

8

CAPITULO

Sistemas isotérmicos de dos fases y la velocidad de transferencia de masa

8.1 INTRODUCCION

En el capítulo 5 se introdujo el concepto de velocidad de reacción, así como los medios experimentales para determinarla en algunos sistemas simples. En el capítulo 7 se estudió la aplicación elemental de la expresión de velocidad de reacción verificada, a problemas de diseño. En este capítulo se dará atención especial al análisis de sistemas simples de dos fases, ampliando algunos de los conceptos sobre modelos que se dieron en el capítulo 4, siguiendo en forma paralela el desarrollo general de los capítulos 5 y 7. El objetivo principal en este capítulo será incrementar la habilidad para desarrollar las descripciones matemáticas. Los sistemas isotérmicos de dos fases constituyen la etapa que sigue en complejidad, con respecto a la de los sistemas isotérmicos de una fase. Los sistemas isotérmicos de dos fases permiten tratar de casos más complejos en lo referente a modelos; sin embargo, el análisis se seguirá basando en la ley de la conservación de la masa, así como las ecuaciones constitutivas adecuadas. Los sistemas de dos fases se encuentran, en casi todos los aspectos de ingeniería química. El segundo objetivo de este capítulo es dar una explicación inicial para aclarar esta importante clase de problemas. Se estudiarán dos ideas básicas: la velocidad de transferencia entre fases, y la relación de equilibrio existente entre la concentración de una especie en una fase, con la concentración de las mismas en la otra.

Se iniciará el estudio con el análisis de los sistemas intermitentes para apreciar las técnicas experimentales y después se analizarán los sistemas de tipo tanque de dos fases y de flujo continuo. Sin embargo, antes de desarrollar cualquier descripción matemática, conviene clasificar primero los tipos de sistemas de dos fases que pueden encontrarse, y estudiar las

254 Sistemas isotérmicos de dos fases

operaciones más importantes de transferencia de masa en dos fases. Esto se hace para mostrar la importancia que, dentro del contexto total tiene el análisis desarrollado en este capítulo.

8.2 CLASIFICACION DE SISTEMAS DE DOS FASES

En aplicaciones de proceso las substancias pueden estar en cualquiera de sus tres estados, sólido, líquido o gaseoso. Para el estudio de ingeniería se define una *fase* como la parte macroscópica de un sistema, compuesta por material que está en el mismo estado y que tiene una interfase perfectamente identificable con otra fase o fases del sistema. Por lo tanto, los sistemas de dos fases que pueden encontrarse son sólido-líquido, sólido-gas, o líquido-gas. Los líquidos no miscibles formarán fases distintas con una interfase perfectamente definida, y los sistemas de dos fases líquido-líquido son comunes en las aplicaciones de proceso. Los sistemas sólido-sólido no se encuentran frecuentemente en las aplicaciones usuales, y los sistemas gas-gas no pueden existir, ya que las mezclas de gases no forman fases definidas.

Un sistema de dos fases puede ser el resultado de una operación de proceso donde las materias primas existan en dos fases, también puede producirse poniendo en contacto, deliberadamente, una fase con otra; además puede ser la consecuencia de una segunda fase que se produce como resultado de una operación de proceso. Para clasificar y simplificar el análisis, será conveniente distinguir entre los procesos donde existe un cambio significativo de fase, y aquéllos en los que esto no sucede. En este texto no se tratará el último caso. En este capítulo y en el siguiente, se considerarán los procesos en que se ponen en contacto dos fases a fin de que se efectúe una transferencia de masa entre éstas.

La mayoría de los procesos de transferencia de masa son muy semejantes entre sí, en cuanto concepto, implementación y descripción cuantitativa. A medida que se ha desarrollado la tecnología se han dado diferentes nombres a estos procesos, comúnmente conocidos como *operaciones unitarias*. Estas operaciones se describen a continuación.

Sistemas sólido-líquido. Los sistemas de transferencia de masa sólido-líquido son de dos tipos. En el proceso de *adsorción* los materiales disueltos o suspendidos se transfieren de la fase líquida a la superficie del sólido. El carbón activado, el gel de sílice y el óxido de magnesio son absorbentes típicos para aplicaciones en las que eliminan compuestos de azufre de la gasolina, o agua de los hidrocarburos, o bien, diversas impurezas del agua. El proceso de *intercambio iónico* es semejante al de adsorción, excepto porque cada ion que sale del líquido y pasa a la superficie del sólido es

reemplazado por otro ion de la misma carga que sale del sólido. Las zeolitas y ciertas resinas sintéticas son buenos ejemplos de sólidos empleados para procesos de intercambio iónico, los cuales se aplican en actividades tales como la desmineralización del agua.

El proceso de *extracción con disolvente* consiste en la transferencia de un material soluble, que pasa de la fase sólida a un disolvente líquido. A veces, el sólido que va a disolverse está adherido a la superficie de un sólido insoluble y se usa agua como disolvente; a menudo, se utiliza el término de *lavado* para estos casos. Hay otros procesos de separación más complejos que se conocen con el nombre de *extracción*. Las aplicaciones típicas de estos procesos son la recuperación de cobre a partir de minerales de cobre de baja ley, mediante la extracción con ácido sulfúrico y la extracción acuosa del azúcar a partir de la pulpa de la remolacha.

Sistemas sólido-gas. La transferencia de material de un gas hacia una superficie sólida se clasifica como *adsorción*. Un ejemplo típico, es el uso de gel de sílice para la eliminación de SO_2 y agua de corrientes de gases. La adsorción está relacionada también con el uso de catalizadores sólidos para reacciones químicas de especies gaseosas. El *secado o desorción* es la transferencia de una substancia volátil ligada en la fase sólida hacia una corriente gaseosa.

Sistemas líquido-gas. La transferencia de un componente de una fase gaseosa a un líquido se denomina *absorción*. Ejemplos típicos son la eliminación de SO_2 del aire, mediante absorción en soluciones acuosas de carbonato de sodio, y la eliminación de H_2S del gas natural mediante soluciones de monoetanolamina. La absorción también es la forma en que una materia prima gaseosa se pone en contacto con la fase líquida de un reactivo, como sucede en el tratamiento secundario de aguas de desecho. El oxígeno es necesario para las reacciones de bio-oxidación que descomponen la materia orgánica y es suministrado mediante burbujeo de aire a través del líquido de desperdicio. La *desorción* es el término utilizado cuando un componente de un líquido se transfiere a un gas, como la eliminación de CS_2 de una fase aceite, mediante vapor.

Sistemas líquido-líquido. La *extracción con disolvente* en medio líquido es la transferencia de un soluto de una fase líquida a otra donde los dos disolventes son casi inmiscibles cuando no tienen el soluto. Ya que las dos fases son líquidas, a la etapa de contacto íntimo en la cual se efectúa la transferencia de masa, deberá seguir una etapa en la que se separen las dos fases líquidas, usualmente, mediante decantación debido a las diferencias de densidad. Las aplicaciones más comunes de la extracción son la

256 Sistemas isotérmicos de dos fases

recuperación de penicilina por medio de ciclohexano o cloroformo y la eliminación de ceras de aceites lubricantes, utilizando cetonas o propano líquido.

En todas las operaciones unitarias descritas hasta aquí las dos fases entran en contacto, a fin de transferir el material de una fase a la otra. Todas estas operaciones pueden efectuarse isotérmicamente. En las diversas operaciones unitarias se manejan diferentes materiales, lo cual significa que el equipo de procesamiento necesario para efectuar la trasferencia de masa será diferente en cada caso; no obstante, los principios básicos son esencialmente los mismos y será posible considerar simultáneamente la descripción matemática de la transferencia de masa para todos los casos.

Las operaciones que incluyen un cambio de fase se estudiarán posteriormente utilizando el principio de la conservación de la energía. La operación con cambio de fase más común es la *destilación*, en la que se somete a ebullición una mezcla líquida para producir un vapor de composición diferente. Al aplicar en forma sistemática y repetida se obtiene la purificación. Por otra parte, en el proceso de *cristalización* se enfriá una mezcla líquida para producir una fase sólida de composición diferente. A pesar de la diferente base física, estas operaciones de cambio de fase pueden describirse con modelos matemáticos semejantes a los que se necesitan para las operaciones unitarias de transferencia de masa que se trataron con anterioridad. Asimismo se podrán aplicar las técnicas desarrolladas en el capítulo 9.

8.3 SISTEMAS INTERMITENTES DE DOS FASES

8.3.1 Ecuaciones del modelo básico

Un proceso intermitente es aquel en el que durante la operación, no existe flujo de entrada ni de salida al sistema. Como se observó en el capítulo 4, este es un sistema útil y conveniente para obtener información experimental. Un sistema intermitente de dos fases es aquel en el cual en el tiempo $t = 0$ se introducen dos fases, y se dejan reaccionar entre sí durante un tiempo específico, de tal manera que puedan obtenerse datos. La situación física se bosqueja en la figura 8.1. Se supondrá que el contenido del recipiente está perfectamente bien mezclado y que las dos fases están en contacto íntimo. Una fase se encuentra distribuida en forma uniforme a través de la otra. En la práctica, esto se logra fácilmente, y es esencial que el sistema intermitente de dos fases tenga esta característica para simplificar el análisis y, por lo tanto, será útil obtener una descripción del comportamiento físico. Una mezcla o agitación adecuada también asegura que la concentración de todas las especies sea espacialmente independiente. Anteriormente se estudiaron las consecuencias que tiene este supuesto

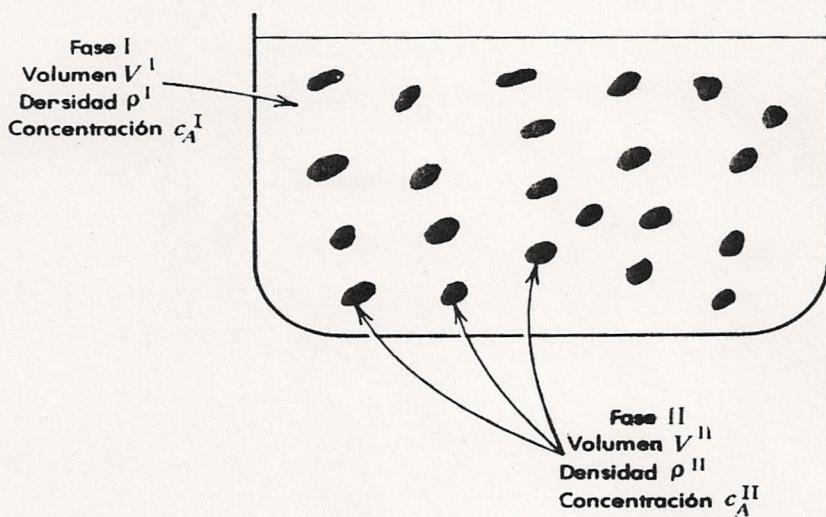


FIGURA 8.1 Sistema de dos fases. Cada fase debe considerarse como un volumen de control aparte.

mezclado perfecto en sistemas de una sola fase; cuando se trata de un sistema de dos fases, las mismas conclusiones se pueden aplicar a cada fase. Si, en un tiempo dado, se toman dos muestras de dos puntos distintos de una misma fase, entonces las muestras deben ser iguales entre sí.

Aun cuando existen sistemas de dos fases tanto isotérmicos como no isotérmicos, en este capítulo sólo se analizará el caso de los sistemas isotérmicos. Hay muchos de estos sistemas que son isotérmicos y, cuando no lo son, el análisis isotérmico es siempre parte de un problema más complejo. Con esta restricción predeterminada se tendrá solamente como variable fundamental la masa y el análisis deberá efectuarse utilizando únicamente el principio de la conservación de la masa, así como cualesquiera relaciones constitutivas que se puedan verificar experimentalmente. Como se hizo anteriormente, para representar variables características se usarán V para el volumen, ρ para la densidad, y c para la concentración. Las concentraciones se medirán en unidades de masa (por ej. lb_m/ft^3). El recipiente seleccionado como volumen de control no es útil para sistemas de dos fases. Como se tiene interés en la transferencia entre las fases se deberá trabajar con dos volúmenes de control, uno para cada fase. Arbitriariamente, se designará una fase como la fase continua (fase I) y la otra, como la fase dispersa (fase II). En la fase continua la concentración de cualquiera de las especies se representará como c_i^I y tendrá el volumen de control con apariencia de queso suizo que se muestra en la figura 8.1. El volumen de la fase continua se designará como V^I , la densidad como ρ^I . El volumen de control para la fase dispersa será V^{II} , el cual está constituido por todos los elementos de la otra fase y, aun cuando se considere como volumen de control único para la obtención de modelo, puede estar formado físicamente de un número de

258 Sistemas isotérmicos de dos fases

volumenes distintos. Las concentraciones en la fase dispersa se designarán con el exponente II como c_i^{II} , y la densidad como ρ^{II}

Se desarrollarán las descripciones matemáticas para el caso general de dos fases, reconociendo que mediante la identificación adecuada de las fases continua y dispersa, las ecuaciones básicas del modelo se podrán aplicar en sistemas intermitentes sólido-líquido, sólido-gas, líquido-líquido, y líquido-gas.

Para simplificar las manipulaciones algebraicas, se desarrollarán las ecuaciones del modelo para el caso práctico en el que un componente único, A , se transfiere entre las dos fases. A tiene una concentración de c_A^I en la fase continua y c_A^{II} en la fase dispersa, y no reacciona con ningún componente en ninguna de las fases. Teóricamente, no será difícil extender el análisis para cualquier número de especies y, también, para incluir una reacción en una o en ambas fases. Probablemente, sólo se incrementará el número de ecuaciones y la cantidad de manipulaciones requeridas para determinar el comportamiento.

Aplicando la ley de la conservación de la masa a cada volumen de control se obtiene lo siguiente:

$$\rho^I V^I|_{t+\Delta t} = \rho^I V^I|_t + \left\{ \begin{array}{l} \text{cantidad de } A \text{ transmitida de} \\ \text{la fase II a la fase I desde} \\ t \text{ hasta } t + \Delta t \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{cantidad de } A \text{ transmitida desde} \\ \text{fase I hasta la fase II desde} \\ t \text{ hasta } t + \Delta t \end{array} \right\} \quad (8.1I)$$

$$\rho^{II} V^{II}|_{t+\Delta t} = \rho^{II} V^{II}|_t + \left\{ \begin{array}{l} \text{cantidad de } A \text{ transmitida de} \\ \text{la fase I a la fase II desde} \\ t \text{ hasta } t + \Delta t \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{cantidad de } A \text{ transmitida desde} \\ \text{fase II hasta fase I desde} \\ t \text{ hasta } t + \Delta t \end{array} \right\} \quad (8.1II)$$

El símbolo $|_t$ significa "evaluado en t ".

Al igual que con una reacción química, es conveniente determinar la *velocidad de transferencia de masa*. Para distinguir esta velocidad de la velocidad de reacción se utilizará el símbolo r . De esta manera, la velocidad a la que A se acumula en la fase I se designa como r_{A+}^I , mientras que la velocidad a la que A se elimina de la fase I, mediante transferencia de masa a través de la interfase, es r_{A-}^I . Asimismo, r_{A+}^{II} , es la velocidad de acumulación de A en la fase II debido a la transferencia de masa y la

velocidad a la que A se elimina en la fase II es $\mathbf{r}_{A-}^{\text{II}}$. Las dimensiones de la velocidad de transferencia de masa son masa por área por tiempo. La velocidad de transferencia de masa se expresa con respecto al área, debido a que los otros términos permanecen iguales, y un incremento en el área entre fases conducirá a un incremento proporcional en la transferencia de masa. Note que ésta es la misma lógica que conduce a la deducción de la velocidad de reacción con respecto al volumen.

Sea a el área interfacial total entre dos fases. Entonces las ecuaciones 8.1 pueden escribirse como:

$$\rho^{\text{I}} V^{\text{I}}|_{t+\Delta t} = \rho^{\text{I}} V^{\text{I}}|_t + \int_t^{t+\Delta t} a \mathbf{r}_{A+}^{\text{I}} d\tau - \int_t^{t+\Delta t} a \mathbf{r}_{A-}^{\text{I}} d\tau \quad (8.2\text{I})$$

$$\rho^{\text{II}} V^{\text{II}}|_{t+\Delta t} = \rho^{\text{II}} V^{\text{II}}|_t + \int_t^{t+\Delta t} a \mathbf{r}_{A+}^{\text{II}} d\tau - \int_t^{t+\Delta t} a \mathbf{r}_{A-}^{\text{II}} d\tau \quad (8.2\text{II})$$

o después de la aplicación del teorema del valor medio, dividiendo entre Δt , y calculando el límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$,

$$\frac{d\rho^{\text{I}} V^{\text{I}}}{dt} = a [\mathbf{r}_{A+}^{\text{I}} - \mathbf{r}_{A-}^{\text{I}}] \quad (8.3\text{I})$$

$$\frac{d\rho^{\text{II}} V^{\text{II}}}{dt} = a [\mathbf{r}_{A+}^{\text{II}} - \mathbf{r}_{A-}^{\text{II}}] \quad (8.3\text{II})$$

Es evidente que, para un sistema intermitente, la masa que sale de I debe ir a II, y viceversa. De esta manera $\mathbf{r}_{A+}^{\text{I}} = \mathbf{r}_{A-}^{\text{II}}$ y $\mathbf{r}_{A-}^{\text{I}} = \mathbf{r}_{A+}^{\text{II}}$. Por conveniencia se define:

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r}_{A+}^{\text{II}} - \mathbf{r}_{A-}^{\text{II}} \quad (8.4)$$

$\mathbf{r}_A [=]$ masa/longitud² tiempo

Entonces:

$$\frac{d\rho^{\text{I}} V^{\text{I}}}{dt} = -a \mathbf{r}_A \quad (8.5\text{I})$$

$$\frac{d\rho^{\text{II}} V^{\text{II}}}{dt} = a \mathbf{r}_A \quad (8.5\text{II})$$

El aplicar la ley de la conservación de la masa a las especies transferidas —en este caso el componente A — conduce de manera idéntica a las ecuaciones de los componentes:

$$\frac{dc_A^{\text{I}} V^{\text{I}}}{dt} = -a \mathbf{r}_A \quad (8.6\text{I})$$

$$\frac{dc_A^{\text{II}} V^{\text{II}}}{dt} = a \mathbf{r}_A \quad (8.6\text{II})$$

260 Sistemas isotérmicos de dos fases

8.3.2. Expresión de velocidad

De manera semejante que con el sistema de reactivos, será necesario establecer las ecuaciones constitutivas que relacionan la velocidad r_A , con otras variables del sistema, particularmente con las concentraciones c_A^I y c_A^{II} . También será posible analizar el fenómeno de transporte de masa a nivel molecular para obtener expresiones de la velocidad, pero no se seguirá ese camino en este texto, ya que, de cualquier modo, se requiere la verificación experimental final de la expresión de velocidad. En vez de esto, y como se hizo para sistemas de reactivos, se elaborará la forma más simple posible que sea compatible con la observación experimental.

En un sistema intermitente se observa que después del tiempo suficiente, se alcanza un equilibrio en el que existe una relación definida entre la concentración de la substancia transmitida en las dos fases. Esto es, en el equilibrio,

$$c_{Ae}^I = f(c_{Ae}^{II}) \quad (8.7)$$

donde se utiliza el subíndice "e" para indicar equilibrio. La figura 8.2 muestra un conjunto típico de datos experimentales para la concentración de acetona en agua y 1, 1, 2-tricloroetano. La concentración de la acetona en la fase orgánica es función única de la concentración de la fase acuosa. También en el equilibrio deberán desaparecer las derivadas con respecto al tiempo de las ecuaciones 8.5 y 8.6, indicando que αr_A debe reducirse hasta cero. Dado que α no puede convertirse en cero:

$$\text{equilibrio: } r_A = 0 \quad (8.8)$$

r_A deberá tener una forma tal, que la ecuación 8.8 implique a la ecuación 8.7.

Aquí se ha definido la r_A de la ecuación 8.4 en función de r_{A+}^{II} y r_{A-}^{II} ; de esto se deduce otra consideración relativa a la forma de la velocidad de transferencia. Si c_A^I es mayor que su valor en equilibrio para una c_A^{II} , entonces deberá existir una transferencia neta de A de la fase I a la fase II, de tal manera que formula $r_{A+}^{II} > r_{A-}^{II}$ y $r_A > 0$. De esta forma:

$$c_A^I - f(c_A^{II}) > 0 \Rightarrow r_A > 0 \quad (8.9)$$

Asimismo:

$$c_A^I - f(c_A^{II}) < 0 \Rightarrow r_A < 0 \quad (8.10)$$

La forma más simple, compatible con las ecuaciones 8.7 a 8.10, es

$$r_A = K_m [c_A^I - f(c_A^{II})] \quad (8.11)$$

donde el *coeficiente total de transferencia de masa*, K_m , tiene dimensiones de longitud sobre tiempo,

$$K_m [=] \text{longitud/tiempo}$$

La relación de equilibrio, es decir la ecuación 8.7, a menudo se expresa como:

$$c_{Ae}^I = Mc_{Ae}^{II} \quad (8.12)$$

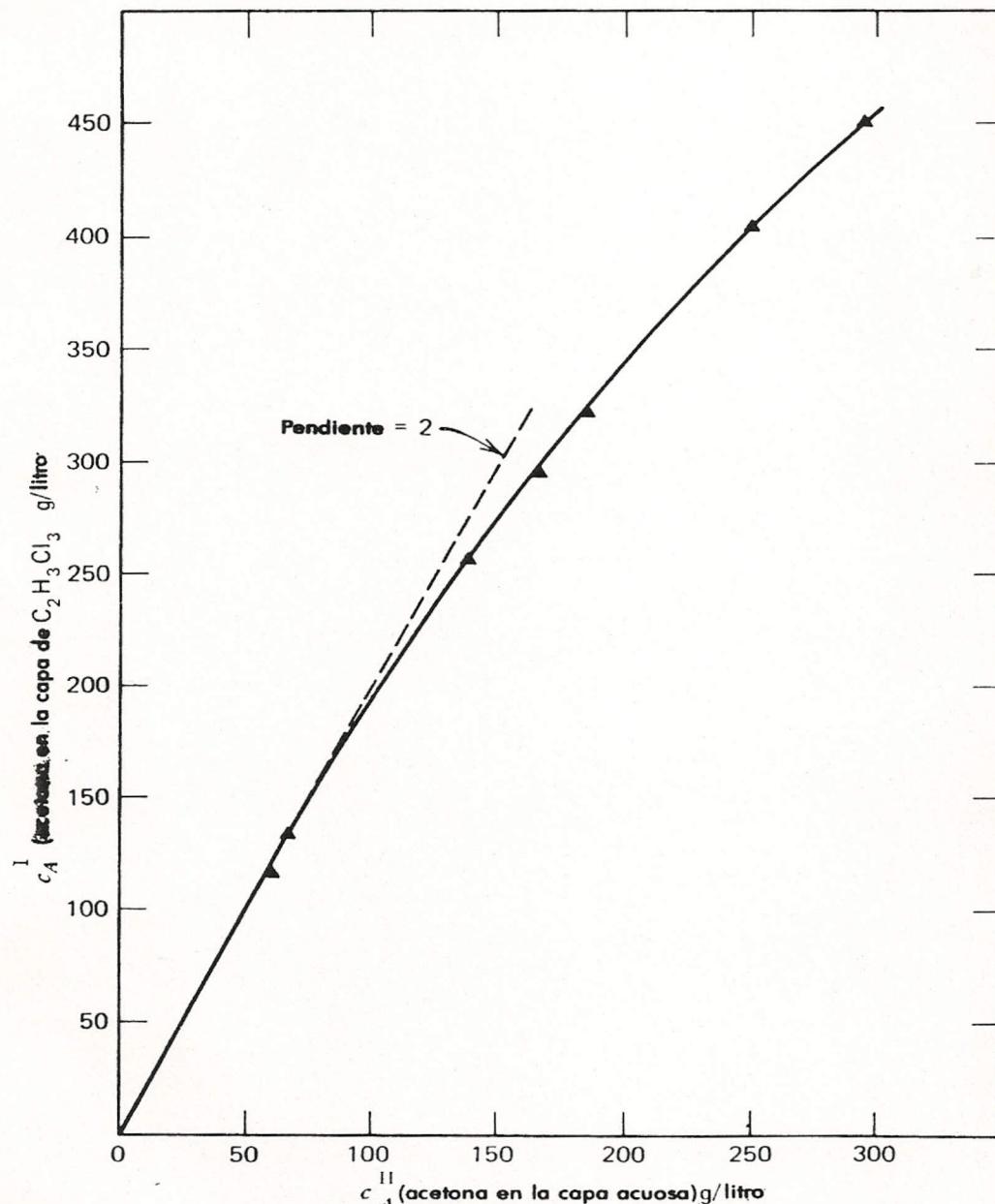


FIGURA 8.2 Concentración de equilibrio de acetona en 1, 1, 2-tricloroetano como una función de la concentración de equilibrio de acetona en agua. Datos de Treybal, Weber y Daley, *Ind Eng. Chem.*, 38, 817 (1946), reproducido con permiso.

262 Sistemas isotérmicos de dos fases

donde, generalmente el *coeficiente de distribución*, M , no será una constante, excepto a bajas concentraciones. (Comparar la figura 8.2.) En ese caso, la expresión de velocidad puede escribirse como:

$$r_A = K_m [c_A^I - Mc_A^{II}] \quad (8.13)$$

Si se considera a K_m y a M como funciones de la concentración, entonces esta forma es totalmente general. Para simplificar la exemplificación generalmente se considerarán los coeficientes como constantes.

A menudo, es útil notar que la ecuación 8.13 representa una *fuerza impulsora*, es decir, la distancia del equilibrio $c_A^I - Mc_A^{II}$, dividida entre una *resistencia*, K_m^{-1} , de manera muy semejante a la ley de Ohm en electricidad. En textos sobre transferencia de masa se demuestra que K_m puede expresarse en función de una relación de resistencia semejante a la de electricidad

$$\frac{1}{K_m} = \frac{1}{k^I} + \frac{M}{k^{II}}$$

donde k^I y k^{II} son resistencias asociadas a las fases individuales.

8.3.3. Equilibrio

Los datos que se obtienen con mayor facilidad en un sistema de dos fases, son aquellos que se relacionan con el equilibrio cuando ha pasado suficiente tiempo, de tal manera, que no existen cambios adicionales y las concentraciones c_A^I y c_A^{II} se han hecho constantes. La experiencia con sistemas de dos fases, indica que el equilibrio se obtiene fácilmente para muchos sistemas, y se ha utilizado el conocimiento de dicho concepto para desarrollar la forma de la expresión de velocidad para la transferencia de masa, r_A . En la bibliografía sobre este tema hay una gran cantidad de datos respecto a las concentraciones en equilibrio para sistemas de dos fases de todo tipo, los cuales se han obtenido utilizando una gran variedad de técnicas para medir las concentraciones entre las fases.

Sistemas sólido-líquido. El procedimiento experimental para determinar las concentraciones en equilibrio de sistemas sólido-líquido es particularmente simple, dado que las fases se separan fácilmente. Frecuentemente, las concentraciones en equilibrio del sólido en el líquido se determinan pesando dos veces el sólido: antes de que se pongan en contacto las dos fases y, posteriormente, después de que se establece el equilibrio. Una fase líquida que contiene en equilibrio su concentración de un sólido disuelto, se

considera a menudo como *saturada*, y la concentración de equilibrio del soluto se denomina *concentración de saturación*. Cuando se trate con sistemas sólido-líquido, esta concentración se expresará mediante c_{As}^I en lugar de c_{Ae}^I . Para el sólido puro, c_A^{II} siempre es la densidad del sólido, II, de tal manera que en el equilibrio se tiene

$$c_{As}^I = Mc_{Ae}^{II} = M\rho^{II}$$

La densidad del sólido ρ^{II} y la concentración de saturación c_{As}^I son constantes a una temperatura determinada, de tal manera que M es una constante

$$M = \frac{c_{As}^I}{\rho^{II}}$$

En la tabla 8.1 se muestran las concentraciones de saturación para varias sales inorgánicas en agua.

La expresión velocidad de la ecuación 8.13, contiene el término Mc_A^{II} . Dado que en un sistema sólido-líquido $Mc_A^{II} = M\rho_A^{II} = c_{As}^I$, se puede reescribir convenientemente la expresión de la velocidad para una transferencia de masa explícita en términos de la concentración de saturación, la cual es la cantidad realmente medida en forma experimental:

$$r_A = K_m[c_A^I - c_{As}^I] \quad (8.14)$$

TABLA 8.1 Concentraciones de saturación de compuestos inorgánicos en agua:

Substancia	0°C	g sal /100 g agua	
		50°C	100°C
Yoduro de Amonio NH_4I	154.2	199.6	250.3
Nitrato de Bario $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	5.0	17.1	34.2
Cloruro de Magnesio MgCl_2	52.8	59.2	73.0
Cloruro de Sodio NaCl	35.7	37.0	39.8

Sistemas líquido-líquido. La mayoría de los sistemas líquido-líquido son de interés práctico y son más complicados que los sistemas sólido-líquido, donde usualmente se pueden resolver los problemas si se conoce la concentración de saturación. Pudiera suceder que en sistemas líquido-líquido el componente estudiado esté distribuido entre los dos líquidos, que,

264 Sistemas isotérmicos de dos fases

de por sí, son parcialmente miscibles dentro de determinado intervalo de composición. Los datos de equilibrio de muchos sistemas líquido-líquido, (a menudo, llamados *ternarios*, o *sistemas de tres componentes*) se pueden consultar en publicaciones y boletines técnicos publicados por los fabricantes de disolventes, aunque frecuentemente es necesario obtener los datos propios para el sistema analizado. El sistema líquido-líquido más simple—el cual se estudia más comúnmente— es aquel en el que tienen dos líquidos inmiscibles. La relación de equilibrio $c_A^I = Mc_A^{II}$ se denomina ley de Nernst cuando el coeficiente de distribución M es una constante, entonces el sistema se considera como *ideal*. Se tienen pocos sistemas ternarios ideales dentro de intervalos amplios de concentraciones, aun cuando M podría ser casi constante en el intervalo de concentración encontrado para un problema particular.

Los experimentos para determinar la distribución de coeficientes se efectúan fácilmente cuando las fases líquidas son inmiscibles. Se agrega una cantidad conocida de soluto A a los dos disolventes, el sistema se mezcla totalmente, y se permite que alcance el equilibrio. Si los disolventes son de densidad diferente, entonces las fases se separan rápidamente y la cantidad de A que haya en cada una de éstas se mide mediante el método analítico adecuado. M se determina dividiendo c_{Ae}^I entre c_{Ae}^{II} . Despues se repite el experimento con una cantidad diferente de A . En esta forma se obtuvieron los datos mostrados en la figura 8.2 para el sistema acetona-agua-1,2,2-tricloroetano a 25°C. La línea recta representa el intervalo de comportamiento ideal con $M = 2$. Es evidente que M no es una constante en el intervalo total de concentración. En el capítulo 9 se estudiará el equilibrio en sistemas líquido-líquido para considerar posteriormente otros sistemas en los cuales los dos líquidos sean parcialmente miscibles.

8.3.4 Experimento de velocidad de transferencia de masa

Por lo general, los experimentos intermitentes de transferencia de masa para determinar K_m son bastante difíciles de llevar a cabo, porque el equilibrio se alcanza con demasiada rapidez, y es difícil obtener datos razonables. Este aspecto se estudiará posteriormente. Se ha diseñado un experimento para medir K_m utilizando tabletas de sal de mesa (NaCl) donde el área superficial de la tableta es suficientemente pequeña como para permitir que se efectúe una transferencia de masa durante varios minutos. Inicialmente, la fase acuosa es agua destilada, y la concentración de sal disuelta se mide utilizando un electrodo de conductividad.

Se describe el sistema mediante las ecuaciones 8.5 y 8.6. Dado que $c_A^{II} = \rho^{II}$ para la sal pura, la ecuación 8.6II es redundante. De esta manera se obtiene, substituyendo para la velocidad.

$$\frac{d\rho^I V^I}{dt} = -ar_A = -K_m a [c_A^I - c_{As}^I] \quad (8.15I)$$

$$\frac{d\rho^{II} V^{II}}{dt} = ar_A = K_m a [c_A^I - c_{As}^I] \quad (8.15II)$$

$$\frac{dc_A^I V^I}{dt} = -ar_A = -K_m a [c_A^I - c_{As}^I] \quad (8.16)$$

Los datos básicos para el experimento se muestran en la tabla 8.2, y permiten inducir algunas simplificaciones posteriores. Por ejemplo, la masa total de sal es un tercio de 1% de la masa de agua. De esta manera, nunca habrá un cambio significativo en la densidad o el volumen de la fase acuosa; de esta manera, se puede despreciar el balance total de masa para la fase I (ecuación 8.15I) y se podrá considerar que V^I es constante, igualando $d/dt[c_A^I V^I] = V^I [dc_A^I/dt]$. Además en cualquier tiempo c_A^I es más de 200 veces más pequeño que c_{As}^I , de tal manera que $c_{As}^I - c_A^I$ es un poco diferente de c_{As}^I

$$c_{As}^I - c_A^I \approx c_{As}^I$$

También, ρ^{II} es constante; de tal manera, $d/dt[\rho^{II} V^{II}] = \rho^{II} [dV^{II}/dt]$ y el experimento puede describirse por las dos ecuaciones:

$$\rho^{II} \frac{dV^{II}}{dt} = -K_m a c_{As}^I \quad (8.17)$$

$$V^I \frac{dc_A^I}{dt} = K_m a c_{As}^I \quad (8.18)$$

Se pueden sumar las ecuaciones 8.17 y 8.18 para dar:

$$\rho^{II} \frac{dV^{II}}{dt} + V^I \frac{dc_A^I}{dt} = 0$$

lo cual, después de integrarse, produce:

$$\rho^{II} V_0^{II} - \rho^{II} V^{II} = V^I c_A^I \quad (8.19)$$

donde V_0^{II} es el volumen inicial del sólido. Por supuesto, $\rho^{II} V_0^{II}$ es la masa inicial del sólido.

El área interfacial, a , se relaciona con el volumen sólido, V^{II} , mediante la forma geométrica de las tabletas sólidas. Se supone que las N tabletas son idénticas y, en esta forma, el volumen de cada tableta es V^{II}/N . Entonces el

266 Sistemas isotérmicos de dos fases

TABLA 8.2 Concentración de sal disuelta contra tiempo:

Número de tabletas	$N = 30$
Densidad de la sal	$\rho^{II} = 2.16 \text{ g/cm}^3$
Masa total de las tabletas	$= 19.2 \text{ g}$
Volumen inicial de las tabletas	$V_0^{II} = 19.2/2.16 = 8.85 \text{ cm}^3$
Volumen de agua	$V^I = 6000 \text{ cm}^3$
Factor superficie a volumen	$\alpha = 5.32$
Concentración de saturación	$c_{As}^{I_s} = 0.360 \text{ g/cm}^3$
Tiempo (segundos)	$1000c_{As}^I (\text{g/cm}^3)$
0	0
15	0.30
30	0.35
45	0.64
60	0.89
75	1.08
90	1.10
105	1.24
120	1.40
135	1.49
150	1.68
165	1.76
195	2.06
200	2.14
240	2.31
270	2.43

área por tableta será $\alpha[V^{II}/N]^{2/3}$, donde α es una constante que depende de la forma geométrica de la tableta. Para una esfera, $\alpha = [36\pi]^{1/3} = 4.84$. Para un cubo, $\alpha = 6$, y para un cilindro regular (altura = diámetro) $\alpha = 5.50$. Las tabletas utilizadas en estos experimentos fueron, aproximadamente, cilindros regulares, con $\alpha = 5.32$. Entonces el área superficial total es N veces el área de cada tableta

$$a = N\alpha[V^{II}/N]^{2/3} = \alpha N^{1/3}[V^{II}]^{2/3} \quad (8.20)$$

Entonces la ecuación 8.17 es:

$$\rho^{II} \frac{dV^{II}}{dt} = -K_m \alpha N^{1/3} c_{As}^I [V^{II}]^{2/3}$$

$$\frac{dV^{II}}{[V^{II}]^{2/3}} = [-K_m \alpha N^{1/3} c_{As}^I / \rho^{II}] dt$$

las cuales después de integrarse, dan

$$V^{II} = \left\{ [V_0^{II}]^{1/3} - \frac{K_m \alpha N^{1/3} c_{As}^I t}{3 \rho^{II}} \right\}^3 \quad (8.21)$$

Esto se substituye en la ecuación 8.19 y se reordena en forma conveniente para compararla con los datos:

$$[1 - \hat{c}]^{1/3} = 1 - \omega t \quad (8.22)$$

$$\hat{c} = V^I c_A^I / \rho^{II} V_0^{II}$$

$$\omega = \frac{K_m \alpha N^{1/3} c_{As}^I}{3 [V_0^{II}]^{1/3} \rho^{II}}$$

Note que ϵ es sólo la fracción de sal que está en solución.

En la figura 8.3 se grafican los datos de acuerdo con la ecuación 8.22. Los datos siguen una línea recta que pasa por la unidad. Entonces utilizando el valor experimental $\omega = 1.46 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ y los datos dados en la tabla 8.2 se calcula $K_m = 3.3 \times 10^{-3} \text{ cm/seg}$. Aun cuando no se

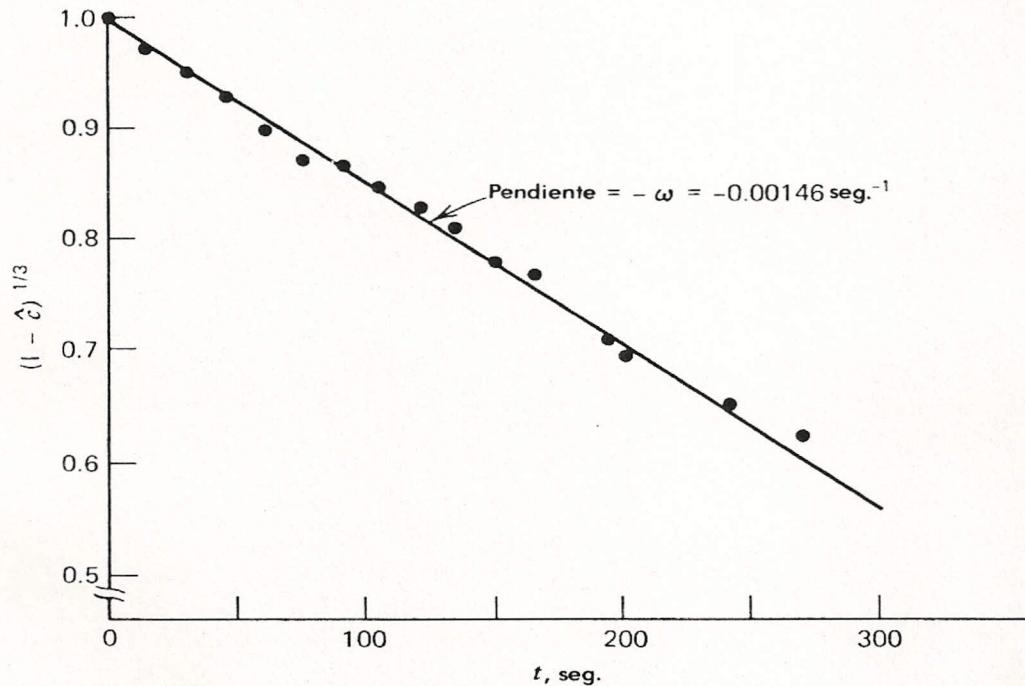


FIGURA 8.3 Velocidad de disolución de sal en agua. Los datos se grafican de acuerdo a la ecuación 8.22.

mostrarán más datos experimentales, se puede encontrar que, para sistemas tipo-tanque de dos fases, K_m casi siempre está dentro del orden de magnitud del valor calculado aquí. Dado que el intervalo de K_m está tan limitado, el problema significativo es la determinación del área interfacial

268 Sistemas isotérmicos de dos fases

para cada sistema. El área interfacial varía considerablemente, dependiendo del grado de agitación y del desarrollo de las relaciones entre la potencia del mezclador, la forma geométrica y las propiedades físicas; la determinación del área interfacial es un campo de investigación importante en la actualidad.

8.3.5 Aproximación al equilibrio

Previamente se hizo hincapié en que los experimentos intermitentes para la obtención de los datos de velocidad de transferencia de masa generalmente son demasiado rápidos para que se puedan obtener datos útiles. Ahora que se tiene un valor razonable para K_m la aseveración anterior se puede demostrar fácilmente utilizando las ecuaciones del sistema. Se supondrá que hay dos fases líquidas y que inicialmente son de igual volumen, así como que la cantidad total de material A —disuelto en el sistema— que se transfiere entre fases es tan pequeño que los cambios de volumen son despreciables durante el experimento. Las ecuaciones totales no proporcionan información útil. La ecuación 8.6 para el balance de componentes de cada una de las dos fases puede escribirse como

$$V \frac{dc_A^I}{dt} = -ar_A = -K_m a [c_A^I - Mc_A^{II}] \quad (8.23I)$$

$$V \frac{dc_A^{II}}{dt} = ar_A = K_m a [c_A^I - Mc_A^{II}] \quad (8.23II)$$

No se han incluido los índices superiores I y II para los volúmenes, dado que son iguales y constantes. Se considerará que M es una constante.

Sumando las ecuaciones 8.23I y II se obtiene:

$$V \frac{dc_A^I}{dt} + V \frac{dc_A^{II}}{dt} = 0$$

ó

$$c_A^I - c_{A0}^I + c_A^{II} - c_{A0}^{II} = 0 \quad (8.24)$$

c_{A0}^I y c_{A0}^{II} son los valores de c_A^I y c_A^{II} , respectivamente, cuando $t = 0$. Sustituyendo c_A^{II} en la ecuación 8.23I, se tendrá:

$$\frac{dc_A^I}{dt} = -\frac{K_m a [1 + M]}{V} c_A^I + \frac{mMK_m a}{V} \quad (8.25)$$

donde $m = c_{A0}^I + c_{A0}^{II}$. Esta ecuación es de una forma que se ha resuelto anteriormente; la solución puede escribirse como:

$$c_A^I = c_{Ae}^I \left\{ 1 - \left[1 - \frac{c_{A0}^I}{c_{Ae}^I} \right] e^{-\{K_m a [1 + M]\} t / V} \right\} \quad (8.26)$$

donde la concentración de equilibrio, c_{Ae}^I , se calcula a partir de la relación de equilibrio, y la ecuación 8.24, obteniéndose

$$c_{Ae}^I = \frac{mM}{1 + M} \quad (8.27)$$

De acuerdo con la ecuación 8.26, el sistema estará en equilibrio cuando el término exponencial sea despreciable. Esto ocurrirá para un exponente de alrededor de -3 ; de esta manera, el tiempo total para el experimento será determinado aproximadamente por:

$$\frac{K_m a [1 + M] t_e}{V} \simeq 3 \quad (8.28)$$

Para los datos mostrados en la figura 8.2, $M \simeq 2$, y como se ha observado puede esperarse que K_m sea el orden de 3×10^{-3} cm/seg. En esta forma:

$$t_e \simeq \frac{10^3 V}{3a} \quad (8.29)$$

donde las longitudes están en centímetros y el tiempo en segundos. Ahora bien, si la agitación es tal que una fase se encuentra efectivamente dispersada en N gotas pequeñas, entonces, de acuerdo a la ecuación 8.20

$$a = \alpha N^{1/3} V^{2/3}$$

donde α es aproximadamente 5. En esta forma:

$$t_e \simeq 10^2 \left[\frac{V}{N} \right]^{1/3} \quad (8.30)$$

V/N es el volumen de una típica gota pequeña. Para la mayoría de los sistemas de baja viscosidad, las pequeñas gotas con un diámetro de un milímetro se obtienen fácilmente de tal manera que $V/N \sim [1/6]\pi[10^{-1}]^3 \sim 0.5 \times 10^{-3}$, y $t_e \sim 10$ segundos. De esta manera, el sistema estará más allá de la mitad del camino para lograr el equilibrio después de tres segundos, y lo habrá alcanzado completamente después de diez segundos. En comparación con los sistemas de reacciones intermitentes del capítulo 5, en donde el equilibrio se alcanza sólo después de varios minutos.

8.3.6 Comentarios adicionales

Es importante notar la diferencia esencial que hay entre la utilidad de los experimentos intermitentes para un sistema de transferencia de masa y los experimentos para reactores intermitentes que se describen en el capítulo 5. Ya se ha observado que el experimento de transferencia de masa intermitente puede ser considerablemente más difícil de llevar a cabo que el

270 Sistemas isotérmicos de dos fases

experimento de reacción. Esto no sólo se debe a que la rápida aproximación al equilibrio, sino también sucede porque, a menudo, la presencia de las dos fases en contacto íntimo puede incrementar en forma considerable los problemas de muestreo y medición. Existe aquí una segunda diferencia de suma importancia que podría no ser evidente en el estudio realizado hasta ahora. Los datos obtenidos de un experimento en un reactor intermitente de una sola fase son suficientes para calcular las especificaciones de diseño para una unidad de procesamiento continuo, y también para hacer el cálculo de un reactor perfectamente agitado de flujo continuo, o bien, de un reactor tubular. Esto no sucede con un sistema de dos fases, ya que se requiere tanto la velocidad de transferencia como el área interfacial y es raro que los datos relativos al área interfacial, obtenidos en un equipo intermitente en pequeña escala, proporcionen información útil sobre las áreas interfaciales en equipos mayores y de flujo continuo.

8.4 SISTEMAS DE FLUJO CONTINUO Y DE DOS FASES

Los sistemas de dos fases y de flujo continuo son aquéllos en que ambas fases del sistema entran y salen en forma continua. Tales sistemas se emplean ampliamente para una gran variedad de operaciones unitarias que se describen en la sección 8.2, y pueden efectuarse tanto en sistemas tipo tanque como en tubulares. También se utilizan a escala de laboratorio para obtener datos experimentales relativos a determinados sistemas. Aquellos sistemas en los que solamente se alimenta y sale una fase del sistema, se clasifican como sistemas continuos de semiflujo, y aun cuando no se utilizan comúnmente en unidades de procesamiento, a menudo se emplean para obtener datos experimentales de mezclas fluido-fluido.

En esta sección se hace el análisis detallado de un proceso sencillo de transferencia de masa en un reactor tipo tanque de flujo continuo y con perfecta agitación; la finalidad de esto es que el lector aprecie los problemas que surgen en el diseño y operación de sistemas de dos fases. Así se empezarán a comprender problemas más complejos y se practicará otro poco en el desarrollo de modelos, así como en su manejo para el diseño.

En la figura 8.4 se muestra el bosquejo de un sistema de flujo continuo. Se muestran dos piezas del equipo: un contactor tipo tanque y otro equipo donde se efectúa la separación entre las fases. Se supone que el contenido del contactor está perfectamente bien mezclado, de modo que las dos fases están en contacto íntimo, y que la concentración de ninguna de las especies en cualquiera de las fases no depende del espacio. También se supondrá que toda la transferencia de masa se efectúa en el contactor, y que la única función del separador es, precisamente, separar las dos fases que se mezclan en el contactor. Pero, aquí no se considera en detalle la operación del separador. A menudo, éste no es más que un tanque de reposo, lo

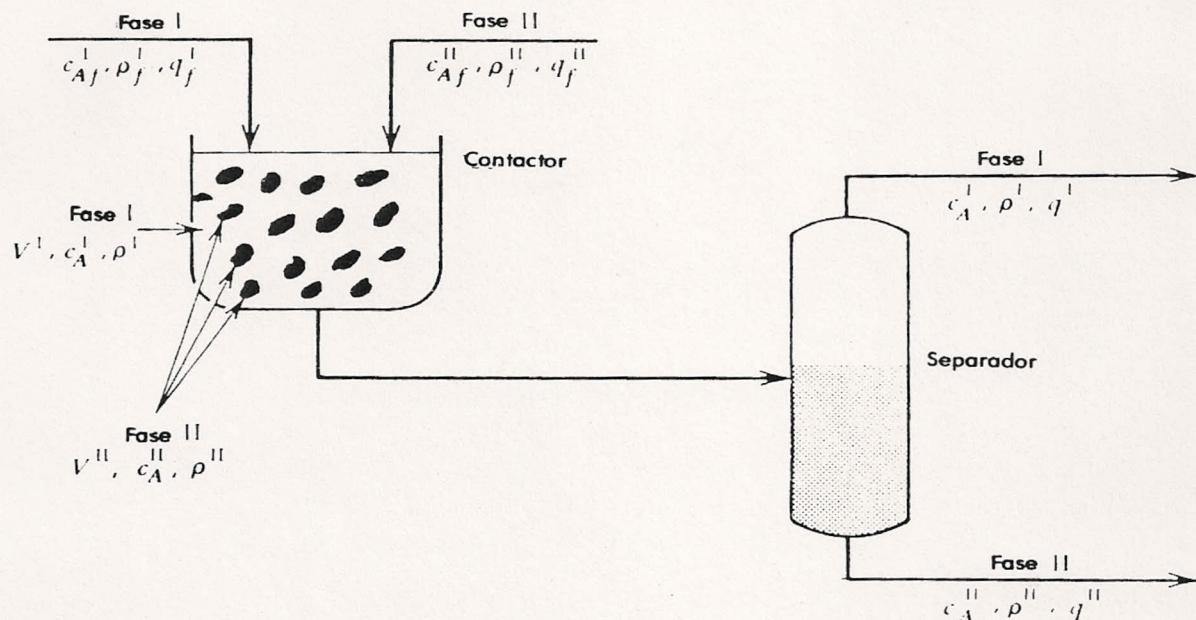


FIGURA 8.4 Proceso de flujo continuo con dos fases.

suficientemente grande como para que se pueda realizar la separación por gravedad. En algunos sistemas gas-líquido, la separación se efectúa en el contactor y no es necesario el uso de equipo adicional. Se supone que las concentraciones de materiales que van en la corriente de salida del separador son las mismas que se encontrarían si se muestreara cada fase en el contactor. Esta suposición es razonable porque en el separador no hay agitación y, por lo tanto, es pequeña el área que hay para la transferencia de masa. A menudo se considera que la operación del contactor y la del separador constituyen una *etapa*.

Los volúmenes de control serán los mismos que los utilizados para los sistemas intermitentes de dos fases, y se pueden desarrollar ecuaciones del modelo, aplicando la ley de la conservación de la masa, en la misma forma que se hizo para la sección 8.3. Las ecuaciones para el balance total de masa son

$$\frac{d\rho^I V^I}{dt} = q_f^I \rho_f^I - q^I \rho^I - ar_A \quad (8.31\text{I})$$

$$\frac{d\rho^{II} V^{II}}{dt} = q_f^{II} \rho_f^{II} - q^{II} \rho^{II} + ar_A \quad (8.31\text{II})$$

Note que no se considera la masa que se dejó fuera del volumen de control hasta la salida del separador. Teóricamente, esto es lo mismo que suponer que salen corrientes separadas del contactor. Así, las ecuaciones para el balance de componentes se referirán a los casos en que sólo se transfiere un

272 Sistemas isotérmicos de dos fases

componente. En realidad esto es lo que se encuentra más comúnmente; además, se evita que el desarrollo se haga demasiado complejo. c_{Af}^I y c_A^{II} son las concentraciones de material en la corriente de entrada. Las concentraciones que hay en el tanque y a la salida del separador se expresan mediante c_A^I y c_A^{II} :

$$\frac{dV^I c_A^I}{dt} = q_f^I c_{Af}^I - q^I c_A^I - ar_A \quad (8.32I)$$

$$\frac{dV^{II} c_A^{II}}{dt} = q_f^{II} c_{Af}^{II} - q^{II} c_A^{II} + ar_A \quad (8.32II)$$

Es importante el comportamiento transitorio para problemas en relación con el arranque y el paro de una operación, así como respecto al control del sistema; sin embargo, el diseño básico se efectúa para el caso de operación en condiciones constantes, donde las derivadas con respecto al tiempo son igual a cero. De esta forma, las ecuaciones 8.31 y 8.32 se convierten en:

$$0 = q_f^I \rho_f^I - q^I \rho^I - ar_A \quad (8.33I)$$

$$0 = q_f^{II} \rho_f^{II} - q^{II} \rho^{II} + ar_A \quad (8.33II)$$

$$0 = q_f^I c_{Af}^I - q^I c_A^I - ar_A \quad (8.34I)$$

$$0 = q_f^{II} c_{Af}^{II} - q^{II} c_A^{II} + ar_A \quad (8.34II)$$

Este conjunto de ecuaciones es semejante al que se desarrolló en el capítulo 7 para el reactor tipo tanque y de flujo continuo (ecuaciones 7.18 a 7.20). La velocidad de transferencia de masa se puede considerar como la expresión definida mediante la ecuación 8.13

$$\mathbf{r}_A = K_m [c_A^I - Mc_A^{II}] \quad (8.13)$$

Una solución compleja a este conjunto de ecuaciones requerirá que se determinen otras relaciones constitutivas entre las composiciones y densidades de las fases. Posteriormente, se considerará nuevamente este problema de tipo general, pero por el momento sólo se tratará el caso más limitado, que es el más común, o sea, cuando la masa total transmitida de A no es suficiente para cambiar el volumen de la fase. En ese caso $q_f^I = q^I$, $q_f^{II} = q^{II}$, y solamente se necesitan las ecuaciones de los componentes para describir totalmente el sistema. *Esta aproximación conduce a un error despreciable en la mayoría de las aplicaciones.* Combinando las ecuaciones de velocidad y de componentes se obtendrá:

$$0 = q^I [c_{Af}^I - c_A^I] - K_m a [c_A^I - Mc_A^{II}] \quad (8.35I)$$

$$0 = q^{II} [c_{Af}^{II} - c_A^{II}] + K_m a [c_A^I - Mc_A^{II}] \quad (8.35II)$$

Sumando las ecuaciones 8.35I y 8.35II se obtiene otra relación entre las concentraciones:

$$c_A^I = c_{A_f}^I + \frac{q^{II}}{q^I} [c_{A_f}^{II} - c_A^{II}] \quad (8.36)$$

Las ecuaciones 8.35 contienen nueve cantidades $q^I, q^{II}, c_{A_f}^I, c_{A_f}^{II}, c_A^I, c_A^{II}, M, K_m$, y a . Especificando cualquiera de las siete cantidades independientes se podrán determinar las restantes, resolviendo las dos ecuaciones algebraicas. Matemáticamente, esto equivale a los problemas presentados para el reactor tipo tanque y de flujo continuo, los cuales se estudiaron en el capítulo 7. Se puede trabajar con las ecuaciones 8.35I y 8.35II o, si es más conveniente con las 8.35I y 8.36 ó 8.35II y 8.36.

8.4.1 Etapa de equilibrio

Un problema muy común es determinar las concentraciones, c_A^I y c_A^{II} , del efluente. Las ecuaciones 8.35 se pueden ordenar para obtener c_A^{II} en función de los parámetros restantes

$$c_A^{II} = \frac{c_{A_f}^I}{\lambda + M + q^{II}/K_m a} + \frac{c_{A_f}^{II}}{1 + \frac{M}{\lambda + q^{II}/K_m a}} \quad (8.37)$$

Aquí, $\lambda = q^{II}/q^I$. Note que el volumen y, por lo tanto, el tiempo de permanencia en el tanque no aparece para ninguna de las fases:

La relación $q^{II}/K_m a$ puede escribirse como:

$$\frac{q^{II}}{K_m a} = \frac{V^{II}/K_m a}{V^{II}/q^{II}} = \frac{V^{II}/K_m a}{\theta^{II}}$$

donde θ^{II} , es el tiempo de residencia de la fase dispersa. M será un número del orden de la unidad. En la sección 8.3.5 se demostró que $V^{II}/K_m a$ será del orden de varios segundos, suponiendo que existe suficiente agitación para producir una fase dispersa con gotas pequeñas del orden de milímetros de diámetro. Si el sistema se diseña para un tiempo de permanencia por ejemplo, del orden de minutos, de tal manera que $q^{II}/K_m a \ll 1$, entonces puede despreciarse $q^{II}/K_m a$ en función de la ecuación 8.37 (puede despreciarse solamente en el segundo término si $q^{II}/K_m a \ll \lambda$) y la concentración del efluente puede escribirse como:

$$c_A^{II} = \frac{c_{A_f}^I + \lambda c_{A_f}^{II}}{\lambda + M} \quad (8.38)$$

274 Sistemas isotérmicos de dos fases

La velocidad de transferencia de masa no aparece en los cálculos y puede efectuarse sin conocer $K_m a$. Es evidente, que ésta es una simplificación muy útil.

Formalmente, la ecuación 8.38 equivale a tomar el límite cuando $K_m a \rightarrow \infty$ en la ecuación 8.37. Este resultado se conoce como la *etapa de equilibrio* y puede obtenerse de una manera más directa y más sencilla. La ecuación 8.36 siempre es válida como una relación entre las concentraciones y, además, es independiente de la forma que tenga la expresión de velocidad. Simplemente, es un enunciado de que, en condiciones constantes, la velocidad a que A entra al tanque en todas las corrientes, $q^I c_{A,f}^I + q^{II} c_{A,f}^{II}$, es igual a la velocidad a que sale, también en todas las corrientes, $q^I c_A^I + q^{II} c_A^{II}$. Suponiendo que las dos fases están en equilibrio e igualando $c_A^I = M c_A^{II}$ en la ecuación 8.36, el resultado en la ecuación 8.38 se podrá obtener directamente. De aquí el nombre de etapa de equilibrio. El concepto de etapa de equilibrio, se utiliza frecuentemente para cálculos de diseño en operaciones unitarias que se desarrollan en la sección 8.2; posteriormente, se estudiará de nuevo este importante tema para considerarlo con mayor detalle en el capítulo 9.

Ejemplo 8.1

Una solución acuosa que contiene 200 g/litro de acetona se va a purificar mediante extracción continua con tricloroetano puro. ¿Qué cantidad de acetona necesita eliminarse si la velocidad de flujo tanto de la corriente acuosa como de la orgánica es de 10 litros/min?

La fase orgánica se designa como I, y la fase acuosa como II. Si se supone que el contactor es ideal, y que las velocidades de flujo son constantes, entonces se puede aplicar la ecuación 3.38 con $c_{A,f}^I = 0$ (tricloroetano puro):

$$c_A^{II} = \frac{\lambda c_{A,f}^{II}}{\lambda + M} = \frac{200\lambda}{\lambda + M}$$

$$\lambda = \frac{q_{II}}{q_I} = \frac{10 \text{ litros/min}}{10 \text{ litros/min}} = 1$$

Para el sistema acetona-agua-tricloroetano los datos de la figura 8.2 muestran que para $c_A^I \leq 150$, el equilibrio puede aproximarse mediante:

$$c_A^I = 2c_A^{II}, \quad M = 2$$

De esta forma:

$$c_A^{II} = \frac{200}{1 + 2} = 66.7 \text{ g/litro}$$

$$c_A^I = 2c_A^{II} = 133.3 \text{ g/litro}$$

Es decir, el contenido de acetona de la fase acuosa se reduce de 200 a 66.7 g/litro en la etapa de equilibrio.

Ejemplo 8.2

Suponga que la velocidad de flujo de la fase orgánica se incrementa a 20 litros/min, manteniendo la velocidad de flujo de la fase acuosa en 10 litros/min. Entonces:

$$\lambda = \frac{q^{\text{II}}}{q^{\text{I}}} = \frac{10}{20} = \frac{1}{2}$$

$$c_A^{\text{II}} = \frac{\lambda c_{A_f}^{\text{II}}}{\lambda + M} = \frac{[1/2] \times 200}{[1/2] + 2} = 40 \text{ g/litros}$$

$$c_A^{\text{I}} = 2c_A^{\text{II}} = 80 \text{ g/litros}$$

Es decir, al duplicarse la cantidad del disolvente, el contenido de acetona en la fase acuosa cambia solamente de 66.7 a 40 g/litro.

Ejemplo 8.3

Suponga como una alternativa para incrementar el flujo del disolvente en el ejemplo 8.2 —esto sirve de preparación para el estudio del capítulo 9— que la corriente acuosa que sale del contactor en el ejemplo 8.1 se pone en contacto en una segunda unidad con otra corriente de tricloroetano puro a 10 litros/min. Entonces, $c_{A_f}^{\text{II}} = 66.7 \text{ g/litro}$ y $\lambda = 1$:

$$c_A^{\text{II}} = \frac{\lambda c_{A_f}^{\text{II}}}{\lambda + M} = \frac{66.7}{1 + 2} = 22.2 \text{ g/litro}$$

$$c_A^{\text{I}} = 2c_A^{\text{II}} = 44.4 \text{ g/litro}$$

En esta forma, utilizando la misma cantidad de disolvente que en el ejemplo 8.2, pero dividiendo el total entre las dos etapas consecutivas de contacto, la acetona residual en la corriente de agua se reduce por un factor de dos, aproximadamente.

8.4.2 Desviación del equilibrio

Debe agregarse energía en forma de agitación al sistema de dos fases para generar el área interfacial adecuada para la transferencia de masa; por lo tanto, es evidente que existirán situaciones donde el equilibrio no se alcance en una etapa. Debido a esto, se intentará correlacionar $K_m a$ con factores como la potencia por pie cúbico a fin de calcular la composición del efluente. Una magnitud comúnmente utilizada es la *eficiencia de etapa*

276 Sistemas isotérmicos de dos fases

$$\mathcal{E} = \frac{c_A^{II} - c_{Af}^{II}}{c_{Ae}^{II} - c_{Af}^{II}} \quad (8.39)$$

Esto no es más que la aproximación fraccional al equilibrio. Note que $c_{Ae}^{II} = c_A^I/M$ y substituyendo la ecuación 8.39 en la 8.36, se obtiene una ecuación para el efluente en función de este parámetro adicional,

$$c_A^{II} = \mathcal{E} \frac{c_{Af}^I + \lambda c_{Af}^{II}}{\lambda \mathcal{E} + M} + \frac{M[1 - \mathcal{E}]c_{Af}^{II}}{\lambda \mathcal{E} + M} \quad (8.40)$$

Cuando $\mathcal{E} \rightarrow 1$, la ecuación 8.40 se reduce la ecuación 8.38 para la etapa de equilibrio. Como puede esperarse, la eficiencia se relaciona simplemente con el coeficiente de transferencia de masa. Comparando con las ecuaciones 8.37 y 8.40, dicha relación puede establecerse como:

$$\mathcal{E} = \frac{M}{M + q^{II}/K_m a} \quad (8.41)$$

A menudo, la etapa de eficiencia puede correlacionarse con las variables del diseño. Por ejemplo, la figura 8.5 muestra algunos datos que Flynn y Treybal obtuvieron para la transferencia de ácido benzoico en sistemas tolueno-agua y ácido benzoico-agua. \mathcal{E}_0 es la eficiencia (que es alta) medida con el agitador a velocidad cero y \mathcal{E}_a es la eficiencia residual definida mediante:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + [1 - \mathcal{E}_0]\mathcal{E}_a \quad (8.42)$$

Es evidente, que cuando $\mathcal{E}_a \rightarrow 1$, $\mathcal{E} \rightarrow 1$. ε es la energía por volumen unitario

$$\varepsilon = \frac{P}{q^I + q^{II}} \quad (8.43)$$

donde P es la potencia suministrada por el agitador. La correlación aparece para el trabajo y para cada sistema, y tipo de mezclador utilizado (impulsores tipo turbina de seis hojas), y es evidente que más allá de 100 ft lb./ft³ se puede suponer que se tiene una etapa de equilibrio.

Hay otras correlaciones para la eficiencia y para la cantidad $K_m a$ que han sido publicados en la literatura específica. No obstante, un estudio adicional de este aspecto tan importante, queda fuera de los límites de este libro.

8.5 REACTORES DE DOS FASES

En los reactores de dos fases se efectúan muchas reacciones importantes en las que un reactivo se transfiere de una fase, en la cual entra al reactor a una segunda fase con la cual reacciona. A menudo, esto se hace para

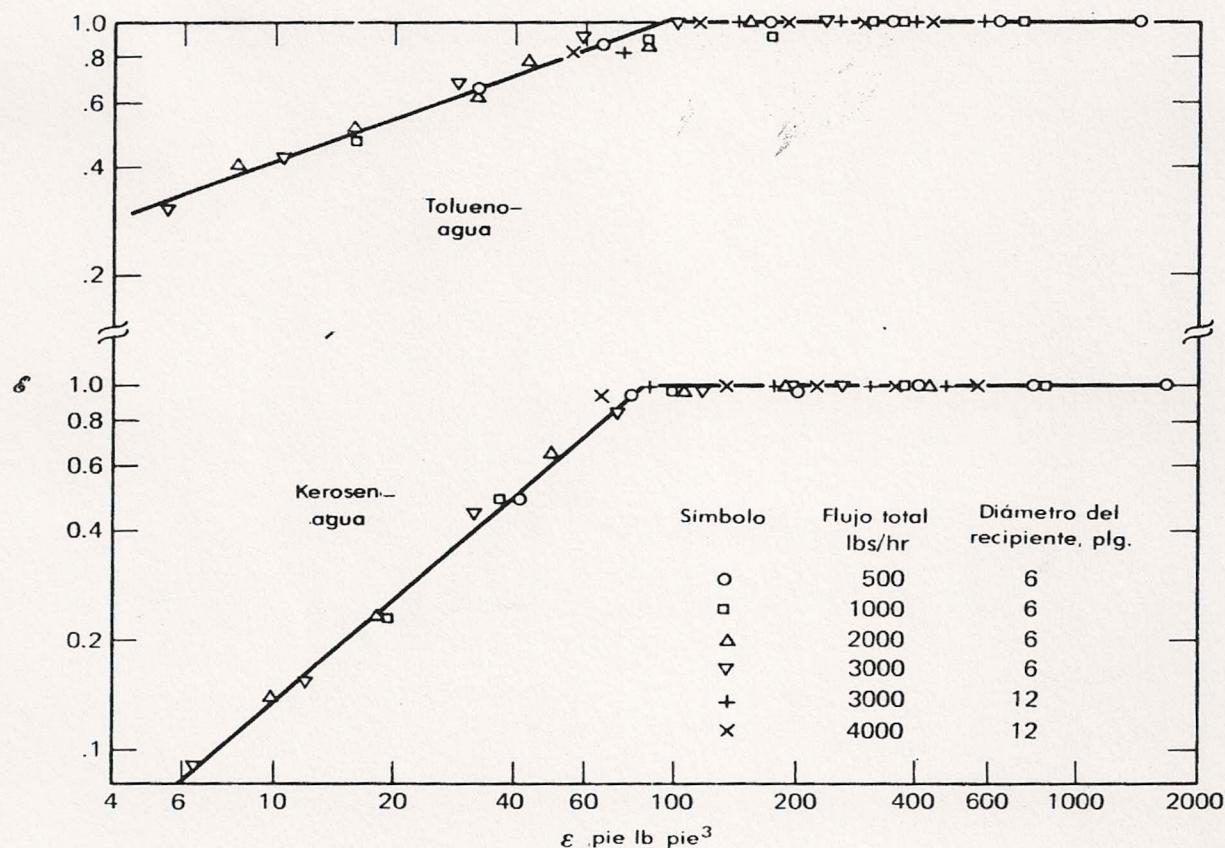


FIGURA 8.5 Eficiencia residual en un tanque agitado como una función de la energía por unidad de volumen. Datos de Flynn y Treybal, *A.I.Ch.E. Journal*, 1, 324 (1955), reproducido con permiso.

permitir que los reactivos se pongan en contacto entre sí en el reactor y lo hagan de manera uniforme, cuando se pudieran tener concentraciones altamente localizadas a la entrada, y que pudieran conducir a reacciones laterales indeseables, y tal vez pudiera ensuciarse o taponarse el reactor. En otros casos, uno de los reactivos está en forma natural en la otra fase, como en la bioxidación del líquido de desperdicio que se estudió en el ejemplo 1.2, donde el oxígeno debe transferirse de la corriente de aire a la solución en el líquido.

Aquí se considerará solamente el caso más simple de un reactor de dos fases. La fase I contiene una especie, A , que cuando se transfiere a la fase II y sufre una reacción de seudo primer orden $A \rightarrow D$. Se supondrá que la cantidad total transmitida de A , es suficientemente pequeña, de tal manera que los cambios en la velocidad de flujo sean despreciables debido a su transferencia y reacción, a fin de que el balance total pueda despreciarse. Entonces, los balances para el componente de masa se obtienen como:

278 Sistemas isotérmicos de dos fases

$$\frac{dc_A^I V^I}{dt} = q^I c_{Af}^I - q^I c_A^I - ar_A \quad (8.44I)$$

$$\frac{dc_A^{II} V^{II}}{dt} = -q^{II} c_A^{II} + ar_A - V^{II} r_{A-} \quad (8.44II)$$

previamente se dio r_A y para la reacción de seudo primer orden $r_{A-} = kc_A^{II}$. Bajo condiciones constantes, las derivadas con respecto al tiempo son cero, y después de substituir de r_A y r_{A-} en las ecuaciones 8.44, las ecuaciones algebraicas resultantes se pueden resolver fácilmente para c_A^{II}

$$c_A^{II} = \frac{c_{Af}^I}{M + [1 + k\theta^{II}][\lambda + q^{II}/K_m a]} \quad (8.45)$$

Aquí $\lambda = q^{II}/q^I$ y $\theta^{II} = V^{II}/q^{II}$.

A continuación se tratarán algunos casos límite de interés. Si la agitación es suficiente como para asegurar $q^{II}/K_m a \ll \lambda$, entonces el término de la velocidad de transferencia de masa puede despreciarse y se obtiene:

$$\frac{q^{II}}{K_m a} \ll \lambda: c_A^{II} \rightarrow \frac{c_{Af}^I}{M + \lambda[1 + k\theta^{II}]} \quad (8.46)$$

A menudo, este caso se define como la *reacción limitada*, ya que la transferencia de masa es suficientemente rápida, entonces la velocidad de la reacción es el único término de velocidad que es de importancia. Esto es análogo a la etapa de equilibrio, y se reduce a $k\theta^{II} \rightarrow 0$.

El segundo caso límite de interés es aquel en el que se puede tener un sistema de alta viscosidad donde una agitación eficiente sea difícil, y en éste, a es suficientemente pequeña, de tal manera que $K_m a/q^{II}$ es pequeña, o sea $q^{II}/K_m a \gg \lambda$. En este caso, también se tendría $q^{II}/K_m a \gg M$ y tanto el término λ como M desaparecen de la ecuación 8.45, conduciendo a:

$$\frac{q^{II}}{K_m a} \gg \lambda: c_A^{II} \rightarrow \frac{K_m a}{q^{II}} \frac{c_{Af}^I}{1 + k\theta^{II}} \quad (8.47)$$

Este caso se denomina de *transferencia de masa limitado*. Una característica de este sistema -que aparece a menudo en la producción de polímeros- es que la conversión depende grandemente del diseño y de la potencia del sistema de mezclado, aun cuando se logre un mezclado completo en el sentido de uniformidad espacial.

8.6 CONCLUSIONES

Al revisar este capítulo deberá regresarse nuevamente al diagrama lógico de la figura 3.8. Note el papel crítico de la selección del volumen de control

y el paralelismo existente entre el desarrollo efectuado aquí para la velocidad de transferencia de masa y la velocidad de reacción, según se estudió en el capítulo 5.

Son de particular importancia las estimaciones sobre la velocidad a que se alcanza el equilibrio, por lo que deben examinarse con cuidado. A menudo, los cálculos de este tipo conducen a grandes simplificaciones de problemas de ingeniería. En el caso de los procesos de transferencia de masa, la consecuencia es la etapa de equilibrio. Compare las reacciones que alcanzan el equilibrio en la sección 8.3.3 con las de la sección 5.6. Casi todos los procedimientos de diseño práctico se basan en las ecuaciones para la etapa de equilibrio, tomando en cuenta algunas veces la etapa de eficiencia.

Se puede encontrar un buen estudio sobre sistemas de dos fases en las secciones 18-21 del *Chemical Engineers' Handbook*.

- 8.1** J. H. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, 4th ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1963.

También será valioso consultar el material de la sección 21 para sistemas líquido-líquido, para adquirir un buen conocimiento del equipo real con el que se trabaja, particularmente, para este capítulo. Varios textos están relacionados parcialmente con la determinación de velocidades de transferencia de masa:

- 8.2** R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, Nueva York, 1960.
8.3 T. K. Sherwood and R. L. Pigford, *Absorption and Extraction*, 2nd ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1952.
8.4 R. E. Treybal, *Mass Transfer Operations*, 2nd ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1968.
8.5 G. Astarita, *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier, Amsterdam 1967.

8.7 PROBLEMAS

- 8.1** Desarrolle las ecuaciones básicas del modelo para un sistema intermitente, isotérmico y de dos fases en el que existen dos especies, *A*, y *B*, que pueden transferirse entre fases. Se pueden escribir las ecuaciones en términos de r_A y r_B . ¿Qué forma se espera que tengan r_A y r_B ?
- 8.2** Se efectúa un experimento con el sistema NaCl y agua, para determinar la concentración de saturación, $c_{\text{NaCl}_s}^l$, a 25°C. Se agregan 100 gramos de NaCl a un litro de agua, y el sistema se pone en equilibrio. ¿Puede medirse c_s^l ? Describa en detalle cómo se mediría

280 Sistemas isotérmicos de dos fases

c_s^I si solamente hubiera un recipiente de un litro, agua, NaCl y una balanza.

- 8.3 En el desarrollo que condujo a las ecuaciones 8.5 y 8.6, se usaron las relaciones

$$\mathbf{r}_{A-}^I = \mathbf{r}_{A+}^{II}, \quad \mathbf{r}_{A+}^I = \mathbf{r}_{A-}^{II}$$

La velocidad a que A desaparece de la fase I y la velocidad a que desaparece en la fase II pueden postularse en función de la concentración de A en cada miembro de la interfase de la fase, c_A^{I*} , c_A^{II*} :

$$\mathbf{r}_{A+}^I - \mathbf{r}_{A-}^I = k^I[c_A^{I*} - c_A^I]$$

$$\mathbf{r}_{A+}^{II} - \mathbf{r}_{A-}^{II} = k^{II}[c_A^{II*} - c_A^{II}]$$

Si $c_A^{I*} = Mc_A^{II*}$, demuestre que la ecuación 8.13 puede derivarse y que K_m se relaciona con k^I y k^{II} , según se indica:

$$\frac{1}{K_m} = \frac{1}{k^I} + \frac{M}{k^{II}}$$

- 8.4 Suponga que c_A^{I*} y c_A^{II*} se relacionan según se indica.

(a) $c_A^{I*} = a + bc_A^{II*}$

(b) $c_A^{I*} = k[c_A^{II*}]^2$

Repita la derivación desarrollada en el problema 8.3, y comente los puntos importantes, considerando K_m y M inmediatas a la ecuación 8.13.

- 8.5 En la sección 8.3.4 se modificaron las ecuaciones 8.5 y 8.6 para aplicar el experimento a tabletas de sal y se obtuvieron las ecuaciones 8.15 y 8.16. En este problema se desea desarrollar las ecuaciones del modelo, modificadas para lograr las siguientes condiciones:

(a) Un experimento en el que tanto V^I como V^{II} sean constantes, y \mathbf{r}_A esté dado por la ecuación 8.13. ¿Cuál es el significado físico respecto a las suposiciones de V^I y V^{II} ?

(b) En un experimento en las mismas condiciones de (a), pero con la estipulación adicional de que c_A^{II} es constante (un sistema sólido-líquido).

- 8.6 Resuelva las ecuaciones desarrolladas en el problema 8.5(a) y compare el resultado con la ecuación 8.26.

- 8.7 Utilizando las ecuaciones del modelo desarrolladas para el problema 8.5(b), encuentre cómo varía c_A^I con t . Compare el resultado con el caso considerado en la sección 8.3.5.

- 8.8 Los datos siguientes fueron reunidos por Rushton, Nagata y Rooney *AIChE Journal*, 10, 298 (1964), quienes hicieron un experimento

intermitente sobre la distribución de ácido octanoico entre una fase acuosa (maíz melaza-agua) y una fase orgánica (xilol). Se midieron las concentraciones c_A^I , mediante un electrodo de conductividad calibrado, colocado en la fase acuosa continua. Inicialmente se colocaron 200 mililitros de la fase acuosa en el tanque con 200 ml de xilol. Se encendió el agitador, y se puso en equilibrio este sistema con respecto al tamaño de las gotas. Cuando se alcanzó este estado de mezcla completa, se agregaron 250 ml de una solución acuosa de ácido octanoico y se registraron las concentraciones.

t segundos	$c_A^I \times 10^4$ Concentración de ácido octanoico en la fase acuosa, g-mol/litro
0	2.75
10	2.13
20	1.72
30	1.45
40	1.23
60	1.03
80	0.94
120	0.83
∞	0.78

- (a) Desarrolle la descripción matemática de este experimento en particular.

La concentración inicial de ácido octanoico en la carga de 250 ml es 0.0041 g-mol/litro.

- (b) ¿Cómo se graficarían los datos de tal manera que permanezcan sobre una línea recta?
(c) Prepare la gráfica, determine la pendiente de la línea, calcule $K_m a$ y compare el valor con el que se reportó, es decir, $75\text{cm}^3/\text{seg}$.

8.9 Desarrolle las ecuaciones básicas del modelo para un sistema isotérmico de dos fases, en el que se pueda transferir un componente *A* entre las fases, y reaccionar con *B* en la fase II. Deberá suponerse que *B* es insoluble en la fase I.

- 8.10** (a) Haga las suposiciones siguientes con el modelo desarrollado en el problema 8.9:
(i) La velocidad de transferencia de masa se describe mediante la ecuación 8.13.

282 Sistemas isotérmicos de dos fases

- (ii) La cantidad de A transferida es tan pequeña que los volúmenes de la fase V^I y V^{II} son constantes.
- (iii) La velocidad de reacción es de primer orden en la concentración de A .
- (iv) B está en exceso en la fase II, de tal manera que la velocidad de reacción es aproximadamente independiente de la concentración de B .
- (v) Cuando $t = 0$ en la fase II no existe A .

Obtenga la ecuación diferencial para la concentración de c_A^{II} en el efluente (refiérase a la sección 17.10 para el método para combinar dos ecuaciones diferenciales de primer orden en una ecuación de segundo orden). Resuélvase si está familiarizado con la resolución de ecuaciones diferenciales de segundo orden con coeficientes constantes, sección 17.3.

- (b) Haciendo las suposiciones bosquejadas en la parte (a), suponga, además, que el sistema está lejos del equilibrio, de tal manera que $Mc_A^{II} \ll c_A^{I}$. Encuentre c_A^{I} y c_A^{II} como funciones del tiempo. ¿Cuál es la restricción física implícita por esta suposición adicional?
- 8.11** Una etapa en la preparación de sulfato de nicotina a partir del tabaco, es la extracción de nicotina de una solución acuosa mediante queroseno en una etapa de equilibrio simple. Los datos siguientes fueron reportados por Claffey et al. en la publicación *Industrial & Engineering Chemistry*, 92, 166 (1950); estos datos se refieren a la distribución en el equilibrio de nicotina entre agua y queroseno:

Nicotina en fase acuosa, g/litro	0.62	1.49	2.92	5.70
Nicotina en fase orgánica, g/litro	0.39	0.96	2.07	4.18

11.8	17.9	24.9	31.5
8.22	12.2	15.3	18.9

- (a) Estime el coeficiente de distribución utilizando el método de mínimos cuadrados para hacer el ajuste de los datos.
- (b) Calcule la relación queroseno/agua que se requiere para eliminar del 90 al 99% de la nicotina en la solución acuosa.
- 8.12** Los datos siguientes, que muestran la distribución del ácido píérico en un sistema benceno-agua a 15°C, fueron reportados en el libro de Daniels, *Outlines of Physical Chemistry*, Wiley, Nueva York, 1948. Note que las concentraciones están en unidades molares.

c_A^I Acido pírico en benceno g-mol/litro	c_A^{II} Acido pírico en agua g-mol/litro
0.000932	0.00208
0.00225	0.00327
0.0101	0.00701
0.0199	0.0101
0.0500	0.0160
0.100	0.0240
0.180	0.0336

- (a) Grafique estos datos como c_A^I en función de c_A^{II} y comente la posibilidad de aplicar la "ley" de Nernsts para la formación de estos datos. ¿Hay algún intervalo sobre el cual pueda utilizarse esta "ley" con exactitud razonable?
- (b) Utilizando los procedimientos descritos en la sección 6.7, ajuste una expresión cuadrática de la siguiente forma a los datos:

$$c_A^I = a + bc_A^{II} + d[c_A^{II}]^2$$

- 8.13 Si se va a extraer ácido pírico con benceno de una solución acuosa en forma continua de un contactor tipo tanque perfectamente bien mezclado, las ecuaciones 8.33 y 8.34 describen la operación bajo condiciones constantes.
- (a) Demuestre que se puede derivar la ecuación 8.36 sin conocer la forma de r_A . ¿Por qué es necesario demostrarlo para este sistema particular?
- (b) Si se puede alcanzar el equilibrio en un contactor continuo operando bajo las siguientes condiciones, encuentre c_A^I .

$$q^I = 50 \text{ litros/min.} \quad q^{II} = 50 \text{ litros/min.}$$

$$c_{A_f}^I = 0.00 \text{ g-mol/litro.} \quad c_{A_f}^{II} = 0.02 \text{ g-mol/litro.}$$

- (c) Desarrolle un procedimiento gráfico para resolver este problema e indique, claramente, cómo deberá elaborarse la gráfica de c_A^I en función de c_A^{II} .
- 8.14 Se va a utilizar una segunda etapa de equilibrio en el proceso de extracción del ácido pírico descrito en el problema 8.13. Encuentre la concentración del ácido pírico tanto en la corriente del agua, como en la del benceno, si la corriente de agua que sale de la primera etapa alimenta a la segunda, donde se pone en contacto con una

284 Sistemas isotérmicos de dos fases

corriente fresca y pura de benceno que fluye a 50 litros/min.

Desarrolle un procedimiento gráfico que permita encontrar las concentraciones de salida para cualquier número de etapas cuando se proporcionen las velocidades de flujo y la composición de las corrientes de alimentación de la etapa I, y siempre se utilice disolvente fresco en cada etapa.

- 8.15** Se van a eliminar trazas de fenol en forma continua de una corriente de agua, mediante extracción con xilol puro. Considere la fase acuosa como I, y la fase orgánica como II. Entonces, a partir del valor que se encuentra en el *Chemical Engineers' Handbook* de Perry se tiene $M = 1.4$.
- Si el 90% de fenol se elimina en una sola etapa de equilibrio. ¿Cuál será la relación de flujo xilol/agua requerida?
 - Si se van a utilizar dos etapas de equilibrio con el efluente a partir de la etapa 1, como una alimentación a la segunda etapa. ¿Qué relación de velocidad de flujo xilol/agua se requiere para cada etapa?
- 8.16** En un experimento efectuado por uno de los estudiantes, se alimentó en forma continua una corriente de agua y otra de cloroformo a un tanque de 1000 cm³ de forma cilíndrica y agitado, con una área seccional de 81 cm² y con una salida de 1/4 de la altura total. Se disolvió amoniaco en cantidades hasta de 1.7 g/litro en la corriente

RPM	q^I cm ³ /seg	q^{II} cm ³ /seg	\mathcal{E}
0	3.7	13.0	0.71
0	3.7	8.5	0.98
0	2.4	7.6	0.82
0	2.5	6.5	0.51
0	2.4	8.4	0.89
0	2.4	8.4	0.95
0	2.4	8.4	0.87
0	2.4	8.4	0.92
0	3.9	18.2	0.93
182	3.9	18.2	0.97
235	3.9	18.2	0.97
305	3.9	18.2	0.98
370	3.9	18.2	0.98
500	3.9	18.2	0.99
505	3.9	18.2	0.98
580	3.9	18.2	0.97
630	3.9	18.2	0.99

de alimentación de cloroformo, y fueron extraídos por la corriente de agua. La aproximación fraccional al equilibrio, ϕ , se midió en el efluente del agua como una función de las revoluciones por minuto del mezclador. La corriente de cloroformo se expresó como fase I, y la corriente de agua como fase II. Los datos obtenidos son los que se muestran en la tabla de la página anterior.

Se puede suponer que las densidades de las fases I y II son esencialmente independientes de la concentración de NH_3 : $\rho_I = 1.47 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{II} = 1.0 \text{ g/cm}^3$. Se encontró que el coeficiente de distribución en el equilibrio para el amoniaco, $M = c_{Ae}^I/c_{Ae}^{II}$, tiene un valor casi constante de 0.044 a temperatura ambiente sobre el intervalo estudiado.

- (a) A 0 revoluciones por minuto, la interfase en el tanque es aproximadamente un plano horizontal. Calcule el coeficiente de transferencia de masa K_m . Compare con el valor obtenido para el experimento intermitente de la sal en la sección 8.3.4. ¿Qué suposiciones se hicieron? Comente la validez de dichas suposiciones, y determine si la estimación de K_m proporciona un cierto límite al valor real.
 - (b) Relacione $K_m a$ con las revoluciones por minuto para este sistema, de tal forma, que se obtenga una correlación con la eficiencia del mezclador. ¿Se puede utilizar la estimación de K_m de la parte (a) para obtener una correlación para el área superficial?
 - (c) Suponga que se desea agregar otra especie a la fase acuosa que reacciona con el amoniaco y que no es soluble en cloroformo. ¿Qué términos de la ecuación 8.45 pueden despreciarse? ¿A qué corresponde este caso: a la reacción límite o al caso de la transferencia de masa límite?
- 8.17 Estudie en el contexto del capítulo 8, la publicación de R. L. Dedrick and K. B. Bischoff, "Pharmacokinetics in Applications of the Artificial Kidney", *Chem. Eng. Progress Symposium Series No. 84*, **64**, 32 (1968). ¿Específicamente, qué suposiciones se hacen respecto a la transferencia de masa? En este aspecto, estudie particularmente el apéndice B. ¿Se puede relacionar este modelo fisiológico con el caso límite en la sección 8.5?