

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

ABSORCION DE ISOBUTENO POR MEZCLAS
ETANOL-AGUA

Enero de 1.980

Ma. Felipa Garcia Cruz





UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA TÉCNICA

MANUEL BAO IGLESIAS, DIRECTOR DEL DEPARTAMEN-
TO DE QUIMICA TECNICA DE LA UNIVERSIDAD DE LA
LAGUNA.

CERTIFICO: Que el presente trabajo
sobre "Absorción de isobuteno por mezclas -
etanol-agua", ha sido realizado bajo la direc-
ción del Catedrático Dr. D. Fernando Camacho
Rubio, desde 1.972 hasta el momento, en los
laboratorios de este Departamento por la -
Lcda. D. María Felipa García Cruz, para aspi-
rar al grado de Doctor en Química.

Y para que conste, firmo el presente
certificado, en la Laguna a cuatro de Diciem-
bre de mil novecientos setenta y nueve.

La presente investigación se realizó en el Departamento de Química Técnica de la Universidad de La Laguna bajo la Dirección del Catedrático Dr. D. Fernando Camacho Rubio, en quien siempre encontré la ayuda que posibilitó mi labor.

También quiero expresar mi agradecimiento al Profesor Agregado Dr. D. Sebastián Delgado Díaz y al Profesor Dr. D. Gabriel Limiñana de la FÉ por las orientaciones que de ellos recibí.

Asimismo, deseo expresar mi gratitud al Catedrático Dr. D. Manuel Bao Iglesias por su incondicional ayuda en este trabajo.

Por último, quiero agradecer a todos mis compañeros del Departamento su desinteresada ayuda en todo momento y de forma especial al Lcdo. Felix Díaz González que colaboró directamente conmigo en la realización de parte de los experimentos.

.O. I N D I C E

	<u>Pagina.</u>
1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCION	5
2.1 Transferencia de materia en procesos de absorción	7
2.2 Modelos sobre la transferencia de ma- teria a través de la fase líquida	15
2.3 Interés industrial de los butenos	16
2.4 Absorción de isobuteno	17
2.5 Objeto de la presente investigación ..	19
3. TECNICA EXPERIMENTAL	21
3.1 Productos químicos utilizados	22
3.2 Aparato y procedimiento	23
3.2.1 Descripción de la instalación uti- lizada	23

3.2.2	Características de la columna	27
a)	Datos geométricos de la columna	27
b)	Cálculo de áreas interfaciales.	27
3.2.3	Procedimiento	34
3.3	Calibrados y métodos de análisis	35
3.3.1	Calibrados	35
a)	Medida del caudal de líquido ..	35
b)	Medida de los caudales de los gases	36
b.1)	Medida del caudal de isobuteno	36
b.2)	Medida del caudal de nitrógeno	45
3.3.2	Método de análisis	45
3.3.2.1	Calibrado del cromatógrafo	48
3.4	Solubilidad del isobuteno en mezclas etanol-agua	54
3.5	Cálculo de las constantes físicas de la fase líquida	57
3.5.1	Determinación de densidades	57

3.5.2	Determinación de viscosidades	57
3.5.3	Determinación de tensiones superficiales	59
3.6	Difusividad del isobuteno	62
4.	RESULTADOS	64
4.1	Solubilidad del isobuteno en disoluciones etanol-agua	65
4.2	Experimentos cinéticos	69
4.2.1	Influencia de la resistencia opuesta por la fase gaseosa	69
4.2.2	Transferencia del isobuteno a través de la fase líquida	73
5.	INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS	77
5.1	Solubilidad del isobuteno en disoluciones etanol-agua	78
5.2	Interpretación de los experimentos cinéticos	87
5.2.1	Influencia de la resistencia opuesta por la fase gaseosa	87
5.2.2	Transferencia del isobuteno a través	

de la fase líquida	96
5.2.2.1 Influencia de las condi- ciones hidrodinámicas ...	100
5.2.2.2 Influencia de las propie- dades físicas de la fase líquida	107
5.2.3 Resumen de la interpretación de - los experimentos	112
6. CONCLUSIONES	116
7. RECOMENDACIONES	119
8. NOMENCLATURA	121
9. BIBLIOGRAFIA	125

1. RESUMEN

En la presente investigación, se ha estudiado la absorción de isobuteno por mezclas líquidas etanol-agua.

En primer lugar se determinó experimentalmente la solubilidad del isobuteno en estas mezclas y los resultados obtenidos se correlacionaron mediante la siguiente ecuación:

$$C_e^{\circ} = 2,66 \times 10^{-6} \cdot e^{\frac{3195}{T}} [\text{etano}] - 9,06 \cdot 10^{-6} e^{\frac{3510}{T}} \text{ molKg/m}^3$$

en el intervalo de 20 a 40°C y para concentraciones de etanol en la fase líquida, superiores al 50% en peso.

C_e° representa la solubilidad a una presión parcial de soluto de una atmósfera, habiéndose comprobado experimentalmente que para presiones inferiores se cumple aproximadamente la ley de Henry.

Para el estudio cinético de la transferencia de materia en este sistema, se utilizó una columna de laboratorio de esferas y cilindros alternados de grafito, sobre el que descende la fase líquida poniéndose en contacto en contracorriente con el gas. Este contactor ha sido ya ampliamente

utilizado en nuestro Departamento y se dispone de métodos para evaluar, con suficiente precisión el área interfacial, al mismo tiempo que se ha comprobado que esta columna está prácticamente exenta de efectos finales.

Si la fase gaseosa es isobuteno puro saturado con respecto a la fase líquida, la velocidad de absorción de isobuteno está controlada por la resistencia opuesta por la fase líquida, ya que la densidad de flujo de isobuteno es independiente de la velocidad del gas en la misma.

Sin embargo, en los experimentos realizados con mezclas isobuteno-nitrógeno, la resistencia opuesta por la fase gaseosa empieza a influir sobre la velocidad de transferencia de materia, como era de esperar, si bien para composiciones de la fase gaseosa, con más del 50% en volumen de isobuteno, la resistencia de esta fase representa menos del 10% de la resistencia total.

En la interpretación de los experimentos de absorción, realizados con isobuteno puro, ha sido imposible explicar los resultados obtenidos en función de las condiciones hidrodinámicas y de las propiedades físicas del sistema exclusivamente. En efecto, para cada fase líquida, los valores del coeficiente individual de transferencia de materia se correlacionaban bien mediante la ecuación:

$$k_1 = \gamma \cdot Re^{0,425} Sc^{-0,272} \quad m/h$$

sin embargo, el valor de γ dependía de manera muy importante de la composición de la fase líquida.

Considerando también como variable, la concentración de etanol en la fase líquida, se ha conseguido correlacionar todos los resultados experimentales obtenidos en esta investigación, mediante la ecuación:

$$k_1 = (-0,0583 [\text{etanol}]^{-0,433}) Re^{0,425} Sc^{-0,272} \quad \text{m/h}$$

con un error de $\pm 5\%$.

El resultado obtenido en la interpretación, tanto de los experimentos de equilibrio como de los experimentos cinéticos, parece indicar que en la fase líquida tiene lugar algún tipo de interacción entre el isobuteno y el etanol, ya que la concentración de este último influye de una manera que no es posible explicar por los cambios de las propiedades físicas de la fase líquida que determina.

2. INTRODUCCION

Las operaciones de separación de mezclas homogéneas son de un gran interés en la Industria Química, tanto para la separación de las materias primas naturales en productos útiles, como para la separación de los efluentes de los reactores químicos.

En general, el método utilizado consiste en poner en contacto la mezcla con una segunda fase no miscible, hacia la cual se transfieren selectivamente sus componentes. Esta segunda fase no miscible puede ser ajena a la mezcla, como en las operaciones de absorción, extracción, adsorción, etc.; ó puede crearse a partir de la mezcla original por cambio de las condiciones de presión y temperatura como en las operaciones de destilación, cristalización, etc.

Cuando se trata de mezclas gaseosas cuya licuación exigiría temperaturas y presiones apreciablemente alejadas de las condiciones ambientales, la operación de absorción puede ser la económicamente más aconsejable si se dispone de un absorbente adecuado para la separación deseada. En la práctica, esta operación se llevará a cabo poniendo en

contacto, en un aparato adecuado la mezcla gaseosa a separar y el absorbente, durante un cierto tiempo y separando ambas fases a continuación. Los componentes de la mezcla que han pasado a la fase formada por el absorbente deberán a continuación separarse de éste, permitiendo su recuperación económica y la recirculación del absorbente si fuera necesario.

2.1. Transferencia de materia en procesos de absorción

Cuando se ponen en contacto una fase gaseosa y una fase líquida, que contienen un soluto en concentraciones tales que no corresponden al equilibrio de reparto, se inicia siempre un proceso de transferencia del soluto para alcanzar las condiciones de equilibrio. Si la presión parcial del soluto en la fase gaseosa, p_g , es mayor que la correspondiente al equilibrio con la fase líquida, p_e , el soluto se transferirá desde el seno de la fase gaseosa hasta la interfase, atravesará ésta, y pasará al seno de la fase líquida.

Si este proceso se lleva a cabo en un contactor discontinuo, régimen no estacionario, la presión parcial del soluto en la fase gaseosa irá disminuyendo con el tiempo, mientras que la concentración del soluto en la fase líquida aumentará y por consiguiente p_e . El equilibrio se alcanzará cuando p_g y p_e se igualen.

Por el contrario, en un contactor continuo, régimen

estacionario, las condiciones existentes en cada punto del aparato, no cambiarán con el tiempo. En este caso, el soluto transferido desde el gas al líquido es aportado al gas y eliminado del líquido continuamente, por el flujo de ambas fases.

La situación existente en un instante dado en un contactor discontinuo, ó en un punto dado en un contactor continuo, puede representarse en un diagrama presión parcial en el gas-concentración en el líquido, figura 2.1.

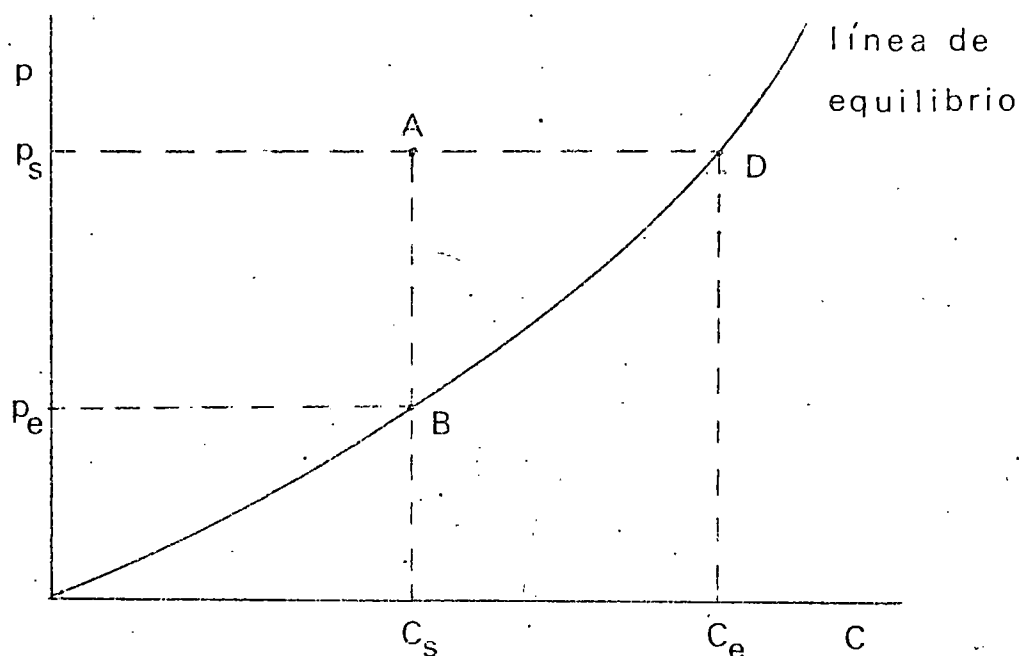


FIGURA 2.1

donde el punto A representa la situación indicada en el aparato y la línea de equilibrio, el lugar geométrico de las situaciones de equilibrio para el instante ó el punto consi-

derado.

Puesto que el soluto se está transfiriendo desde el gas al líquido, en el seno de ambas fases deberán existir gradientes de concentración del mismo, por lo que la situación existente a uno y otro lado de la interfase será de la forma indicada en la figura 2.2

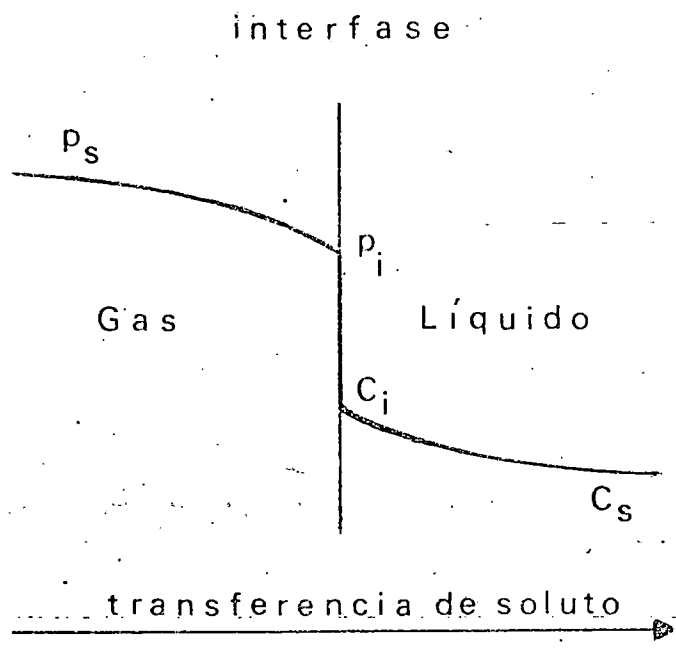


FIGURA 2.2

Normalmente se admite, Davies y Rideal (1963), que en la interfase existen condiciones de equilibrio, es decir, - se supone despreciable la resistencia interfacial a la transferencia del soluto. Esta hipótesis de trabajo ha dado buenos resultados hasta el momento cuando se trata de una interfase gas-líquido y no existen agentes de superficie en la fase líquida.

Por tanto, los valores de p_i y C_i deben corresponder a un punto de la línea de equilibrio de la figura 2.1 (se supone que no existen gradientes de temperatura en sentido normal a la interfase) y puesto que p_i debe ser menor que p_s para que el soluto salga de la fase gaseosa y C_i mayor que C_s para que el soluto entre en la fase líquida, el punto representativo de las condiciones en la interfase, debe estar comprendido entre los puntos B y D de la figura 2.1.

Los coeficientes de transferencia de materia se definen como las constantes de proporcionalidad entre la densidad de flujo de soluto, N_s , en el instante ó en el punto considerado, y la correspondiente fuerza impulsora.

$$N_s = K_G (p_s - p_e) = K_L (C_e - C_s) = k_G (p_s - p_i) = k_L (C_i - C_s) \quad [2.1]$$

donde los coeficientes globales, K_G y K_L , representan la inversa de la resistencia global a la transferencia del soluto y los coeficientes individuales, k_G y k_L , la inversa de la resistencia de la fase gaseosa y de la fase líquida, respectivamente.

Si en la figura 2.1 se representan también las condiciones existentes en la interfase y se denomina n y n' a las pendientes de las rectas \overline{BI} y \overline{BD} , figura 2.3,

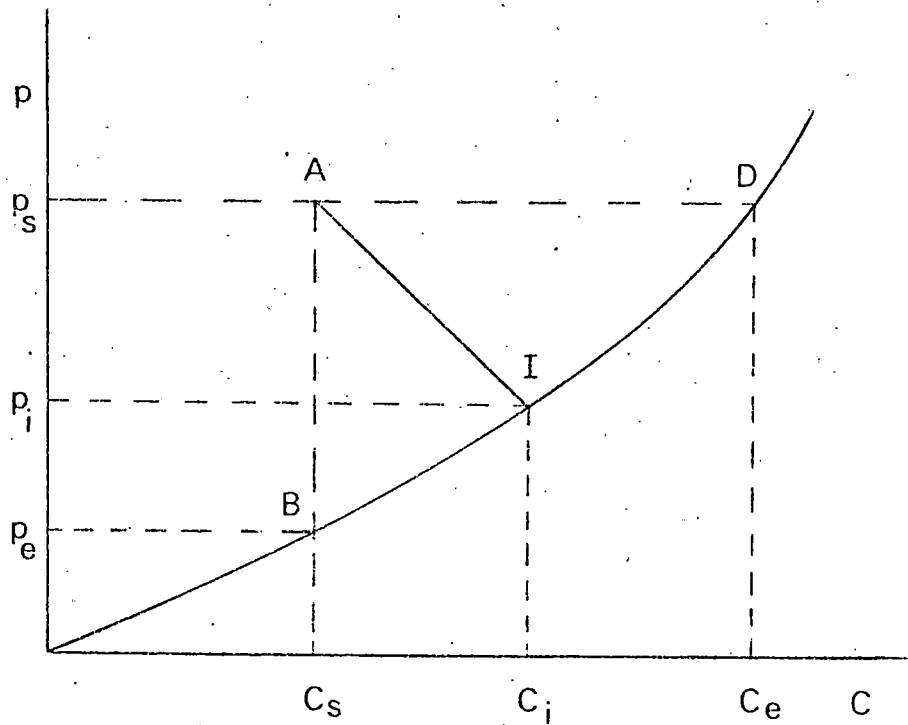


FIGURA 2.3

puede deducirse fácilmente la relación entre los cuatro coeficientes de transferencia de materia definidos por la ecuación [2.1]

$$\frac{1}{K_G} = \frac{n'}{K_L} = \frac{1}{k_g} + \frac{n}{k_1} \quad [2.2]$$

en el caso particular de que la línea de equilibrio sea recta, las pendientes n y n' serán iguales entre sí e iguales a la constante de la ley de Henry.

De la ecuación [2.1] se deduce que la recta \overline{AI} , que une el punto que representa las condiciones existentes en el seno de las dos fases y el que representa las condiciones existentes en la interfase (línea de unión) tiene por

ecuación

$$\frac{P_s - P_i}{C_s - C_i} = \frac{k_i}{k_g} \quad [2.3]$$

De acuerdo con esta última ecuación, si la resistencia que opone la fase gaseosa a la transferencia del soluto es mucho más pequeña que la que opone la fase líquida, la pendiente de la línea de unión será prácticamente cero y el punto I coincidirá con el punto D. Por el contrario, si la resistencia de la fase líquida es mucho más pequeña que la de la fase gaseosa la pendiente tenderá a infinito y el punto I coincidirá con el punto B.

Estas circunstancias, se utilizan para el estudio experimental de los coeficientes individuales de transferencia de materia, ya que los coeficientes globales más fáciles de calcular experimentalmente dependen del nivel de concentración de soluto en ambas fases a través de las pendientes n y n' como se observa en la ecuación [2.2], además de ser influidos por un número mucho mayor de variables.

En los aparatos industriales en que se llevan a cabo las operaciones de absorción, el contacto entre ambas fases se consigue dispersando una de ellas en el seno de la otra, por lo que el área interfacial es también una magnitud desconocida, por esta razón, se suelen utilizar con vistas al diseño los llamados coeficientes volumétricos de transferencia de materia, que engloban también el área inter

facial específica, a_i , transformándose la ecuación [2.1] en la forma:

$$N_s \cdot a_i = K_G a_i (p_s - p_g) = K_L a_i (C_g - C_s) = k_g a_i (p_s - p_j) = k_l a_i (C_i - C_s) [2.4]$$

Los coeficientes volumétricos dependerán por tanto no sólo de las condiciones hidrodinámicas y de las propiedades físicas del sistema sino también de la geometría del aparato, de la naturaleza de las superficies sólidas existentes (condiciones de mojado por la fase líquida) y de la tensión superficial, puesto que aunque la resistencia interfacial sea despreciable, esta última variable debe influir apreciablemente sobre el área interfacial específica.

Con vistas a profundizar en el mecanismo por el que tiene lugar la transferencia de un soluto en el seno de una fase homogénea, interesa simplificar al máximo el dispositivo experimental para interpretar más fácilmente los resultados obtenidos. Por esta razón, en las investigaciones de carácter básico se utilizan contactores de laboratorio de área interfacial conocida, y se procura que el sistema elegido sea tal que la velocidad de transferencia de materia esté controlada por una sola de las dos fases.

Los aparatos utilizados en las investigaciones de carácter básico sobre transferencia de materia, responden generalmente a alguno de los siguientes tipos:

- a) Columnas de paredes mojadas.
- b) Aparatos en que se forman películas líquidas sobre superficies sólidas móviles.
- c) Contactores de chorro líquido
- d) Columnas de discos
- e) Columnas de esferas
- f) Columnas de esteras y cilindros, etc.

que permiten un conocimiento previo del área interfacial con menor error que el resto de las variables de operación que han de controlarse y medirse en estas investigaciones.

Para conseguir que la velocidad de transferencia esté controlada por la resistencia de una sola fase, pueden utilizarse sistemas en los que el soluto constituya una de las dos fases que se ponen en contacto, así por ejemplo la evaporación de líquidos puros, poniéndolos en contacto con un gas inerte, no soluble, permite estudiar la transferencia de materia a través de la fase gaseosa, mientras que la absorción de gases puros permite estudiar la transferencia de materia a través de la fase líquida, si bien en este caso para evitar que al fenómeno en estudio se superpongan otros procesos de transferencia de materia y transmisión de calor, es conveniente saturar previamente el gas con el líquido que se utiliza como absorbente.

Otra posibilidad para estudiar la transferencia de materia a través de una fase gaseosa, es conseguir que en la fase líquida se produzca una reacción suficientemente

rápida entre el soluto que se absorbe y un reactivo de la fase líquida, ya que en estos casos (absorción con reacción química), cuanto más rápida es la reacción química que tiene lugar en la fase líquida, menor es la resistencia de esta fase a la transferencia de materia.

En este último sentido, conviene destacar que un contactor gas-líquido de área interfacial conocida en el que como fase gaseosa se utiliza en soluto puro, puede considerarse como un reactor heterogéneo gas-líquido de laboratorio apto para el estudio cinético de este tipo de reacciones.

2.2 Modelos sobre la transferencia de materia a través de la fase líquida

Hasta el momento, se han propuesto diversos modelos para representar la transferencia de materia a través de una fase líquida, los primeros en el orden histórico basados en las ecuaciones de difusión, y los que más se utilizan hoy en día basados en las distintas teorías sobre la turbulencia.

En el primer sentido, cabe destacar la teoría de la película propuesta por Lewis y Whitman en 1.923 y la teoría de la penetración en sus dos versiones, Higbie (1935) y Danckwerts (1951). Ambos modelos utilizan un parámetro que es preciso determinar de manera indirecta a partir de los resultados experimentales y se basan en la difusión en régimen estacionario y en régimen no estacionario respectivamente.

De los modelos basados en las teorías sobre la turbulencia, cabe destacar el de la difusividad turbulenta de Levich (1962), también de un sólo parámetro, que se basa en represen-

tar la densidad de flujo por transporte turbulento de una manera análoga a la primera ley de Fick, introduciendo el concepto de difusividad turbulenta como una función cuadrática de la distancia a la interfase.

Aunque se han propuesto otros modelos con el mismo fin, los citados anteriormente son los de más amplia aplicación de un sólo parámetro.

Por otra parte, la extraordinaria complejidad del fenómeno en estudio y su gran interés práctico, han determinado que su ataque desde un punto de vista empírico sea utilizado ampliamente por los investigadores, no sólo en la primera etapa del desarrollo de la Química Técnica (1905-1935), sino incluso hoy día.

Es decir, la aplicación del análisis dimensional y de la experimentación, con vistas a correlacionar las distintas variables que intervienen en el proceso, mediante ecuaciones entre módulos adimensionales

2.3 Interés industrial de los butenos

La fracción C_4 procedente de la rectificación del petróleo o del craqueo térmico y catalítico de alguna de sus fracciones, es de un gran interés en la industria petroquímica, fundamentalmente para la obtención de butadieno - por deshidrogenación; de alcoholes alifáticos, por hidratación o por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno; - de ácidos carboxílicos por oxidación; de gasolinas de alto

índice de octanos, por alquilación; etc.

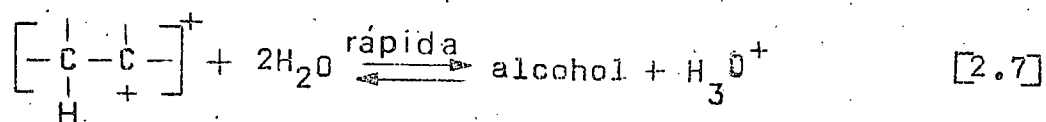
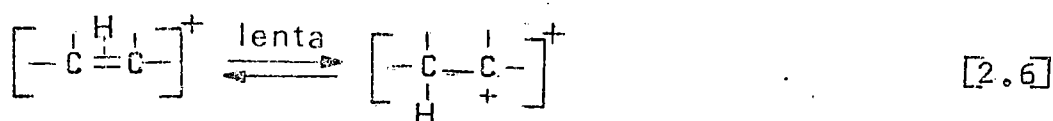
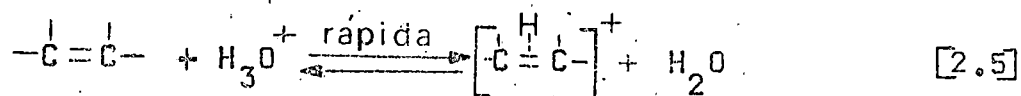
Dentro de las aplicaciones industriales de los butenos, como materia prima para la obtención de otros productos útiles, el 1-buteno puede considerarse, generalmente, equivalente a los dos isómeros (cis y trans) del 2-buteno, ya que las reacciones de isomerización entre estos tres compuestos se producen con gran facilidad. Sin embargo, la separación del isobuteno de la mezcla de butenos es una operación necesaria, puesto que la isomerización de esqueleto carbonado, requiere condiciones mucho más drásticas.

Esta separación, se lleva a cabo en la industria por absorción del isobuteno en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico, lo que permite obtener un gas formado esencialmente por butenos lineales e isobuteno puro o alcohol t-butílico.

2.4 Absorción de isobuteno

La absorción de olefinas en disoluciones acuosas de carácter ácido, permite la separación de olefinas ramificadas, en uno de los dos carbonos que soportan el doble enlace, de las olefinas lineales, ya que su velocidad de hidratación es mucho mayor; como han puesto claramente de manifiesto Davis y cols. (1928), (1930), que encuentran que las velocidades de absorción de isobuteno con respecto al 2 buteno y al 1 buteno, son del orden de 100 y 200 veces mayor respectivamente.

De acuerdo con Taft (1952), (1955) el mecanismo por el que tiene lugar la reacción entre el isobuteno y la fase acuosa de carácter ácido, es el siguiente:



donde en la primera etapa se forma un complejo π entre la olefina y un protón de un ión hidronio.

La cinética de la absorción de isobuteno por disoluciones acuosas de ácido sulfúrico en el rango de concentraciones de interés industrial, ha sido estudiada en un tanque agitado y en un contactor de chorro líquido por Gehlawat y Sharma (1968). Estos autores encuentran que la reacción puede considerarse de pseudoprimer orden y que la constante de velocidad a 30°C varía desde 56 seg^{-1} para una concentración del 50% en ácido sulfúrico a $7,9 \cdot 10^5 \text{ seg}^{-1}$ para una concentración del 71%, con una energía de activación aparente de 13,0 Kcal/molg.

Actualmente, se está prestando gran interés a la sustitución de los ácidos inorgánicos, sulfúrico y nítrico

principalmente, por resinas de intercambio iónico en los procesos anteriormente comentados, Gupta y Douglas (1967).

2.5 Objeto de la presente investigación

El interés sobre el estudio de la transferencia de materia en fase líquida, sigue atrayendo la atención de los investigadores, como lo demuestra el número de trabajos de investigación publicados sobre este tema.

Sin embargo, la mayoría de estos trabajos utilizan agua o disoluciones acuosas de sales como absorbentes y gases tales como CO_2 , SO_2 , O_2 , NO y NO_2 , SH_2 , Cl_2 etc. como solutos; siendo relativamente escasos los trabajos de investigación sobre este tema, que utilizan disolventes no acuosos y substancias más complejas que las anteriormente citadas como solutos.

Dado el interés industrial de la absorción de isobuteno para su separación de los butenos isómeros y la experiencia de que se dispone en nuestro Departamento sobre el estudio experimental de los procesos de absorción en contactores de laboratorio, fundamentalmente columnas de esferas y cilindros y columnas de paredes mojadas, se decidió estudiar la absorción de esta olefina por mezclas etanol-agua, con vistas a profundizar en el mecanismo por el que tiene lugar la transferencia de materia en la fase líquida y simultáneamente obtener datos que podrían ser de interés práctico.

Con este objeto, se planeó un programa experimental para estudiar los siguientes aspectos:

- a) solubilidad del isobuteno en mezclas etanol-agua a distintas temperaturas
- b) velocidad de transferencia de isobuteno desde una fase gaseosa a mezclas etanol-agua, analizando el efecto de las siguientes variables
 - caudal de líquido
 - caudal de gas
 - presión parcial de isobuteno en el gas
 - temperatura, y
 - composición de la fase líquida

en un contactor de esferas y cilindros alternados que se describe en la parte 3 de esta Memoria.

3. TECNICA EXPERIMENTAL

3.1. Productos Químicos Utilizados

En esta investigación se emplearon como productos principales los siguientes:

- Isobuteno gas (OXICAN) con designación comercial N20.
- Nitrógeno gas (OXICAN), embasado en bala de acero a 150 atmósferas de presión y riqueza superior al 99%.
- Etanol comercial rectificado y diluido a cinco concentraciones diferentes.

Debido al gran consumo de etanol se decidió reutilizarlo, para lo cual, al terminar cada experimento, se procedía a rectificaciones sucesivas del mismo hasta que se comprobaba por análisis cromatográfico la ausencia de isobuteno, diluyéndolo a continuación con agua destilada, a las concentraciones deseadas.

La concentración de etanol rectificado, así como las de las disoluciones que se prepararon, se determinaron a

partir de medidas de densidad, realizadas con un densímetro de inmersión a temperatura constante. Este método se consideró adecuado, dado que, su exactitud estaba dentro de los límites tolerados.

3.2. Aparato y procedimiento

3.2.1. Descripción de la instalación utilizada

La realización de los experimentos, se llevó a cabo en un contactor gas-liquido de laboratorio, de área interfacial conocida, formado por una columna de esferas y cilindros de grafito, propuesta por Costa (1.959) y (1.962), del mismo tipo que la descrita en publicaciones anteriores de nuestra escuela, Limiñana de la Fé (1.974), Díaz González (1977) y Hernández Armas (1975).

La columna está constituida, esencialmente, por un tubo de vidrio pyrex de 50 cm de altura y 3 cm de diámetro interior en el que se sitúan axialmente una serie de esferas y cilindros alternados de grafito, atravesados por un hilo de nylon. Delante de la primera esfera, se situó un pequeño cono del mismo material, con objeto de evitar las salpicaduras que se producirían en el tubo, si el chorro líquido chocara directamente con la primera esfera, comprobándose, además, que la presencia del cono mejoraba las condiciones hidrodinámicas de la película de líquido, descendente, en el sentido de evitar la aparición de zonas secas.

Para mantener una temperatura de operación constante, el tubo, está provisto de una doble pared por la que circu-

la agua procedente de un termostato.

En la figura 3.1., se muestra un esquema general de la instalación utilizada.

Como fase líquida, se usaba una disolución etanol-agua, que es impulsada desde el termostato, 1, hasta la válvula reguladora de caudal, 2, pasando a continuación por el diafragma calibrado, 3, donde se regula y mide el caudal, antes de entrar en el contactor se mide la temperatura de la fase líquida mediante el termómetro, 4.

El líquido entra en la columna por un tubo inyector, 5, fluye en forma de capa por los elementos de la columna, esferas y cilindros, 6, y finalmente abandona el contactor por un tubo colector, 7. El tubo inyector, el colector y el relleno, están atravesados axialmente por un hilo de nylon de sujección.

Para conseguir una alimentación continua de líquido a través del relleno, el tubo inyector está provisto de un estrechamiento en su parte inferior, que permite la formación de una columna de líquido en él, y se evita así las pulsaciones que se producirían si dicho tubo no estuviese lleno.

El tubo colector, posee en su extremo superior un ensanchamiento en forma de embudo para asegurar una buena recogida del líquido, y se mantiene siempre lleno con ayuda de un frasco de nivel variable, con objeto de que el área interfacial permanezca constante.

Al abandonar la columna la fase líquida pasa por una

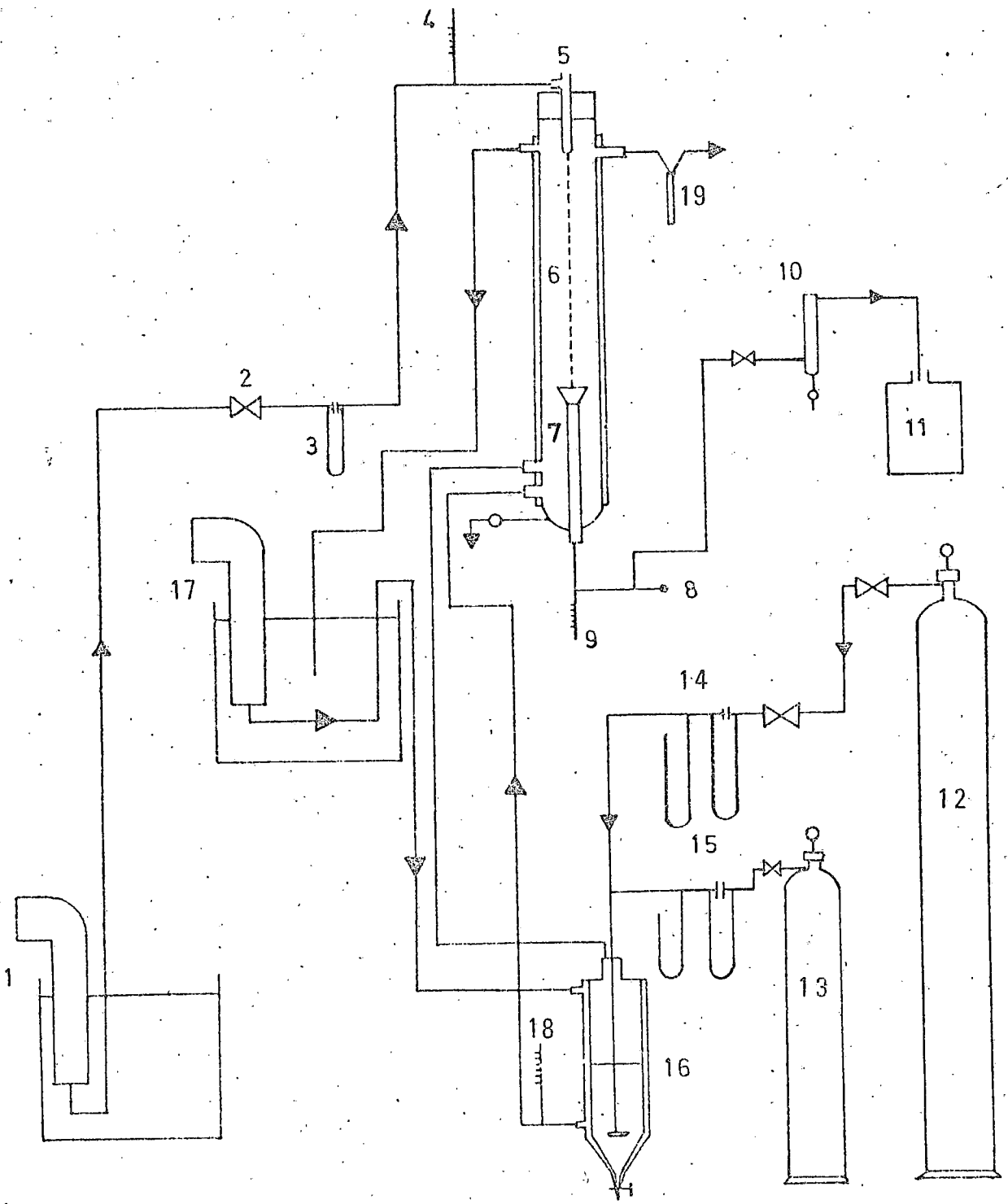


FIGURA 3.1

"T" de vidrio que disponía de un septum, 8, para realizar la toma de muestras, y de un termómetro, 9, en el que se medía su temperatura. Finalmente, el líquido pasaba al frasco de nivel ya citado, 10, recogién dose en un depósito, 11.

Como fase gaseosa, se empleaba generalmente isobuteno puro, o mezclas con nitrógeno en los experimentos relativos a la influencia de la presión parcial de soluto. El gas circulaba en la columna en contracorriente con el líquido. El nitrógeno y el isobuteno, procedían de dos bombas, 12, y 13 respectivamente, se medían sus caudales en sendos diafragmas, 14 y 15 y por último se mezclaban, pasando a un burbujeador, 16, que contenía en su interior la mezcla etanol-agua utilizada en cada caso con el fin de que el gas entrase en la columna, ya saturado, impidiendo, así, la evaporación de la fase líquida. El burbujeador se encontraba sumergido en el termostato, 17, cuyo líquido pasaba también por la doble pared de la columna, a la temperatura de trabajo, medida en el termómetro, 18. De esta manera, se conseguía que el gas entrase en la columna a una temperatura próxima a la que existía en ella.

El gas, salía por la parte superior de la columna, pasaba por una "Y" de vidrio, 19, donde se recogía el líquido condensado y a continuación se expulsaba directamente al exterior.

3.2.2. Características de la columna

a) Datos geométricos de la columna

En la tabla 3.1 se indican los valores de los datos geométricos más importantes del relleno y de la columna utilizados

TABLA 3.1.

Datos geométricos de la columna

Diámetro de las esferas.....	14,95	mm
Diámetro de los cilindros	6,02	mm
Altura de los cilindros	5,98	mm
Superficie de una esfera	702,15	mm ²
Superficie lateral de un cilindro	113,00	mm ²
Superficie de la base de un cilindro ...	28,46	mm ²
Diámetro interior de la columna	30,00	mm

b) Cálculo de áreas interfaciales

Las áreas interfaciales, se calcularon a partir de los datos de la tabla 3.1.

Teniendo en cuenta que las esferas y cilindros están en contacto, la película de líquido descendente solamente bañará parte de su área, y ésta será la superficie útil de contacto para la transferencia de materia. Así, llamando "A" al área de una esfera; "L" la superficie lateral de un cilindro, y "B" la superficie de su base, llegamos a las ex-

presiones:

$$\begin{aligned} \text{Area útil de una esfera} &= A - 28 = \\ &= 702,15 - 2 \times 28,463 = 645,23 \text{ mm}^2 \end{aligned}$$

$$\text{Area útil de un cilindro} = L = 113,0 \text{ mm}^2$$

El área seca del relleno es:

$$A_{sr} = n (645,23 + 113,0) = 758,23 \cdot n \text{ mm}^2 \quad [3.1]$$

n = número de unidades de relleno (esfera + cilindro)

En los experimentos realizados, el extremo del tubo inyector de líquido en la columna, figura 3.2, dista 11,3 mm de la primera esfera y el tubo colector está situado a 4,7 mm del último cilindro. Estas distancias aseguraban una buena circulación del líquido, evitando las salpicaduras, al tomar contacto con el relleno, y también el arrastre de burbujas de gas hacia el interior del tubo colector.

La altura total de la columna será igual a la suma de la altura del relleno y de estas distancias adicionales

$$h_t = n(14,95 + 5,975) + 11,3 + 4,7 = 20,925 \cdot n + 16,0 \text{ mm} \quad [3.2]$$

El cálculo del perímetro medio de relleno seco, se hace teniendo en cuenta el área adicional del cono, de la forma:

$$\begin{aligned} P_{m\text{seco}} &= \frac{\text{Area seca de relleno} + \text{Area del cono}}{h_t} \\ &= \frac{758,23 \cdot n + 56,5}{20,92 \cdot n + 16,0} \text{ mm} \quad [3.3] \end{aligned}$$

a partir de este valor, puede calcularse el diámetro equivalente de relleno que nos permite despejar el área media

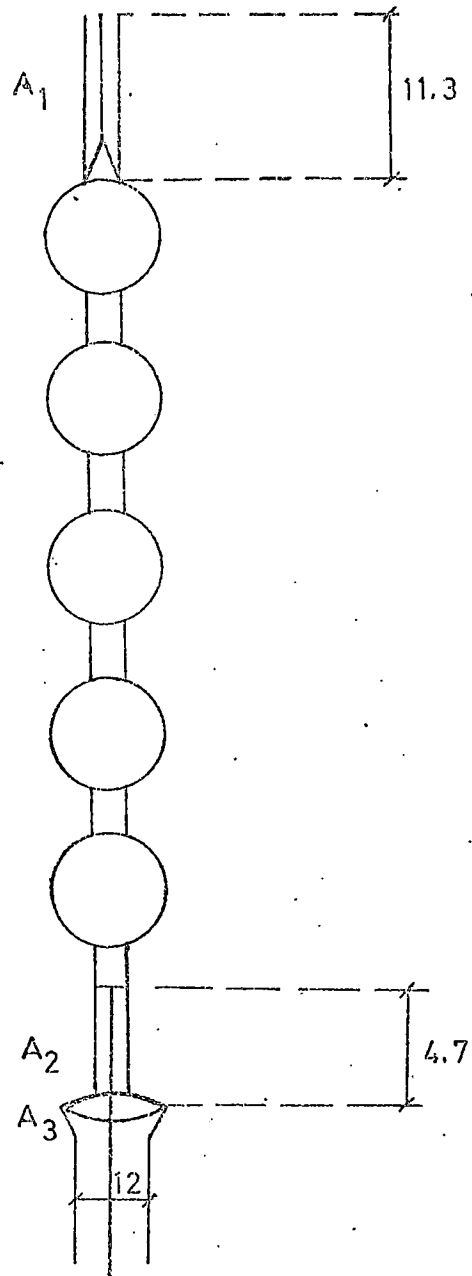


FIGURA 3.2

A_1 : área de contacto del extremo superior de la columna = $212,95 \text{ mm}^2$

A_2 : área de contacto del extremo inferior de la columna = $88,89 \text{ mm}^2$

A_3 : área de la corona circular = $84,63 \text{ mm}^2$

de paso para el gas, a relleno seco.

Los datos obtenidos, a partir de las ecuaciones anteriores, aplicados a la columna de cinco unidades de relleno utilizada, se indican en la Tabla 3.2.

TABLA 3.2

Número de unidades de relleno	5
Altura de la columna	120,6 mm
Area seca del relleno	3791,2 mm ²
Perímetro medio del relleno	31,9 mm
Diámetro equivalente del relleno	10,2 mm
Area de paso para el gas a relleno seco	625,8 mm ²

Cuando la fase líquida, desciende por el relleno, se forma una película, de cierto espesor, sobre el mismo, que conduce a un incremento del área interfacial con respecto al área seca del relleno. En el trabajo de Costa (1966), se midieron los volúmenes de líquido sobre el relleno, en función de su caudal.

Suponiendo que estos volúmenes se reparten uniformemente sobre el relleno, pueden calcularse aproximadamente los espesores de la película líquida formada que hay que considerar a la hora de calcular el área interfacial real.

En tabla 3.3, se indican los valores del volumen de la fase líquida, y el espesor sobre la columna en función del caudal de esta fase.

TABLA 3.3

Caudal de líquido $\text{m}^3/\text{h} \cdot 10^3$	Volumen de líquido mm^3	Espesor mm
8,05	4.872	0,333
9,70	5.247	0,359
11,75	5.706	0,390
13,10	6.006	0,411
14,50	6.314	0,432
15,30	6.487	0,444

Los espesores correspondientes a cada uno de los caudales de líquido empleados en este trabajo, se obtuvieron por interpolación de los datos de la tabla 3.3. Este procedimiento era válido, dado que se comprobó la proporcionalidad de los caudales de líquido con los espesores expresados en la citada tabla.

El área interfacial, por tanto, es función del caudal de líquido y puede calcularse por un método similar al descrito anteriormente, con la particularidad de que tanto el radio de las esferas como el de los cilindros, ha aumentado en una cantidad correspondiente al espesor de la capa líquida formada sobre ellos. También se ha de tener en cuenta las áreas de contacto gas-líquido adicionales, que se producen en los extremos del relleno, tal como se indica en la figura 3.2.

$$\text{Área de contacto adicional} = A_1 + A_2 + A_3 = 386,47 \text{ mm}^2$$

Así, se obtuvieron la superficie interfacial de contacto y

el área de paso para el gas a relleno mojado, en función del caudal de líquido, datos que se indican en la Tabla 3.4. En la figura 3.3, se representa el área interfacial frente al caudal de líquido.

TABLA 3.4

Caudal de líquido $\text{m}^3/\text{h} \cdot 10^3$	Espesor de la película mm	Superficie interfacial $\text{m}^2 \cdot 10^3$	Area de paso para el gas $\text{m}^2 \cdot 10^3$
1,5	0,232	4,405	0,6189
2,0	0,240	4,414	0,6186
2,5	0,248	4,421	0,6183
3,0	0,255	4,428	0,6179
4,0	0,270	4,442	0,6173
5,0	0,286	4,458	0,6166
6,0	0,301	4,472	0,6159
7,0	0,316	4,486	0,6154
8,0	0,332	4,502	0,6146
9,0	0,347	4,514	0,6143
10,0	0,362	4,529	0,6138

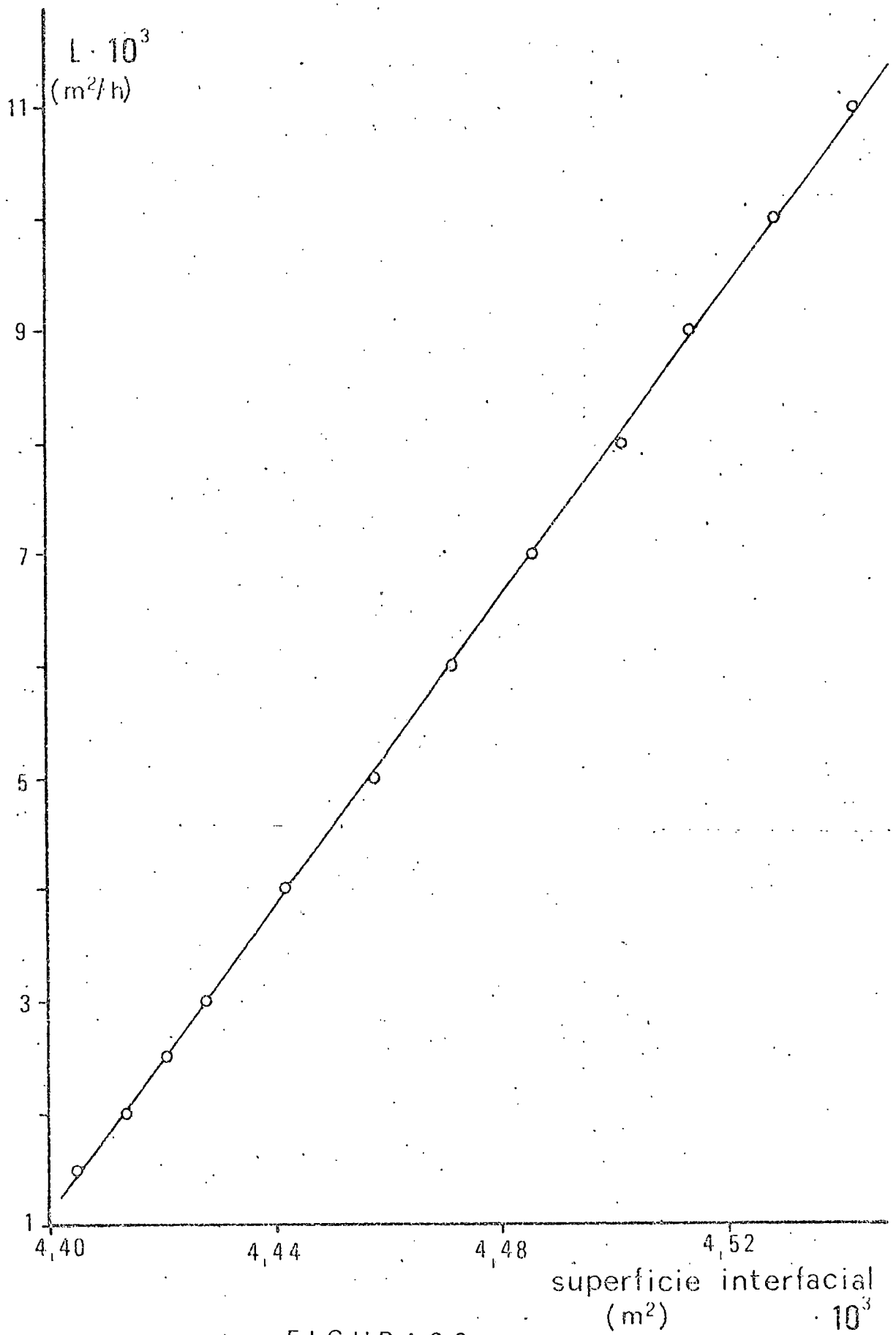


FIGURA 3.3

3.2.3 Procedimiento

Cada experimento se iniciaba haciendo circular el líquido a través del relleno con el caudal deseado y a la temperatura de trabajo. Una vez conseguido un mojado perfecto de las esferas y cilindros, se abría la válvula del gas, regulando su caudal; alcanzado el régimen estacionario, se dejaba transcurrir un tiempo prudencial, y se comenzaba a tomar las primeras muestras, a intervalos de tiempo regulares; para ello se disponía de una microjeringa Hamilton, que extraía la muestra a través de un "septum", 8, introduciéndola a continuación directamente en un cromatógrafo para su análisis.

Este procedimiento, tenía como misión evitar, en lo posible, el contacto entre la disolución y la atmósfera, circunstancia que podría provocar pérdidas de gas absorbido.

Para cada punto experimental se tomó el número de muestras necesario para conseguir que la composición de la fase líquida de salida, medida por análisis, permaneciese constante.

En cada experimento se medían y controlaban las siguientes magnitudes:

T: temperatura ambiente (°C)

T_t : temperatura de termostatación (°C)

T_1 : temperatura media del líquido °C a la entrada y a la salida de la columna

P: presión barométrica (mm de Hg)

ΔP_d : sobrepresión en el diafragma (mm Hg)

Δh_l : diferencia manométrica correspondiente al diafragma de líquido (mm de etanol)

Δh_g : diferencia manométrica correspondiente al diafragma de gas (mm de agua).

3.3 Calibrados y métodos de análisis

3.3.1 Calibrados

Al iniciar un experimento, se controlaban y medían los caudales de líquido y de gas, tal como se indicó en el apartado 3.2.3. Para ello, se disponía de un diafragma conectado a un manómetro en U. Dado que, el incremento de altura del líquido manométrico está relacionado con el caudal de fluido que pasa a través del diafragma, se podía realizar un calibrado del mismo que nos permitía conocer el caudal que circulaba en cada caso, por simple lectura manométrica.

a) Medida del caudal de líquido

Las medidas del caudal de líquido, se realizaron con un diafragma de vidrio. Este diafragma se calibró varias veces utilizando para ello mezclas etanol-agua de concentraciones similares a las usadas en cada serie de experimentos. El calibrado se efectuó, en todos los casos, a dos temperaturas extremas, 25°C y 40°C, con objeto de registrar los posibles cambios que se producirían en el caudal de líquido al variar la temperatura, para una misma lectura manométrica. Las variaciones observadas fueron despreciables por lo que no se realizaron calibrados para las restantes temperaturas de trabajo.

Los datos resultantes de los calibrados se indican en las Tablas 3.5; 3.6; 3.7; 3.8 y 3.9. En la figura 3.4 se han representado los relativos a la Tabla 3.7 (etanol del 75%) como ejemplo de uno de ellos.

b) Medida de los caudales de los gases

Para medir los caudales de los gases, isobuteno y nitrógeno se emplearon diafragmas metálicos conectados a un manómetro diferencial. El flujo de gas, se regulaba mediante una válvula de aguja colocada en la entrada del diafragma.

b.1) Medida del caudal de isobuteno

Para la medida del caudal de isobuteno se calibró un diafragma de 0,5 mm, usándose nitrógeno como fase gaseosa y como aparato de medida un contador de gas de burbuja.

Los resultados de este calibrado, se expresan en la Tabla 3.10; donde Δh_g representa la pérdida de carga expresada en cm. de agua; q el caudal del gas, en el l/s; P el valor de la presión en atmósfera, T la temperatura en $^{\circ}K$ y M el peso molecular del gas utilizado. Estos resultados, se representan en la figura 3.5.

TABLA 3.5

Calibrado del diafragma para etanol del 50%

T = 25°C		T = 40°C	
Δh_1 cm	L · 10 ³ m ³ /h	Δh_1 cm	L · 10 ³ m ³ /h
1,4	1,95	2,1	2,62
4,7	4,04	5,0	4,50
8,2	5,61	8,0	5,59
15,0	7,99	13,0	7,90
24,0	10,67	20,2	9,64
31,0	12,20	29,5	12,03
40,0	14,02	35,0	13,40

TABLA 3.6

Calibrado del diafragma para etanol del 65 %

T = 25 °C		T = 40 °C	
Δh_1 cm	$L \cdot 10^3$ m^3/h	Δh_1 cm	$L \cdot 10^3$ m^3/h
1,1	1,69	1,0	1,79
2,4	2,82	3,1	3,58
4,2	3,90	4,3	4,13
5,8	4,80	6,2	5,19
8,4	5,82	10,0	6,66
11,3	7,02	14,1	8,60
14,6	8,10	20,2	10,30
23,0	10,60	34,6	13,80

TABLA 3.7

Calibrado del diafragma para etanol del 75%

T = 25 °C		T = 40 °C	
Δh_1 cm	$L \cdot 10^3$ m^3/h	Δh_1 cm	$L \cdot 10^3$ m^3/h
1,0	1,67	1,0	1,78
2,6	3,03	3,0	3,65
4,3	4,13	6,0	5,09
5,6	4,79	10,0	6,72
8,5	6,08	14,0	8,62
11,0	7,02	20,0	10,21
14,5	8,12	35,0	13,91
22,2	10,37	---	---

TABLA 3.8

Calibrado del diafragma para etanol del 85%

T = 25 °C		T = 40 °C	
Δh_1 cm	$L \cdot 10^3$ m^3/h	Δh_1 cm	$L \cdot 10^3$ m^3/h
1,0	1,80	1,1	1,91
3,2	3,60	3,4	3,85
5,0	4,65	5,2	4,85
8,3	6,22	8,5	6,41
12,4	7,93	13,0	8,31
20,0	10,61	20,1	10,72
28,3	13,10	27,8	12,98

TABLA 3.9

Calibrado del diafragma para etanol del 90%

T = 25 °C		T = 40 °C	
Δh_1	$L \cdot 10^3$	Δh_1	$L \cdot 10^3$
cm	m^3/h	cm	m^3/h
1,1	1,87	1,2	2,07
3,4	3,73	3,3	3,65
5,3	4,69	5,4	4,88
7,2	5,68	8,2	6,23
9,5	6,64	11,5	7,52
13,0	7,97	14,5	8,52
15,0	8,63	---	---

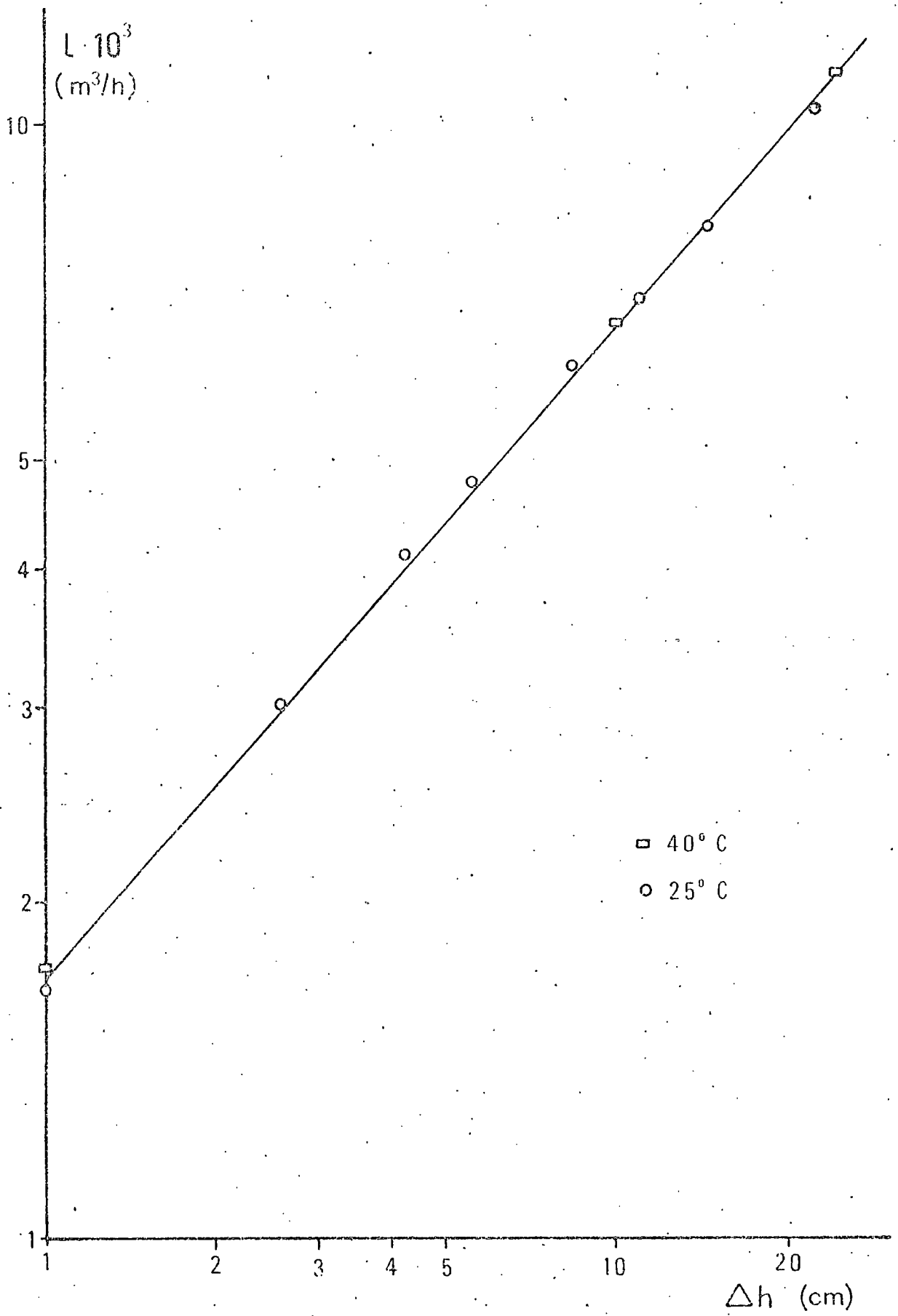


FIGURA 3.4

TABLA 3.10

Calibrado del diafragma de isobuteno

Δh_g	q	$q \cdot \sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot 10^3$
0,9	0,00188	0,57
2,2	0,00332	1,01
6,0	0,00590	1,79
10,2	0,00819	2,48
16,3	0,01070	3,24
22,3	0,01270	3,85
25,9	0,01360	4,12
31,1	0,01530	4,64
37,5	0,01650	5,00
41,7	0,01760	5,33
49,7	0,01780	5,39

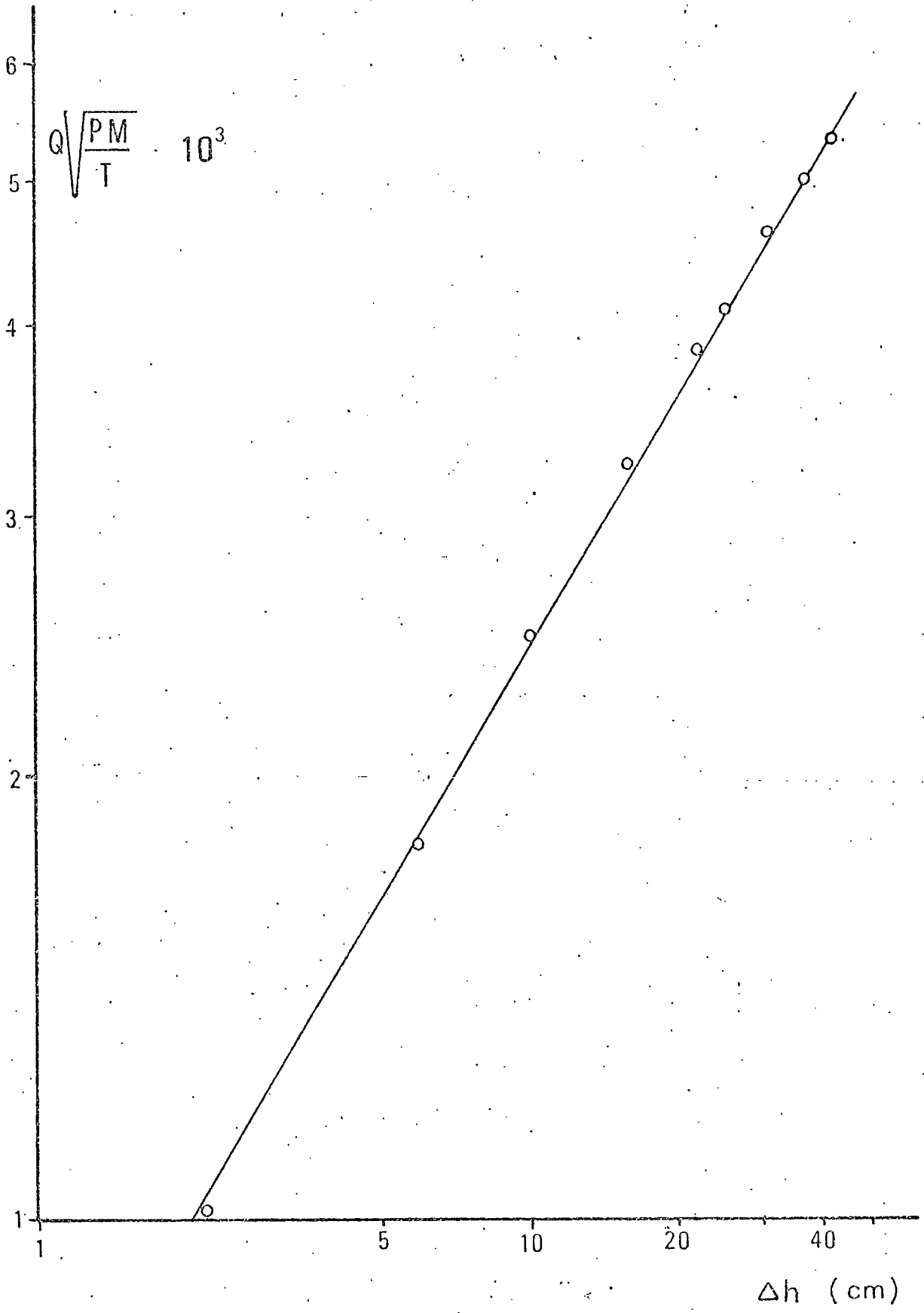


FIGURA 3.5

b.2) Medida del caudal de nitrógeno

El nitrógeno se usó como gas inerte en los experimentos relativos a la influencia de la presión parcial del isobuteno.

Con objeto de obtener los caudales de nitrógeno requeridos en las mezclas isobuteno-nitrógeno se utilizaron dos diafragmas, de 0,5 y 1mm de diámetro. Los resultados de estos calibrados se expresan en la tablas 3.11 y 3.12.

3.3.2 Método de análisis

Para analizar las muestras tomadas de la columna de absorción, se usó un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer F 11, con detector F.I.D. Se probaron varias columnas y se estimó, como más idónea la de las siguientes características:

Fase estacionaria: Bis 2. EH Seb

Soporte: Chromosorb P

Número: 14333

y condiciones de operación

Temperatura del horno: 60 °C

Temperatura del bloque de inyección: 100 °C

Gas portador: Argón a presión de 180 KN/m²

TABLA 3.11

Calibrado del diafragma de 0,5 mm para nitrógeno

Δh_g	q	$q \cdot \sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot 10^3$
2,0	0,00272	0,81
6,0	0,00532	1,59
10,0	0,00702	2,10
14,0	0,00839	2,51
18,0	0,00958	2,87
22,0	0,0107	3,21
28,0	0,0121	3,63
34,0	0,0134	4,02
39,1	0,0144	4,32
47,4	0,0160	4,80

TABLA 3.12

Calibrado del diafragma de 0,1 mm para nitrógeno

Δh_g	q	$q \cdot \sqrt{\frac{PM}{T}} \cdot 10^3$
3	0,0146	4,38
7	0,0218	6,55
11	0,0300	9,03
17	0,0380	11,46
24	0,0454	13,69
30	0,0511	15,43
35	0,0554	16,74
38	0,0580	17,54
42	0,0610	18,45
45	0,0631	19,09

En estas condiciones, se logra una buena resolución de los picos, en la carta cromatográfica, como puede verse en la figura 3.6. La forma de estos picos, permitía un calibrado por alturas. El tiempo de retención del isobuteno era de 45 segundos y el del etanol era de ocho minutos. Este retraso en la salida del etanol se aprovechaba, primero, para utilizarlo como patrón interno y segundo para intercalar muestras, sin peligro de superposición de picos.

3.3.2.1 Calibrado del cromatógrafo

Para realizar el calibrado del cromatógrafo se preparaban muestras a distintas concentraciones, disolviendo isobuteno en etanol. Estas disoluciones se preparaban a temperatura ambiente y presión atmosférica con objeto de evitar pérdidas de soluto por un cambio de temperatura ó de presión en el tiempo transcurrido entre la disolución del isobuteno y la inyección en el cromatógrafo.

El procedimiento seguido para la preparación de muestras, fue el siguiente: se tomaba un vial provisto de un "septum", que lo cerraba hermeticamente y se introducía etanol de concentración conocida por una aguja hipodérmica, a continuación se burbujeaba isobuteno, a un caudal constante; tomando distintos intervalos de tiempo para los viales utilizados, se obtenían muestras a distintas concentraciones. Se determinaba por pesada la relación en gramos de isobuteno-disolvente, para cada muestra, y a partir de este valor y del tanto por ciento del alcohol se obtenía la relación mäsica de isobuteno-etanol puro. Esta fracción, se representa-

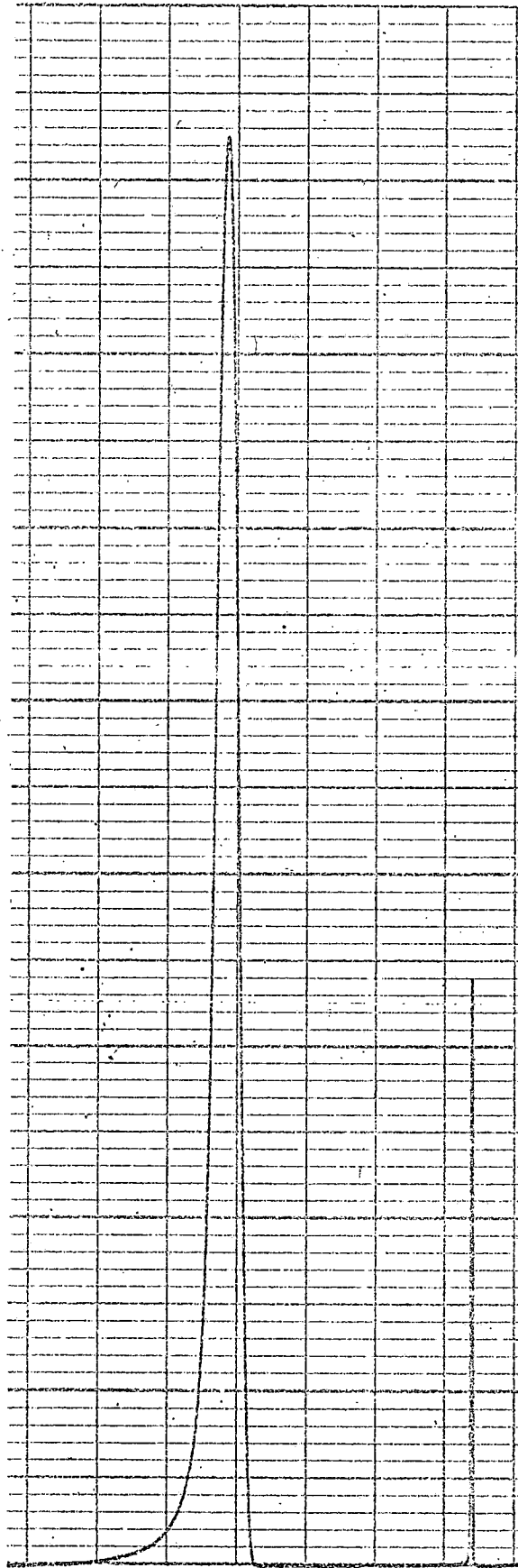


FIGURA 3.6

ba frente a la relación de alturas dadas por el análisis cromatográfico. El calibrado, así obtenido, no dependía de la concentración del etanol.

La primera serie de experimentos realizados fue la de etanol de concentración del 75%, y para ella se verificó un calibrado, cuyos datos se expresan en la Tabla 3.13; donde $m_{\text{Iso}}/m_{\text{Alc}}$ representa la relación másica del isobuteno - alcohol y $h_{\text{Iso}}/h_{\text{Alc}}$ la relación de alturas de los picos de los mismos.

TABLA 3.13

Calibrado I del cromatógrafo de gases

<u>$m_{\text{Iso}}/m_{\text{Alc}}$</u>	<u>$h_{\text{Iso}}/h_{\text{Alc}}$</u>
0,0021	0,068
0,0057	0,211
0,0149	0,419
0,0225	0,663
0,0317	0,881
0,0372	1,194
0,0395	1,175
0,0399	1,075

Estos resultados se representan en la figura 3.7 en la cual se aprecia que quedan bien alineados en una recta, que ajustada por mínimos cuadrados conduce a la expresión:

$$m_{\text{Iso}}/m_{\text{Alc}} = 0,03410 (h_{\text{Iso}}/h_{\text{Alc}}) \quad [3.4]$$

Calculándose a partir de ella la concentración de isobuteno en molesKg/m³ de disolución

$$c = 0,00609(h_{\text{Iso}}/h_{\text{Alc}}) \rho a \quad [3.5]$$

siendo ρ la densidad de la disolución (aproximadamente igual a la del disolvente) y a el tanto por ciento en peso del etanol.

El orden cronológico seguido en la realización de las series de experimentos restantes fue el siguiente: 50; 65; 85 y 90% en peso de etanol, y para todos ellos, se realizó un calibrado general, calculándose para cada punto la relación másica de isobuteno-etanol puro, que se expresó frente a la relación de alturas en la Tabla 3.14.

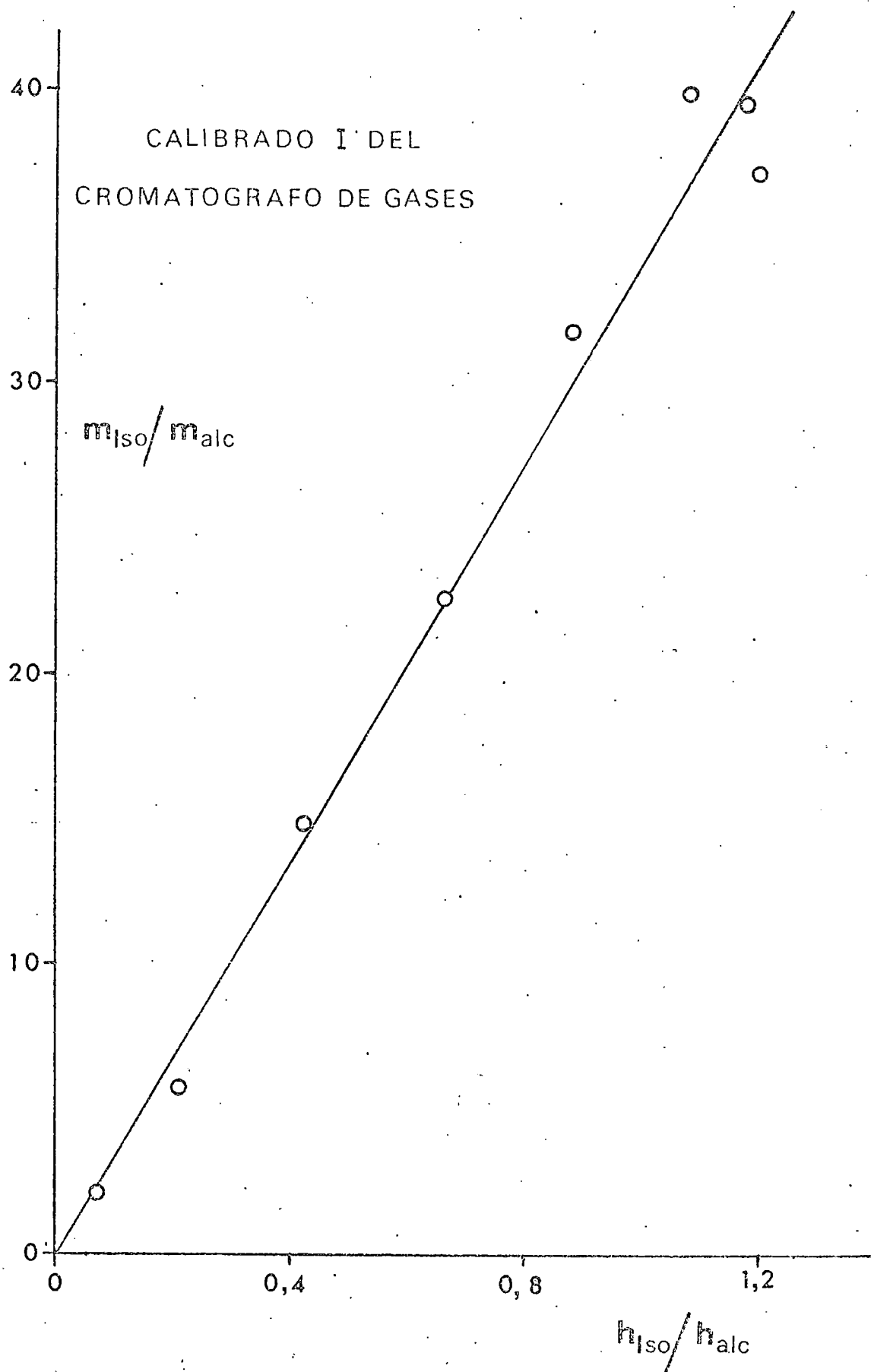


FIGURA 3.7

TABLA 3.14

Calibrado II del cromatógrafo de gases

<u>m_{Iso}/m_{Alc}</u>	<u>h_{Iso}/Alc</u>
0,000407	0,0202
0,00201	0,0840
0,00233	0,0982
0,00642	0,2260
0,00868	0,3010
0,00966	0,3030
0,01490	0,5310
0,01960	0,6590
0,0243	0,7930
0,0262	0,8490
0,0314	1,0410

Estos resultados se representan en la figura 3.8, quedando aceptablemente alineados en una recta, que ajustada por mínimos cuadrados nos da la expresión:

$$m_{\text{Iso}}/m_{\text{Alc}} = -0,0005 + 0,03082 h_{\text{Iso}}/h_{\text{Alc}} \quad [3.6]$$

y por consiguiente

$$c = [-0,000089 + 0,0055(h_{\text{Iso}}/h_{\text{Alc}})] e.a \quad [3.7]$$

3.4 Solubilidad del isobuteno en mezclas etanol-agua

Los valores de esta solubilidad se calcularon experimentalmente, dado que los datos bibliográficos encontrados no cubrían los intervalos de presiones y temperaturas utilizados en esta investigación. Con este fin, se puso a punto una instalación cuyo esquema se muestra en la figura 3.9. Consistía, fundamentalmente, en un matraz de cuatro bocas, introducido en un baño termostático.

El isobuteno fluía de una bala, 1, pasaba por un diafragma, 2, que medía su caudal y se hacía burbujear en el seno del líquido mediante un tubo, 3, saliendo al exterior por una conducción, 4, a la que se conectaba un manómetro abierto de mercurio, 5, que permitía medir la presión del sistema; a continuación se instaló una válvula de aguja, 6, y una conexión a una bomba de vacío, 7, con objeto de variar la presión interior del matraz, y ajustarla a los valores deseados. La temperatura del sistema se medía con el termómetro, 8, introducido en el seno del líquido.

En la realización de cada experimento, se ajustaba el termostato a la temperatura deseada. Se hacía burbujear el

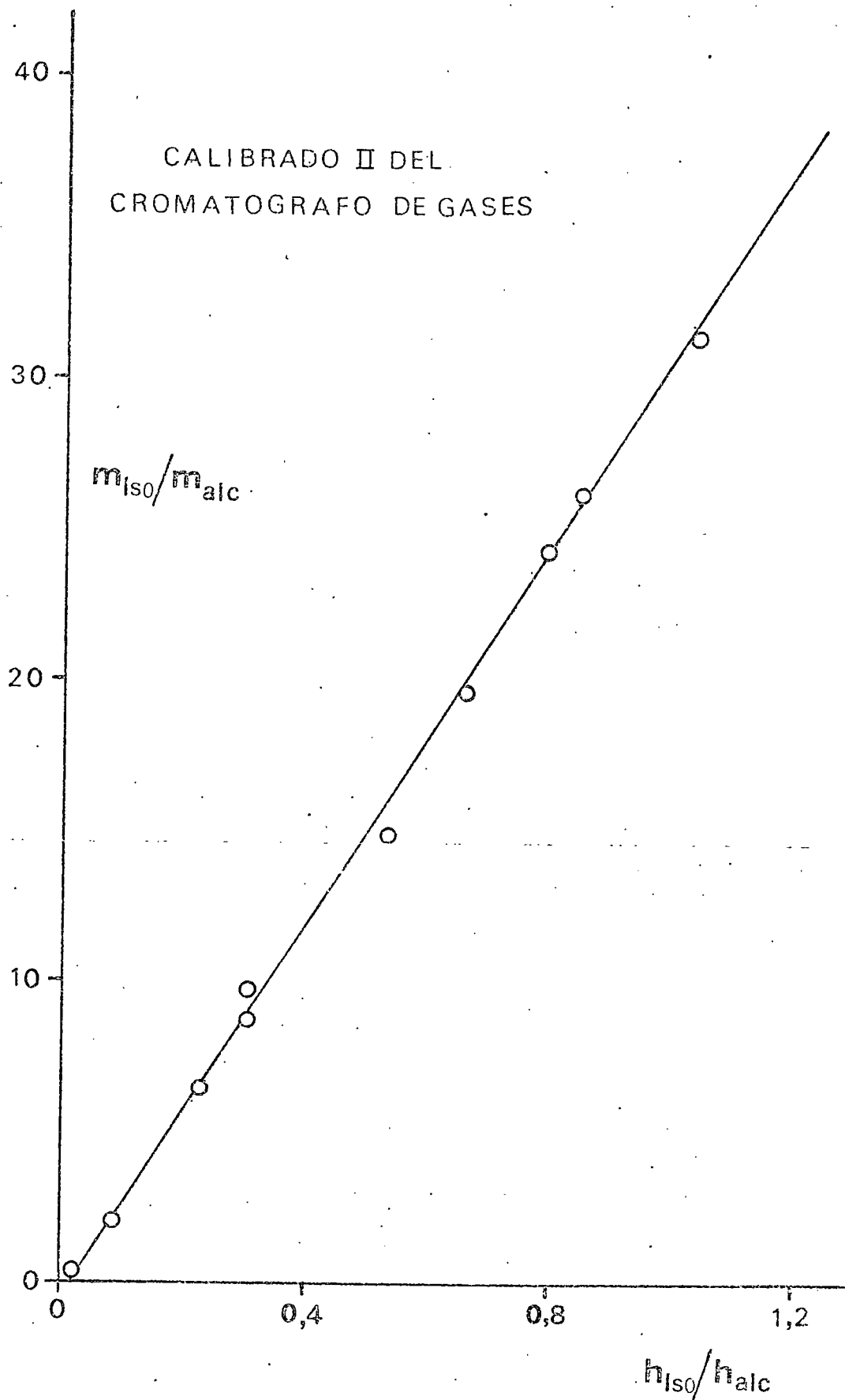


FIGURA 3.8.

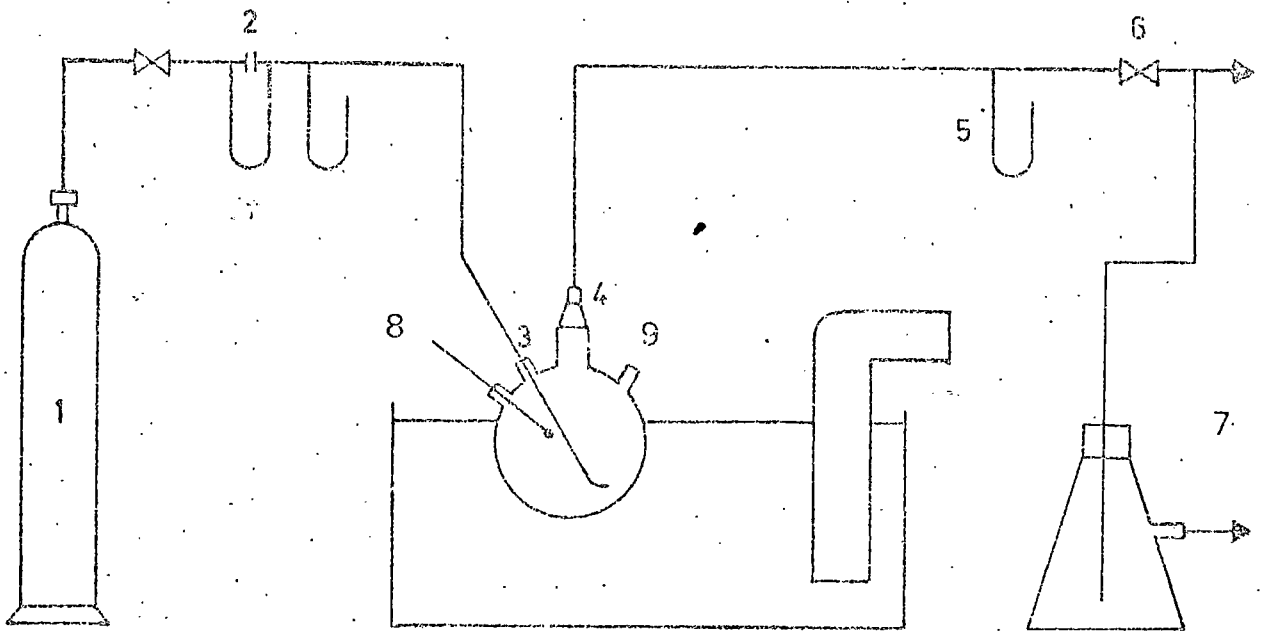


FIGURA 3.9

isobuteno en el seno del líquido el tiempo necesario para que desplazase el aire de las conducciones y a continuación se ajustaba la presión al valor deseado, mediante la válvula, 6. Después de conseguidas las condiciones de trabajo, se extraía la primera muestra a través de un "septum" colocado en la cuarta boca del matraz, 9, y se procedía a su análisis en la forma descrita en el apartado 3.3.2. La toma de muestras se repetía hasta que se llegaba a una constancia en el análisis, considerándose que en estas condiciones, el sistema se encontraba en equilibrio, y que el resultado era representativo de este estado.

3.5 Cálculo de las constantes físicas de la fase líquida.

3.5.1 Determinación de densidades

Los valores de la densidad, ρ , de la fase líquida, se determinaron siguiendo el método experimental descrito en el apartado 3.1. Los valores obtenidos se indican en la Tabla 3.15.

3.5.2 Determinación de viscosidades

Para determinar los valores de la viscosidad de la fase líquida se usó un viscosímetro de película suspendida, en el que se determinaba la viscosidad relativa de las disoluciones en función de una conocida. Como líquido patrón, se utilizó en todos los casos agua pura.

El viscosímetro, se introducía en un baño termostático. Una vez conseguida la temperatura deseada, se procedía a la lectura de tiempos de vaciado del bulbo del viscosímetro

TABLA 3.15

Densidades de las mezclas etanol-agua

T	ρ (50%)	ρ (65%)	ρ (75%)	ρ (85%)	ρ (90%)
<u>ρC</u>	<u>grs/cm³</u>	<u>grs/cm³</u>	<u>grs/cm³</u>	<u>grs/cm³</u>	<u>grs/cm³</u>
20	0,9134	0,8795	0,8555	0,8309	0,8180
25	0,9098	0,8753	0,8522	0,8266	0,8136
30	0,9051	0,8710	0,8480	0,8222	0,8092
35	0,9017	0,8667	0,8431	0,8177	0,8048
40	0,8975	0,8623	0,8378	0,8132	0,8003

para la disolución y para el agua pura. Con estos valores se calculaba la viscosidad relativa aplicando la expresión:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad [3.8]$$

siendo: μ , ρ y t , la viscosidad, densidad y tiempo de vaciado para cada líquido, respectivamente.

Se realizaron medidas de la viscosidad, a cinco temperaturas para cada una de las disoluciones empleadas en esta investigación. Los valores obtenidos se indican en la tabla 3.16.

3.5.3 Determinación de tensiones superficiales

Los valores de las tensiones superficiales, σ , se tomaron de los trabajos de Teitelbaum; Gortalova y Siderova, (1960), y se indican en la tabla 3.17.

TABLA 3.16.

Viscosidades de las mezclas etanol-agua

T	μ (50%)	μ (65%)	μ (75%)	μ (85%)	μ (90%)
<u>°C</u>	<u>cp</u>	<u>cp</u>	<u>cp</u>	<u>cp</u>	<u>cp</u>
20	2,8114	2,4960	2,1540	1,8197	1,5000
25	2,3390	2,1021	1,8522	1,5996	1,3546
30	1,9758	1,8203	1,6131	1,4063	1,1985
35	1,6943	1,5670	1,4162	1,2531	1,0836
40	1,4651	1,3742	1,2473	1,1129	0,9754

TABLA 3.17

Tensiones superficiales de las mezclas etanol-agua

T	σ (50%)	σ (65%)	σ (75%)	σ (85%)	σ (90%)
<u>°C</u>	<u>dinas/cm</u>	<u>dinas/cm</u>	<u>dinas/cm</u>	<u>dinas/cm</u>	<u>dinas/cm</u>
20	28,85	26,99	25,811	24,44	23,77
25	28,47	26,58	25,44	24,06	23,37
30	28,08	26,18	25,05	23,68	22,96
35	27,70	25,77	24,65	23,30	22,56
40	27,32	25,38	24,55	22,92	22,16

3.6 Difusividad del isobuteno

Debido a la ausencia de datos para la difusividad del isobuteno en mezclas etanol-agua e incluso en los componentes puros, se utilizó la ecuación de Wilke y Chang modificada para mezclas líquida Perkins y Geankoplis (1969)

$$D_{sm} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\bar{\varphi} \bar{M}_{12})^{1/2} T}{\mu_m V_s^{0,6}} \quad [3.9]$$

siendo:

D_{sm} , la difusividad del soluto en la mezcla líquida.
cm²/s

μ_m , la viscosidad de la mezcla líquida, cp

V_s , el volumen molar del soluto en el punto de ebullición normal, cm³/molg.

y viniendo dado el producto $\bar{\varphi} \bar{M}_{12}$ por la expresión:

$$\bar{\varphi} \bar{M}_{12} = \chi_1 M_1 \varphi_1 + M_2 \chi_2 \varphi_2 \quad [3.10]$$

donde χ es la fracción molar, M el peso molecular y φ el parámetro de asociación (2,6 para el agua y 1,5 para el etanol).

El valor del volumen molar del isobuteno se calculó a partir de los volúmenes atómicos de sus elementos constituyentes. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 3.18.

TABLA 3.18

Difusividad del isobuteno en mezclas etanol-agua

<u>T</u> <u>° C</u>	<u>D.10⁶(m²/h)</u> <u>50%</u>	<u>D.10⁶(m²/h)</u> <u>65%</u>	<u>D.10⁶(m²/h)</u> <u>75%</u>	<u>D.10⁶(m²/h)</u> <u>85%</u>	<u>D.10⁶(m²/h)</u> <u>90%</u>
20	1,385	1,605	1,909	2,315	2,852
25	---	---	2,287	---	---
30	2,037	2,275	2,626	3,096	3,691
35	---	---	2,992	---	---
40	2,839	3,114	3,511	4,043	4,686

4. RESULTADOS

4.1 Solubilidad del isobuteno en disoluciones etanol- -agua.

En la instalación experimental descrita en el apartado 3.4 de esta Memoria, se realizaron cinco series de experimentos para las siguientes concentraciones de etanol: 50; 65; 75; 85 y 90% en peso. En cada una de estas series se trabajó a cinco temperaturas diferentes en el intervalo de 20 a 40°C, y a dos presiones próximas a la ambiente. Los resultados obtenidos en estos experimentos se indican en las Tablas 4.1 a 4.5.

Con el sistema de 75% en peso de etanol y a la temperatura de 40°C se analizó también la influencia de la presión del gas en un intervalo más amplio, de media a una atmósfera. Los resultados obtenidos, se indican en la Tabla 4.6.

TABLA 4.1

Solubilidad de isobuteno en etanol del 50% en peso

<u>Temperatura</u> <u>°C</u>	<u>$P_T = 716 \text{ mmHg}$</u> <u>$C_e, \text{ molKg/m}^3$</u>	<u>$P_T = 725 \text{ mmHg}$</u> <u>$C_e, \text{ molKg/m}^3$</u>
20	0,0821	0,0861
25	0,0740	0,0779
30	0,0658	0,0696
35	0,0576	0,0613
40	0,0493	0,0530

TABLA 4.2

Solubilidad de isobuteno en etanol del 65% en peso

<u>Temperatura</u> <u>°C</u>	<u>$P_T = 716 \text{ mmHg}$</u> <u>$C_e, \text{ molKg/m}^3$</u>	<u>$P_T = 725 \text{ mmHg}$</u> <u>$C_e, \text{ molKg/m}^3$</u>
20	0,285	0,294
25	0,256	0,264
30	0,220	0,226
35	0,191	0,198
40	0,160	0,164

TABLA 4.3

Solubilidad de isobuteno en etanol del 75% en peso

Temperatura °C	$P_T = 716 \text{ mmHg}$ $C_e, \text{ molKg/m}^3$	$P_T = 725 \text{ mmHg}$ $C_e, \text{ molKg/m}^3$
20	0,518	0,530
25	0,440	0,453
30	0,364	0,376
35	0,292	0,303
40	0,241	0,249

TABLA 4.4

Solubilidad de isobuteno en etanol del 85% en peso

Temperatura °C	$P_T = 716 \text{ mmHg}$ $C_e, \text{ molKg/m}^3$	$P_T = 725 \text{ mmHg}$ $C_e, \text{ molKg/m}^3$
20	0,686	0,704
25	0,578	0,595
30	0,470	0,483
35	0,384	0,392
40	0,314	0,322

TABLA 4.5

Solubilidad de isobuteno en etanol del 90% en peso

<u>Temperatura</u> <u>°C</u>	<u>P_T = 716 mmHg</u> <u>C_e, molKg/m³</u>	<u>P_T = 725 mmHg</u> <u>C_e, molKg/m³</u>
20	0,743	0,772
25	0,601	0,614
30	0,516	0,526
35	0,435	0,442
40	0,354	0,358

TABLA 4.6

Solubilidad de isobuteno en etanol
del 75% en peso a 40°C

<u>P_T, mmHg</u>	<u>C_e, molKg/m³</u>
366,7	0,098
549,1	0,167
716,0	0,241
725,0	0,249

4.2 Experimentos cinéticos

Con objeto de estudiar experimentalmente la transferencia de isobuteno desde una fase gaseosa a una fase líquida formada por mezclas etanol-agua, se consideró en primer lugar las resistencias relativas que ambas fases oponen a la transferencia de materia.

4.2.1 Influencia de la resistencia opuesta por la fase gaseosa.

Para determinar la resistencia que la fase gaseosa opone a la transferencia de materia, se realizaron dos tipos de experimentos: variando el caudal total de gas y variando la presión parcial de isobuteno en la fase gaseosa. En todos estos experimentos se utilizó como fase líquida una mezcla con 75% en peso de etanol.

La influencia del caudal de gas se analizó a 25 y a 40°C, con tres caudales distintos: 33,7; 45 y 56 l/h en las condiciones de la columna, que corresponden aproximadamente a un 25% en defecto y en exceso respectivamente con respecto al caudal constante de 45 l/h que se ha utilizado en todos los restantes experimentos.

En cada serie se variaba el caudal de líquido en el intervalo permitido por las condiciones de mojado de la columna (de 1,5 a 8 l/h). Los resultados primarios obtenidos en estos experimentos (C_1 , concentración de isobuteno en el líquido que abandona la columna) se encuentran en las Tablas 4.7 y 4.8.

Para variar la presión parcial de isobuteno se utilizó nitrógeno como gas inerte y se realizaron tres series de experimentos con 75; 50 y 35% en volumen de soluto. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 4.9.

TABLA 4.7

Influencia del caudal de gas. Temperatura 25°C

L l/h	Valores de C_1 , molesKg/m ³		
	$Q_G = 33,71/h$	$Q_G = 45 \text{ l/h}$	$Q_G = 56 \text{ l/h}$
1,5	-----	0,166	0,162
2,0	0,144	0,142	0,141
2,5	0,129	-----	0,129
3,0	0,120	0,117	0,114
4,0	0,104	0,102	0,103
5,0	0,0884	0,0921	0,0895
6,0	0,0814	0,0831	0,0817
8,0	0,0720	-----	0,0591

TABLA 4,8

Influencia del caudal de gas. Temperatura 40°C

L

Valores de C_1 , molesKg/m³

<u>l/h</u>	<u>Q_G = 33,711/h</u>	<u>Q_G = 451/h</u>	<u>Q_G = 561/h</u>
1,5			0,1220
2,0		0,1030	0,1070
2,5	0,0967	0,0956	0,0956
3,0	0,0918	0,0892	0,0897
4,0	0,0767	0,0781	0,0779
5,0	0,0705	0,0704	0,0693
6,0	0,0650	0,0617	0,0643
8,0	0,0546	0,0551	0,0555

TABLA 4.9

Influencia de la presión parcial de Isobuteno. T = 40°C

L 1/h	Valores de C_1 , molkg/m ³		
	75%	50%	35%
1,5	0,0842	0,0513	0,0362
2,0	0,0742	0,0440	0,0310
2,5	0,0666	0,0411	0,0266
3,0	0,0631	0,0367	0,0251
4,0	0,0543	0,0324	0,0210
5,0	0,0499	0,0292	0,0195
6,0	0,0427	0,0252	0,0173
8,0	0,0383	0,0223	0,0160

4.2.2 Transferencia del isobuteno a través de la fase líquida.

Dada la pequeña solubilidad del isobuteno en la mezcla etanol del 50% se decidió utilizar como fase líquida mezclas etanol-agua de mayor concentración. Por otra parte, experimentos previos realizados con etanol del 90% indicaron que dada la gran solubilidad, la velocidad de transferencia del soluto era muy grande, por lo que aún disminuyendo al máximo el área interfacial, la concentración de salida de la fase líquida se aproximaba mucho a la concentración de equilibrio, lo que determinaba un error apreciable en la fuerza impulsora.

Estas circunstancias nos llevaron a seleccionar las mezclas de 65, 75 y 85% de etanol como fases líquidas para el estudio cinético.

Los resultados obtenidos en estos experimentos se indican en las Tablas 4.10; 4.11 y 4.12.

TABLA 4.10

Etanol 65% Valores de C_1 , molKg/m³

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C	
<u>L, l/h</u>	<u>C₁</u>	<u>L, l/h</u>	<u>C₁</u>	<u>L, l/h</u>	<u>C₁</u>
2,44	0,0528	2,39	0,0535	2,29	0,0504
3,25	0,0443	3,00	0,0482	2,97	0,0437
4,07	0,0399	3,90	0,0419	3,89	0,0390
5,30	0,0336	5,10	0,0375	5,03	0,0347
6,93	0,0307	6,60	0,0329	6,18	0,0311
		8,10	0,0295	7,32	0,0286
		9,60	0,0271	8,69	0,0269

TABLA 4.11

Etanol 75% Valores de C_1 , molKg/m³

T = 20°C		T = 25°C		T = 30°C		T = 35°C		T = 40°C	
<u>L, l/h</u>	<u>C₁</u>	<u>L, l/h</u>	<u>C₁</u>	<u>L, l/h</u>	<u>C₁</u>	<u>L, l/h</u>	<u>C₁</u>	<u>L, l/h</u>	<u>C₁</u>
1,5	0,171	1,5	0,166	1,5	0,148	2,5	0,108	2,0	0,103
2,0	0,151	2,0	0,142	2,0	0,133	3,0	0,0954	2,5	0,0956
2,5	0,135	3,0	0,117	3,0	0,110	4,0	0,0834	3,0	0,0892
4,0	0,107	4,0	0,102	4,0	0,093	5,0	0,0758	4,0	0,0781
5,0	0,0959	5,0	0,0921	5,0	0,083	6,0	0,0704	5,0	0,0704
6,0	0,0874	6,0	0,0831	8,0	0,0667	8,0	0,0605	6,0	0,0617
---	---	---	---	---	---	---	---	8,0	0,0551

TABLA 4.12

Etanol 85% Valores de C_1 , molKg/m³

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C	
<u>L, l/h</u>	<u>C_1</u>	<u>L, l/h</u>	<u>C_1</u>	<u>L, l/h</u>	<u>C_1</u>
1,89	0,271	1,96	0,216	1,57	0,188
2,51	0,236	2,45	0,194	1,96	0,172
3,14	0,209	3,19	0,175	2,55	0,157
4,09	0,188	4,17	0,159	3,34	0,136
5,34	0,167	5,40	0,140	4,32	0,122
6,96	0,143	7,86	0,117	5,30	0,115
8,49	0,133			6,29	0,107

5. INTERPRETACION DE LOS
RESULTADOS

5.1 Solubilidad del isobuteno en disoluciones etanol- -agua

La interpretación de los datos experimentales indicados en las Tablas 4.1 a 4.6 requiere el conocimiento de la presión parcial de isobuteno en la fase gaseosa que se encuentra en equilibrio con la fase líquida, para obtener esta presión parcial será preciso restar a la presión total medida experimentalmente la presión de vapor de la disolución.

En la figura 5.1 se han representado los datos de Dornte a 25°C y los de Wrewski a 39,8 y a 54,8°C, tomados de Null (1970); a partir de ella se han obtenido los datos que se indican en la Tabla 5.1, y por regresión lineal las siguientes ecuaciones para la presión de vapor en función de la temperatura de las cinco disoluciones utilizadas

$$50\% \quad \ln p_v = 21,18 - \frac{5151}{T} \quad [5.1]$$

$$65\% \quad \ln p_v = 21,22 - \frac{5145}{T} \quad [5.2]$$

$$75\% \quad \ln p_v = 21,21 - \frac{5132}{T} \quad [5.3]$$

$$85\% \quad \ln p_v = 21,20 - \frac{5119}{T} \quad [5.4]$$

$$90\% \quad \ln p_v = 21,12 - \frac{5087}{T} \quad [5.5]$$

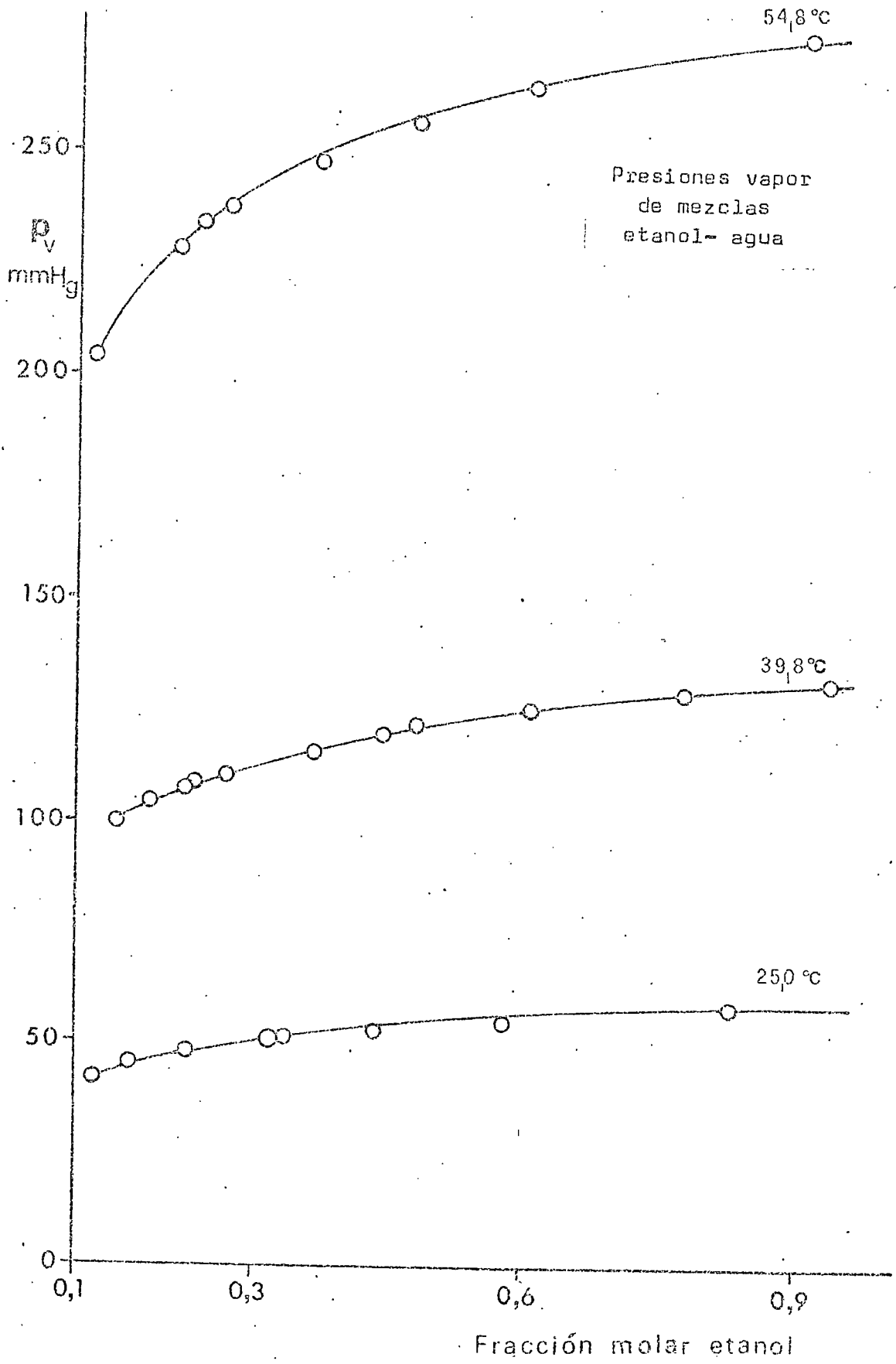


FIGURA 5.1

TABLA 5.1

Presiones de vapor de las disoluciones etanol-agua utilizadas

Composición		Presiones de vapor, mmHg		
<u>% en peso:</u>	<u>Fracción molar</u>	<u>25,0°C</u>	<u>39,8°C</u>	<u>54,8°C</u>
50	0,2813	49,7	111,0	239,0
65	0,4209	52,4	118,2	251,5
75	0,5399	54,4	123,6	260,0
85	0,6893	56,4	127,4	268,5
90	0,7790	57,8	129,2	272,5

Mediante la ecuación [5.3] se ha calculado la presión de vapor de la disolución de 75% en peso a 40°C, que ha resultado ser de 123,2 mmHg, con este dato y los resultados de la Tabla 4.6 se ha construido la figura 5.2, en la que se observa que se cumple aceptablemente la ley de Henry. Utilizando esta ley y los resultados experimentales de las Tablas 4.1 a 4.5 se han obtenido los valores C_e^* (solubilidad correspondiente a una presión de isobuteno de 760 mmHg) que se indican en la Tabla 5.2.

Los resultados experimentales obtenidos indican que la solubilidad de la olefina en la fase líquida aumenta muy apreciablemente con la proporción de alcohol en esta última, desde valores del orden de $5 \cdot 10^{-3} \text{ molKg/m}^3$ para la solubilidad en agua pura a 20°C, Mc Auliffe (1966) hasta valores próximos a 1 molKg/m^3 para el azeótropo etanol-agua. Por encima del 50% en peso de etanol, los valores de C_e^* parecen variar linealmente con la concentración de etanol en la fase líquida como se observa en la figura 5.3. La concentración de etanol para cada experimento se ha calculado a partir de la densidad medida experimentalmente (apartado 3.5.1)

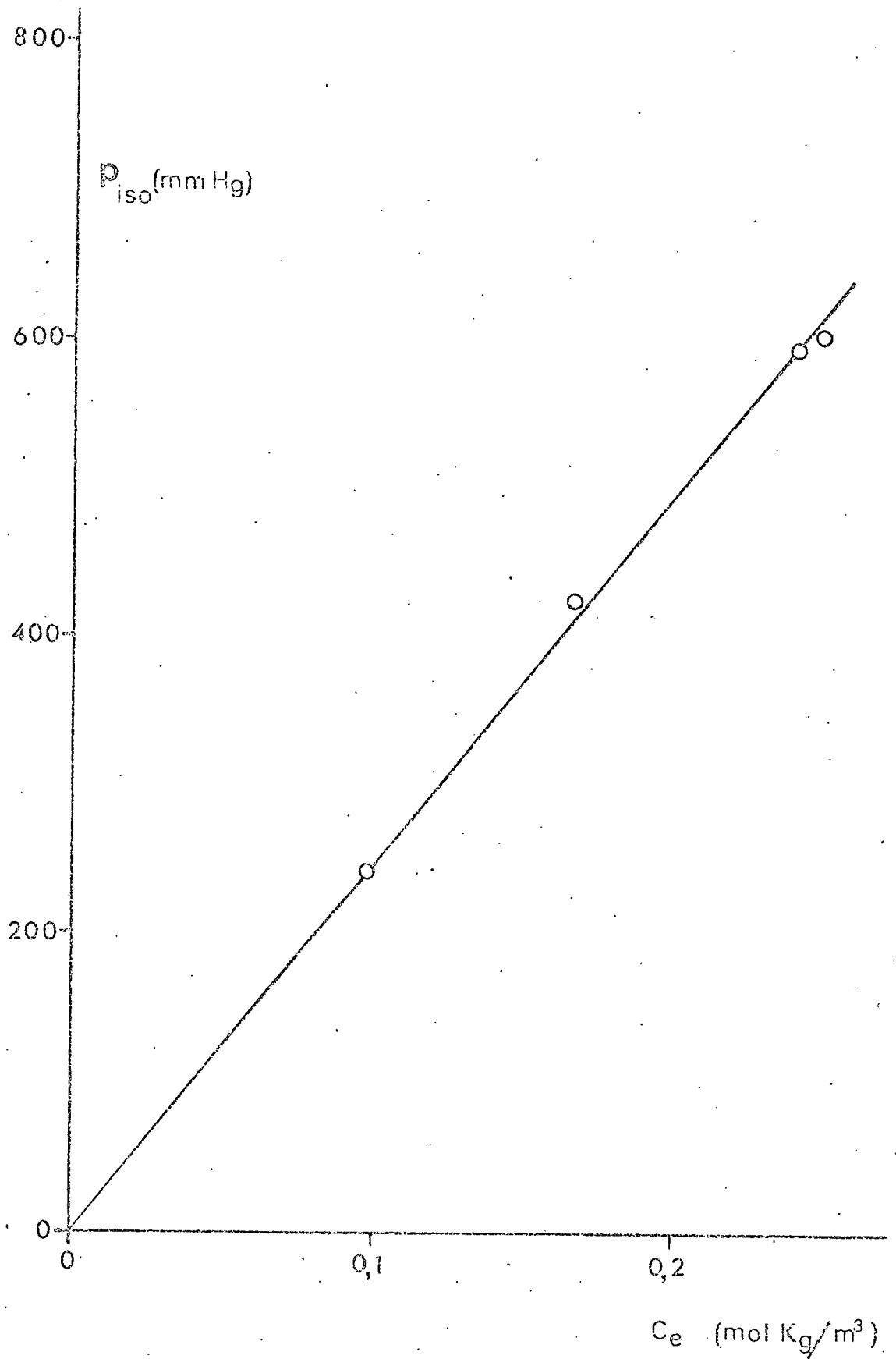


FIGURA 5.2

TABLA 5.2

Valores de C_e^* para las disoluciones utilizadas, molKg/m³

<u>T, °C</u>	<u>50%</u>	<u>65%</u>	<u>75%</u>	<u>85%</u>	<u>90%</u>
20	0,093	0,323	0,586	0,778	0,850
25	0,086	0,296	0,509	0,671	0,697
30	0,079	0,261	0,434	0,561	0,615
35	0,071	0,235	0,361	0,474	0,538
40	0,064	0,205	0,312	0,408	0,459

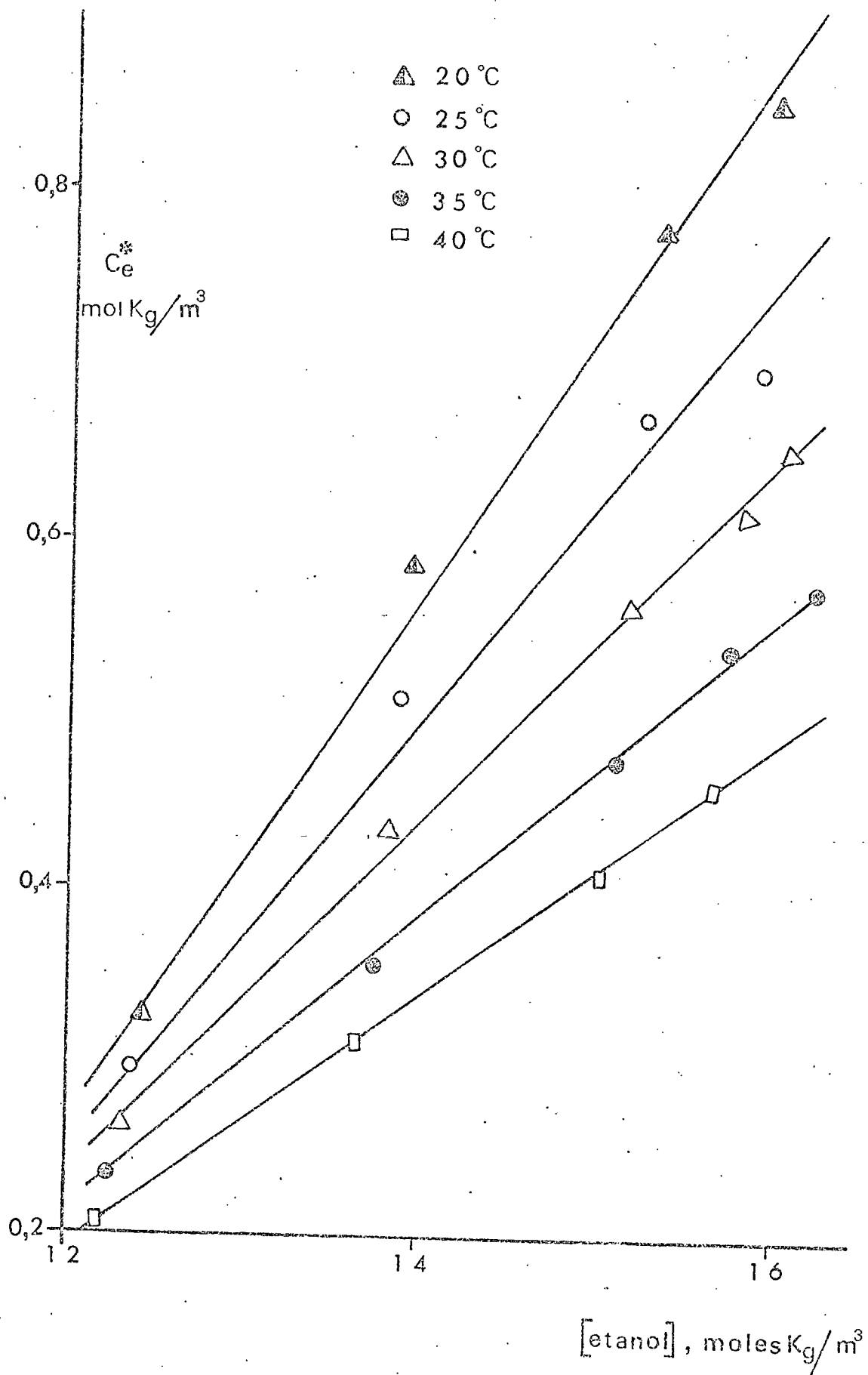


FIGURA 5.3

De la figura 5.3 se deduce que a cada temperatura los valores de C_e^* vienen dados por una ecuación del tipo:

$$C_e^* = \alpha [\text{etanol}] - \beta \quad [5.6]$$

siendo los valores de los parámetros α y β los que se indican en la Tabla 5.3.

TABLA 5.3

Temperatura °C	α	β molKg/m ³
20	0,148	1,503
25	0,116	1,124
30	0,101	0,969
35	0,086	0,817
40	0,072	0,678

En la figura 5.4 se han representado los logaritmos neperianos de estos parámetros frente a la inversa de la temperatura absoluta; se observa en ella que ambas variables se ajustan aceptablemente a una ecuación tipo Arrhenius frente a la temperatura absoluta, por regresión lineal se obtiene:

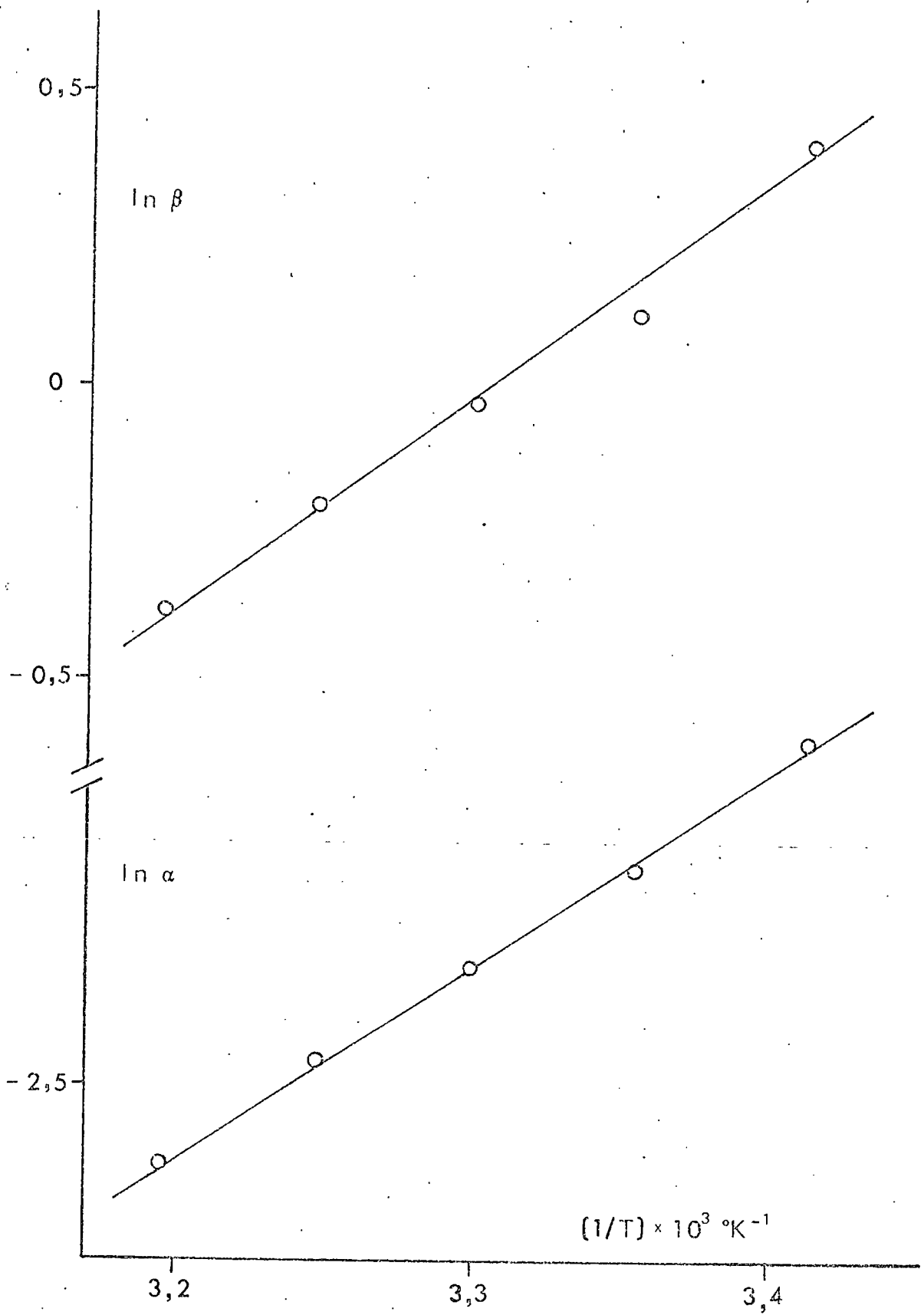


FIGURA 5.4

$$\alpha = 2,66 \times 10^{-6} e^{\frac{3195}{T}} \quad [5.7]$$

$$\beta = 9,06 \times 10^{-6} e^{\frac{3510}{T}} \quad [5.8]$$

que sustituidas en [5.6]

$$C_e = 2,66 \times 10^{-6} e^{\frac{3195}{T}} [\text{etanol}] - 9,06 \times 10^{-6} e^{\frac{3510}{T}} \quad [5.9]$$

que permite calcular la solubilidad de isobuteno en mezclas etanol-agua con mas del 50% en peso del primero y en el intervalo de temperatura de 20 a 40°C.

5.2 Interpretación de los experimentos cinéticos

5.2.1 Influencia de la resistencia opuesta por la fase gaseosa

Conocida la concentración de isobuteno en el líquido que abandona la columna, C_1 , y puesto que la fase líquida entra exenta de isobuteno, es posible determinar el caudal del mismo transferido de una fase a otra,

$$N_S \cdot A = L \cdot C_1 \quad [5.10]$$

y teniendo en cuenta que el área interfacial, A , puede determinarse en función del caudal de líquido (figura 3.3 del apartado 3.2.2) es posible calcular la densidad de flujo N_S . De acuerdo con la definición de coeficiente global de transferencia de materia referido a la fase líquida

$$N_S = K_L (C_e - C_s)_{ml} \quad [5.11]$$

la determinación de éste requerirá el cálculo de la fuerza impulsora media logarítmica

$$(C_e - C_s)_{ml} = \frac{(C_{e1} - C_2) - (C_{e2} - C_1)}{\ln \frac{C_{e1} - C_2}{C_{e2} - C_1}} \quad [5.12]$$

Dada la pequeña altura de la columna utilizada, las variaciones de temperatura de la fase líquida en la misma eran relativamente pequeñas, por lo que puede considerarse

$$C_{e1} = C_{e2} \quad [5.13]$$

y teniendo en cuenta, como ya se ha indicado que C_2 es nula la ecuación [5.12] se simplifica a:

$$(C_e - C_s)_{ml} = \frac{C_1}{\ln \frac{C_e}{C_e - C_1}} \quad [5.14]$$

que sustituida en [5.11], despejando el coeficiente de transferencia de materia y teniendo en cuenta la ecuación [5.10] resulta:

$$K_1 = \frac{L}{A} \ln \frac{C_e}{C_e - C_1} \quad [5.15]$$

mediante la cual se han obtenido los valores que se indican en las Tablas 5.4 y 5.5 correspondientes a los experimentos cuyos datos primarios se encuentran en las Tablas 4.7 y 4.8.

En estas Tablas se indican también los valores del módulo de Reynolds calculados mediante la expresión

TABLA 5.4

Valores de K_L , m/h Temperatura 25°C

<u>Re</u>	<u>$Q_G = 33,7$ l/h</u>	<u>$Q_G = 45$ l/h</u>	<u>$Q_G = 56$ l/h</u>
23,90	----	0,159	0,155
31,87	0,177	0,174	0,173
39,84	0,193	----	0,196
47,81	0,213	0,207	0,201
63,75	0,240	0,235	0,237
79,68	0,250	0,261	0,254
95,62	0,271	0,278	0,274
127,49	0,314	----	0,316

TABLA 5.5

Valores de K_L , m/h Temperatura 40°C

<u>Re</u>	<u>$Q_G = 33,7 \text{ l/h}$</u>	<u>$Q_G = 45 \text{ l/h}$</u>	<u>$Q_G = 56 \text{ l/h}$</u>
35,09	-----	-----	0,240
46,79	-----	0,254	0,265
58,48	0,287	0,288	0,286
70,20	0,321	0,315	0,315
93,58	0,341	0,354	0,352
116,98	0,384	0,390	0,380
140,36	0,418	0,399	0,416
187,66	0,462	0,463	0,465

$$Re = \frac{4 L_m \rho}{\mu} \quad [5.16]$$

siendo L_m el caudal de mojado, caudal de fase líquida dividido por el perímetro medio del relleno seco y habiéndose determinado experimentalmente los valores de la densidad y viscosidad como se indica en la parte 3 de esta Memoria.

En la figura 5.5 se representan los valores del logaritmo de K_L frente al logaritmo del módulo de Reynolds para los tres caudales de gas y las dos temperaturas ensayadas. Se observa en esta figura que el caudal total de gas no influye de manera apreciable sobre la velocidad de transferencia de materia. De estos resultados se deduce que la resistencia opuesta por la fase gaseosa a la transferencia de materia es despreciable y que el proceso en estudio puede considerarse controlado por la resistencia opuesta por la fase líquida

$$K_L \approx K_L \quad [5.17]$$

Para los experimentos realizados con mezclas nitrógeno-isobuteno, la presión parcial de isobuteno en la fase gaseosa puede calcularse mediante la expresión

$$P_{Iso} = a (P_T - p_v) \quad [5.18]$$

siendo "a" el tanto por uno de isobuteno en la mezcla y P_v la presión de vapor de la disolución. El correspondiente valor de C_e se calcula por la ecuación obtenida de la figura 5.2,

$$P_{Iso} = 2473 C_e \quad [5.19]$$

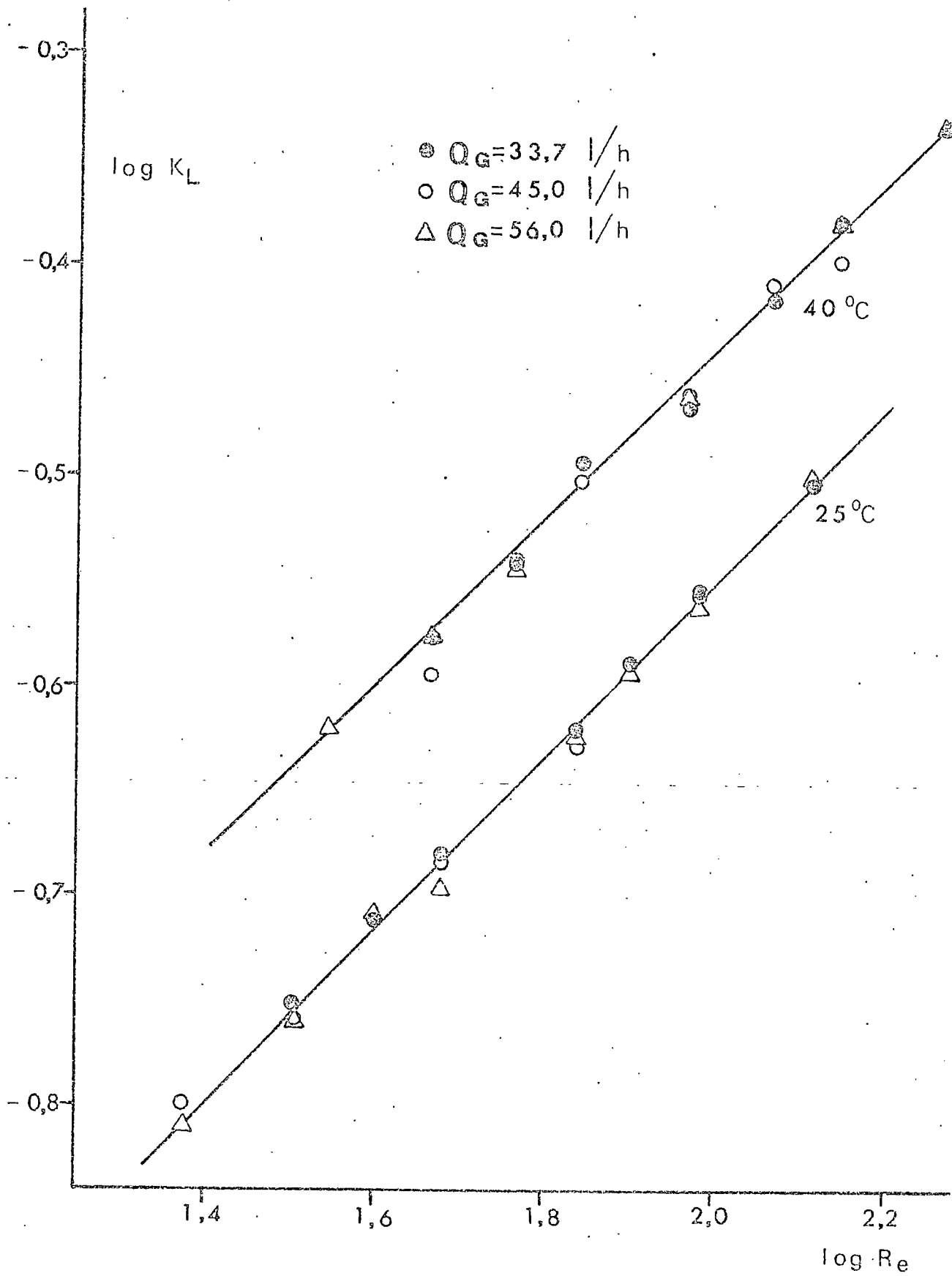


FIGURA 5.5

donde P_{I50} está expresado en mmHg. Mediante estas ecuaciones y los datos primarios expresados en la Tabla 4.9 se han obtenido los valores de K_L que se indican en la Tabla 5.6, y cuyos logaritmos se han representado frente a los del módulo de Reynolds en la figura 5.6.

De esta figura se deduce que la resistencia opuesta por la fase gaseosa empieza a influir y tanto más cuanto más diluida es la mezcla gaseosa en isobuteno.

De la figura 5.6 se obtienen para $Re = 100$ los siguientes valores del coeficiente global K_L

100 % Isobuteno	$K_L = 0,356 \text{ m/h}$
75 % Isobuteno	$K_L = 0,329 \text{ m/h}$
50 % Isobuteno	$K_L = 0,318 \text{ m/h}$
35 % Isobuteno	$K_L = 0,284 \text{ m/h}$

que teniendo en cuenta el valor de la constante de la ley de Henry de la ecuación [5.19] y considerando como se ha demostrado anteriormente que

$$K_1 \simeq K_L (100 \%) = 0,356 \text{ m/h}$$

permite evaluar la resistencia de la fase gaseosa en las restantes concentraciones:

<u>% Isobuteno</u>	<u>Resistenciagas</u> <u>Resistencia total</u> . 100	<u>$K_g, \frac{\text{mol Kg}}{(\text{h})(\text{m}^3)(\text{atm})}$</u>
75	7,6	1,33
50	10,7	0,92
35	20,2	0,43

TABLA 5.6

Valores de K_L , m/h Temperatura 40°C

<u>Re</u>	<u>100%</u>	<u>75%</u>	<u>50%</u>	<u>35%</u>
35,1	-----	0,213	0,213	0,195
46,8	0,254	0,239	0,231	0,212
58,5	0,288	0,259	0,254	0,218
70,2	0,315	0,290	0,275	0,244
93,6	0,354	0,321	0,314	0,263
116,4	0,390	0,362	0,346	0,300
140,4	0,399	0,361	0,349	0,314
187,7	0,463	0,422	0,403	0,381

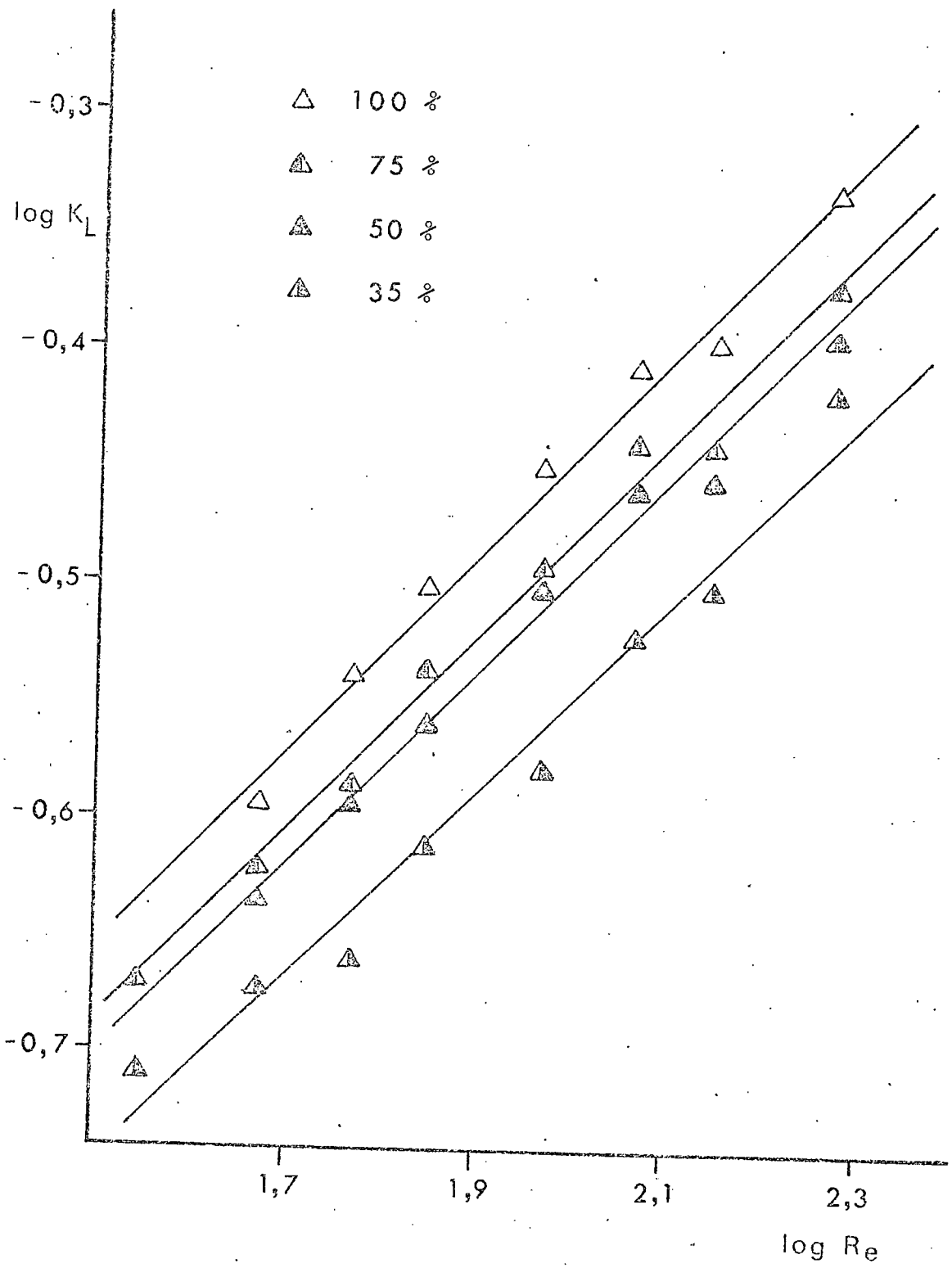


FIGURA 5.6

5.2.2 Transferencia del isobuteno a través de la fase líquida.

Una vez comprobado que utilizando isobuteno puro como fase gaseosa, la velocidad de transferencia de materia era controlada por la resistencia opuesta por la fase líquida, se utilizó en todos los restantes experimentos cinéticos el caudal intermedio de gas, 45 l/h de isobuteno puro y los valores calculados del coeficiente de transferencia de materia corresponderán al coeficiente individual de la fase líquida, k_1 . A partir de los resultados primarios de los experimentos cinéticos que se indican en la parte 4 de esta Memoria y de las propiedades físicas de las mezclas etanol-agua a las distintas temperaturas utilizadas, ya indicadas en la parte 3, se han obtenido los resultados que se encuentran en las tablas 5.7; 5.8 y 5.9.

Para cada experimento se ha calculado el valor del coeficiente de transferencia de materia, k_1 , mediante la ecuación [5.15]; el módulo de Reynolds, Re , mediante la ecuación [5.16] y el módulo de Schmidt, Sc , que viene dado por la expresión

$$S_c = \frac{\mu}{\rho D} \quad [5.20]$$

TABLA 5.7

Etanol 65 % Valores de k_1 , m/h

T = 20 °C		T = 30 °C		T = 40 °C	
Sc = 6.366		Sc = 3307		Sc = 1842	
Re	k_1	Re	k_1	Re	k_1
30,0	0,113	39,9	0,148	50,0	0,196
39,9	0,124	50,0	0,165	65,0	0,212
50,0	0,138	65,0	0,183	85,0	0,243
65,0	0,149	85,0	0,211	110,0	0,273
85,0	0,176	110,0	0,235	135,0	0,296
---	---	135,0	0,255	160,0	0,318
---	---	160,0	0,275	190,0	0,348

TABLA 5.8

Etanol 75% Valores de k_1 , m/h

T = 20 °C Sc= 4.745		T = 25 °C Sc= 3422		T = 30 °C Sc= 2608		T = 35 °C Sc= 2021		T = 40 °C Sc= 1526	
<u>Re</u>	<u>k_1</u>	<u>Re</u>	<u>k_1</u>	<u>Re</u>	<u>k_1</u>	<u>Re</u>	<u>k_1</u>	<u>Re</u>	<u>k_1</u>
20,9	0,135	23,9	0,159	27,5	0,176	51,8	0,260	46,8	0,254
27,8	0,154	31,9	0,174	36,6	0,200	62,2	0,264	58,5	0,288
34,8	0,168	47,8	0,207	54,9	0,240	82,9	0,298	70,2	0,315
55,7	0,205	63,8	0,235	73,2	0,262	103,7	0,332	93,6	0,354
69,6	0,226	79,7	0,261	83,9	0,287	124,4	0,366	117,0	0,390
83,5	0,245	95,6	0,278	146,8	0,356	166,3	0,408	140,4	0,399
---	---	---	---	---	---	---	---	187,7	0,463

TABLA 5.9

Etanol 85 % Valores de k_1 , m/h

T = 20°C		T = 30°C		T = 40°C	
Sc = 3406		Sc = 1988		Sc = 1219	
<u>Re</u>	<u>k_1</u>	<u>Re</u>	<u>k_1</u>	<u>Re</u>	<u>k_1</u>
30,0	0,214	39,9	0,271	39,9	0,319
39,9	0,239	50,0	0,293	50,0	0,347
50,0	0,256	65,0	0,332	65,0	0,392
65,0	0,293	85,0	0,385	85,0	0,421
85,0	0,334	110,0	0,427	110,0	0,470
110,0	0,362	135,0	0,496	135,0	0,532
135,0	0,404	---	---	160,0	0,578

5.2.2.1 Influencia de las condiciones hidrodinámicas

Puesto que para cada mezcla etanol-agua y a temperatura constante, la difusividad del isobuteno en la fase líquida y las propiedades físicas de esta última no va rían, el coeficiente de transferencia de materia deberá depender exclusivamente de las condiciones hidrodinámicas, representadas por el módulo adimensional de Reynolds.

Con objeto de determinar la dependencia entre k_1 y Re se han representado los valores de sus logaritmos correspondientes a las distintas series de experimentos, en las figuras 5.7; 5.8 y 5.9.

Se observa en estas figuras, que en el intervalo de Reynolds en que se ha trabajado, aproximadamente de 20 a 200, se cumple aceptablemente una relación potencial entre k_1 y Re , para todas las mezclas y a todas las temperaturas a que se ha trabajado, es decir, para concentraciones de etanol entre el 65 y el 85% en peso y temperaturas de 20 a 40°C,

$$Re = \alpha Re^\beta \quad [5.21]$$

Es también interesante señalar que el valor de β parece ser independiente de la composición de la fase líquida y de la temperatura. Por regresión lineal se obtienen los valores de β que se indican en la tabla 5.10.

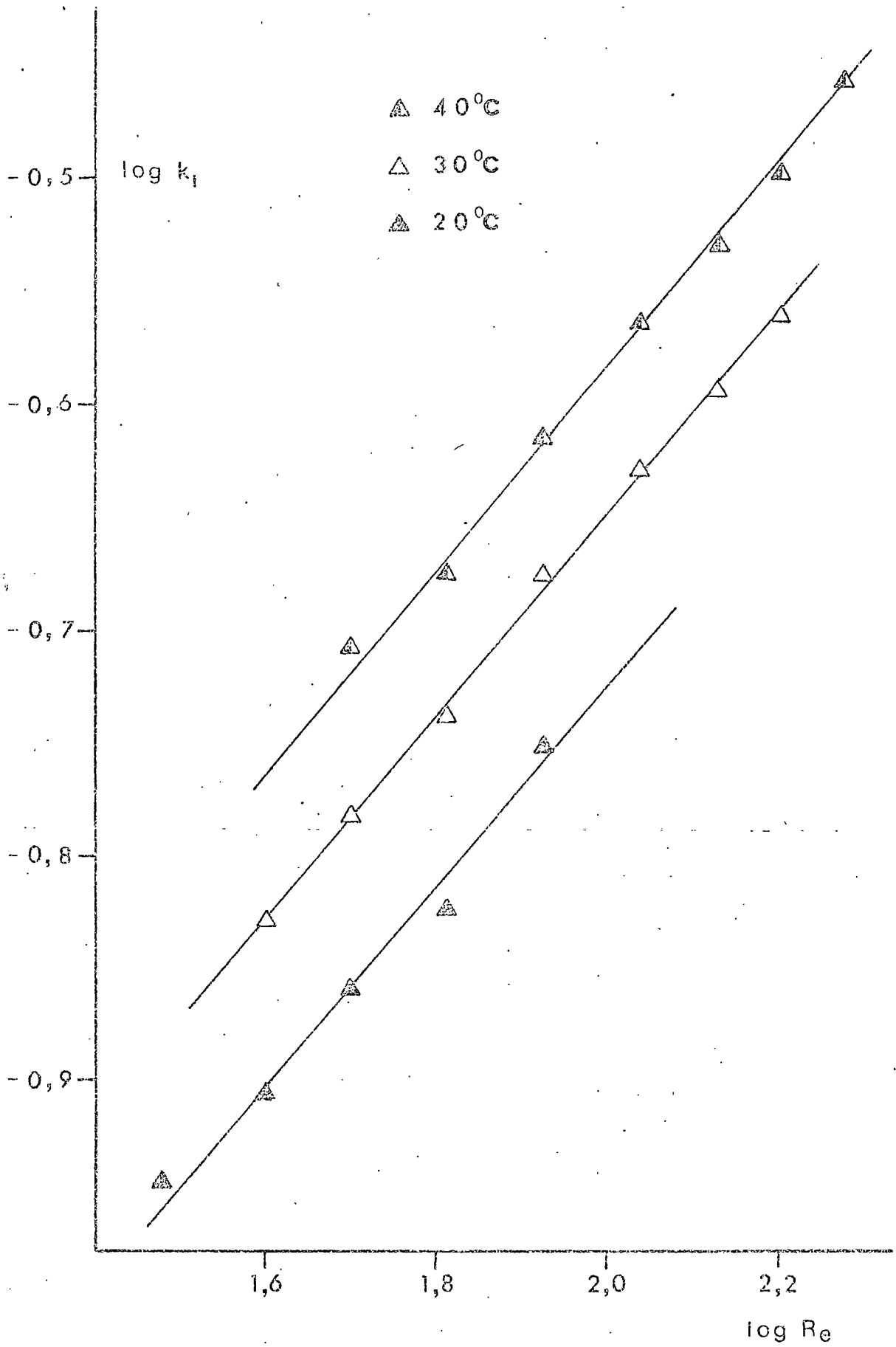


FIGURA 5.7

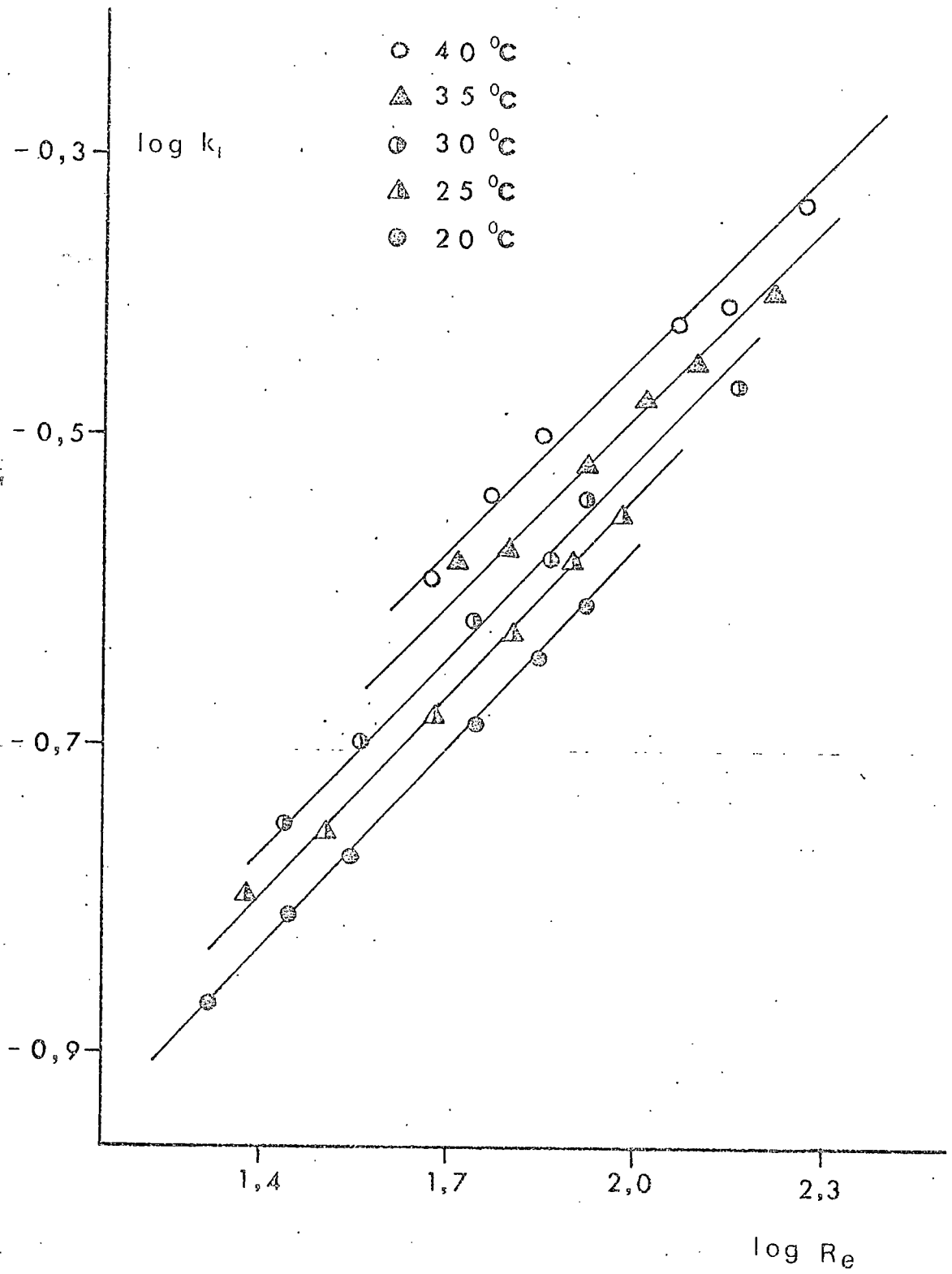


FIGURA 5.8

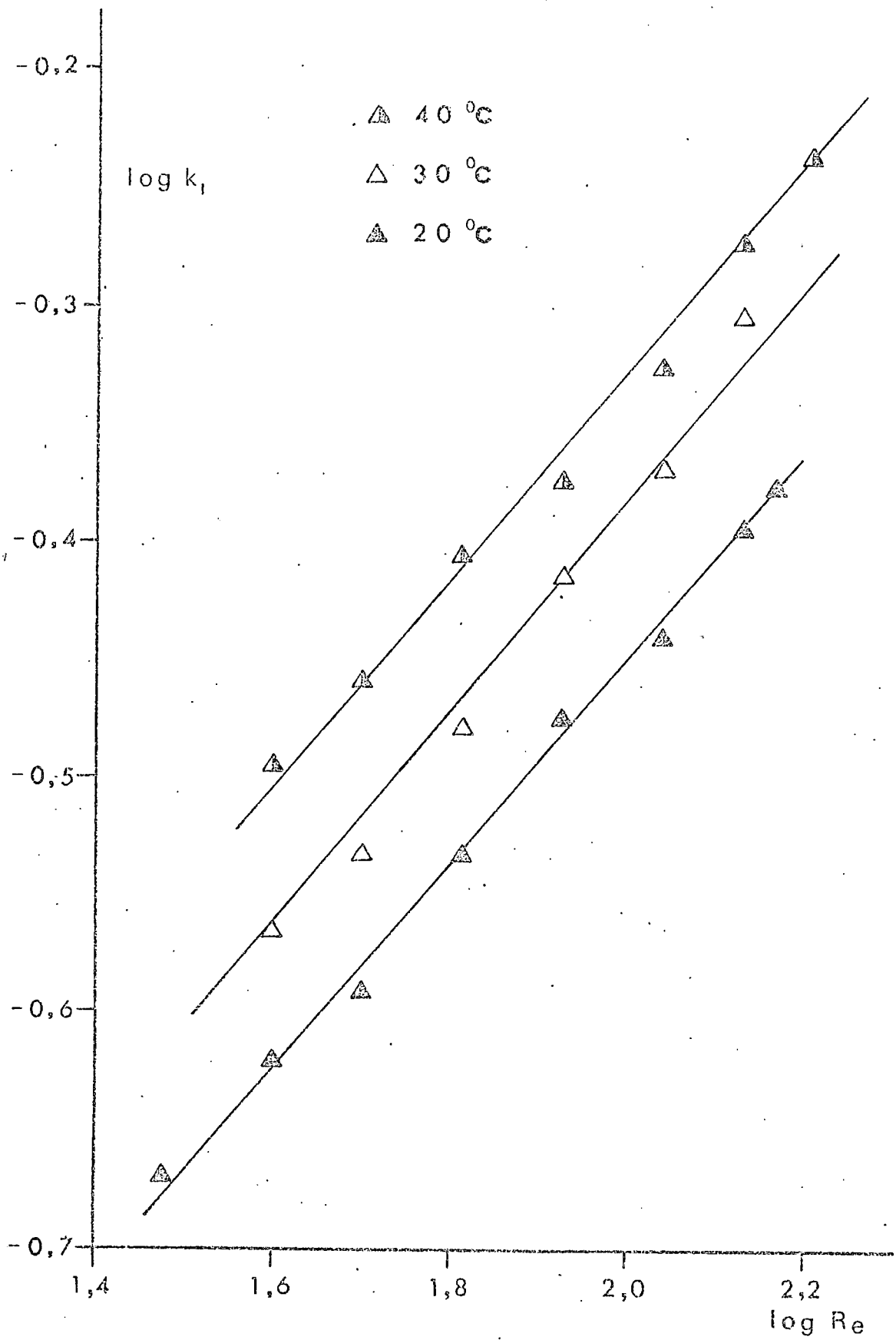


FIGURA 5.9

TABLA 5.10

Valores de β

<u>Fase líquida % en peso de etanol</u>	<u>Temperatura °C</u>	<u>β</u>	<u>Coefficiente de correlación</u>
65	20	0,415	0,9918
65	30	0,446	0,9995
65	40	0,440	0,9990
75	20	0,426	0,9990
75	25	0,415	0,9990
75	30	0,417	0,9990
75	35	0,410	0,9920
75	40	0,416	0,9940
85	20	0,423	0,9980
85	30	0,447	0,9982
85	40	0,421	0,9957

Dada la pequeña variación de β se ha tomado el valor medio de la misma para las once series de experimentos realizadas, con lo que la ecuación [5.21] queda en la forma:

$$k_1 = \alpha Re^{0,425} \quad [5.22]$$

mediante la cual se ha recalculado el valor de α para cada serie de experimentos. Los resultados se indican en la -
Tabla.5.11.

TABLA 5.11

Valores de α

<u>Fase líquida</u> <u>% en peso de</u> <u>etanol</u>	<u>Temperatura</u> <u>°C</u>	<u>α</u> <u>m/h</u>
65	20	0,0261
65	30	0,0315
65	40	0,0369
75	20	0,0372
75	25	0,0403
75	30	0,0431
75	35	0,0466
75	40	0,0506
85	20	0,0498
85	30	0,0570
85	40	0,0656

5.2.2.2. Influencia de las propiedades físicas de la Fase líquida.

Logicamente el valor de α debe ser función de las propiedades físicas de la fase líquida y de la difusividad del soluto en la misma, por lo que se pensó en principio que debería estar relacionada con el módulo de Schmidt. En la figura 5.10, se han representado los valores de α frente al módulo de Schmidt, en coordenadas logarítmicas para las once series de experimentos realizadas.

Se ve en esta figura que los puntos experimentales quedan bien alineados en rectas de pendiente negativa y muy próxima; sin embargo, la composición de la fase líquida parece influir de manera decisiva y no sólo a través de las propiedades físicas que están incluidas en el módulo de Schmidt.

Los resultados obtenidos por regresión lineal, mediante un tratamiento similar al ya descrito para la influencia del módulo de Reynolds se indican en la Tabla 5.12, de acuerdo con la ecuación

$$\alpha = \gamma (Sc)^{\delta} \quad [5.23]$$

Este resultado parece indicar que alguna otra propiedad de la fase líquida influye también sobre el coeficiente de transferencia de materia. De acuerdo con los resultados de investigaciones anteriores realizadas en nuestro Departamento, se pensó que la tensión superficial podría ser responsable de estos resultados, es decir, que el coeficiente de transferencia de materia podría ser una función de las

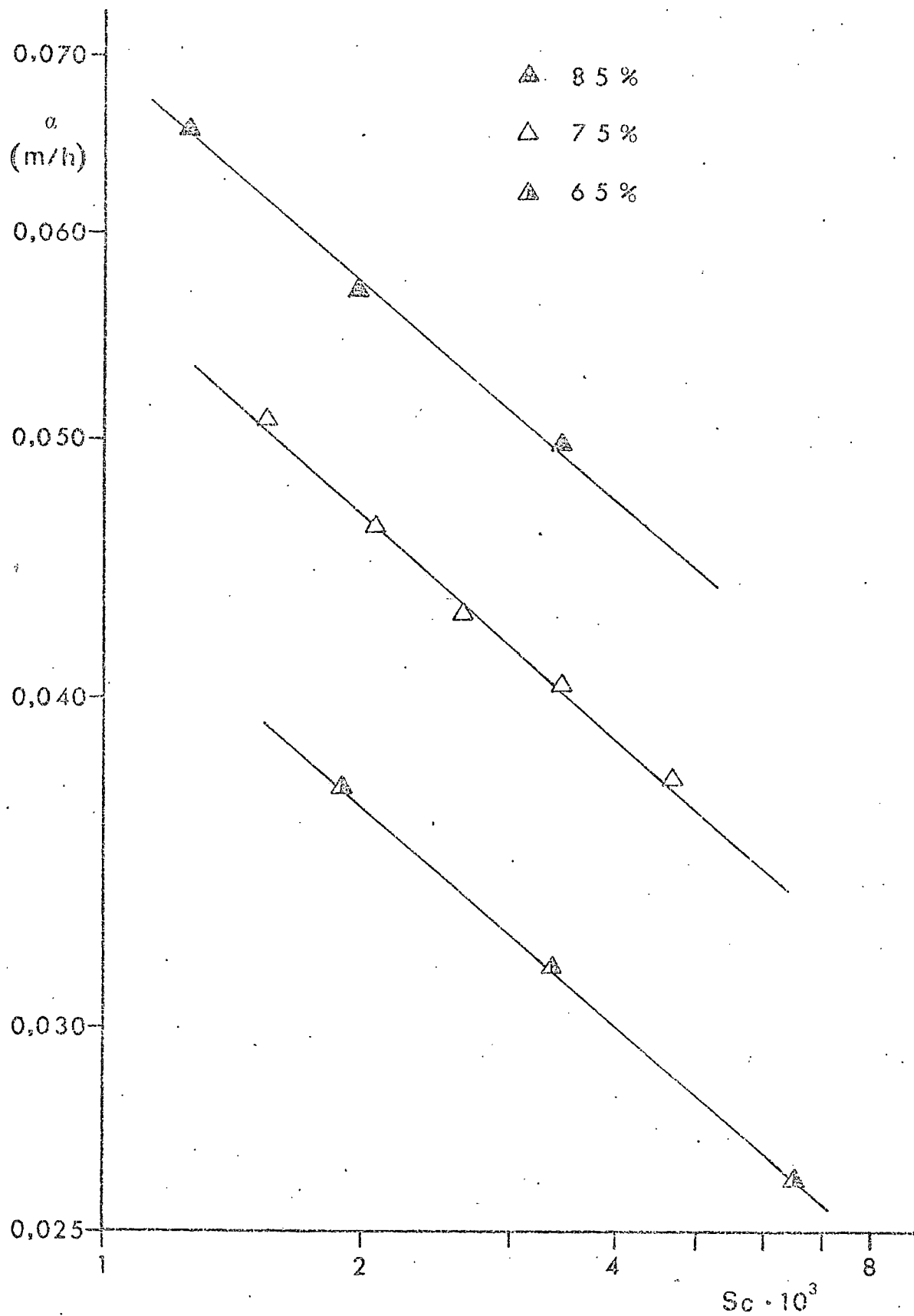


FIGURA 5.10

TABLA 5.12

Influencia del módulo de Schmit

<u>Fase líquida</u> <u>% peso etanol</u>	<u>δ</u>	<u>Coefficiente de</u> <u>correlación</u>	<u>γ para</u> <u>$\delta = -0,272, \text{m/h}$</u>
65	-0,278	0,9997	2,01
75	-0,273	0,9974	2,61
85	-0,266	0,9988	3,21

siguientes variables

$$k_1 = \psi (Lm, \rho, \mu, D, \sigma) \quad [5.24]$$

Por análisis dimensional de la ecuación [5.24] pueden agruparse las variables que intervienen en ella en los siguientes módulos adimensionales

$$\frac{k_1 \mu}{\sigma} = f (Re, Sc) \quad [5.25]$$

Se trató de utilizar esta ecuación para correlacionar los datos experimentales, pero no resultó adecuada ya que la tensión superficial cambia muy poco con la composición de la fase líquida como puede verse en la parte 3 de esta Memoria, por tanto la variación de γ no puede explicarse por el cambio de la tensión superficial.

Un resultado análogo se obtuvo al aplicar el modelo de difusividad turbulenta propuesto por Levich (1962) y desarrollado en trabajos anteriores de nuestro Departamento, Camacho y Cols (1974, 1975 y 1977); es decir, se seguía observando una influencia de la composición de la fase líquida que no podía explicarse a través de sus propiedades físicas.

Los resultados obtenidos sugieren que la concentración de etanol en la fase líquida influye de manera muy apreciable sobre el coeficiente de transferencia de materia. Sin embargo, dado el estrecho margen de esta variable, estudiado en esta investigación, por las circunstancias ya indicadas, los valores γ pueden correlacionarse aceptable-

mente con la concentración de etanol tanto mediante una función potencial como mediante una función lineal,

$$\gamma = 0,00112 [\text{etanol}]^{2,21} \quad [5.26]$$

$$\text{ó} \quad \gamma = 0,0583 [\text{etanol}]^{-0,433} \quad [5.27]$$

lo que permitiría correlacionar todos los resultados obtenidos en los experimentos cinéticos mediante las ecuaciones

$$k_{1_1} = 0,00112 [\text{etanol}]^{2,21} R_e^{0,425} S_c^{-0,272} \text{ m/h} \quad [5.28]$$

$$k_{1_2} = (0,0583 [\text{etanol}]^{-0,433}) R_e^{0,425} S_c^{-0,272} \text{ m/h} \quad [5.29]$$

Con objeto de decidir, entre estas dos ecuaciones se calculó la desviación típica mediante la expresión:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (k_{1t} - k_{1ex})^2}{N - 4}} \quad [5.30]$$

Siendo k_{1t} el coeficiente calculado mediante las ecuaciones anteriores, k_{1ex} el obtenido experimentalmente y N el número de experimentos realizados; en el denominador de la raíz cuadrada se ha restado 4 al valor de N dado que las dos ecuaciones propuestas contienen cuatro constantes que han sido determinadas a partir de los datos experimentales. Los valores de "s" obtenidos son:

$$s_1 = 0,008$$

$$s_2 = 0,008$$

para las ecuaciones [5.28] y [5.29] respectivamente. Por consi-

guiente ambas ecuaciones reproducen aceptablemente los resultados obtenidos, como se observa en la figura 5.11 en la que se han representado los valores del coeficiente calculado con la ecuación [5.29] frente a los experimentales. Se decidió escoger esta ecuación por su semejanza con la [5.9] de la solubilidad de isobuteno en las mezclas etanol-agua.

5.2.3 Resumen de la interpretación de los experimentos.

Es evidente que la gran influencia de la concentración de etanol en la fase líquida sobre el coeficiente de transferencia de materia, que no puede explicarse por la variación de las propiedades físicas que generalmente se aceptan que intervienen en estos procesos:

difusividad del soluto

viscosidad

densidad, y

tensión superficial

parece indicar algún tipo de proceso químico por el cual el etanol favorece la absorción de la olefina.

Por otra parte la influencia de los módulos de Reynolds y de Schmidt sobre el coeficiente de transferencia de materia es más atenuada que la usualmente indicada en la bibliografía: el exponente del Reynolds generalmente oscila entre 0,5 y 0,8 y el exponente de la difusividad, contenida en el módulo de Schmidt suele ser alrededor de 0,5. Este resulta-

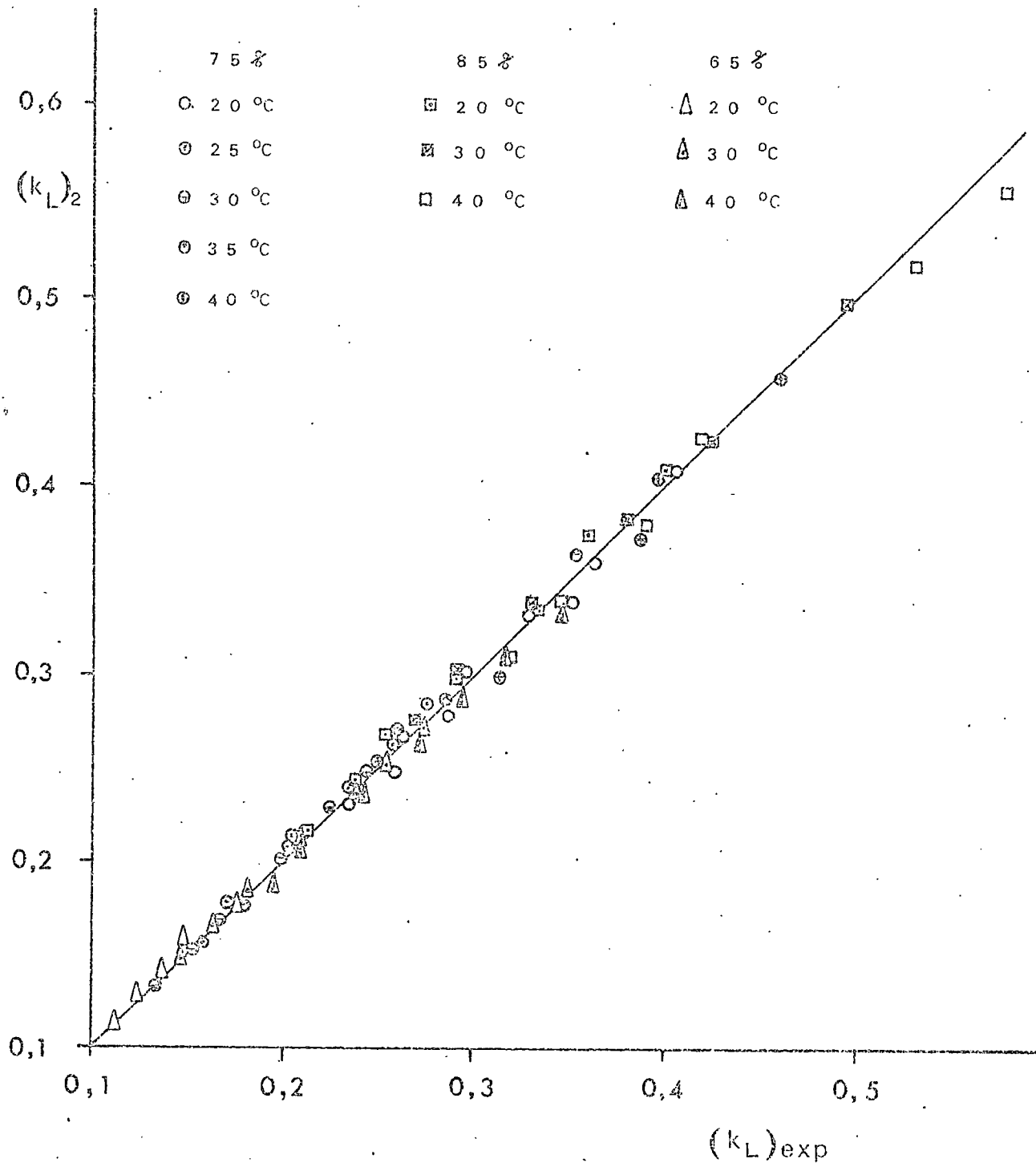


FIGURA 5.11

do parece indicar de nuevo la existencia de algún otro fenómeno que al superponerse a las condiciones hidrodinámicas y a las propiedades físicas, atenúa su influencia.

Es también interesante señalar que un resultado parecido se ha obtenido al tratar de correlacionar los datos de solubilidad de isobuteno en estas mezclas, ecuación [5.9], que también parece indicar algún tipo de asociación entre el isobuteno y el etanol.

Sin embargo, tanto la ecuación [5.29] como la [5.9] no pueden extrapolarse para concentraciones de etanol en la fase líquida inferiores al 50% en peso, ya que conducirían a valores negativos de k_{12} y C_e^* que no tienen sentido físico. No obstante, en una fase líquida formada por etanol y agua - la asociación molecular por formación de puentes de hidrógeno determina indudablemente que la concentración de etanol monómero sea considerablemente inferior a la concentración total de esta especie química y precisamente la variación de la viscosidad de estas mezclas con el tanto por ciento en peso de etanol, Monick (1968), alcanza un valor máximo al 50% en peso, lo que parece indicar que a esta concentración la asociación molecular es también máxima.

Por otra parte, la forma de la ecuación [5.9], podría explicarse de manera cualitativa suponiendo algún tipo de asociación entre el isobuteno disuelto y el etanol monómero (la asociación de las moléculas de etanol entre sí y con las del agua, justificaría el término substractivo); si bien, se

trataría de una asociación muy débil, con una energía implicada del orden de 3, Kcal/molg, menor que la correspondiente al enlace por puente de hidrógeno en el etanol que es de 5 Kcal/molg aproximadamente.

6. CONCLUSIONES .

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

1a) La solubilidad del isobuteno en mezclas etanol-agua, con más del 50% en peso del primero y en el intervalo de temperatura de 20 a 40°C, viene dada por:

$$C_e^{\circ} = 2,66 \times 10^{-6} e^{\frac{3195}{T}} [\text{etanol}] - 9,06 \times 10^{-6} e^{\frac{3510}{T}} \text{ molKg/m}^3$$

para una presión parcial de isobuteno de una atmósfera.

2a) Para presiones parciales de isobuteno inferiores a una atmósfera, se cumple aproximadamente la ley de Henry, de manera que la solubilidad viene dada por:

$$C_e = C_e^{\circ} \frac{P_{\text{Iso}}}{1 \text{ atm.}}$$

3a) En la absorción de isobuteno puro, saturado con respecto a la fase líquida, por mezclas etanol-agua, la velocidad de transferencia de materia es controlada por la resistencia opuesta por la fase líquida, e incluso para mezclas isobuteno-nitrógeno, con más del 50% en volumen del primero, la resistencia de la fase gaseosa a la transferencia de materia representa menos del 10% de la resistencia total.

4a) Para la absorción de isobuteno puro, saturado con respecto a la fase líquida, por mezclas etanol-agua con más del 50% en peso del primero, el coeficiente de transferencia de materia viene dado por:

$$k_1 = (0,0583 [\text{etanol}] - 0,433) \text{ Re}^{0,425} \text{ Sc}^{-0,272} \text{ m/h}$$

5a) La gran influencia de la concentración de etanol sobre la solubilidad del isobuteno y sobre la velocidad de transferencia del mismo, parece indicar que en la fase líquida tiene lugar algún tipo de asociación débil entre el isobuteno, disuelto y el etanol monómero, es decir, no asociado por puentes de hidrógeno.

7. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de la interpretación de los resultados experimentales de la presente investigación se sugieren las siguientes recomendaciones para trabajos posteriores en este campo:

1a) Con vistas a la separación de isobuteno de mezclas gaseosas, parece aconsejable la utilización del azeótropo - etanol-agua, e incluso de etanol absoluto ya que el coeficiente de transferencia de materia aumenta continuamente con la concentración de etanol en el intervalo estudiado del 65 al 85% en peso. Sin embargo, la confirmación de esta extrapolación, requeriría la utilización de contactores gas-líquido - de muy pequeña área interfacial.

2a) Para profundizar en el posible fenómeno de asociación en la fase líquida, entre el isobuteno y el etanol monómero, podría ser interesante utilizar como absorbente disoluciones acuosas de otros alcoholes, tanto de cadena lineal como ramificada, primarios, secundarios ó terciarios; puesto que la interacción con la olefina se deberá, sin duda alguna, al grupo funcional hidroxilo.

3a) El estudio de la absorción de isobuteno por mezclas etanol-agua con menos del 50% en peso del primero, requerirá tiempos de contacto elevados entre ambas fases y métodos de análisis muy precisos, dada la pequeña solubilidad de la olefina en la fase líquida.

8 NOMENCLATURA

a	% en peso de étnanol en la fase líquida
a_i	Area interfacial específica, m^2/m^3
A	Area interfacial de contactor, m^2
C	Concentración de isobuteno en la fase líquida - molesKg/ m^3
C_e^o	Solubilidad de isobuteno en la fase líquida co- rrespondiente a una presión parcial de isobuteno de una atmósfera, molesKg/ m^3
D	Difusividad de isobuteno en la fase líquida, m^2/h
K_G	Coefficiente global de transferencia de materia, referido a la fase gaseosa, $molKg/m^2h.atm$
K_L	Coefficiente global de transferencia de materia, referido a la fase líquida, m/h
k_g	Coefficiente individual de transferencia de materia de la fase gaseosa, $molKg/m^2h.atm$
k_l	Coefficiente individual de transferencia de materia de la fase líquida, m/h
L	Caudal de líquido, m^3/h
L_m	Caudal de mojado, $m^3/m.h$

n y n'	Pendientes de la línea de equilibrio en un diagrama presión parcial-concentración
N_s	Densidad de flujo de soluto (isobuteno), molKg/h.m ²
P_T	Presión total, atm
P_V	Presión de vapor de la fase líquida, atm
P ó P_{Iso}	Presión parcial de isobuteno, atm
Q_G	Caudal de gas, m ³ /h, en las condiciones del conector
Re	Módulo de Reynolds, $4L_m \rho / \mu$
s	Estimación de la desviación típica
Sc	Módulo de Schmidt, $\mu / \rho D$

LETRAS GRIEGAS

α, β, γ y δ	Párametros de los correlaciones utilizadas
ρ	Densidad, Kg/m ³
μ	Viscosidad dinámica, Kg/h.m
σ	Tensión superficial Kg/h ²

SUBINDICES

s	Soluto
e	Equilibrio
i	Interfase

- 1 Parte inferior de la columna,
- 2 Parte superior de la columna

9. BIBLIOGRAFIA

- Costa, E.; Lázaro, A. y Bordería, J.: An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., 55-B, 773 (1959) y 58-B, 251 (1962)
- Costa López, J.: "Transferencia de materia en líquidos", Tesis, Madrid (1966)
- Danckwerts, P.V.: Ind. Eng. Chem., 43, 1460 (1951)
- Danckwerts, P.V. y Kennedy, A.M.: Trans. Inst. Chem. Engrs., 32, 53 (1954)
- Davies, J.T. y Rideal, E.K.: "Interfacial Phenomena", Academic Press (1963)
- Davis, H.S.: J. Am. Chem. Soc., 50, 2780 (1928)
- Davis, H.S. y Crandall, G.S.: J. Am. Chem. Soc., 52, 3769 (1930)
- Davis, H.S. y Schuler, R.: J. Am. Chem. Soc., 52, 721 (1930)
- Díaz González, F.: "Absorción de cloro en disoluciones ácidas de sales ferrosas", Tesis, La Laguna (1977)
- Emmert, R.L. y Pigford, R.L.: Chem. Eng. Progr., 50, 87 (1954)
- Gehlawat, J.K. y Sharma, M.M.: Chem. Eng. Sci., 23, 1173 (1968)
- Gupta, P.V. y Douglas, W.J.M.: A.I.Ch.E.J., 13, 883 (1967)
- Hernández Armas, J.: "Absorción de oxígeno por disoluciones acuosas de sulfito sódico", Tesis, La Laguna (1975)
- Higbie, R.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 31, 365 (1935)

- Jarabo Friedrich, F.: "Absorción de CO₂ en alcoholes. Columna de paredes mojadas", Tesis, La Laguna (1979)
- Kirk-Othmer.: "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol.3 Interscience (1967)
- Levich, V. G.: "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall (1962)
- Lewis, W.K. y Whitman, W. E.: Ind. Eng. Chem., 16, 1215-- (1924)
- Limñana de la Fé, G.: "Absorción de cloro por agua y disoluciones acuosas", Tesis, La Laguna, (1974)
- Lynn, S.; Straatemeier, J. R. y Kramers, H.: Chem. Eng. Sci., 4, 49 (1955)
- McAuliffe, C.: J. Phys. Chem., 70, 1267 (1966)
- Monick, J.A.: "Alcohols Their Chemistry, Properties and Manufacture", Reinhold Book Corporation (1968)
- Null, H.R.: "Phase Equilibrium in process design", Wiley-Interscience (1970)
- Perkins, L.R. y Geankoplis, C.J.: Chem. Eng. Sci., 24, 1035 (1969)
- Raimondi, P. y Toor, H.L.: A.I.Ch.E.J., 5, 86 (1959)
- Sherwood, T.K. y Pigford, R.L.: "Mass Transfer", McGraw-Hill (1975)
- Stephens, E.J. y Morris, G.A.: Chem. Eng. Progr., 47, 232 - (1951)
- Taft, W.: J. Am. Chem. Soc., 74, 5374 (1952)
- Taft, W.; Purlee, E.L. y De Fazio, C.A.: J. Am. Chem. Soc., 77, 837 (1955)

- Teitelbaum, B.Y.; Gontalova, T.A. y Siderova, E.E.: J. Phys. Chem. (russian), 25, 911 (1951)
- Toor, H.L. y Marchello, J.M.: A.I.Ch.E.J., 4, 97 (1958)
- Treyball, R.E.: "Operaciones con transferencia de masa", Editorial Hispano Americana (1973)

La presente Tesis fué leída en La Laguna ante el Tribunal formado por Dr. D. Fernando Camacho Rubio (Presidente); Dr. D. José Costa López, Dr. D. José Luis Sotelo Saudio, Dr. D. Manuel Baa Iplercas (vocal) y Dr. D. Sebastián Delgado Diaz (Secretario).

mereciendo la calificación de Sobresaliente cum laude.

La Laguna, 15 de Enero de 1980.

F. Camacho

J. Sotelo