-5	1,017	14,57	0,124	0,622
PC-50-6	0,993	15,02	0,122	0,614
PC-50-7	1,090	14,34	0,124	0,637
PC-50-8	1,190	14,10	0,116	0,641
PC-50-9	1,047	14,42	0,125	0,631
PC-50-10	1,078	14,09	0,113	0,615
PC-50-11	1,082	14,42	0,116	0,622

TABLA 5.37

Sistema: Agua - Propanoico - n-Heptano

Temperatura: 20°C

Boquilla C

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
PH-20-1	0,881	15,98	0,108	0,567
PH-20-2	0,740	15,98	0,095	0,512
PH-20-3	1,007	15,38	0,096	0,568
PH-20-4	1,008	15,38	0,072	0,518
PH-20-5	0,953	15,18	0,086	0,540
PH-20-6	1,074	15,18	0,069	0,521
PH-20-7	0,870	15,5	0,084	0,520
PH-20-8	1,016	15,12	0,082	0,542
PH-20-9	0,991	15,35	0,072	0,514
PH-20-10	1,014	15,35	0,074	0,523

TABLA 5.38

Sistema: Agua - Propanoico - n-Heptano

Temperatura: 50°C

Boquilla C

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
PH-50-1	1,076	15,25	0,069	0,523
PH-50-2	0,983	15,25	0,077	0,524
PH-50-3	1,153	15,12	0,058	0,504
PH-50-4	1,082	15,12	0,061	0,500
PH-50-5	1,074	14,94	0,065	0,510
PH-50-6	1,078	14,94	0,077	0,541
PH-50-7	0,977	15,50	0,082	0,535
PH-50-8	1,005	15,89	0,083	0,542
PH-50-9	0,963	15,35	0,083	0,535
PH-50-10	1,050	15,35	0,079	0,540

TABLA 5.39

Valores medios

<u>Serie exp</u>	<u>$t_f \pm s$ (s)</u>	<u>$u_a \pm s$ (cm/s)</u>	<u>$q \pm s$ (cm³/s)</u>	<u>$d_e \pm s$ (cm)</u>
PT-20-C	1,07 \pm 0,05	12,0 \pm 0,2	0,166 \pm 0,013	0,698 \pm 0,018
PT-50-C	1,14 \pm 0,04	12,1 \pm 0,2	0,142 \pm 0,008	0,695 \pm 0,065
PC-20-C	1,03 \pm 0,04	14,4 \pm 0,3	0,136 \pm 0,009	0,645 \pm 0,012
PC-50-C	1,06 \pm 0,05	14,5 \pm 0,3	0,123 \pm 0,005	0,628 \pm 0,009
PH-20-C	0,95 \pm 0,10	15,4 \pm 0,3	0,084 \pm 0,013	0,533 \pm 0,621
PH-50-C	1,04 \pm 0,06	15,3 \pm 0,3	0,073 \pm 0,009	0,525 \pm 0,016

TABLA 5.40

Valores del coeficiente medio de transferencia

Sistema: Agua - Propanoico - Ciclohexano Boquilla C

T = 20°C		T = 50°C	
<u>t_a (s)</u>	<u>K_d(cm/s)</u>	<u>t_a(s)</u>	<u>K_d (cm/s)</u>
9,45	0,0261	9,5	0,0373
8,1	0,0278	8,1	0,0392
7	0,0273	6,7	0,0428
5,95	0,0284	5,95	0,0438
4,4	0,0305	4,3	0,0488

TABLA 5.41

Valores del coeficiente medio de transferencia

Sistema: Agua - Propanoico - Tolueno Boquilla C

T = 20°C		T = 50°C	
<u>t_a (s)</u>	<u>K_d(cm/s)</u>	<u>t_a(s)</u>	<u>K_d(cm/s)</u>
11,65	0,0257	11,5	0,0347
9,65	0,0263	9,65	0,0365
8,25	0,0268	8,1	0,0382
7,1	0,0266	7,1	0,0372
5,35	0,0290	5,2	0,0396

TABLA 5.42

Valores del coeficiente medio de transferencia

Sistema: n-Heptano - Propanoico - Agua Boquilla C

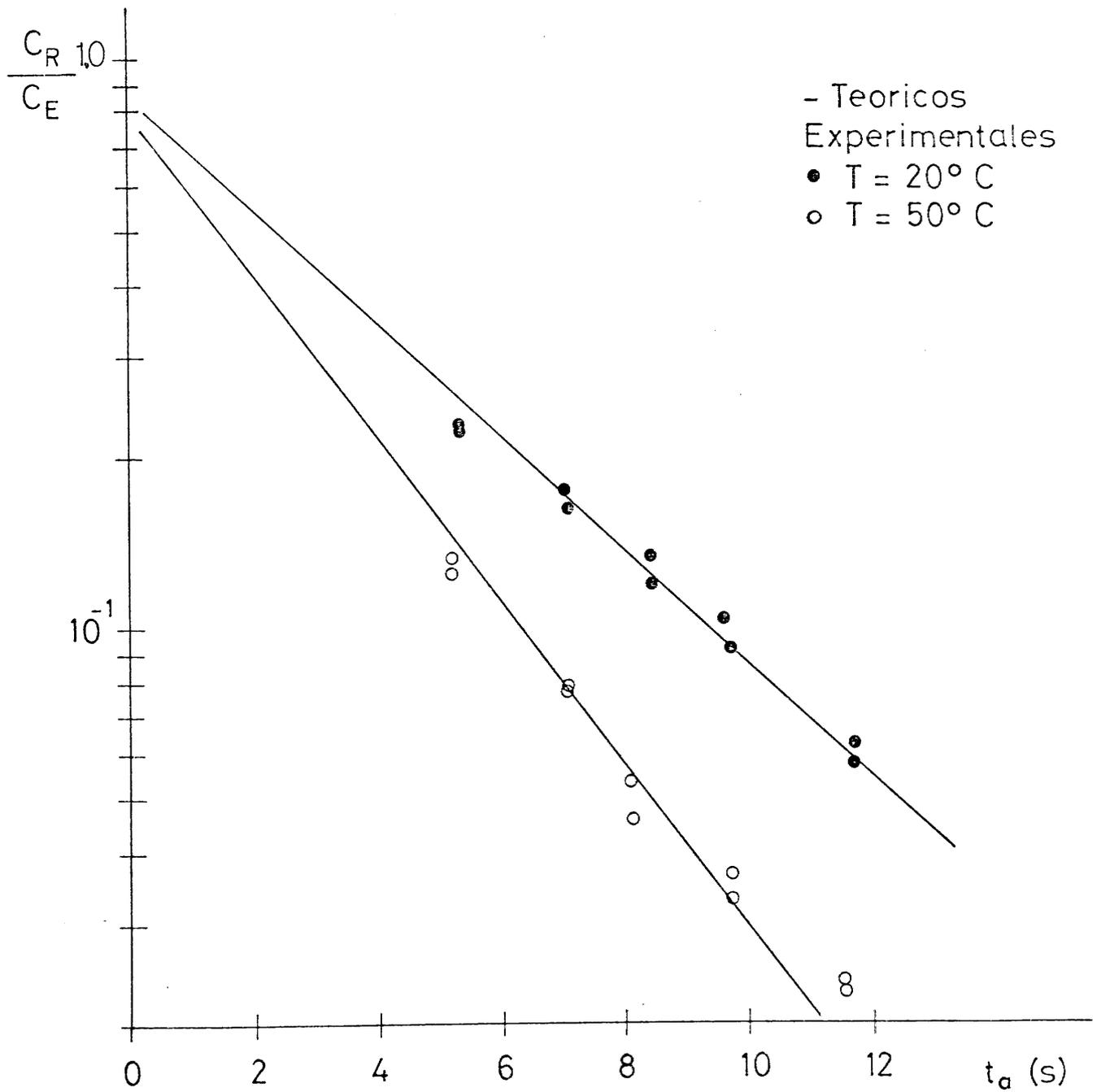
T = 20°C		T = 50°C	
<u>t_a(s)</u>	<u>K_d(cm/s)</u>	<u>t_a(s)</u>	<u>K_d(cm/s)</u>
6,2	0,0324	6,5	0,0440
5,5	0,0295	5,6	0,0482
4,9	0,0311	5	0,0496
4,1	0,0313	3,95	0,0508
3,7	0,0332	3,7	0,0517

TABLA 5.43

Valores medios de K_d

<u>Sistema</u>	<u>K_d (cm/s)</u>
PT-20-C	0,0269
PT-50-C	0,0372
PC-20-C	0,0280
PC-50-C	0,0424
PH-20-C	0,0315
PH-50-C	0,0489

FIGURA 5-30 SISTEMA : TOLUENO - PROPANOICO - AGUA
Boquilla C



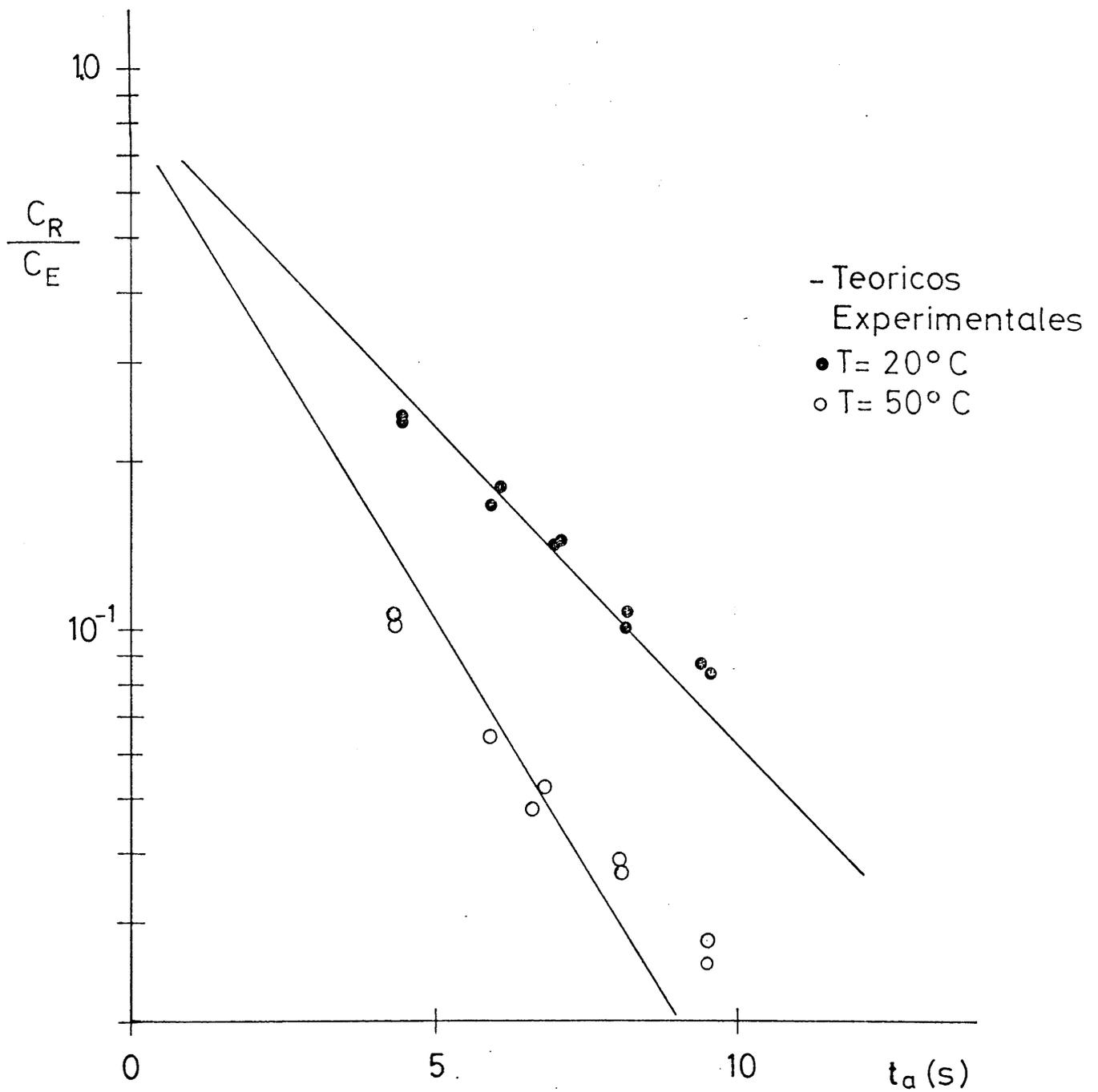
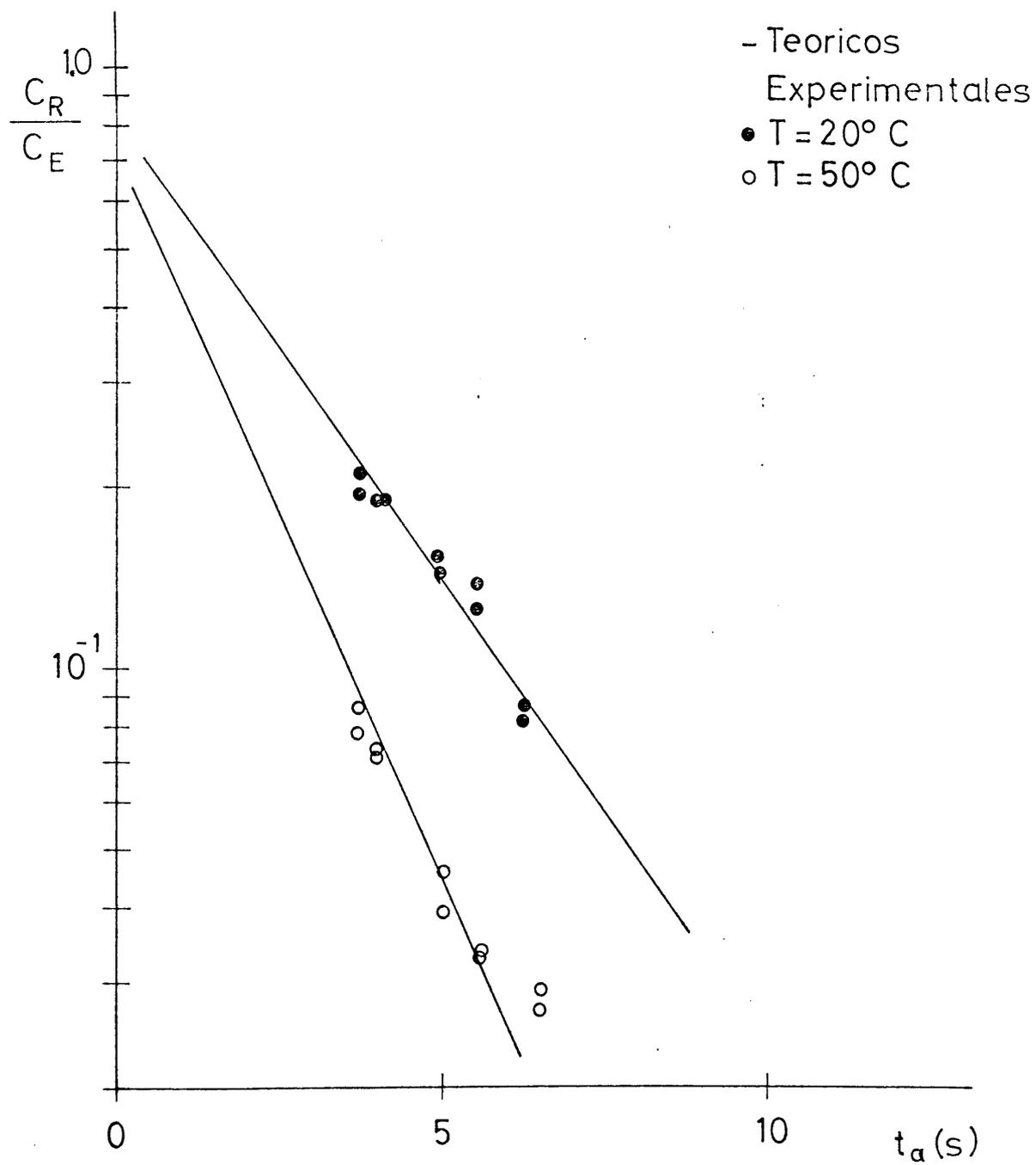


FIGURA 5-31 SISTEMA : CICLOHEXANO - PROPANOICO - AGUA
 Boquilla C

FIGURA 5-32 SISTEMA :n-HEPTANO-PROPANOICO - AGUA
Boquilla C



En consecuencia la ecuación [5.36] parece ser aplicable para estos sistemas.

Comparando los resultados obtenidos con estos sistemas cuando se utiliza la ecuación [5.49], deducida a partir del estudio del sistema agua-propanoico-benceno, se observa que la naturaleza de la fase dispersa influye en el coeficiente de transferencia de materia de alguna forma no tenida en cuenta en [5.49]. Dado que las correlaciones empíricas propuestas en la bibliografía, ecuación [5.46], incluyen generalmente la relación de viscosidades, μ_d/μ_c , se consideró en primer lugar la ecuación

$$\frac{Sh_d}{Re_d^2} = m Sc^n \left[\frac{\mu_d}{\mu_c} \right]^p \quad [5.50]$$

para tratar de ajustar los resultados obtenidos, con todos los sistemas utilizados, a una ecuación única.

Por regresión múltiple de los datos de las tablas 5.31 y 5.44 se obtiene

$$Sh_d = 1,3 \cdot 10^{-6} Re_d^2 Sc_d^{1,11} \left[\frac{\mu_d}{\mu_c} \right]^{0,42} \quad [5.51]$$

Si en la expresión [5.50] se utiliza la relación

$$(1 + \mu_d/\mu_c)$$

que aparece en los modelos teóricos de Kronig y Brink y de Handlos y Barón, en vez de la relación de viscosidades, la ecuación obtenida por regresión múltiple es

TABLA 5.44

<u>Sistema</u>	<u>Shd</u>	<u>Red</u>	<u>Scd</u>	<u>$\frac{Hd}{Hc}$</u>
PT-20-C	992	1227	360	0,585
PT-50-C	861	1631	172	0,765
PC-20-C	1518	743	1049	0,963
PC-50-C	1254	1125	382	1,108
PH-20-C	586	1371	209	0,405
PH-50-C	626	1715	114	0,567

$$\frac{Sh_d}{(Re_d)^2} = 6,5 \cdot 10^{-7} (Sc_d)^{1,12} \left[1 + \frac{\mu_d}{\mu_c} \right]^{0,98} \quad [5.52]$$

Tanto la ecuación [5.51] como la [5.52] se han representado en la figura 5.33, junto con los resultados experimentales, observándose buena concordancia. La mayor influencia del Sc_d obtenida en esta investigación (exponente 1,1) con respecto a los resultados de Rozen y Bezzubova (exponente 0,56) pone de manifiesto la escasa influencia del transporte molecular del soluto sobre K_d , es decir que el transporte de materia en el seno de la fase dispersa es esencialmente turbulento.

La introducción de la razón de viscosidades μ_d/μ_c en las ecuaciones [5.51] y [5.52] puede explicarse desde el punto de vista teórico por el hecho de que la ecuación de movimiento ha de cumplir, entre otras, la siguiente condición límite en la interfase gota - fase continua.

$$\mu_d \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta g}}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_{\theta r}}{\partial \theta} \right] = \mu_c \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta c}}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_{\theta r}}{\partial \theta} \right]$$

$$a \quad r = d_g/2$$

Si bien en régimen turbulento la integración de la ecuación de continuidad del soluto y de la ecuación de movimiento es impracticable, por desconocerse la relación entre la densidad de flujo de transporte turbulento y las propiedades físicas del sistema, es evidente que el método de análisis dimensional más correcto consiste en poner en forma adimensional las ecuaciones diferenciales que rigen el

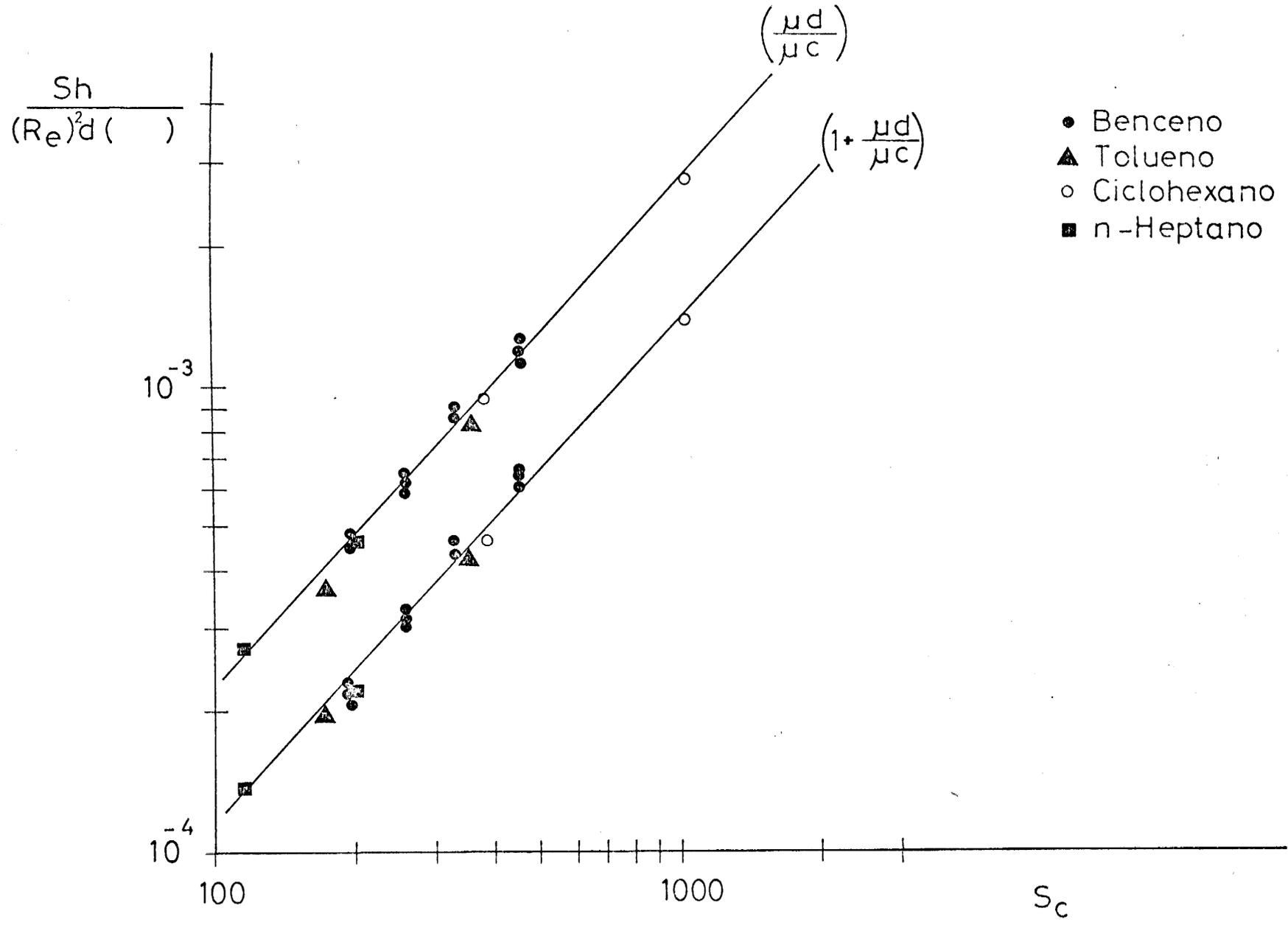


FIGURA 5-33

sistema y sus condiciones límites. Los números adimensionales que aparezcan así, deben ser los que influyen sobre el fenómeno considerado. Es evidente que al hacer adimensional la condición límite anterior aparecerá la razón de viscosidades, μ_d/μ_c .

5.2.3. Influencia de la naturaleza del soluto.

Con objeto de estudiar la influencia de la naturaleza del soluto y comprobar si son válidas las correlaciones anteriormente obtenidas, se planificaron experiencias con distintos solutos (etanoico y butanoico).

Los valores de las variables de operación para el etanoico y butanoico se muestran en las tablas 5.45 a 5.49.

Calculados los coeficientes de transferencia de materia según el procedimiento descrito en apartados anteriores, utilizando la ecuación [5.36], resulta que éstos son independientes del tiempo de ascenso tablas 5.50 y 5.51 por ello se han tomado sus valores medios, tabla 5.52.

Sustituyendo los valores de K_d en la ecuación [5.36] se calculan los cocientes de C_R/C_E , comparándose con los valores experimentales en las figuras 5.34 y 5.35. Se observa buena concordancia entre ellos.

Utilizando los datos correspondientes al etanoico reflejados en la tabla 5.53, así como los valores calculados a partir de los resultados experimentales de S. Fernandez Ponce de León (Tesis doctoral 1973) se calculan los

TABLA 5.45

Sistema: Agua - Etanoico - Benceno

Temperatura: 20°C

Boquilla C

Experimento	t_f (s)	u_a (cm/s)	q (cm ³ /s)	d_e (cm)
AB-20-1	0,983	11,92	0,164	0,675
AB-20-2	0,967	12,23	0,158	0,663
AB-20-3	0,913	12,09	0,165	0,660
AB-20-4	1,046	11,73	0,174	0,703
AB-20-5	0,991	11,80	0,155	0,664
AB-20-6	1,011	12,39	0,154	0,667
AB-20-7	1,023	11,92	0,156	0,672
AB-20-8	1,029	11,92	0,146	0,660
AB-20-9	1,000	11,92	0,197	0,722
AB-20-10	1,037	11,70	0,162	0,684
AB-20-11	0,886	11,68	0,187	0,682
AB-20-12	0,944	11,68	0,160	0,660
AB-20-13	0,970	9,78	0,171	0,681
AB-20-14	1,065	9,78	0,154	0,679
AB-20-15	0,848	11,09	0,160	0,638
AB-20-16	0,830	11,09	0,177	0,654

TABLA 5.46

Sistema: Agua - Etanoico - Benceno

Temperatura: 50°C

Boquilla C

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
AB-50-1	1,003	11,96	0,131	0,630
AB-50-2	1,010	12,09	0,122	0,618
AB-50-3	1,023	12,09	0,123	0,623
AB-50-4	1,087	11,94	0,129	0,645
AB-50-5	1,071	11,59	0,141	0,651
AB-50-6	1,098	11,59	0,131	0,650
AB-50-7	1,073	11,70	0,157	0,685
AB-50-8	1,091	11,70	0,153	0,683
AB-50-9	1,125	12,34	0,151	0,687
AB-50-10	0,847	12,00	0,143	0,614
AB-50-11	1,027	9,57	0,126	0,627
AB-50-12	0,975	9,57	0,124	0,614
AB-50-13	0,981	12,20	0,128	0,621
AB-50-14	0,938	12,20	0,127	0,611

TABLA 5.47

Sistema: Agua - Butanoico - Benceno

Temperatura: 20°C

Boquilla C

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
BB-20-1	0,907	11,17	0,094	0,546
BB-20-2	0,983	11,17	0,090	0,553
BB-20-3	1,055	11,39	0,134	0,646
BB-20-4	1,040	11,52	0,104	0,591
BB-20-5	0,983	11,28	0,113	0,597
BB-20-6	0,923	11,28	0,098	0,556
BB-20-7	0,997	11,48	0,104	0,583
BB-20-8	1,062	11,27	0,099	0,586

TABLA 5.48

Sistema: Agua - Butanoico - Benceno

Temperatura: 50°C

Boquilla C

<u>Experimento</u>	<u>t_f</u> (s)	<u>u_a</u> (cm/s)	<u>q</u> (cm ³ /s)	<u>d_e</u> (cm)
BB-50-1	1,154	11,43	0,112	0,628
BB-50-2	1,070	11,73	0,115	0,618
BB-50-3	1,110	11,52	0,114	0,622
BB-50-4	1,130	11,28	0,141	0,673
BB-50-5	1,136	11,27	0,114	0,628

TABLA 5.49

Valores medios

Serie exp.	$t_f \pm s$ (s)	$u_a \pm s$ (cm/s)	$q \pm s$ (cm ³ /s)	$d_e \pm s$ (cm)
AB-20-C	0,97 \pm 0,07	11,6 \pm 0,8	0,165 \pm 0,013	0,673 \pm 0,02
AB-50-C	1,03 \pm 0,08	11,6 \pm 0,9	0,135 \pm 0,012	0,640 \pm 0,028
BB-20-C	0,99 \pm 0,58	11,3 \pm 0,1	0,105 \pm 0,014	0,582 \pm 0,032
BB-50-C	1,12 \pm 0,03	11,5 \pm 0,2	0,119 \pm 0,012	0,634 \pm 0,022

TABLA 5.50

Valores del coeficiente medio de transferencia

Sistema: Agua - Etanoico - Benceno Boquilla C

T = 20°C		T = 50°C	
<u>t_a (s)</u>	<u>K_d(cm/s)</u>	<u>t_a(s)</u>	<u>K_d(cm/s)</u>
11,65	0,0253	9,75	0,0333
9,85	0,0265	8,25	0,0358
8,2	0,0290	7,3	0,0341
7,1	0,0293	5,3	0,0375
5,25	0,0305	3,6	0,0427
3,75	0,0301	2,3	0,0424
2,25	0,0309		

TABLA 5.51

Valores del coeficiente medio de transferencia

Sistema: Agua - Butanoico - Benceno Boquilla C

T = 20°C		T = 50°C	
<u>t_a(s)</u>	<u>K_d(cm/s)</u>	<u>t_a(s)</u>	<u>K_d(cm/s)</u>
10,25	0,0124	12,3	0,0161
8,65	0,0111	10	0,0167
7,5	0,0114	8,6	0,0166
5,45	0,0117	7,1	0,0156
		5,5	0,0160

TABLA 5.52

Valores medios de Kd

Sistema: Agua - Etanoico - Benceno Boquilla C

<u>Sistema</u>	<u>Kd (cm/s)</u>
AB-20-C	0,0288
AB-50-C	0,0376

Sistema: Agua - Butanoico - Benceno Boquilla C

<u>Sistema</u>	<u>Kd (cm/s)</u>
BB-20-C	0,0117
BB-50-C	0,0162

TABLA 5.53

<u>Sistema</u>	<u>Sh_d</u>	<u>Red</u>	<u>Sc_d</u>	<u>$\frac{H_d}{H_c}$</u>
AB-20-C	952	1094	366	0,65
AB-50-C	738	1479	157	0,80
BB-20-C	504	900	544	0,65
BB-50-C	450	1375	232	0,80

FIGURA 5-34 SISTEMA: BENCENO - ETANOICO - AGUA
Boquilla C

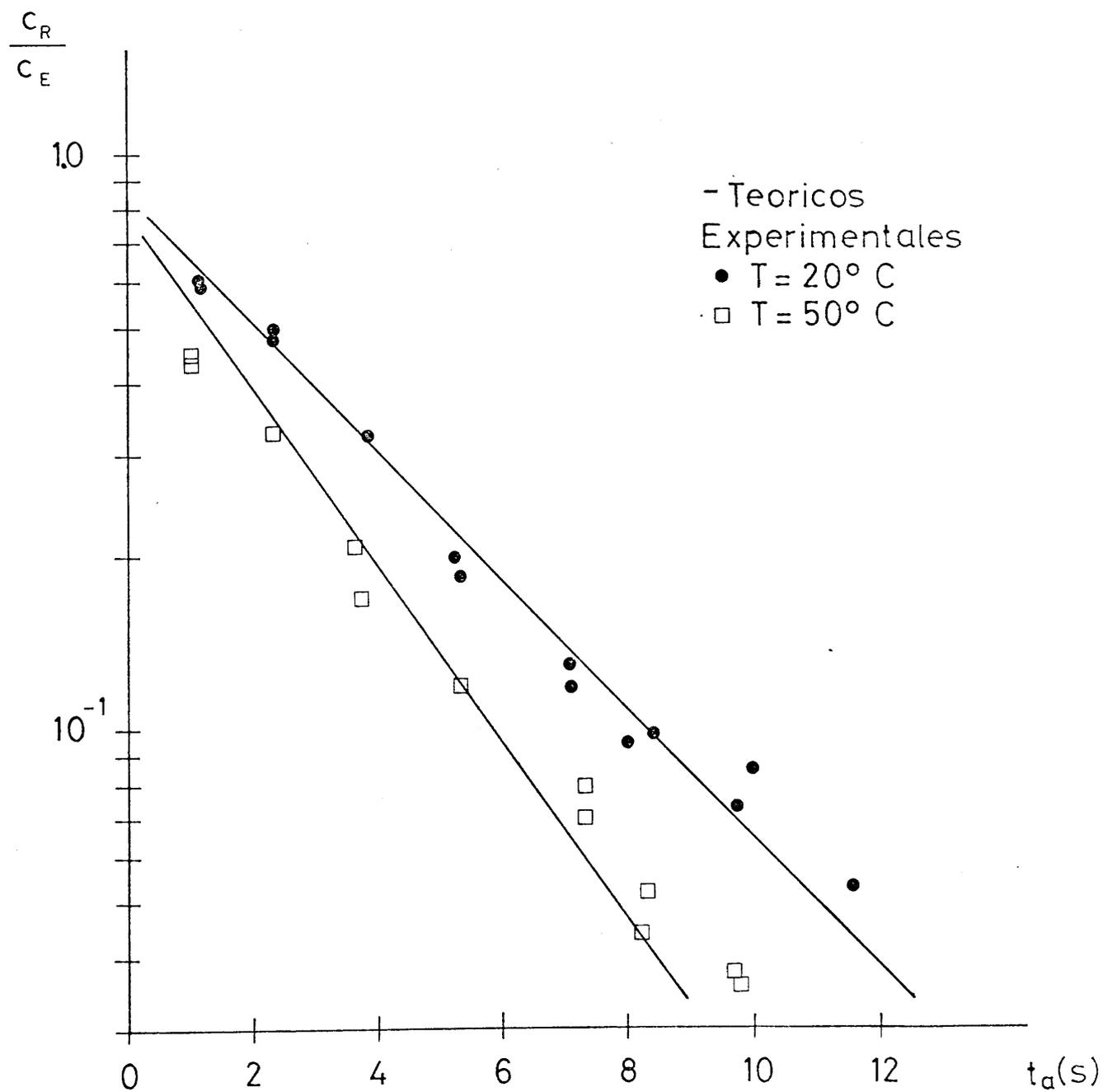
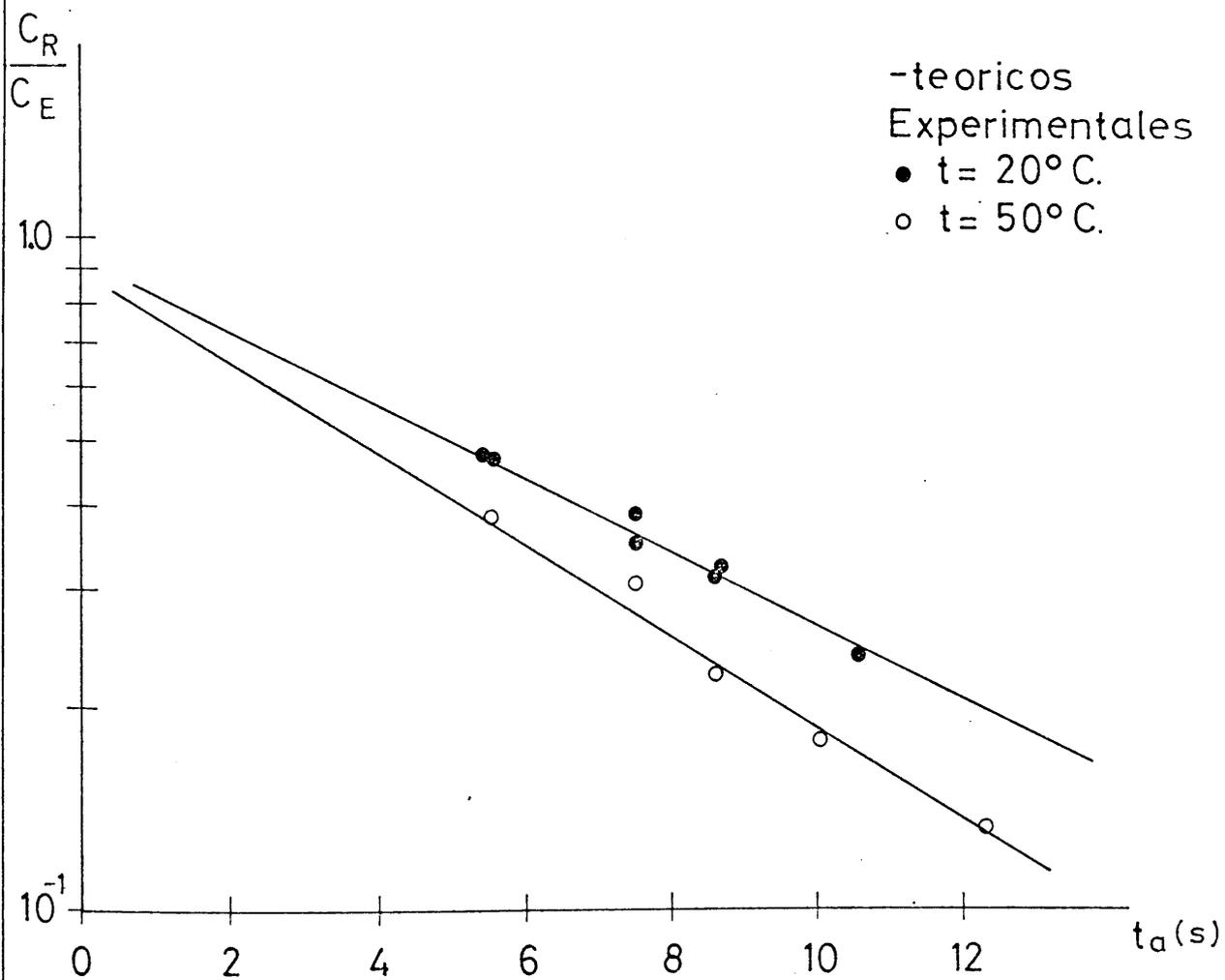


FIGURA 5-35

SISTEMA: BENCENO-BUTANOICO-AGUA

Boquilla C



cocientes

$$\frac{Sh}{Re_d^2 \left[\frac{\mu d}{\mu c} \right]^{0,42}} \quad \text{y} \quad \frac{Sh}{Re_d^2 \left[\frac{\mu d}{\mu c} \right]^{0,98}}$$

que representados frente al número de Schmidt, fig. 5.36, - se ajustan aceptablemente a las líneas definidas por las ecuaciones [5.51] y [5.52] .

Realizando un tratamiento semejante para el sistema -- Agua- butanónico- benceno, se observa que no se ajusta a las anteriores ecuaciones fig. 5.36 si no que los puntos experimentales de este sistema quedan apreciablemente mas bajos; - es decir la velocidad de transferencia del butanoico es considerablemente menor que la de los otros solutos. Esto induce a pensar que la magnitud molecular del soluto puede originar la aparición de una cierta resistencia interfacial, ya - que la existencia en su molécula de un resto hidrófobo de mayor magnitud molecular puede hacer que se comporte como un agente de superficie modificando las condiciones de la interfase.

Con objeto de comprobar esta hipótesis se han calculado los valores de K_d y los grupos adimensionales que intervienen en las ecuaciones [5.51] y [5.52] utilizando los datos de S. Fernandez Ponce de Leon obtenidos en el mismo dispositivo, para el sistema agua- etanónico- benceno con un agente de superficie (Nonil fenol con 2 moles de Oxido de Etileno) disuelto en la fase dispersa. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.55 .

Representados en la forma ya indicada se observa que a

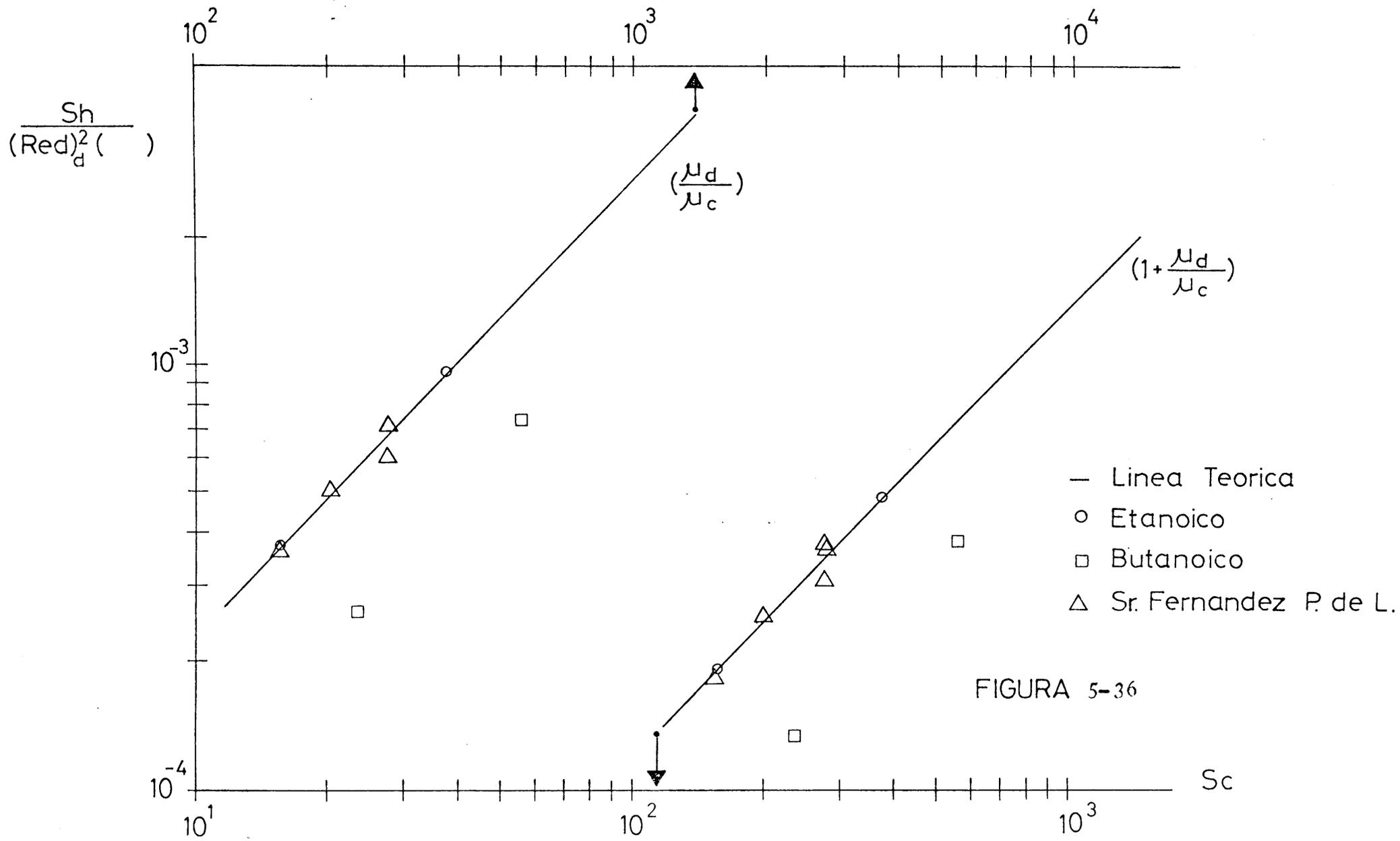


FIGURA 5-36

TABLA 5.54

Valores medios de Kd y grupos adimensionales

Sistema Agua - Etanoico - Benceno

<u>Sistema</u>	<u>Kd (cm/s)</u>	<u>Sh_d</u>	<u>Re_d</u>	<u>Sc_d</u>	<u>$\frac{\mu_d}{\mu_c}$</u>
AB-30-D	0,0312	739	1089	274	0,71
AB-40-D	0,0342	688	1239	206	0,76
AB-50-D	0,0355	602	1361	157	0,80
AB-30-F	0,0291	810	1250	274	0,71
AB-30-E	0,0300	714	1069	274	0,71

TABLA 5.55

Sistema: Agua - Etanoico - Benceno

Sistema	Kd (cm/s)	Sh _d	Re _d	Sc _d	$\frac{\mu_d}{\mu_c}$
2-30-10 ⁻¹	0,0043	95	906	274	0,71
2-30-10 ⁻²	0,0131	303	991	274	0,71
2-30-10 ⁻³	0,0266	580	993	274	0,71
2-30-10 ⁻⁴	0,0239	521	951	274	0,71
2-40-10 ⁻¹	0,0048	90	1034	206	0,76
2-40-10 ⁻²	0,0143	275	1105	206	0,76
2-40-10 ⁻³	0,0287	527	1125	206	0,76
2-40-10 ⁻⁴	0,0304	543	1097	206	0,76
2-50-10 ⁻¹	0,0051	80	1019	157	0,80
2-50-10 ⁻²	0,0168	270	1212	157	0,80
2-50-10 ⁻³	0,0331	499	1191	157	0,80
2-50-10 ⁻⁴	0,0310	472	1202	157	0,80

Nota: En la designación del sistema el primer número indica que se utiliza nonil-fenol con 2 moles de oxido de etileno, el segundo la temperatura en °C y el tercero representa la concentración de agente de superficie en % en peso.

bajas concentraciones, el aducto de 2 moles de Oxido de Etileno no ofrece resistencia apreciable a la transferencia de materia, figura 5.37 y 5.38. Cuando la concentración de Agente de Superficie aumenta disminuyen los valores del coeficiente, observándose que el ácido butanóico se comporta como un Agente de Superficie de concentración 10^{-2} en tanto por ciento en peso, $3 \cdot 10^{-4}$ molg/l, fig. 5.37 y 5.38, y parece que este Agente de Superficie no afecta a la velocidad de transferencia cuando se utiliza a concentraciones inferiores a 10^{-3} % en peso, 10^{-5} molg/l.

La resistencia interfacial provocada por el ácido butanóico ha sido puesta de manifiesto por Shimbashi y col. (1965 y 1975) al estudiar la transferencia de este soluto en varios sistemas inmiscibles. Por otra parte Harada y col. (1975) estudian la transferencia de ácidos carboxílicos entre agua y benceno, encontrando que los ácidos etanoico y propanoico no ofrecen resistencia apreciable; en cambio la resistencia interfacial es significativa en el ácido butanoico y muy importante en el ácido valerianico.

El estudio bibliográfico realizado parece poner de manifiesto que a partir de cuatro átomos de carbono la resistencia interfacial comienza a ser apreciable, aumentando ésta con la magnitud molecular del soluto, ya que el carácter de agente de superficie aumenta en este mismo sentido.

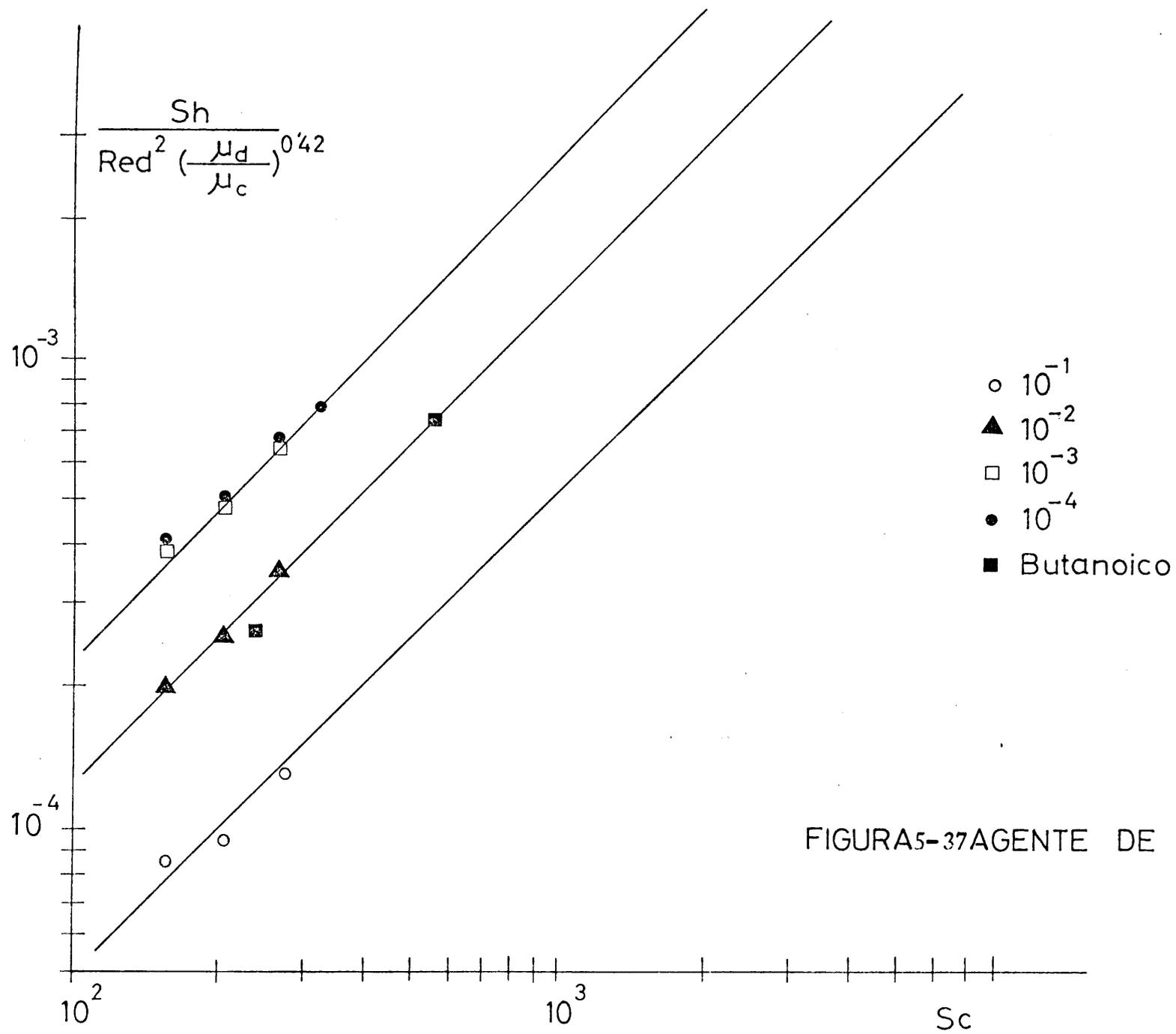


FIGURA 5-37 AGENTE DE SUPERFICIE

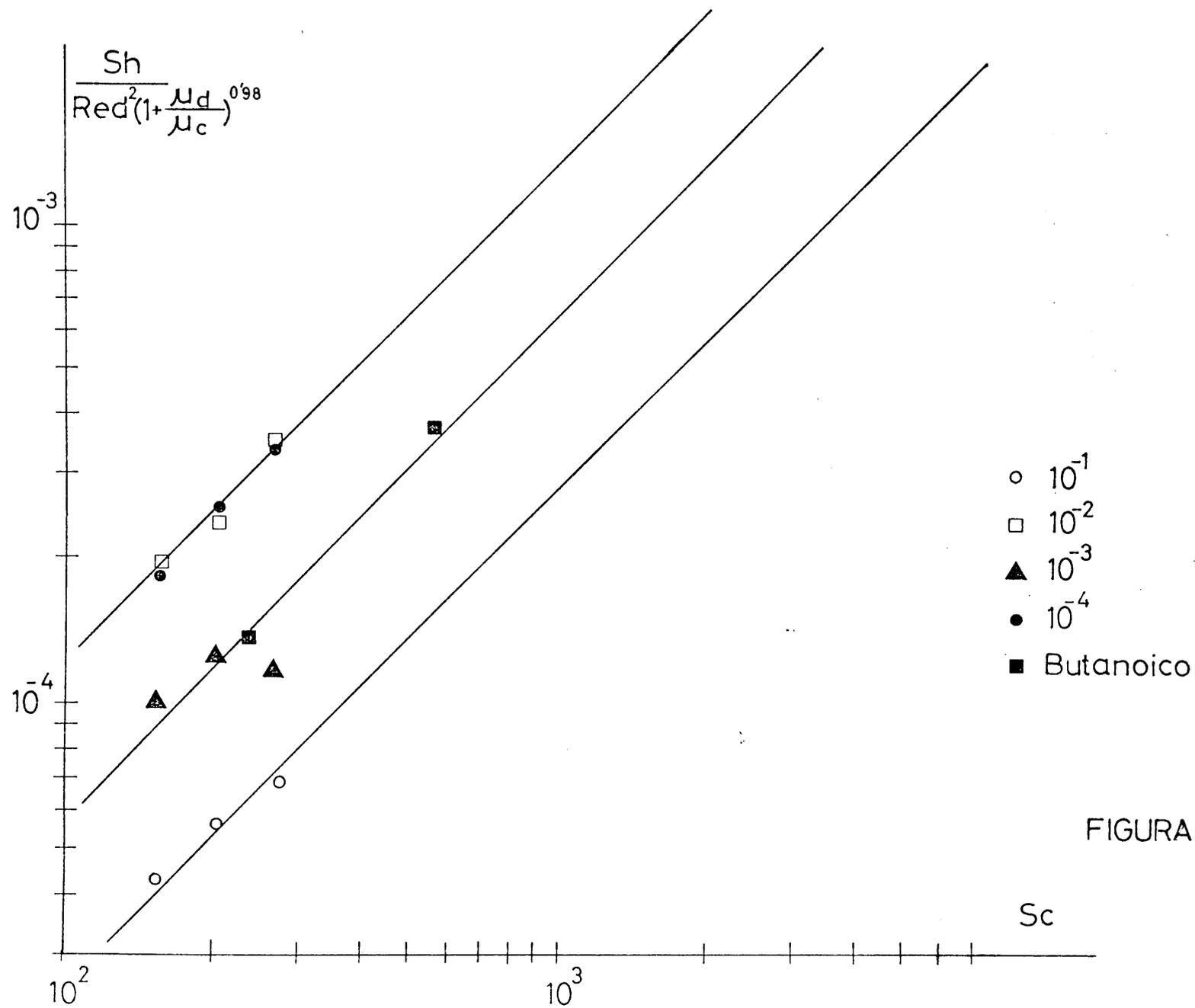


FIGURA 5-38

5.2.4. Comparación de las ecuaciones de transferencia obtenidas

Las ecuaciones [5.51] y [5.52] expresan la influencia de las variables de operación y de la naturaleza del disolvente y del soluto sobre el coeficiente de transferencia de materia en los procesos de extracción de las gotas en régimen oscilante y en ausencia de resistencia interfacial. Ambas ecuaciones se han utilizado para calcular los números de Sherwood correspondientes a todos los experimentos realizados que se representan frente a los valores determinados experimentalmente en las figuras 5.39 y 5.40. La desviación máxima encontrada entre el valor experimental y teórico, con una y otra ecuación es inferior al 10% y al 15% respectivamente.

Sh Experimental

FIGURA 5-39 COMPARACION ENTRE
RESULTADOS TEORICOS
Y EXPERIMENTALES

1200

1100

1000

900

800

700

600

500

$$Sh = 1.3 \cdot 10^{-6} \cdot Re^2 \left(\frac{\mu_d}{\mu_c} \right)^{0.42} (Sc)^{1.11}$$

- P. BENCENO
- △ P. TOLUENO
- P. CICLOHEXANO
- P. n-HEPTANO
- A. BENCENO

Sh Teorico

500

600

700

800

900

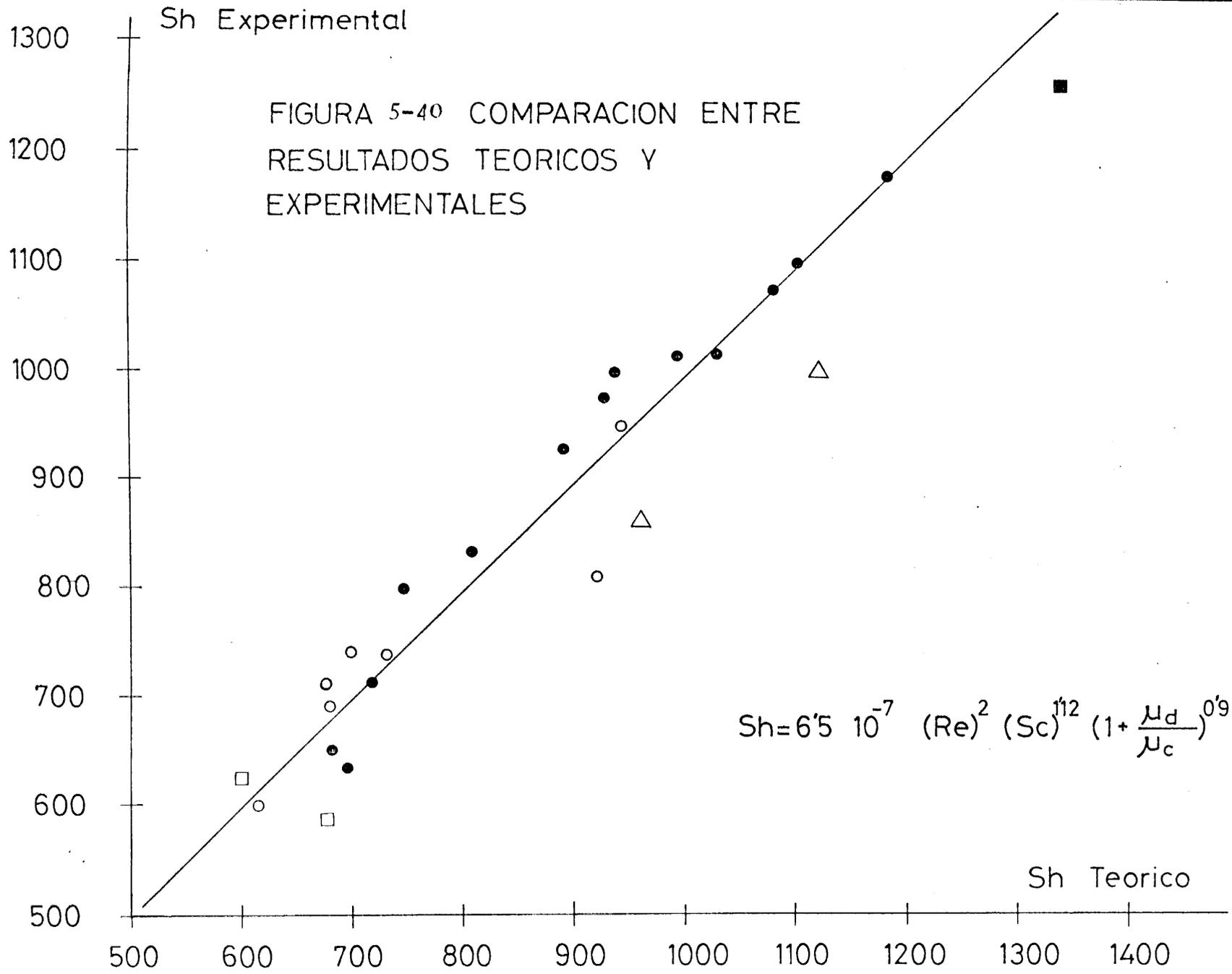
1000

1100

1200

1300

1400



6. CONCLUSIONES

Como consecuencia de la investigación desarrollada se han obtenido las siguientes conclusiones:

1ª) Los resultados experimentales del equilibrio de distribución de ácidos carboxílicos lineales (de dos a cuatro átomos de carbono) entre agua y varios disolventes orgánicos son consistentes con la disociación del soluto en la fase acuosa y su dimerización en la fase orgánica.

2ª) El coeficiente de reparto entre las especies moleculares simples en ambas fases, está relacionado con la temperatura mediante la expresión:

$$K_1 = A \exp \left[- \frac{19.100}{RT} \right]$$

La variación de entalpía asociada a este equilibrio ha resultado ser independiente de la naturaleza de la fase orgánica y del número de átomos de carbono del ácido, en los sistemas estudiados. Este resultado parece indicar que -- 19,1 KJ/molg representa el calor de solvatación del grupo carboxílico.

3ª) Para el sistema agua-benceno el factor preexponencial que aparece en la conclusión anterior es función del número de átomos de carbono del soluto, y la expresión final obtenida para la constante de reparto de los sistemas agua-ácido alifático-benceno es

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

ecuación que permite calcular la constante de reparto en función del número de átomos de carbono del soluto y de la temperatura.

4ª) Para los sistemas agua-propanoico-disolvente orgánico, el coeficiente de reparto es función de la tensión interfacial del sistema puro, exento de soluto, de acuerdo con una expresión análoga a la propuesta por Vignes

$$K_1 = B \exp \left[-0,15\sigma \right]$$

donde B es una función de la temperatura.

5ª) El estudio de la influencia de la temperatura sobre la constante de dimerización, K_3 , indica que la variación de entalpia asociada a esta reacción es muy semejante para los dos hidrocarburos aromáticos y para los dos parafínicos, aunque distintas entre si.

Para el sistema agua-benceno se ha comprobado que la constante de dimerización es independiente de la magnitud molecular del soluto, siendo solo función de la temperatura. La expresión obtenida es:

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

6ª) La observación experimental del movimiento de las gotas, en los sistemas estudiados, pone de manifiesto que éstas oscilan y se deforman continuamente en su trayectoria; esto indica que la circulación y turbulencia internas deben contribuir en gran medida a la transferencia de materia. Se ha comprobado la aplicabilidad de las ecuaciones de Klee y Treybal y Hu y Kintner, para predecir el movimiento oscilante de las gotas.

7ª) Se ha calculado un coeficiente medio de transferencia de materia, incluyendo las etapas de formación y ascenso. Los valores obtenidos indican que éste coeficiente es independiente del tiempo de ascenso; este resultado pone de manifiesto que las velocidades de transferencia de materia en las etapas de formación y ascenso son prácticamente iguales.

8ª) Para los sistemas estudiados, excepto cuando se emplea butanoico como soluto, se ha deducido la expresión adimensional

$$Sh_d = 1,3 \cdot 10^{-6} \cdot Re_d^{1,11} \cdot Sc \left[\frac{H_d}{H_c} \right]^{0,42}$$

válida para el cálculo del coeficiente medio de transferencia de materia. Además pone de manifiesto la escasa influencia de la difusividad molecular del soluto sobre k_d , es decir, que el transporte de materia en el seno de la fase dispersa es esencialmente turbulento.

9ª) Cuando se utiliza butanoico como soluto la velocidad de transferencia de materia disminuye apreciablemente. Puesto que la transferencia de materia en el seno de la fase dispersa es independiente de la difusividad molecular del soluto, este resultado parece indicar la existencia de resistencia interfacial, provocada por la acumulación de soluto en la interfase. Esta hipótesis se ha confirmado utilizando el sistema agua-etanoico-benceno en presencia de un agente de superficie, Nonil fenol con dos moles de óxido de etileno, habiéndose encontrado que una concentración de éste último de 10^{-2} % en peso, provoca una reducción en la velocidad de transferencia de materia equivalente a la observada en el sistema agua-butanoico-benceno.

7. NOMENCLATURA

- A Superficie interfacial calculada por el método de Kagan, cm^2 .
- Ag Superficie interfacial de la gota al desprenderse del capilar, cm^2 .
- Am Superficie interfacial media durante la etapa de formación, cm^2 .
- As Superficie interfacial de una gota, supuesta esférica, durante la etapa de formación, cm^2 .
- C Concentración de soluto, molg/l.
- C_A Concentración de equilibrio en la fase acuosa medida experimentalmente, molg/l.
- C_{Ai} Concentración inicial de ácido en fase acuosa, molg/l.
- C_E Concentración de soluto en el capilar, molg/l.
- Cg Concentración de soluto en el momento del desprendimiento, molg/l.
- Co Concentración de equilibrio en la fase orgánica, medida experimentalmente, molg/l.
- C_R Concentración de soluto en el refinado, molg/l.
- C^* Concentración de ácido en la fase continua en equilibrio con la fase orgánica, molg/l.

- D Coeficiente de difusión, cm^2/s .
- D_c Coeficiente de difusión del soluto en la fase continua, cm^2/s .
- d_e Diámetro equivalente de la gota, cm .
- Gr Numero de Grashof, $g d_e^3 \rho_c^2 / \mu^2$.
- k_c Coeficiente individual de transferencia de materia referido a la fase continua, cm/s .
- k_d Coeficiente individual de transferencia de materia referido a la fase dispersa, cm/s .
- K_1 Coeficiente de reparto.
- K_2 Constante de disociación del ácido en fase acuosa, molg/l .
- K_3 Constante de dimerización del soluto en fase orgánica, l/molg .
- K_d Coeficiente global medio para la etapa de formación y ascenso, cm/s .
- K_{d_a} Coeficiente global medio de transferencia de materia referido a la fase dispersa durante la etapa de ascenso, cm/s .
- K_{d_f} Coeficiente global medio de transferencia durante la etapa de formación, cm/s .

- m Coeficiente de reparto
- Pe_d Numero de Peclet calculado con respecto a la fase dispersa, $d_e u_a / D$.
- q Caudal de fase dispersa, cm^3/s .
- r Radio de una esfera, cm.
- R Constante de los gases perfectos, $J/molg \text{ } ^\circ K$.
- Rec Numero de Reynolds referido a la fase continua, $\rho_c u_a d_e / \mu_c$
- Red Numero de Reynolds referido a la fase dispersa, $\rho_d u_a d_e / \mu_d$
- RV Relación de volúmenes, fase orgánica/fase acuosa.
- Sc_d Numero de Schmidt referido a la fase dispersa, $\mu_d / \rho_d D$.
- Sh_c Numero de Sherwood referido a la fase continua, $K_c d_e / D$.
- Sh_d Numero de Sherwood referido a la fase dispersa, $K_d d_e / D$.
- T Temperatura absoluta, K.
- t Tiempo, s.
- t_a Tiempo de ascenso, s.
- t_f Tiempo de formación, s.

- u_a Velocidad de ascenso, cm/s.
- V_g Volumen de la gota al desprenderse, cm^3 .
- V_R Volumen del resto de gota, cm^3 .
- V_s Volumen de la gota supuesta esférica y despreciando V_R , cm^3 .
- We Numero de Weber, $u_a \rho d / \sigma$
- $[AH_a]$ Concentración de soluto sin disociar en fase acuosa, molg/l.
- $[AH_o]$ Concentración de soluto en fase orgánica molg/l.
- $[(A_2H_2)]$ Concentración de dímero en fase orgánica, molg/l.
- μ_c Viscosidad de la fase continua, g/cm s .
- μ_d Viscosidad de la fase dispersa, g/cm s .
- ρ_c Densidad de la fase continua, g/cm^3 .
- ρ_d Densidad de la fase dispersa, g/cm^3 .
- σ Tensión interfacial, dinas/cm².

8. BIBLIOGRAFIA

- Adamson, A.W. : "Physical Chemistry of Surfaces", Ed. John Wiley, New York (1967).
- Angelo, J.B., Lightfoot E.N. y Horward D.W. : A.I.Ch.E. J., 12, 751 (1966).
- Bachman I. : Ind. Eng. Chem. Anal., 12 , 38 (1940)
- Bartell, F.E. y Davis, J.K.: J. Phys. Chem., 45 1321 (1941).
- Biancani, M. y de Filippo D.: Gazz. Chim. Ital., 88 1202 (1958)
- Boussinesq J. : Math. Pures appl. 60 285 (1905).
- Bravo R. V. : Tesis Doctoral, Granada (1978).
- Bulicka J. y Prochazka J. : Coll. Czech. Chem. Communications 41 3180 (1976).
- Burkhart L. Weathers P.W. y Sharer F.C. : A.I.Ch.E. Journal 22 1090 (1976)
- Calderbank F.H. y Patra R.P. : Chem. Eng. Sci. 21 719 (1966)
- Coulson J.M. y Skinner S.J.: Chem. Eng. Sci. 1, 197 (1952)
- Chandrasekhar S. y Hoelscher H.E. : A.I.Ch.E. Journal 21 103 (1975).

- Chifu E. y Albu I. : Ann. Chim. (Rome), 65 515 (1975).
- Davies M., Jones F. , Patnaik D. y Moelwyn Hughes E.A. :
J. Chem. Soc. London, 1249 (1951).
- Donahue D.J. y Bartell F. E. : J. Phys. Chem., 56 480 (1952)
- Dupouy J.P. y Kikindai T. : C.R. Acad. Sc. Paris, 268 1229
(1969)
- Dum I., Lapidus L. y Elgin J.C. : A.I.Ch. E.J. 11 158 (1965)
- Elzinga R.E. y Banchemo J.T. : Chem. Eng. Prog. Sym. Series,
55-29 149 (1959).
- Elzinga R.E. y Banchemo J.T. : A.I.Ch.E. Journal, 51-7 394
(1961)
- Fowkes F.M. : J. Phys. Chem., 67 2538 (1973)
- Garner F.H., Ellis S.R.M. y Roy V.M.G. : Chem. Engng. Sci. 2
14 (1953)
- Garner F.H. y Hole A.R. : Chem. Engng. Sci., 2 157 (1953)
- Garner F.H. y Tayeban M. : An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., 56B
479 (1960)
- Glass J.E. : J. Polym. Sci., 34 141 (1971)
- Gouda J.H. y Joos P. : Chem. Engng. Sci., 30 521 (1975)
- Griffith R.M. : Chem. Engng. Sci., 12 198 (1960)

- Groothuis H. y Zuiderweg F.J. : Chem Engng. Sci., 12 288 (1960)
- Groothuis H. y Zuiderweg F.J. : Chem Engng. Sci., 19 63 (1964)
- Groothuis H. y Kramers H. : Chem. Engng. Sci., 4 17 (1955)
- Hadamard J. : Compt. Rend., 152 1735 (1911)
- Hamielec A.E. y Johnson A.I. : Can. J. Chem. Engng., 40 41 (1962)
- Hand B.B. : J. Phys. Chem., 34 1961 (1930)
- Handbook of Chemistry and Physics 50 th Edition (1970)
- Handlos A.E. y Baron T. : A.I.Ch. E. J., 3 127 (1957)
- Hanson C. : " Recent advances in liquid liquid extraction", 584 (1971)
- Harada M., Imamura T. Fujiyoshi K. y Eguche W. : J. Chem. Engng. Japan, 8 233 (1975)
- Harkins W.D. : " Tecniqe of Organic Chemistry" 2^a Ed. 1 Interscience New York (1919)
- Harkins W.D. y Young F.F. : J. of Am. Chem. Soc., 41 499 (1919)
- Harriot P. : Can. J. Chem. Engng., 40 70 (1962)

- Harvey R.R. : J. Phys. Chem., 62 522 (1958)
- Heertjes P.M. y De Nie L.H. : Chem. Engng. Sci., 21 755 (1966)
- Heertjes P.M. y De Nie L.H. : Chem. Engng. Sci., 26 697 (1971)
- Heertjes P.M., Holve W.A. y Talsma H. : Chem. Engng. Sci.,
3 122 (1954)
- Higbie R. : Trans. Am. Inst. Chem. Engng., 31 365 (1935)
- Hu S. y Kintner R.C. : A.I.Ch. E. J. 1 42 (1955)
- Hughmark: Ind. Engng. Chem. Funds., 6 408 (1967)
- Hutchinson E. : J. Colloid. Sci., 3 269 (1948)
- Imaishi N. y Fujinawa : J. Chem. Engng. Japan, 7 81 (1974)
- Jeffreys G. V., Davies G.A. y Pitt K. : A.I.Ch. E. J. 51
(1971)
- Johnson A. I. y Hamielec A.E. : A.I.Ch. E. J. 6 145 (1960)
- Kagan S.Z., Kovalev N. y Zekharychev A.P. : Theor. Foundati-
ons Chem. Engng., 6 827 (1974)
- Keith F.W. y Hixson A.N. : Ind. Engng. Chem., 47 258 (1955)
- Kimura S. y Miyauchi T. : Chem Engng. Sci., 21 1057 (1966)
- Kinard G.E. , Manning F.S. y Manning W.P. : Br. Chem. Engng.,
8 326 (1963)

- Klee A.J. Treybal R.E. : A.I.Ch. E. J., 2 444 (1956)
- Kling W. y Lange H. : Proc. Intern. Congr. Surface Activity London, 1 295 (1957)
- 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. : Gicholizn y Lesokhim. Prom., 15 9 (1962)
- Krishnamurthy V.V.G. y Jayarama Rao, G. y Venkata Rao C. : Trans. Indian. Inst. Chem. Eng., 6 161 (1954)
- Kronig R. y Brink J.C. : Appl. Sci. Res., A2 142 (1951)
- Kuznesov F.A., Lileeva A.K. y Smirnov N.F. : J. Appld. Chem. U. R. S.S., 34 1735 (1961)
- Licht W. y Conway J.B. : Ind. Engng. Chem., 42 1151 (1950)
- Licht W. y Pansing W.F. : Ind. Engng. Chem. 45 1885 (1953)
- Linde H. y Winkler K. : Z. Phys. Chem., 225 223 (1964)
- Linde H. y Winkler K. : Z. Phys. Chem. 230 207 (1965)
- Linton M. y Sutherland K.L. : Chem. Engng. Sci., 12 214 (1960)
- Nakaike Y., Tadenuma Y., Sato T. y Fujinawa K. : Int. J. Heat. Mass. Transfer, 14 1951 (1971)
- Newman A.B. : Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 27 310 (1931)

- Olander D.R. y Reddy L.B. : Chem. Engng. Sci., 19 67 (1964)

- Ostrovskii M.V., Busakov I.I. y Abranzon 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 Thobias D. E. : Industr. Engng. Chem., 34 693 (1942)

- Pal R.P. , Chatterjee A.K. y Chatoraj D.K. : J.Of Colloid. Sci., 52 46 (1975)

- Pereda J. y Fernandez Ponce de León S. : Tesis Doctoral Granada (1973)

- Prince R.G.H. y Hunter T.G. : Chem. Engng. Sci., 6 245 (1947)

- Quinn J.A. y Jeannin P.G. : Chem. Engng. Sci., 15 243 (1961)

- Raja Rao y Venkata Rao : J.Appl. Chem., 6 June (1956)

- Rehfeld S.J. : J. Colloid. and Interface Sci., 46 448 (1974)

- Rose P.M. y Kintner R.C. : A.I.Ch.E. J., 12 530 (1966)

- Rozen A.M. y Bezzubova A.I. : Theoreticheskie Osnovykhimieherkoi Tekhnologiu, 2 850 (1968)

- Sawistowski H.y Maroudas N.G. : Chem. Engng. Sci., 19 919 (1964)

- Schroeder R.R. y Kintner R.C. : A.I.Ch.E. J. 11 5 (1965)
- Scheibel E.G. : Ind. Eng. Chem., 46 2007 (1954)
- Sherwood T.K., Evans J.E. y Langcor J.V.A. : Ind. Engng. Chem., 31 1144 (1939)
- Shimbashi P. y Shiba T. : Bull. Chem. Soc. Japan, 38 572 (1975)
- Shimbashi P. : Bull. Chem. Soc. Japan, 48 626 (1975)
- Skelland A.H.P. y Sarduls Minhas : A.I.Ch.E. J. 17 1316 (1971)
- Skelland A.H.P. y Wellek R.M. : A.I.Ch. E. J., 10 491 (1964)
- Skelland A.H.P. y Wellek R.M. : A.I.Ch.E. J., 11 557 (1965)
- Speakman J.C. : J. Chem. Soc., 53 1449 (1933)
- Sternling C.V. y Scriven L.E. : A.I.Ch.E. J., 5 514 (1959)
- Tagliavini G., Arich G. y Viancani M. : Ann. Chim. (Rome), 292 45 (1955)
- Terjensen S.G. : Chem. Engng. Sci., 23 414 (1968)
- Thorsen G., Stordalen R.M. y Terjensen S.G. : Chem. Eng. Sci., 23 413 (1968)
- Tornberg E. : J. Of Colloid and Interface Sci., 60 50 (1977)

- Verma R.P. y Sharma M.M. : Chem. Engng. Sci., 30 279 (1975)
- Vignes A. : J. Chimie Phys., 84 966 (1960)
- Vogt H.J. y Geankoplis C.J. : Industrial Engng. Chem., 45 9 (1953)
- Walia D.S. y Vir D. : Chem. Engng. Journal, 12-2 133 (1976)
- Ward A.F.H. y Bruks L.H. : Trans. Faraday Soc., 48 1124 (1952)
- Ward W.J. y Quinn J.A. : A.I.Ch.E. J., 11 1005 (1965)
- Ward A.F.H. y Torday L. : J. Sci. Instruments., 21 143 (1944)
- Wellek R.M., Agrewal A.K. y Skelland A.H.P. : A.I.Ch.E. J. 12 854 (1966)
- West B.F. , Herrman A.J., Choug A.T. y Thomas L.E.K. : Industrial and Engng. Chem., 44 625 (1952)
- White R.R. y Churchill S.W. : A.I.Ch.E. J., 5 354 (1959)