

Dicho método es el ideado por A. VIAN, patentado en España en 1961 (1). Consiste en la inyección de cantidades estequiométricas de bases orgánicas de tipo pirídico en los gases sulfurosos residuales, y en recoger posteriormente los sulfitos de bases, que forman niebla, en separadores apropiados, electrofiltros, por ejemplo.

El producto recogido resulta parcialmente oxidado a sulfato de base como consecuencia de la avidez que el sulfito tiene por el oxígeno, generalmente presente en los gases sulfurosos residuales, y el procedimiento consiste ahora en completar dicha oxidación por inyección de aire en las disoluciones acuosas de sulfito-sulfato, de manera que se transforme íntegramente en sulfato, reacción cuya posibilidad fue descubierta por A. VIAN y M.^a ALICIA CRESPI en 1953 (2). Dichos sulfatos se recuperan descomponiéndolos por amoníaco, con lo que se produce sulfato amónico cristalizabile y útil como fertilizante, y se regenera la base capaz de entrar de nuevo en el ciclo de absorción y reacción.

Como quiera que al ponerse en contacto con la atmósfera los gases sulfurosos residuales aún poseen temperaturas elevadas, a veces de varios centenares de grados, es evidente que nada se conseguirá con la inyección de las bases a tales temperaturas como consecuencia de la disociación previsible de los sulfitos y sulfatos. Se impone, pues, para la mejor efectividad del procedimiento, conocer estos equilibrios de disociación en función de la temperatura, con objeto de esclarecer el grado de refrigeración que se necesita dar a los gases sulfurosos residuales antes de iniciar la recuperación de su SO_2 .

En el caso de gases de concentración en SO_2 más elevada, entre el 1 y el 3%, es ya factible la aplicación de otros métodos, que se describen en la sección bibliográfica, y entre los cuales hay también uno desarrollado por A. VIAN y M.^a A. CRESPI (2), que aprovecha la retención por bases orgánicas pero por medio de una absorción en columna de tipo normal, con la consiguiente oxidación posterior y desdoblamiento por NH_3 .

La existencia del SO_2 absorbido ahora en una fase líquida obliga a conocer, para llevar a cabo estos procedimientos, las características del equilibrio líquido-gas para tales sistemas, por lo que este estudio será también parte de nuestro trabajo.

Estos son los puntos de partida de nuestra investigación. En el cuerpo de la Memoria se detalla cómo se han estudiado los sistemas SO_2 -bases de interés tecnológico al respecto, tanto desde los puntos de vista principales, equilibrios de disociación de sulfitos y sulfatos, e isotermas de absorción, como desde otros aspectos complementarios, pero de indudable interés para la ejecución del procedimiento, como son: calores de absorción, influencia del agua en la absorción y otros.

II. ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

II. 1. Métodos de recuperación del SO_2 diluido

Habría muchas formas de sistematizar para su estudio los métodos de recuperación del anhídrido sulfuroso de gases diluidos.

Una podría ser basándonos en el tipo general de proceso que se realiza, y así tendríamos métodos de absorción, adsorción, condensación, etc.

Sin embargo, no nos parece ésta la sistemática más apropiada, por lo cual creemos preferible utilizar la que nos desdobra los métodos según la clase de humos a tratar, más concretamente, según la concentración del SO_2 en los gases residuales.

Según este criterio tenemos tres tipos de «humos» a tratar:

- 1.º) Nieblas sulfúricas.
- 2.º) Gases con concentraciones del 0,3% como máximo (centrales térmicas, gases residuales de fábricas de sulfúrico).
- 3.º) Gases con concentraciones comprendidas entre el 1 y el 3% (fundiciones).

II. 11 El primer tipo, nieblas sulfúricas, no presenta interés para nosotros. Su aparición y concentración son variables y su eliminación posible mediante electrofiltros o filtros cerámicos (3), aunque no se suele realizar por ser desfavorable económicamente.

Son, pues, sólo importantes a la finalidad de este estudio los gases de los tipos 2.º) y 3.º) cuyo tratamiento iremos exponiendo a continuación.

II 12. Ante todo, y como caso aparte, pues no se han centrado sobre ninguno de los casos antedichos, citaremos la imposibilidad de los métodos de condensación. El enfriamiento y compresión sucesivos necesarios no son practicables con corrientes de gases de tan gran volumen y donde la presión parcial del SO_2 es bajísima.

Asimismo, las investigaciones realizadas sobre adsorción no han sido aplicables. A ello han contribuido tanto la baja concentración del SO_2 en

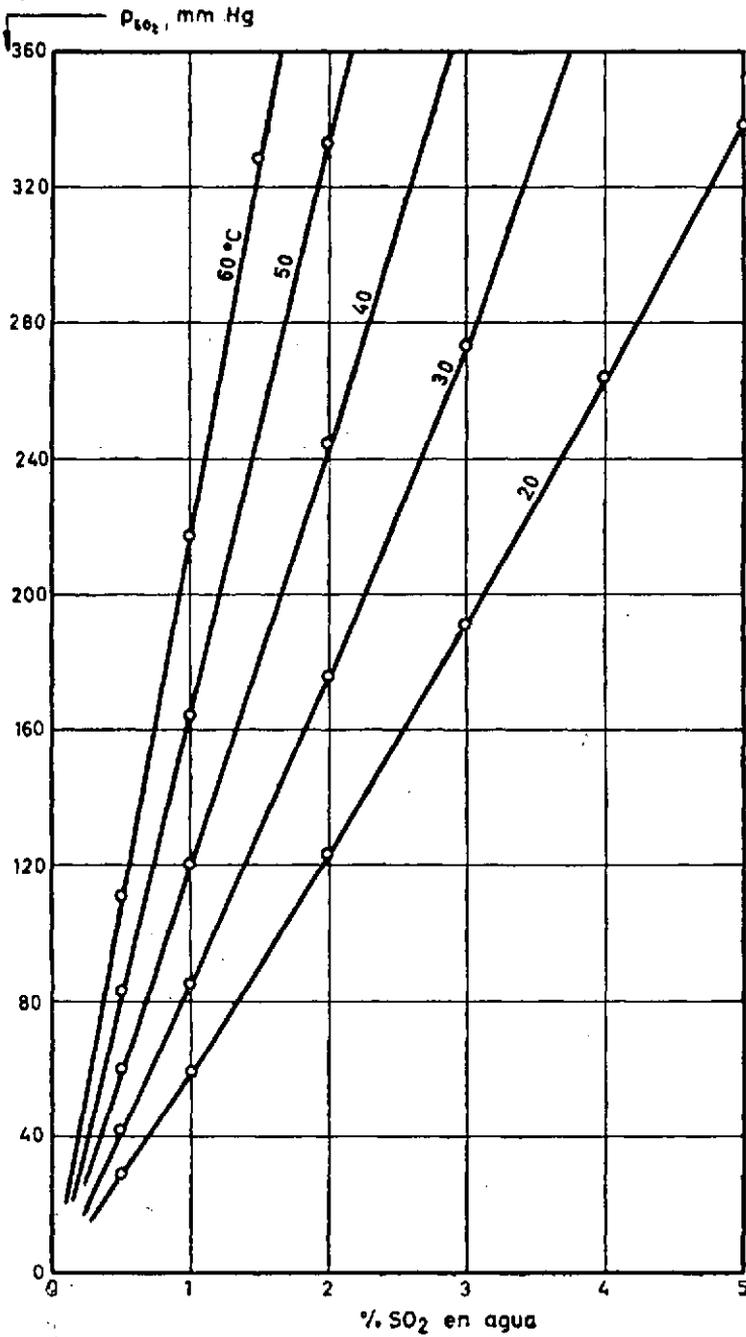


FIG.1.-ISOTERMAS DE ABSORCION DEL SISTEMA SO_2 -AGUA.

la fase gaseosa, como la gran cantidad de impurezas sólidas que en forma de polvo en suspensión arrastran los humos y que, lógicamente, perjudican a un fenómeno de naturaleza superficial.

Citaremos solo, en este sentido, los intentos realizados con carbón activo (4) en el cual se fija el SO_2 en mayor cantidad que otros gases industriales, existiendo transformaciones posibles en el adsorbente capaces de mejorar su actividad (5, 6). Asimismo, el gel de sílice solo (7) o metalizado con Pt, Pd, Cu o VO_2 (8, 9) y el negro de platino, junto a diversos óxidos metálicos son absorbentes del SO_2 , pero como ya dijimos su capacidad no es suficiente para ser aplicada industrialmente.

Según vemos, sólo los procesos de absorción química son, en principio, aplicables industrialmente, si la concentración del SO_2 hace compatibles los procedimientos. Para los gases del tipo 2.º, o sea, muy diluidos, tendríamos una primera posibilidad de captación en los óxidos metálicos, tales como el cálcico y manganoso, pero la inutilidad del sulfato formado y la baja concentración de SO_2 existente, que determina una pequeñísima velocidad de reacción, los hace inaplicables.

El primer absorbente en que se podría pensar es el agua, sin embargo, y pese a lo económico que sería el utilizarla, no es practicable su empleo por la baja solubilidad del SO_2 en ella, con la consecuencia de tener que utilizar enormes cantidades de líquido para obtener los resultados apetecidos.

A modo de ejemplo en este sentido, veamos que la cantidad mínima teórica de agua necesaria para recoger el 85 % del SO_2 de los gases de combustión procedentes de 1 Tm de carbón con el 1% de S es de 11 Tm a 20° C (10).

Asimismo, las isotermas de absorción del agua (11) (fig. 1) abundan en el mismo sentido.

Esta baja solubilidad es debida, principalmente, a que el equilibrio de absorción-disolución

$$K = \frac{(\text{H}^+)^2 (\text{SO}_3^{-2})}{P_{\text{SO}_2}}$$

se perjudica con el aumento de la acidez que rápidamente se produce. Naturalmente, se ha aprovechado la posibilidad de eliminar los hidrogeniones por la presencia de iones alcalinos, que constituye la base de los métodos industrializados.

El proceso Battersea fue usado en la central térmica de este nombre por London Power Co. (12). Utilizaba como absorbente el agua del río Támesis, a la cual se añadía una pequeña cantidad de caliza, agregándosele, asi-

mismo, sulfato manganeso para facilitar la absorción y oxidación. Con este método se necesitan unas 35 Tm de agua por Tm de carbón del 1 % de S, y téngase en cuenta que el agua del Támesis posee una alcalinidad bastante apreciable debida al bicarbonato cálcico disuelto. Entre los inconvenientes de este proceso tenemos el de que el producto que se obtiene después de airear la disolución es sulfato cálcico, sin utilidad alguna; así como el alto coste de bombeo de estas grandes masas de absorbente, y la necesidad de la proximidad del mar, o de un gran río para poder tomar el agua necesaria, y después expulsar la impurificada sin peligro de contaminación posterior de la pesca o la agricultura.

Precisamente por estos inconvenientes se llegó por J. HOWDEN & Co. (13) a un nuevo procedimiento de tipo cíclico, en el cual se utiliza como absorbente una especie de papilla de cal, convirtiéndose posteriormente el sulfato cálcico, obtenido por aireación, en sulfato amónico por reacción con carbonato amónico. Por este último artificio se obviaba uno de los inconvenientes del proceso Battersea, esto es, la inutilidad del producto final obtenido, pero pese a ello, y a que los rendimientos de recuperación eran buenos (98%), funcionó durante poco tiempo, siendo abandonado posteriormente por motivos económicos.

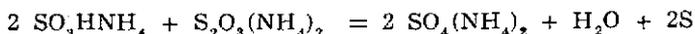
También ha sido propuesta la absorción con sulfito sódico (14), aunque no resulta práctica para los casos de muy baja concentración en SO_2 . El aprovechamiento del SO_3HNa formado se realiza por reacción de parte de él con ZnO para dar SO_3Zn y NaOH . El sulfito de cinc en forma cristalina se calcina dando SO_2 , que ya es posible aprovechar, y ZnO que vuelve al ciclo. Asimismo, el NaOH reacciona con parte del SO_3HNa , para dar de nuevo SO_3Na_2 absorbente.

El inconveniente de este proceso está en la formación, aún en pequeña cantidad, de sulfato, que al acumularse en el ciclo del absorbente nos reduce la capacidad de éste como tal, siendo preciso realizar de cuando en cuando una desulfatación.

De más directa y económica aplicación del SO_2 es su recuperación por medio de disoluciones amoniacales (15), formándose sulfato, sulfito, bisulfito, y, en algunos casos, tiosulfato amónicos.

El aprovechamiento de los productos formados se realiza generalmente por métodos químicos con diversas variantes. La Consolidate Mining & Smelting Co. de Canadá (16) y la National Smelting Co. de Inglaterra (17) tratan con SO_4H_2 parte de la disolución obtenida, resultando así $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ útil como abono y SO_2 gas, se añade amoníaco a la disolución de ciclo para compensar el pasado a sulfato, y parte del SO_2 recogido se transforma en SO_4H_2 útil para la reacción anterior.

FULHAM-SIMON CARVES (18) acidifica la disolución con poco SO_3H_2 y calienta seguidamente en autoclave a 180° y 15 ata. a fin de producir la reacción de desproporción del proceso KATASULF (19):



el S se separa por filtración y la disolución de sulfato se concentra y cristaliza.

Otro método propuesto (20) trata la disolución con fluoruro ácido de potasio, con lo que se separa el SO_2 , y queda una disolución de fluoruros de amonio y potasio, que al ser evaporada desprende amoníaco, aprovechable de nuevo como absorbente, quedando restituído el fluoruro.

Todos estos métodos presentan el grave inconveniente económico del elevado consumo de vapor necesario para concentrar hasta saturación las disoluciones de sulfato amónico obtenidas, y las inevitables pérdidas de amoníaco, sobre todo si los gases son muy diluídos. Todo ello hace que no hayan sido industrializados; solamente el primero citado lo fue para gases metalúrgicos, es decir, de concentraciones en SO_2 diez veces más elevadas que la de los humos de centrales térmicas.

Recientemente la empresa inglesa Chemical Construction Limited (21) ha patentado un procedimiento en el cual el gas amoníaco es alimentado a la corriente de gases diluídos, formándose diversas sales amónicas que son recogidas, por adoptar forma de niebla, en filtros apropiados. Posteriormente el producto separado es tratado con sulfúrico de forma análoga a los casos anteriores.

Como posible método de mejoramiento a las propiedades absorbentes del agua, JOHNSTONE (22) encontró que algunos iones metálicos actúan como activadores de esta absorción, y así el Mn^{+2} , en forma de sulfato y en concentraciones del orden del 0,0028% aumenta la solubilidad del gas en un 600%. Este proceso posee, además, la particularidad de que si el SO_2 se absorbe borboteando junto con el aire, se oxida, en parte, a SO_3 . Por este método se han obtenido en la planta piloto de la TVA (23), empleando como corriente oxidante aire ozonizado, disoluciones de SO_3H_2 hasta del 40 %.

En la URSS parece haberse desarrollado recientemente un método análogo al anterior en escala piloto. La diferencia estriba en la utilización de una suspensión de MgO , con lo que se separa por cristalización el sulfito que luego se calcina. No es conveniente en este caso activar la oxidación, que espontáneamente tiene lugar, ya que los iones sulfato que van formando se acumularían en la disolución, siendo necesario desulfur



Para evitar estos inconvenientes LOWENSTEIN (24) excita esta capacidad oxidativa de algunos sulfitos aircándolos y produciendo así sulfatos, descomponibles por amoníaco para dar sulfato amónico fertilizante.

Hasta aquí los métodos existentes para recuperación de SO_2 de gases muy diluidos. Vemos, en resumen, la dificultad de hacerlos practicables, por lo que ninguno ha llegado al terreno industrial satisfactoriamente. De aquí, el interés evidente de la investigación que realizamos con miras a la solución de estos problemas de tan clara importancia sanitaria y económica.

II. 13. Para gases más concentrados (más del 1% de SO_2) sí que existen procedimientos de mejores perspectivas.

Ante todo, consideremos que muchos de los procesos anteriormente expuestos y que en su caso presentaban desventajas, pueden ahora, debido a la superior concentración de los gases, resultar más fácilmente industrializables.

La variante de más utilización en tal sentido emplea las bases orgánicas como absorbentes. Se podrían citar más de 30 patentes distintas basadas en dos tipos generales: de nitrógeno amínico y de nitrógeno pirídico o pirimidínico.

Las patentes y procedimientos más antiguos utilizan siempre *aminas* como absorbentes, y su esquema de operación es el de absorción seguida de desorción, volviendo al ciclo la base, o la mezcla absorbente base-agua. La mayor o menor presión de vapor de la amina, por la influencia que esta propiedad tiene sobre la cuantía de las pérdidas de base por arrastre con los gases residuales, y la capacidad absorbente para el SO_2 , nos darán en cada caso la posibilidad de aplicación de la base en cuestión a gases más o menos concentrados.

El proceso LURGI (25), también llamado de la «sulfidina» emplea mezclas de xilidinas-agua y toluidinas-agua como absorbentes tipo. Las bases son sólo parcialmente solubles en agua, pero al añadirse el SO_2 al sistema se origina una fase única, debido a que el sulfito de base, como sustancia iónica lo es totalmente.

El método Girdler («Girbotol») inicialmente ideado para la recuperación del SH_2 , es también aplicable al SO_2 y utiliza mezclas de las mono-, di-, y trietanolaminas. FLEMING y FITT (26) usan dimetilnilina en una instalación compleja, al final de la cual se ha de recuperar la base arrastrada por los gases calientes, realizando un lavado de ellos con ácido sulfúrico, lo cual representa una fuerte carga económica para el procedimiento.

Las dietilentriamina, etilamina (27), mezclas de anilina, p-toluidina,

xilidinas y otras aminas con ácidos láctico, cítrico y con agua (28) se han propuesto como absorbentes en diversas patentes. El solo detalle o enumeración de todos los tipos de bases y procesos utilizados o propuestos alargaría enormemente esta sección, por lo que nos remitimos al índice bibliográfico, en el cual se incluyen las citas de las patentes de mayor interés (29).

La aplicación de las bases de núcleo pirídico a estos procesos de absorción selectiva se ha realizado por la empresa «Piritas Españolas». Ensayos preliminares a la consecución de varias patentes de utilización de estas bases demostraron la superioridad de la capacidad absorbente de ellas respecto a las amínicas, lo cual ya hacía ventajosos a estos procedimientos en un aspecto de primordial significación.

Pero no es sólo esto, sino que con ellas es posible aplicar la reacción estequiométrica de oxidación, en fase absorbida, del SO_2 a SO_3 (2) como ya se citó en la introducción, y la posibilidad, con ello, de conseguir el ciclo de la base absorbente tras pasar por las operaciones de oxidación y desdoblamiento con NH_3 . Todo ello da a estos procedimientos un auténtico interés industrial, refrendado finalmente por la obtención del sulfato amónico de colocación inmediata en el mercado.

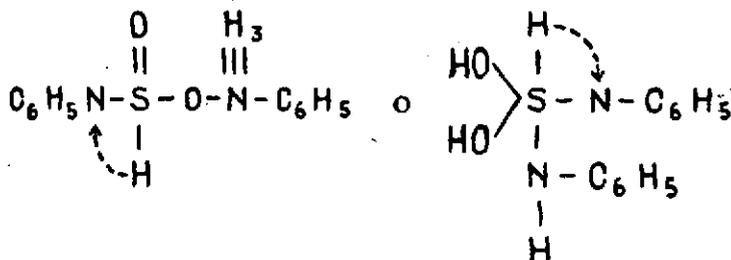
II. 2. Estructura y propiedades de los sulfitos y sulfatos de base

Pese al gran número de patentes existentes que, como hemos visto, están basadas en el empleo de bases orgánicas, los trabajos científicos sobre los sistemas que en estos procesos se originan son relativamente escasos; y aún dentro de esta escasez son poquísimos los que tratan de los compuestos SO_2 -bases pirídicas.

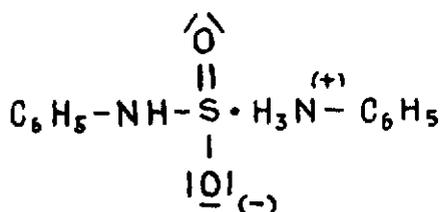
Dentro de los relacionados con las aminas, son interesantes los realizados por HILL y FITZGERALD (30, 31) que estudian las composiciones de los compuestos SO_2 -aminas, con relaciones estequiométricas que varían entre las relaciones 1:2 a 2:1, con predominio de la intermedia 1:1, y miden las tensiones de vapor de estos sistemas; asimismo, KORCZYNSKI y GLEBOCKA (32) los definen como compuestos moleculares de adición y estudian algunas de sus propiedades; BALEJ y REGUER (33) tratan el sistema particular SO_2 -dimetilánilina, calculando las isotermas de absorción y los calores de disolución; y FOOTE y FLEISCHER (34) determinan las presiones de vapor de los compuestos formados con la anilina y sus derivados, realizando el análisis de ellos y llegando siempre a relaciones 1:1 de SO_2 y base.

Pero muy pocos de estos trabajos profundizan en el mecanismo de

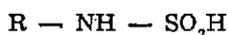
formación de estos compuestos θ en sus estructuras; solamente HILL (30) da las siguientes para los compuestos $(SO_2)_1$: Base₂ :



que deberíamos interpretar como un N-anilínsulfinato de fenilamonio o fenilsulfínamato de fenilamonio:



MICHAELIS y STORBECK (35) aventuran para los compuestos 1:1 la posibilidad de formación de ácidos sulfinámicos

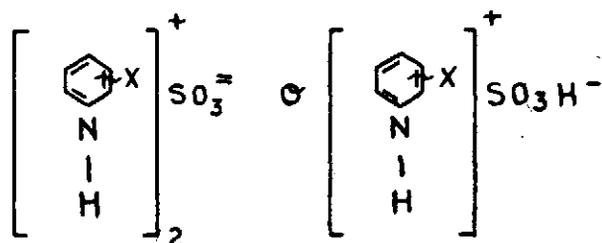


facilísimamente hidrolizables en SO_2 y amina.

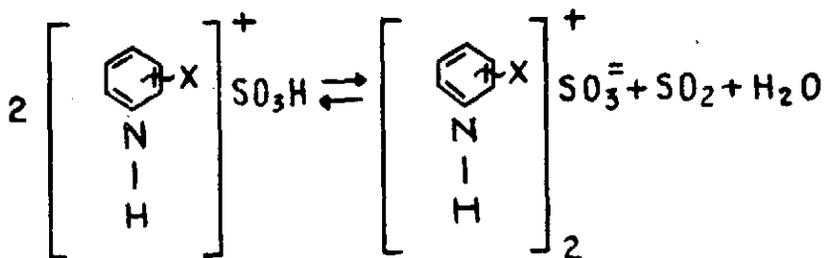
Muchos menos trabajos existen, como ya hemos dicho, sobre los compuestos en que intervienen las bases pirídicas; en realidad sólo tienen interés los de K. R. HOFFMAN y C. A. VAN DER WERF (36, 37) que dan datos y relaciones temperatura-composición para los compuestos de piridina, picolinas y lutidinas con el SO_2 , aunque no entran en absoluto en el problema estructural.

Presentan un mayor interés los realizados por V. M. MUNICIO, E. IRIARTE y A. VIAN (38) en los que se dan datos sobre las propiedades absorbentes de la fracción pirídica 130-170° C del alquitrán de hulla y se estudian los efectos pro-oxígeno (capacidad de oxidación del SO_2 a SO_3) en los sistemas originados por la reacción del SO_2 con sus diversos componentes; asimismo, se explican las posibles estructuras de estos compues-

tos de adición, los cuales pueden presentarse bajo la forma de sulfitos ácidos o neutros



dependiendo el que tengamos uno u otro de la relación entre las concentraciones presentes de sulfuroso y base. Es posible suponer a los segundos como una disolución de SO_2 en los primeros:



La existencia de verdaderos sulfitos viene justificada por la posibilidad de obtención de sulfitos mixtos de piridinas y metales alcalinos (39). Dentro de estos trabajos se ha llegado a la conclusión de que los compuestos de este tipo poseen una composición comprendida entre las relaciones 1:2 y 2:1, lo cual está plenamente de acuerdo con los trabajos de HILL, ya citados para bases amínicas.

Con estas estructuras estudiaron V. M. MUNICIO, IRIARTE y VIAN el probable mecanismo de la oxidación del SO_2 que, según ellos, se hace posible por efectos electrónicos inductómeros ($-\text{I}\alpha$) o de polarización sobre el par de electrones libres (2p) que posee el azufre en la combinación sul-

III. PARTE EXPERIMENTAL E INTERPRETATIVA

III. 1. Bases de piridina utilizadas

Dentro del campo concreto en que vamos a desarrollar nuestro trabajo de estudio de varias propiedades de interés industrial de los sistemas bases pirídicas-SO₂, es factor fundamental la selección de las bases más interesantes para nuestro objeto.

Esta selección sólo podemos realizarla apoyándonos en los estudios realizados en los laboratorios de «Piritas Españolas» acerca de la estabilidad de distintas bases a lo largo de los sucesivos ciclos de absorción-oxidación-desdoblamiento, y sobre las ventajas particulares de cada producto en estas tres fases del proceso (*).

Las características químicas más importantes que han de cumplir los absorbentes a elegir, son las siguientes, aparte las de tipo general:

- a) Capacidad absorbente adecuada.
- b) Suficiente facilidad, por parte del compuesto base-SO₂, para ser oxidado cuantitativamente, por aire u oxígeno, a sulfato de base.
- c) Posibilidad de descomposición del sulfato de base por el amoníaco gas, dando sulfato amónico y base, que así se recupera.

Asimismo, serán necesarias algunas propiedades físicas, que aunque no afectan tan directamente al procedimiento en lo que a la parte química se refiere, sí son fundamentales para su tecnología y resultado económico. Estas son: *alto punto de ebullición y pequeña viscosidad*.

La temperatura de ebullición, plenamente relacionada con la presión de vapor, nos indicará a priori la cuantía de las pérdidas de base en forma de vapor al entrar bruscamente en la corriente de humos a temperatura elevada, o al ser borboteados los gases sulfurosos en ella, por lo cual interesará que sea lo más elevada posible.

La viscosidad es factor fundamental, tanto por lo que afecta a las dificultades de bombeo por las conducciones de la instalación, como por su influencia sobre la construcción de boquillas inyectoras de pulverización de absorbente al seno de la corriente de humos.

(*) Estos trabajos no han sido publicados hasta el momento.

El hecho de ser los compuestos con nitrógeno piridínico los capaces de provocar la oxidación cuantitativa del SO_2 absorbido en ellos, hizo que los estudios realizados en pos del absorbente, o grupo de absorbentes, se enfocasen rápidamente hacia la fracción de bases de la destilación entre 100 y 190° C del alquitrán de hulla, integrada en su casi totalidad por piridina y alquilpiridinas, y que es producto industrial fácilmente asequible.

Se pudo comprobar que las condiciones químicas antepuestas a este estudio eran cumplidas satisfactoriamente, y se hizo especial hincapié en la investigación de los puntos b) y c) referentes a la exaltación de la oxidabilidad del SO_2 y facilidad de desdoblamiento.

El punto a), esto es, estudio de la capacidad absorbente, fue tratado someramente, comprobándose en determinaciones de tipo general la superior capacidad absorbente de las bases pirídicas con respecto a los absorbentes hasta entonces utilizados en otros procesos, consistentes fundamentalmente en bases anilínicas.

Las condiciones de tipo físico ya indicadas eran satisfechas aceptablemente, puesto que la viscosidad no es elevada, y los puntos de ebullición, que presentaban el inconveniente de no ser demasiados altos, a causa principalmente de la fracción próxima a los 100° C, fueron mejorados al demostrarse en los estudios de actividad en la fase de oxidación, la conveniencia de eliminar la fracción de 100 a 130° C.

La estabilidad del absorbente a lo largo de los ciclos sucesivos se satisfizo plenamente, aunque se descubrió la conveniencia de eliminar la fracción de puntos de ebullición elevados (175° C en adelante) por existir en ella sustancias de tipo alquinaroso que perjudicaban el normal desarrollo del procedimiento.

Estudios análogos a los anteriormente considerados demostraron que era asimismo útil como absorbente en estos procesos la 2-metil-, 5-etilpiridina, compuesto que se obtiene en la industria del petróleo y que satisfizo las condiciones requeridas.

De la expuesta síntesis de investigaciones podemos extraer las siguientes conclusiones que serán base para nuestro trabajo:

1.ª) Que son absorbente apropiados para la realización de estos procesos la fracción básica comprendida entre 130-175° C de la destilación del alquitrán de hulla y la 2-metil-, 5-etilpiridina.

2.ª) Que existe una propiedad químico-técnica de estos absorbentes que no ha sido investigada con suficiente detalle: *la capacidad absorbente*.

Dentro del estudio de esta capacidad, que es la finalidad del presente trabajo, investigaremos los siguientes puntos:

a) Estequiometría y estructura de los compuestos puros SO₂-absorbente.

b) Tensiones de disociación y constantes de equilibrio de estos compuestos.

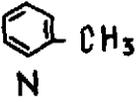
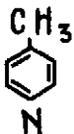
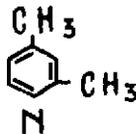
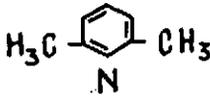
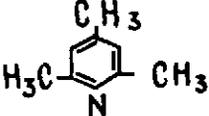
c) Equilibrios de absorción de los sistemas SO₂-absorbente en exceso de absorbente.

d) Determinaciones de los calores de absorción, cuyo conocimiento presenta interés, tanto por lo que al estudio y cálculo de la fase de absorción en sí se refiere, como por la posibilidad de realizar un estudio comparativo con los datos de los apartados b) y c).

No obstante las ventajas expuestas, hay un factor desfavorable al empleo de las bases pirídicas del alquitrán, y es la difícil tipificación de ellas por tratarse de una mezcla múltiple.

Por ello, hemos creído necesario incluir en este trabajo, no sólo los estudios antedichos sobre el conjunto de bases como tal, o la M.E.P. (metiletilpiridina) sino también uno más detallado sobre cada uno de los compuestos puros que integran la fracción citada.

Estos compuestos son enumerados en el cuadro siguiente:

Compuesto	Fórmula	Punto de ebullición
α-picolina		129,2° C
γ-picolina		143,1° C
2,4-lutidina		157° C
2,6-lutidina		144,4° C
2,4,6-colidina		170,5° C

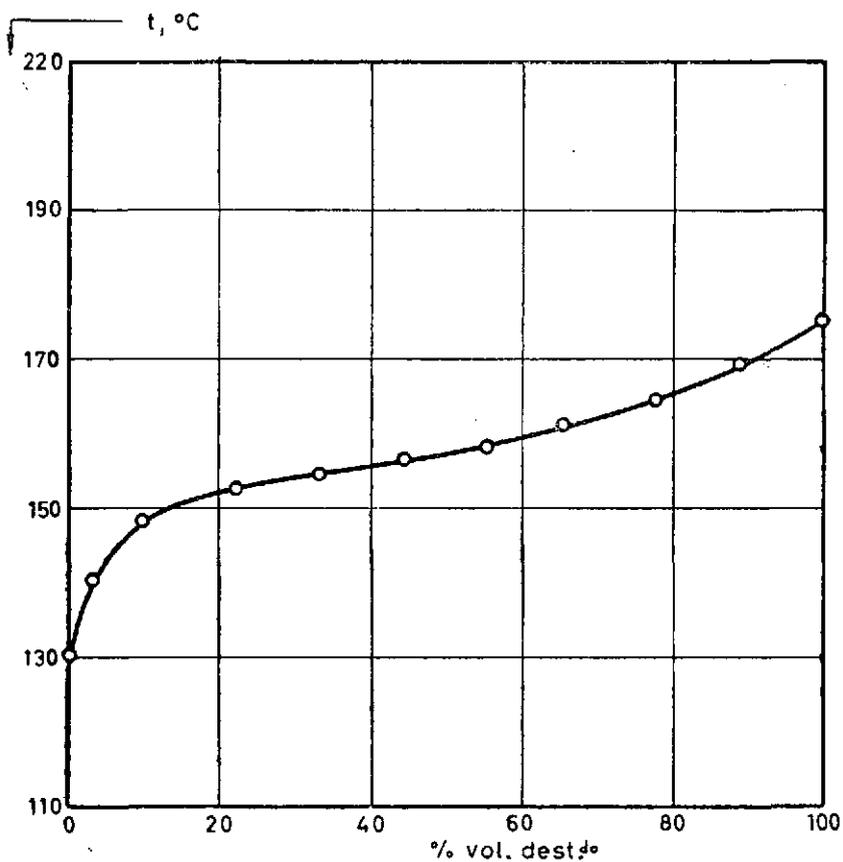


FIG.2.- CURVA DE DESTILACION DE LA "FRACCION DE BASES PIRIDICAS DEL ALQUITRAN"

dándonos una idea de las proporciones aproximadas en que se encuentran estos compuestos en la fracción la siguiente Tabla I y gráfica 2 de destilación abierta de ella, correspondiente a las bases suministradas por la firma asturiana REPALSA:

TABLA I

t, °C	Total destilado, cc	% total
130-140	30	3,34
140-148	90	10
148-152	200	22,2
152-154	300	33,4
154-156	400	44,5
156-158	500	55,5
158-161	600	65,6
161-164	700	77,8
164-169	800	89
169-175	900	100

III. 2. *Sulfitos y sulfatos de bases pirídicas de composición definida*

Dentro del sistema general SO_2 -bases pirídicas, son particularmente importantes los compuestos sólidos o líquidos que se segregan de cada base pura, cuando la hacemos reaccionar con SO_2 gas.

Estos compuestos, tal como se indicó en la Sección Bibliográfica, han sido poco estudiados, y sus propiedades generales, entre las cuales presentan interés especial para nosotros la facilidad de formación y estabilidad posterior, son prácticamente desconocidas.

Asimismo es desconocida la estequiometría de ellos, dato fundamental para la interpretación posterior de los valores experimentales que se obtengan para la presión de vapor.

Por estas razones, los puntos que estudiaremos a lo largo de esta investigación serán:

- 1.º) Obtención y aislamiento de los sulfitos de bases pirídicas.
- 2.º) Determinación de la estequiometría de estos compuestos.
- 3.º) Medida de las tensiones de descomposición e interpretación de sus valores para llegar a calcular la presión de sulfuroso en equilibrio.

Ya se mencionó la gran facilidad que tienen los sulfitos de base para ser oxidados por el oxígeno del aire u otros agentes oxidantes a sulfatos de base. Estos sulfatos son también poco conocidos en la bibliografía y,

por esta razón, realizaremos sobre ellos un estudio totalmente análogo al que hemos indicado anteriormente para los sulfitos.

III. 21. *Preparación y aislamiento de los sulfitos de bases pirídicas*

Si borboteamos una corriente de SO_2 en una base pirídica pura, el gas queda absorbido hasta cierta proporción, formando el sulfito de base correspondiente, según un proceso de absorción puramente química.

Estos sulfitos de base pueden tomar varias formas en el medio base en que se encuentran; unos forman un precipitado blanco que se aísla como pulverulento, otros no precipitan momentáneamente, pero se separa, dejando en reposo el líquido durante poco tiempo, una fase inferior líquida, de sulfito. Otras veces no se produce separación alguna.

En este sentido, las diversas bases estudiadas por nosotros se han comportado de la siguiente forma:

α -picolina: su sulfito es soluble en la propia base a la temperatura ambiente de trabajo, y sólo dejando reposar la disolución se separa una fase inferior de ligera tonalidad verdosa y de consistencia siruposa, en la cual, con el tiempo, aparecen pequeñas partículas sólidas.

2,4-lutidina: ocurren en ella fenómenos totalmente análogos a los de la α -picolina, ya descritos, teniendo la capa inferior la misma apariencia.

2,6-lutidina: nada más iniciarse el borboteo de sulfuroso se enturbia el medio, precipitando, al continuar, en forma abundante el sulfito de base totalmente blanco.

colidina simétrica: de forma similar a la 2,6-lutidina, su sulfito es un sólido blanco, totalmente insoluble en la base en exceso.

fracción de bases pirídicas de alquitrán (*): por estar formada esta fracción fundamentalmente por una mezcla de las cuatro bases antedichas, el sulfito, también mezcla, no precipita de ella, y sólo en reposo se separa como capa inferior viscosa.

2-metil, 5-etilpiridina (*): tampoco precipita sulfito sólido, pero sí separa capa inferior oleaginosa.

La conveniencia de que se formasen sulfitos sólidos para poder así realizar de una forma más fácil su total aislamiento en estado puro nos llevó a variar las condiciones de operación en lo que a temperatura se refiere, intentando así disminuir su solubilidad en base.

Se han empleado como medios refrigerantes baños de hielo-sal y nieve carbónica-alcohol-agua, llegando con ellos a temperaturas de -10°C .

(*) Serán designadas en adelante, con frecuencia, por las siglas Bp y MEP.

Con este enfriamiento se ha conseguido la precipitación inmediata de los sulfitos de 2,4-lutidina y α -picolina, blancos ambos y de aspecto análogo a los de colidina y 2,6-lutidina.

En los ensayos realizados con MEP no se consiguió producto sólido, ni aún a estas temperaturas, y tampoco en la Bp, en la cual se formó un ligero enturbiamiento, pero tan escaso que la separación de un sólido no resultó practicable.

En estas condiciones, o en las de temperatura ordinaria, se comprobó que la formación de cristales se favorecía enormemente al agitar o frotar las paredes del recipiente con una varilla de vidrio.

Una vez conseguida la precipitación del sulfito de base, se ha de proceder a su aislamiento, el cual encierra varias dificultades, en parte subsanables con oportunas precauciones.

El procedimiento más práctico de aislamiento para los productos sólidos es la filtración rápida en un embudo «buchner» o de placa de vidrio, pero, tanto en esta operación como en todo el manejo posterior de las especies, hay que tener en cuenta los siguientes agentes perjudiciales, que nunca deben entrar en contacto con ellas:

el agua: la débil naturaleza de los grupos ácido y básico constituyentes de un sulfito de base hace que éstos sean fácilmente hidrolizables, y por esta razón, la humedad de la atmósfera bastará para que los sólidos se descompongan y, en un proceso análogo al que ocurre en las sustancias higroscópicas, se disuelven parcialmente en el agua captada por ellos mismos;

el oxígeno del aire: este produciría la oxidación parcial o total del sulfito a sulfato de base, con el consiguiente cambio de propiedades e impurificación de la especie.

El englobamiento del procedimiento conveniente de obtención y aislamiento y de todas las precauciones anexas a él, nos ha llevado a diseñar el aparato esquematizado en la fig. 3, y que es utilizable conjuntamente para la obtención y aislamiento de los sulfitos sólidos, así como para la realización, cuando se desee, y según se explicará en la sección correspondiente, de las medidas de tensiones de vapor.

La obtención propiamente dicha se lleva a cabo en la sección superior A del aparato. En ella se coloca la base en el recipiente 1, procediendo después a borbotearle, por el conducto 2, el sulfuroso deshidratado por lavado previo con SO_2 conc. Simultáneamente se da paso a una corriente de nitrógeno, previamente seco y desoxigenado por lavado en torres de Cl_2Ca y pirogalol, por el conducto 3; no es necesario que esta corriente

llegue a borbotear en el líquido, ya que su única misión es la de mantener una atmósfera inerte sobre la superficie de éste.

La varilla 4 se utiliza para frotar las paredes del recipiente a fin de excitar la formación de sólido y separar el que pueda quedar adherido a ellas.

En el caso de tener que favorecer la formación del sólido mediante enfriamiento, empleamos el espacio 5 como camisa refrigerante, colocando en él la mezcla frigorífica utilizada.

Una vez acumulado el sólido en el fondo del reactor 1 lo pasamos a través de las llaves para sólidos 6 y 7 al recipiente 8, donde queda retenido sobre la placa filtrante de vidrio 9, pasando el líquido mediante vacío practicado por el conducto 12 a un matraz Kitasato.

Para proceder al aislamiento total del sólido sobre la placa es conveniente practicar en él sucesivos lavados con líquidos en los que sea insoluble.

En este sentido se estudiaron diversos productos orgánicos habiéndose llegado por ensayos de solubilidad a seleccionar dos que serán los utilizados en nuestra serie experimental, el benceno y el xileno, ambos perfectamente secos.

Se separan las partes *A* y *B* del aparato, y por la llave 7 se introduce el líquido de lavado, realizando simultáneamente succión por el conducto 12 y manteniendo una atmósfera inerte por paso de nitrógeno a través de la entrada 10.

El paso continuado de esta corriente de gas a través del lecho de sólido nos garantiza la total eliminación del líquido orgánico de lavado que pudiese quedar impregnándole.

Si interesa guardar para posteriores usos el producto obtenido, puede pasarse rápidamente a un frasco que se cierra herméticamente o a una ampolla de vidrio que cerraremos a la lámpara; mas, si, por el contrario, vamos a realizar con él determinaciones de tensiones de vapor lo dejamos en el mismo recipiente, procediendo entonces a las operaciones que describiremos más adelante.

En el caso de querer obtener solamente pequeñas cantidades de producto, podemos disolver en la fase inicial del proceso la base en benceno o en xileno, sin que esto represente inconveniente para la precipitación del sólido.

Cuando los sulfitos formados no se consiguen en estado sólido, su aislamiento de la fase líquida en que se encuentran presenta dificultades que han resultado insalvables en nuestro caso.

La única posibilidad de separación de la base, que siempre les acompaña en la fase siruposa, sería una concentración por calentamiento a baja

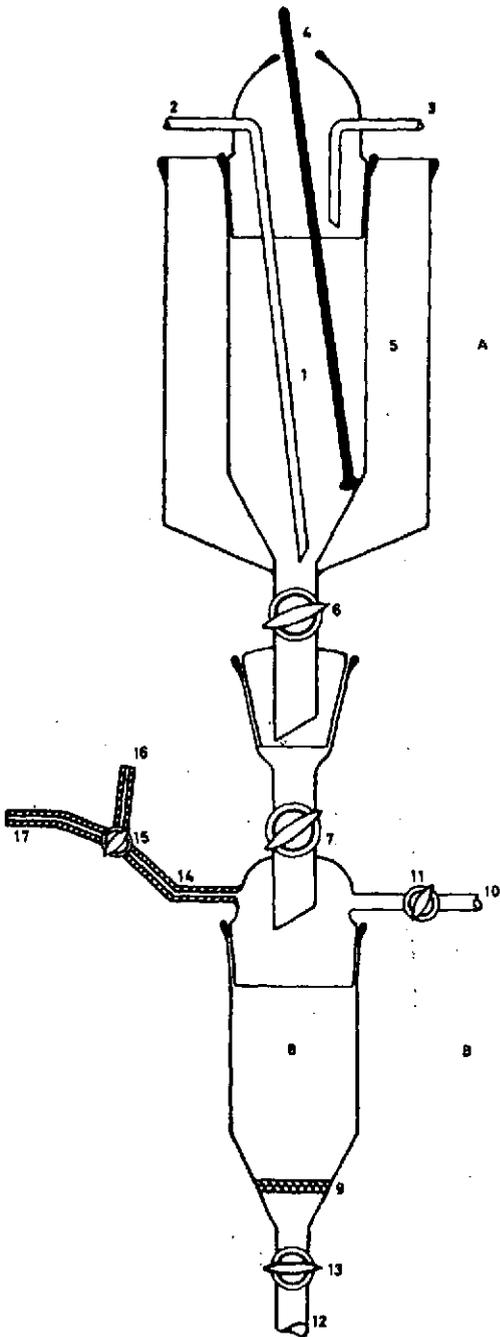
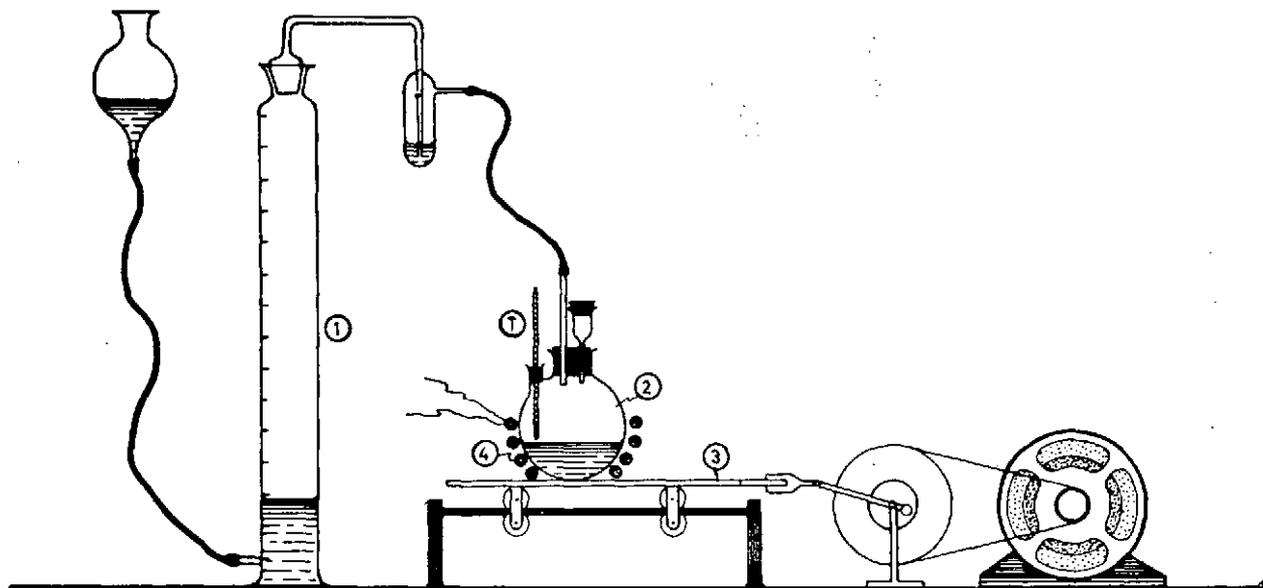


FIG.3.-RECIPIENTES PARA LA OBTENCIÓN Y AISLAMIENTO DE LOS SULFITOS DE BASES PIRIDICAS





- ① BURETA DE GASES DE 1500 cm³
- ② MATRAZ DE 250 cm³
- ③ PLATAFORMA DE AGITACION
- ④ CALEFACCION ELECTRICA
- Ⓣ TERMOMETRO

FIG. 4 - APARATO PARA LA OXIDACION DE LOS SISTEMAS SO₂ - BASE - AGUA

temperatura con un vacío lo más alto posible, pero la elevada presión de SO_2 en equilibrio con estos sulfitos hace que al ponerlos en estas condiciones se descompongan paulatinamente y no sea posible el separarlos.

Asimismo, se ha intentado aislarles por su probable insolubilidad en cualquiera de los disolventes anteriormente vistos, pero no se consiguió, pues al disolver se formaba una sola fase homogénea.

III. 22.—Preparación y aislamiento de los sulfatos de bases pirídicas

La falta de trabajos anteriores referentes a la preparación de los sulfatos de bases pirídicas nos llevó a realizar intentos sobre las tres vías principales que pueden conducirnos a la obtención de estos compuestos:

- a) Reacción de la base con ácido sulfúrico.
- b) Oxidación del sulfito de base con un agente químico oxidante.
- c) Oxidación del sulfito de base con oxígeno gas o aire, de forma análoga a la que se realizará en el proceso industrial.

El primer procedimiento no dió resultados satisfactorios. La reacción del ácido con las bases forma un compuesto blanquecino que inmediatamente se ennegrece, debido posiblemente a una carbonización.

Para la oxidación con un agente químico se buscó un compuesto que no nos obligase, una vez cumplida su misión, a realizar un proceso de purificación complicado, utilizándose, por esta razón, el agua oxigenada. Los ensayos con los sulfitos disueltos en las distintas bases y benceno dieron resultados satisfactorios.

La reacción se desarrolla con una tonalidad térmica tan elevada, que obliga a mantener sumergido el matraz en un baño refrigerante y con agitación constante. Conforme se va añadiendo el H_2O_2 se segregan dos fases. La inferior, acuosa, debe contener disuelto el sulfato de base formado hasta entonces.

Con valoraciones sucesivas de SO_2 comprobamos la disminución de contenido en sulfito de base de la disolución, cuando éste ha desaparecido totalmente por la oxidación, quedan perfectamente separadas dos fases, una inferior de coloración verde amarillenta, y otra superior clara e incolora.

La valoración del ión SO_4^{-2} nos indica la elevada concentración en la fase inferior, y una carencia total en la superior.

El aislamiento del sulfato de base de la fase acuosa será descrito más adelante para cada caso.

El tercer procedimiento dió también, como era de esperar, buenos re-

sultados. La oxidación con O_2 de la mezcla base-sulfito de base-agua (10 %), se realizó con el aparato de agitación por sacudidas esquematizado en la figura 4, la marcha de la oxidación se puede seguir por el paso del gas en el borboteador, y el final de ella puede preverse con bastante aproximación por la disminución del volumen de O_2 contenido en la probeta, y que ha sido previamente calculado de acuerdo con el contenido en sulfuroso de la disolución.

De forma análoga al caso de oxidación con agua oxigenada, al fin de la reacción se han separado dos fases de igual aspecto a las anteriormente descrita, y en las cuales se aprecia la presencia de sulfato sólo en la capa inferior.

De esta capa inferior hemos de extraer el sulfato de base en estado puro. La creencia, más adelante confirmada, de una estabilidad muy superior por parte de estos compuestos con respecto a los sulfitos, nos llevó a intentar esta separación por el método antes impracticable, es decir, destilación en vacío para así eliminar el agua y la base en presencia, dejándonos como residuo el compuesto deseado en forma de líquido, en algunos casos cristizable posteriormente.

El comportamiento del sulfato de cada base en este proceso, y las características de los productos finalmente obtenidos se indican a continuación:

α -picolina: de la destilación a vacío queda un residuo aceitoso de gran viscosidad, el cual dejado en reposo durante un día aproximadamente, solidifica en su totalidad, convirtiéndose en un producto blanco-amarillento e higroscópico.

2,4-lutidina: el líquido, también viscoso, que queda separado tras la destilación, no puede ser cristalizado ni aún con enfriamiento intenso o reposo prolongado.

2,6-lutidina: deja, finalmente, un líquido de aspecto igual a los anteriores, pero solidificable con facilidad por reposo prolongado en cristales blanco-amarillentos.

colidina: no es necesario realizar la destilación para separar su sulfato, pues conforme progresa la oxidación se segregan de la fase líquida inferior unos cristales blancos, perfectamente separables por filtración.

M.E.P.: una vez eliminadas las sustancias extrañas, queda un líquido aceitoso insoludificable.

La pureza de los compuestos aislados a que aludimos se ha comprobado por dos razones:

1.º) La estequiometría de ellos, conocida mediante análisis, según se indicará en la sección correspondiente.

2.ª) La total ausencia de producto hidrolizado, lo cual nos indica que no existe residuo acuoso; esto se ha comprobado por la reacción neutra que dan los productos líquidos obtenidos al papel tornasol, mientras que al añadir sólo unas gotas de agua, la hidrólisis nos provoca una intensa reacción ácida.

III. 23.—*Composición de los sulfitos y sulfatos de las bases pirídicas*

La posibilidad que se nos presenta de aportar nuevos datos a la estequiometría de los compuestos que nos ocupan, y la necesidad de conocerla para la interpretación posterior de los datos físico-químicos que calcularemos más adelante, nos ha inducido a realizar el estudio analítico elemental cuantitativo de los diversos productos sólidos obtenidos descritos en el capítulo anterior.

Métodos analíticos seguidos

Inicialmente orientamos los análisis hacia la determinación cuantitativa del S bajo las formas de S^{+IV} o S^{+VI} , y del N pirídico, para llegar así a la relación entre ellos que nos diera la estequiometría de los compuestos.

Para la determinación del S^{+IV} de los sulfitos de base hemos seguido, en un principio, el método volumétrico normal con empleo de la iodometría. Sin embargo, los resultados obtenidos por este camino, aunque útiles para nuestras interpretaciones según se verá más adelante, no resultaron exactos por el error que representa la oxidación parcial del sulfito a sulfato de base que, casi siempre, tiene lugar.

A fin de compensar este error valorando también la forma oxidada decidimos emplear el método gravimétrico consistente en la oxidación total del S^{+IV} a S^{+VI} por acción del Na_2O_2 y retención de éste por el mismo agente bajo la forma de SO_4Na_2 , precipitando después el SO_4^{-2} con Cl_2Ba y realizando posteriormente las operaciones de filtrado y pesada en la forma y con las precauciones conocidas.

Esté mismo método, sin previa oxidación, es el que hemos seguido para determinar el S^{+VI} de los sulfatos de base.

La determinación del N para estos compuestos resultó de mayor complicación.

Intentamos seguir el método de KJELDAHL normal, pero la conocida resistencia del núcleo pirídico a la ruptura por los agentes que se utilizan

hizo necesaria la introducción de modificaciones recomendadas para núcleos muy resistentes (40).

Con tal objeto se añadieron durante el proceso de digestión de la sustancia agentes especiales, tales como una mezcla de IH recientemente preparado y P rojo, mezclas metilantes para formar la sal de piridinio, etc., pero los resultados obtenidos, aunque algo mejores que los anteriores, están muy lejos de los correspondientes a cualquier estequiometría razonable por los bajísimos contenidos en N que dan. Por esta razón no los hemos tenido en consideración y no los incluiremos en esta Memoria.

A causa de toda esta serie de imprecisiones, nos vimos en la necesidad de seguir el método de micro-análisis orgánico, de DUMAS, con sus especiales modificaciones para C, N, H y S (41). No nos habíamos decidido a practicar este método hasta ahora por las necesidades de hornos y otros dispositivos especiales que implica su realización, que tuvimos que practicar en el Laboratorio de Mico-análisis Orgánico del Instituto «Alonso Barba, del C. S. I. C.

Los resultados de estos análisis, que nos dan los porcentajes de todos los elementos que integran nuestras especies, no permitirán discernir de una forma más completa sobre el problema que nos ocupa.

Resultados analíticos

Dado que entre todos los métodos analíticos seguidos sólo algunos han arrojado resultados de cierto valor interpretativo, incluiremos solamente en este apartado los valores obtenidos útiles para el fin que perseguimos de discernir la verdadera relación estequiométrica SO_2 -base.

Hemos analizado muestras de los sulfitos y sulfatos de base sólidos obtenibles con mayor facilidad, es decir, sulfitos de colidina, 2,6-lutidina y α -picolina, y sulfatos de colidina y 2,6-lutidina.

Los resultados son los siguientes:

TABLA II
Método volumétrico por iodometría

Compuesto	Comp. ^{6a} %	Muestra n°				
		1	2	3	4	5
SO_2 . colidina	S ^{IV}	14,43	13,60	15,81	13,92	15,27
SO_2 . 2,6-lutidina	S ^{IV}	17,37	15,48	18,10	15,64	16,60
SO_2 . α picolina	S ^{IV}	18,80	19,85	18,72	18,48	19,71

TABLA III

Método gravimétrico por oxidación del S^{IV} a S^{VI}

Compuesto	Compo. ^{on} %	Muestra n.º				
		1	2	3	4	5
SO ₂ . colidina	S ^{IV}	17,46	16,13	15,75	16,40	15,42
SO ₂ . 2,6-lutidina	S ^{IV}	18,20	19,15	18,48	17,91	18,40
SO ₂ . α-picolina	S ^{IV}	20,36	19,75	20,72	22,30	19,93
SO ₂ . colidina	S ^{VI}	14,53	14,36	15,20	15,05	14,90
SO ₂ . 2,6-lutidina	S ^{VI}	16,10	15,83	16,23	16,68	15,75

TABLA IV⁷

Micro-análisis elemental Dumas

	Muestra		C %	H %	N %	S %	Relación N/S
	n.º						
SO ₂ . colidina	1		49,01	6,74	6,82	14,71	0,463
	2		50,72	6,23	7,13	15,07	0,473
SO ₂ . 2,6-lutidina	1		44,84	4,81	6,87	14,17	0,484
	2		46,32	4,98	7,14	16,52	0,432
SO ₂ . colidina	1		41,99	5,23	7,26	13,12	0,553
	2		43,39	5,14	6,84	13,87	0,493
SO ₂ . 2,6-lutidina	1		43,14	4,62	7,12	15,26	0,466
	2		41,32	4,75	7,26	16,62	0,436

Interpretación de los resultados anteriores

Para llegar a una conclusión sobre la estequiometría de las especies químicas analizadas es necesario establecer las posibles fórmulas tipo para ellas calculando su composición con respecto a los elementos que nos interesan y comparando posteriormente con los resultados analíticos.

Basándonos en las relaciones SO₂-Base que más corrientemente se encuentran en la bibliografía hemos tomado como fórmulas tipo las de relaciones 1:1 y 1:2. Para cada una de ellas y cada especie tenemos las siguientes composiciones:

TABLA V

	Relación	C %	H %	N %	S %	Relación N/S
SO ₂ . colidina	1:1	51,89	5,94	7,56	17,29	0,437
	1:2	62,74	7,18	9,15	10,45	0,875
SO ₂ . 2,6-lutidina	1:1	49,12	5,26	8,18	18,7	0,437
	1:2	60,43	6,47	10,07	11,51	0,874
SO ₂ . α-picolina	1:1	45,85	4,45	8,91	20,38	0,437
	1:2	57,60	5,60	11,20	12,80	0,875
SO ₃ . colidina	1:1	47,76	5,47	6,96	15,92	0,437
	1:2	59,62	6,83	8,69	9,93	0,875
SO ₃ . 2,6-lutidina	1:1	44,91	4,81	7,84	17,11	0,437
	1:1	57,14	6,12	9,52	10,88	0,875

En el estudio comparativo entre los valores teóricos anteriores y los obtenidos en cada tipo de análisis observamos claramente la analogía entre los porcentajes de los distintos elementos correspondientes a la relación molar 1:1 y los de los valores experimentales. Por ello creemos que es posible fijar de una forma definitiva esta relación como la existente en los sulfitos y sulfatos cuyo estudio constituye la investigación que estamos realizando.

Bien es cierto que algunos de los valores difieren algo de los teóricos, principalmente los correspondientes al método iodométrico, pero el hecho de que esta diferencia sea siempre por defecto nos indica, precisamente, que se debe a la no valoración del S^{IV} parcialmente oxidado, y a que esta oxidación nos provoca un aumento de peso de la sustancia que repercute en una menor riqueza aparente de S total.

III. 3.—Equilibrios de descomposición de los sulfitos y sulfatos de base de composición definida

III. 31.—Generalidades sobre los equilibrios vapor-sólido

El estudio bibliográfico sobre los equilibrios vapor-sólido indica que no suelen ser de gran complejidad bajo cualquiera de los dos aspectos, experimental o interpretativo en que pueden tratarse.

Sin embargo, en nuestro caso particular, la descomposición simultánea

a la aparición de la fase vapor complica algo el fenómeno al hacer influir la estequiometría de formación del sólido en las presiones parciales de los componentes de la fase gaseosa en equilibrio.

Una vez conocida esta estequiometría, cosa que ocurre en nuestro caso, y por tratarse de un equilibrio heterogéneo, nos bastará con averiguar los valores de la presión total en equilibrio con el sólido para deducir la presión parcial de cada componente, y la constante de equilibrio, ambas a cada temperatura de las del campo estudiado.

Estas relaciones presión-temperatura deberán ser análogas a las de presión de vapor expresadas por las ecuaciones de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{I_{\text{vap}}}{RT^2}$$

de August:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

o de Antoine:

$$\log p = - \frac{A}{t+C} + B$$

aunque para llegar a ajustes de este tipo será posiblemente necesario introducir constantes o factores correctivos.

Las unidades que utilizaremos serán las clásicas en este tipo de expresiones, presión en atmósferas, aunque los valores experimentales se encuentren dados en mm de Hg, y temperatura en grados centígrados, con su constante de corrección correspondiente que podrá, o no, ser +273.

III. 32.—*Vía experimental seguida para los sulfitos de base*

Las precauciones especiales que exige la obtención y manejo de los sulfitos y sulfatos de base sólidos hacen que no sea totalmente apropiado para su aplicación a nuestra vía experimental ninguno de los métodos existentes para las determinaciones de presiones de vapor de sólidos o líquidos (42, 43).

Por esta razón, ideamos para nuestro caso un tipo de recipiente especial que es parte del aparato que se indicó en la fig. 3, y que tiene la particularidad de servir conjuntamente para la obtención de la especie química y para estas determinaciones.

La forma de operar es la siguiente: Una vez tengamos el sólido aislado sobre la placa de grano de vidrio en la sección *B* del aparato, separamos ésta de la *A*, cerrando la salida de nitrógeno, 13, un poco antes que la entrada, 11, a fin de conseguir una ligera sobrepresión de gas inerte.

Inmediatamente, a fin de evitar una apreciable descomposición del sólido, introducimos toda la cápsula, 8, en un vaso termostatado a voluntad, a una temperatura lo más baja posible y, tras dar tiempo a que se consiga el equilibrio térmico, abrimos instantáneamente la llave de tres vías, 15, estableciendo la conexión al exterior y rebajando así a la presión atmosférica la del gas contenido.

Tras esta operación, conectamos por medio de la misma llave, 15, al interior del recipiente con la salida, 17, unida directamente a un manómetro de mercurio.

La elevación progresiva de la temperatura del baño nos irá provocando la descomposición paulatina del sólido que, traduciéndose en un aumento de presión, se medirá por la elevación de la columna en el tubo manométrico.

Esta sobrepresión observada será la suma de dos efectos, la dilatación del gas inerte contenido y la descomposición parcial del sólido. Para llegar a aislar este segundo valor, que es el que nos interesa, nos vimos obligados a calcular experimentalmente los valores de la presión debida al N_2 , medidos en mm Hg, y cuyas medias representativas forman la Tabla VI adjunta y se han representado en la Fig. 5. La diferencia entre el valor total medio y el de la antedicha presión a la temperatura de trabajo nos dará, en todos los casos, la presión debida a la descomposición.

TABLA VI

t, C°	P, mm Hg
25	7,6
30	18,6
35	30,8
40	44,5
45	56,0
50	71,0
55	82,8
60	98,5
65	113,4
70	130,4
75	146,0

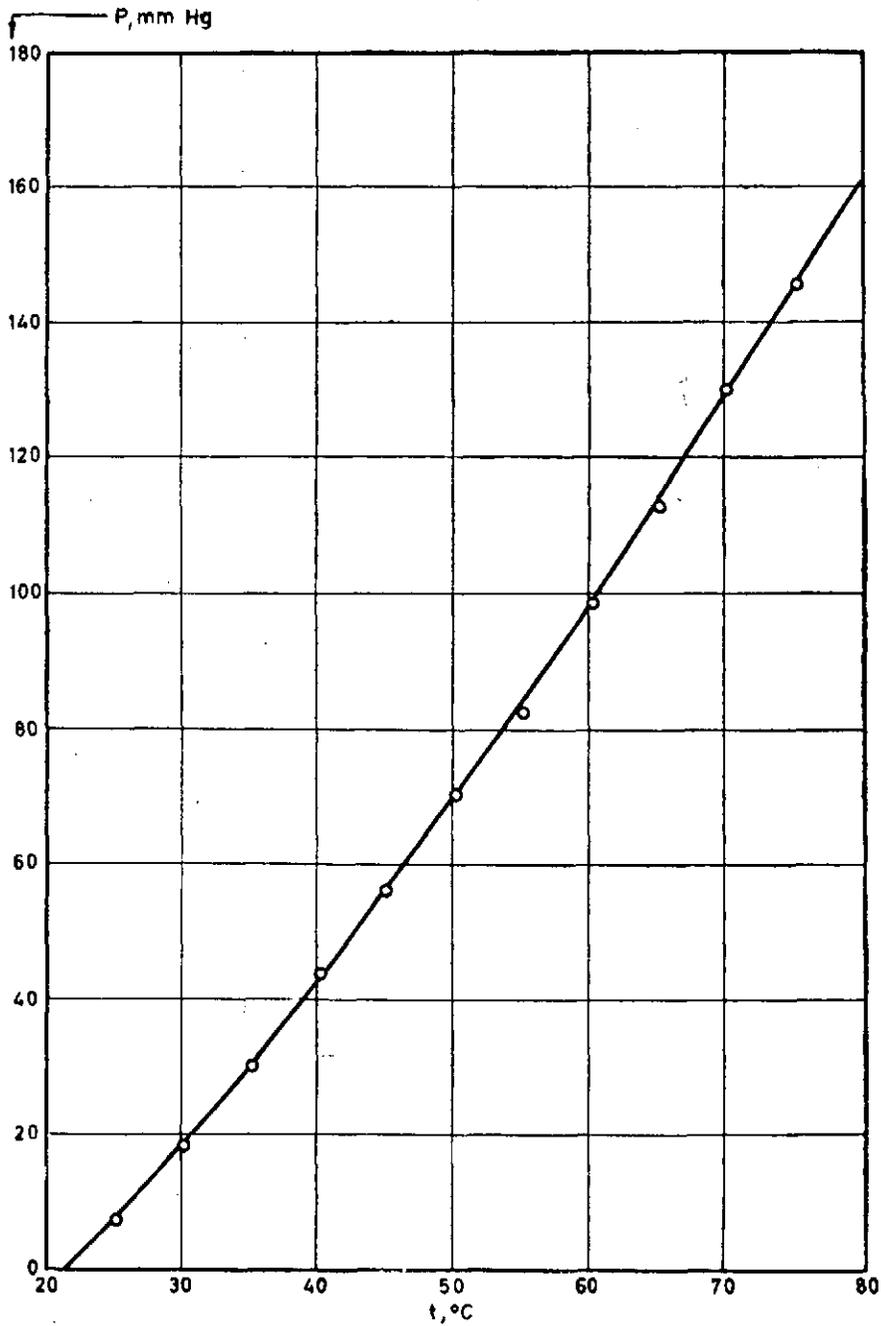


FIG. 5. - PRESIONES DE DILATACION DEL NITROGENO

La temperatura de trabajo ha sido medida con un termómetro de décimas, teniéndose en el termostato empleado variaciones de $\pm 0,5^\circ \text{C}$, por lo que las temperaturas que se indican en los resultados de la experimentación son valores medios de las registradas durante el período de tiempo que dura cada determinación dentro de este margen de variación.

Los enrasos de las columnas manométricas han sido realizados con un sistema óptico sencillo que nos permitía apreciar hasta 0,5 mm de Hg.

Con cada muestra preparada realizamos una sola serie experimental, pasando por toda la gama de temperaturas, sin que hayamos creído conveniente utilizar repetidamente la misma sustancia dado que la reacción inversa a la descomposición, que lógicamente debe realizarse al enfriar, no creemos que sea siempre completa.

III. 33.—*Resultados experimentales para los sulfitos de base*

Todos los resultados experimentales y sus valores medios se han tabulado en el Apéndice I referente a este Capítulo, representándose, una vez deducidos de ellos los correspondientes a la dilatación del N_2 , en las gráficas adjuntas en el sistema de ordenadas $p_{\text{mm Hg}}$ vs. $t^\circ \text{C}$.

Como todas las determinaciones se han realizado a temperaturas fijas, generalmente tomando desde 25 ó 30°C intervalos de 5 en 5°C , los valores medios que se incluyen en las tablas y en las gráficas son la media aritmética de todos los hallados, siendo en este caso los más probables, pues equivalen al ajuste de la nube de puntos por mínimos cuadrados (44).

Las tablas y figuras para cada sistema son las siguientes:

SO_2 - α -picolina: Tabla A-I-1 y figura 6.

SO_2 -2,4-lutidina: Tabla A-I-2 y figura 7.

SO_2 -2,6-lutidina: Tabla A-I-3 y figura 8.

SO_2 -colídina simétrica: Tabla A-I-4 y figura 9.

La presión atmosférica, de posible importancia para posteriores interpretaciones, fue observada en los diferentes días de experimentación, permaneciendo prácticamente en 710 mm de Hg.

III. 34.—*Vía experimental seguida para los sulfatos de base*

No presenta el estudio de la estabilidad de los sulfatos de base tanto interés como el de los sulfitos, ya que su presencia en el proceso técnico es

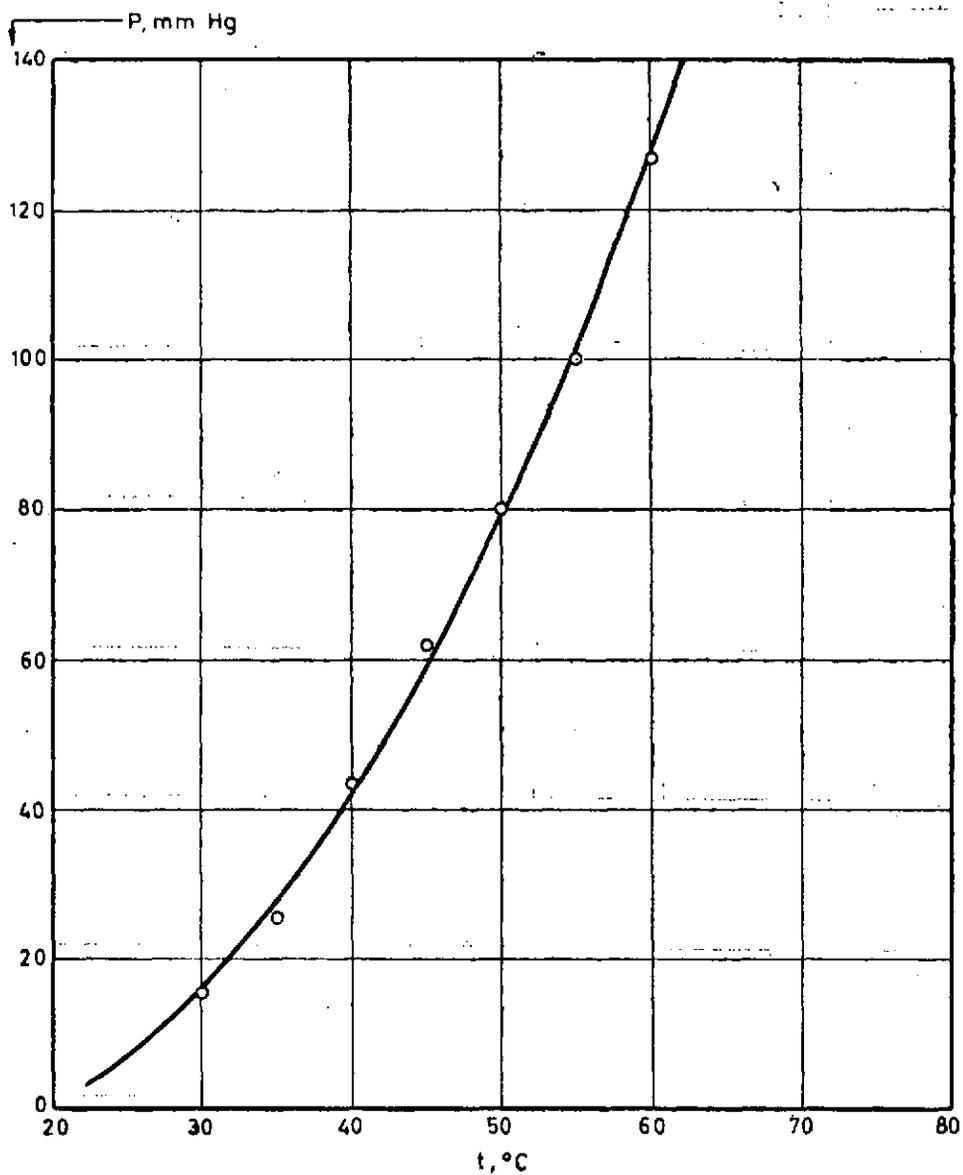
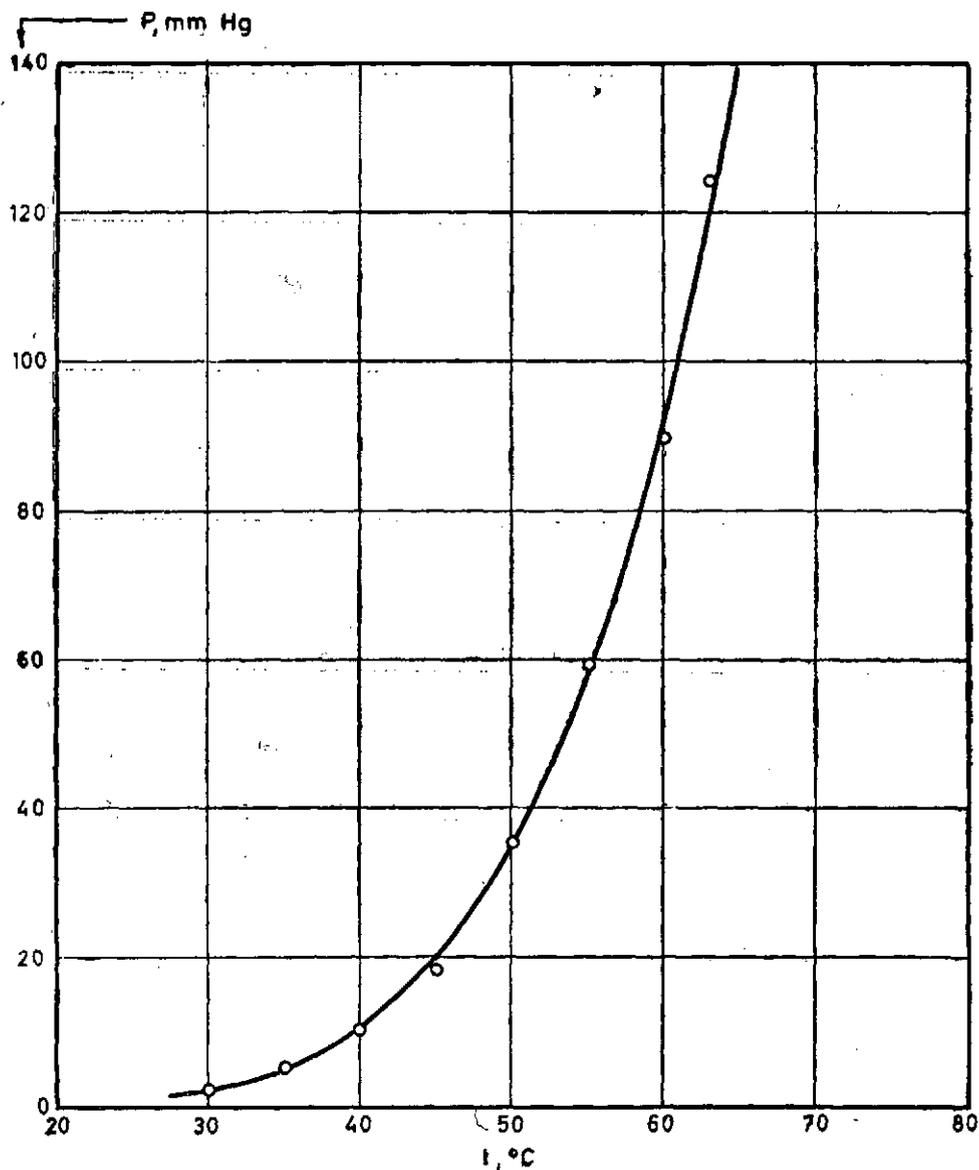


FIG. 6 - PRESIONES DE DESCOMPOSICION DEL SO_2 - α -PICOLINA.

FIG. 7.-PRESIONES DE DESCOMPOSICION DEL SO_2 -2,4-LUTIDINA

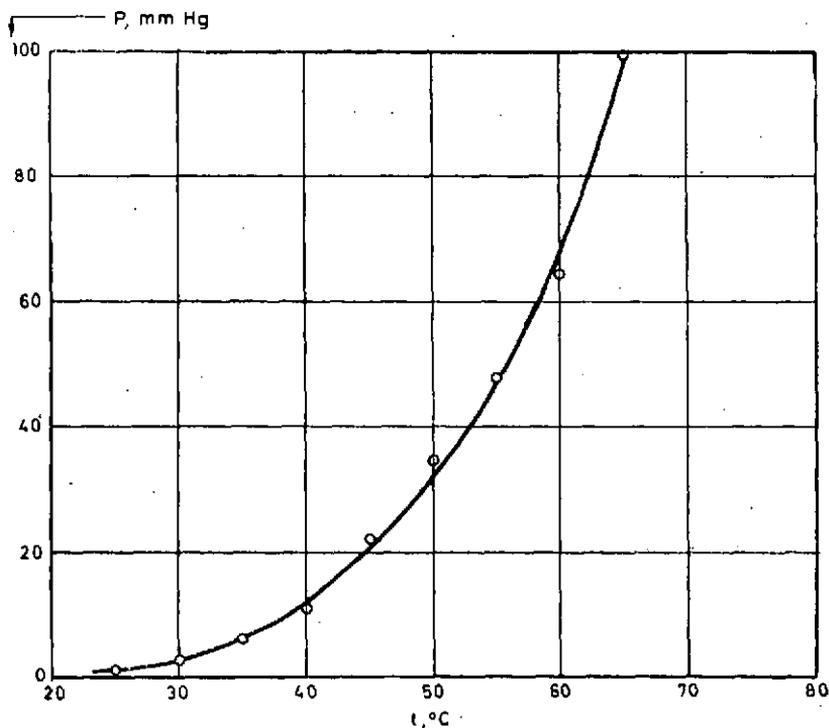


FIG. 8 - PRESIONES DE DESCOMPOSICION DEL SO₂ - 2.6 - LUTIDINA

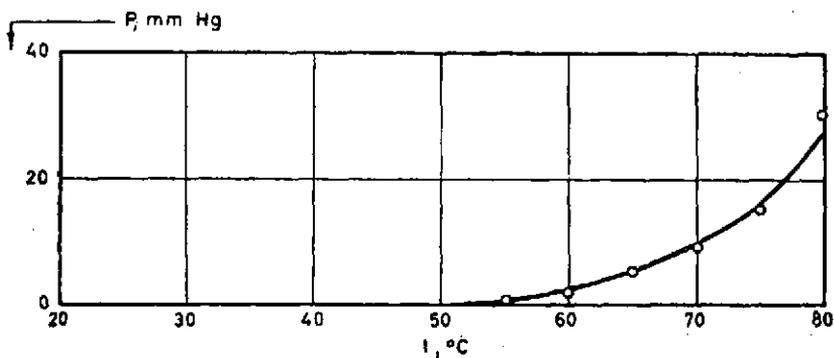


FIG. 9 - PRESIONES DE DESCOMPOSICION DEL SO₂ - COLIDINA

más fugaz que la de éstos. Además, están llamados a ser descompuestos por el NH_3 , por lo que resulta aventurado el suponer incluso que la especie química aislada llegue a aparecer.

Sin embargo, y dado que son compuestos importantes dentro de los sistemas que nos ocupan, hemos incluido el estudio de su estabilidad en nuestra línea de trabajo.

Para los sulfatos aislados en forma sólida hemos seguido el mismo procedimiento de determinación de su tensión en equilibrio que para los sulfitos, pero para algunos que, como se recordará del Apartado III. 22, se presentaban solamente en forma líquida ha sido preciso diseñar un nuevo tipo de cápsula especial, que se representa esquemáticamente en la fig. 10.

El líquido, obtenido según se indicó anteriormente, y con las debidas precauciones por la posible acción perjudicial de la humedad, no del oxígeno del aire, se coloca en el fondo de la cápsula, haciéndosele borbotear N_2 , introducido por la entrada, 1, durante unos 5 minutos, y manteniendo abierta la llave de salida, 2.

Posteriormente, y con la salida, 3, cerrada, se cierra, 2, de forma que se consiga una ligera sobrepresión de gas inerte.

Ya con todas las llaves cerradas se introduce el aparato en un vaso termostadado, se conecta la salida, 5, al tubo manométrico y se ajustan las presiones interior y exterior, comenzando después las medidas de forma análoga a la anteriormente descrita.

III. 35.—*Resultados experimentales para los sulfatos de base*

Una vez comprobada la igualdad entre los valores de la presión de dilatación del N_2 en esta nueva cápsula y los anteriormente calculados se han investigado, con uno u otro procedimiento, todos los sulfatos aislados que se indicaron en el Apartado III. 22, sus valores han sido tabulados en el Apéndice I, según:

SO_3 - α -picolina: Tabla A-I-5.

SO_3 -2,4-lutidina: Tabla A-I-6.

SO_3 -2,6-lutidina: Tabla A-I-7.

SO_3 -colidina simétrica: Tabla A-I-8.

SO_3 -MEP: Tabla A-I-9.

Podemos observar en las columnas de las tablas correspondientes a la presión debida únicamente a la descomposición de los productos estudia-

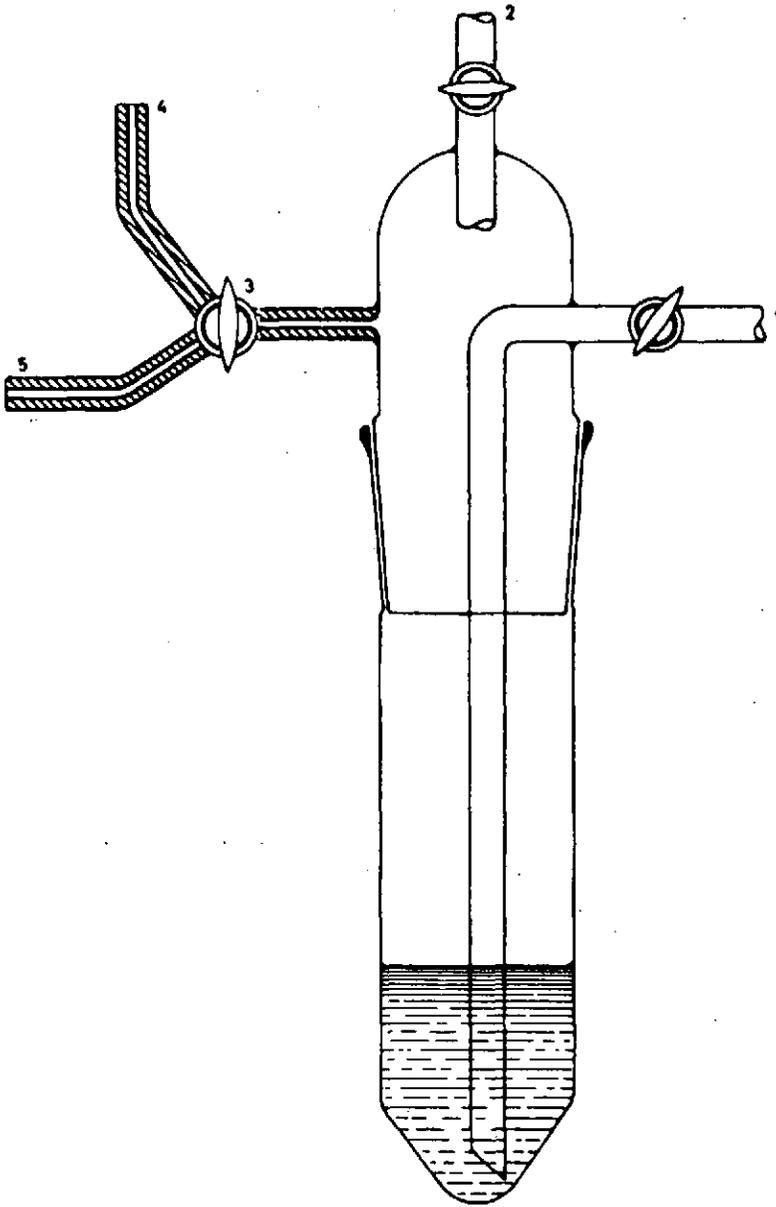


FIG 10.-RECIPIENTE PARA LA MEDIDA DE LAS PRESIONES DE
DESCOMPOSICION DE LOS SULFATOS DE BASE LIQUIDOS

dos, como ésta es prácticamente nula en todo el campo de temperaturas. Esto indica una total estabilidad de los sulfatos de base que no sufren descomposición, al menos acusable por nuestros métodos de trabajo.

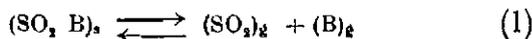
Por ello, no creemos necesario realizar la representación gráfica de los resultados obtenidos, ya que, para la presión total medida sería una reproducción de la gráfica 5 de dilatación del N_2 , y para la debida a la descomposición no existirían puntos.

III. 36.—*Interpretación de resultados*

De los conceptos expuestos al comienzo de este capítulo, deducimos que los valores de presión de descomposición encontrados experimentalmente representan la suma de dos presiones parciales, las de SO_2 y base pirídica. De estos valores totales, teniendo en cuenta la relación estequiométrica de cada compuesto, deberemos deducir los factores influyentes en el equilibrio que son de mayor importancia desde los dos puntos de vista, teórico y práctico, en que podemos considerarlo.

En este sentido dirigiremos fundamentalmente nuestro interés hacia el cálculo de los valores de la constante de equilibrio y de las presiones de SO_2 en equilibrio para distintas temperaturas, propiedades ambas fundamentales bajo los dos aspectos antedichos.

Según se demostró por los resultados analíticos del Apartado III-23, la estequiometría de los sulfitos de base sólidos correspondía a 1 mol de base con 1 mol de SO_2 . Partiendo de esta conclusión la ecuación correspondiente al equilibrio de disociación sería:



la constante de equilibrio:

$$K_p = p_{SO_2} \cdot p_B$$

y las presiones parciales de SO_2 y Base, iguales entre sí:

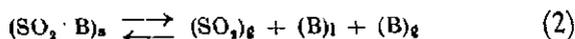
$$p_{SO_2} = p_B = \frac{1}{2} P_T$$

de donde:

$$K_p = \frac{1}{2} P_T \cdot \frac{1}{2} P_T = \frac{1}{4} P_T^2$$

Pero existe la posibilidad, sobre todo para altas temperaturas o sulfuros muy descomponibles, de que la presión parcial de la base alcance al valor de su presión de vapor a esa temperatura. A partir de ese momento la base liberada quedará en forma líquida, imperceptible a simple vista si es pequeña cantidad, pues quedará empapando al sólido, pero suficiente para producir una identificación de su presión parcial con la presión de vapor a cada temperatura.

En este caso el equilibrio sería:



y la presión total sería la suma de la presión parcial de SO_2 y de la presión de vapor de la base, T_B :

$$P_T = p_{\text{SO}_2} + T_B$$

por lo que:

$$K_p = p_{\text{SO}_2} \cdot T_B$$

o también:

$$K_p = p_{\text{SO}_2} = P_T - T_B$$

ya que T_B es sólo dependiente de la temperatura.

Advertimos, pues, la existencia de dos dominios en el equilibrio de disociación separados entre sí por la temperatura en que se cumple:

$$p_B = \frac{1}{2} P_T = T_B$$

Por debajo de la temperatura correspondiente a esta condición es aplicable la ecuación de disociación (1) y sus relaciones derivadas, y por encima de ella la (2).

Para aplicar estos razonamientos a cada uno de los sistemas estudiados es preciso, ante todo, conocer los valores de las presiones de vapor de las diferentes bases pirídicas estudiadas. Las consultas realizadas en la bibliografía nos han dado, bajo la forma de ecuaciones o tabulados, los valores correspondientes a la α -picolina, 2,6-lutidina, 2,5-lutidina, γ -picolina y 2-metil, 5-etilpiridina (45, 46), pero no los de las 2,4-lutidina y colidina.

Por ello, hemos tenido que deducir estos valores con auxilio del método gráfico basado en la correlación de Cox para la familia de sustancias afines que son las distintas bases pirídicas (47).

En el Apéndice II se hallarán los fundamentos de este método y la forma de obtener los valores desconocidos, con la realización en nuestro caso, hasta llegar a las ecuaciones correspondientes a la variación de la tensión de vapor con la temperatura para todas las bases.

Una vez en posesión de todos estos valores podemos estudiar sucesivamente cada uno de los sistemas, como se expone seguidamente.

SO₂ - α -picolina

En la Tabla VII encontramos, para varias temperaturas del campo estudiado, y transformadas en atmósferas, aparte los valores de la presión total de descomposición, los de la tensión de vapor de la base y los correspondientes a la mitad de la presión total experimental, que serán, tal como indicamos anteriormente, los de las presiones parciales de SO₂ y α -picolina hasta la temperatura en que su valor sea superior a la tensión de la base.

TABLA VII

Descomposición de SO₂ — α . picolina

t, °C	P _T , mm	P _T , atm	T _B , atm	p _{SO₂} , atm 1/2 P _T
30	15,4	0,020	0,019	0,0100
35	25,40	0,033	0,025	0,0165
40	43,6	0,057	0,033	0,0285
45	62,0	0,082	0,042	0,0410
50	80,0	0,105	0,054	0,0525
55	100,3	0,132	0,069	0,0660
60	126,8	0,167	0,086	0,0835

Observamos como esto no llega a ocurrir, por lo que el equilibrio de este sistema, dentro del campo de temperaturas estudiado, es del tipo 1.

A fin de lograr un tipo de ajuste de los que indicamos al principio de este Capítulo hemos representado los valores de la p_{SO₂}, deducidos a partir de la presión total media obtenida anteriormente, en el sistema de ordenadas log p_{SO₂}, vs 1/t + C, variando sucesivamente C hasta conseguir la colocación de los puntos en la mayor aproximación a una línea recta.

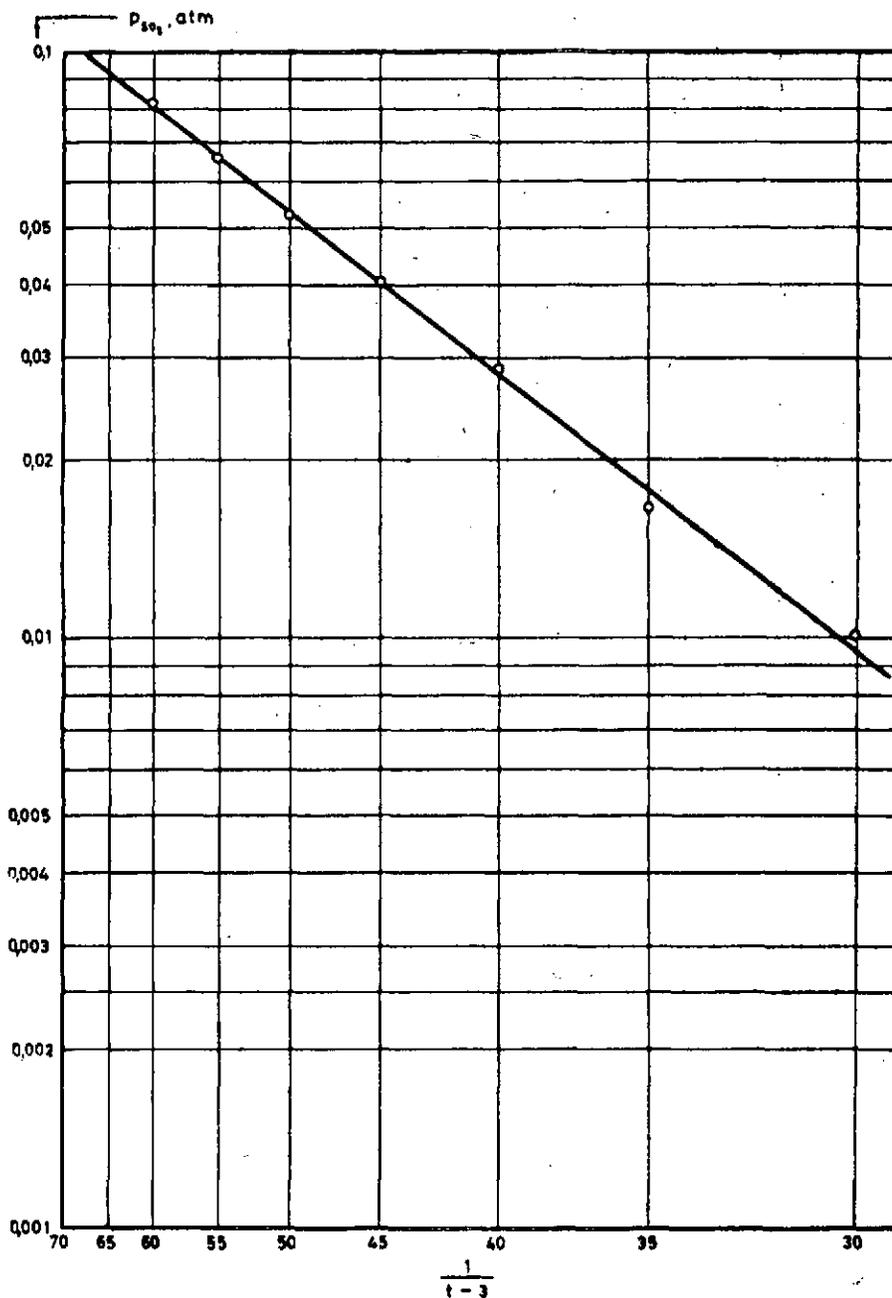


FIG. 11.- REPRESENTACION LOG P_{SO_2} Y $\frac{1}{t-3}$ PARA EL SISTEMA SOLIDO
 SO_2 - α - PICOLINA



Esta condición se cumplió para un valor de C de -3 , según se puede observar en la fig. 11. Sin embargo, sólo se consigue una aproximación a la forma rectilínea y, por ello, tenemos que recurrir a un ajuste que nos permita obtener la ecuación de la recta más probable. En este caso utilizaremos el ajuste por mínimos cuadrados (44).

Como la ecuación final será del tipo:

$$\log p_{SO_2} = \frac{A}{t-3} + C$$

podremos ponerla bajo la forma:

$$Z = Av + C$$

si hacemos $v = 1/t-3$ y $\log p_{SO_2} = Z$

Expresando ahora el valor general de la desviación:

$$\delta = Z - Av - C$$

y elevando al cuadrado:

$$\delta^2 = Z^2 - 2AvZ + A^2v^2 + 2ACv - 2CZ + C^2$$

Derivando ahora esta expresión con respecto a cada uno de los parámetros, e igualando a 0, resulta:

$$\frac{d\delta^2}{dA} = -2vZ + 2Av^2 + 2Cv = 0$$

$$\frac{d\delta^2}{dC} = 2Av - 2Z + 2C = 0$$

sistema que, empleando términos sumatorios queda en la forma:

$$A\sum v^2 + C\sum v = \sum vZ$$

$$A\sum v + nC = \sum Z$$

Para llegar a la resolución final de él tenemos que calcular el valor de los sumatorios y, para ello, tabulamos a continuación los valores parciales para cada valor de la variable independiente v :

TABLA VIII

t °C	v	v ² · 10 ⁻⁴	P _{SO₂}	Z	v · Z · (-10 ⁻²)
30	0,037037	13,7174	0,0100	-1,99439	7,38662
35	0,031250	9,7656	0,0165	-1,77702	5,55319
40	0,027027	7,3046	0,0285	-1,54197	4,16748
45	0,023809	5,6687	0,0410	-1,38913	3,30738
50	0,021276	4,5267	0,0525	-1,27852	2,72018
55	0,019230	3,6979	0,0660	-1,18059	2,27027
60	0,017543	3,0775	0,0835	-1,07873	1,89241
Σ	0,177172	4,77584 · 10 ⁻³	—	-10,24035	-0,27297

sustituyendo estos valores en el sistema:

$$\begin{aligned} 4,77584 \cdot 10^{-3} \cdot A + 0,177172 \cdot C &= -0,27297 \\ 0,17717 \cdot A + 7 \cdot C &= -10,24035 \end{aligned}$$

y simplificando:

$$\begin{aligned} A + 37,09755 C &= -57,15643 \\ A + 39,51007 C &= -57,79957 \end{aligned}$$

se deduce que:

$$2,41252 C = -0,64314$$

y

$$C = -0,26658$$

Despejando ahora A se llega a:

$$A = -47,26697$$

por lo que la ecuación definitiva es:

$$\log p_{so_2} = -\frac{47,267}{t-3} - 0,267$$

De ella puede deducirse, para dos temperaturas distintas cualesquiera, la:

$$\log \frac{p}{p_0} = 47,267 \left(\frac{1}{t_0-3} - \frac{1}{t-3} \right)$$



análoga en su forma a la de August, aunque con claras diferencias por tratarse de un proceso y de términos distintos y estar ajustada a un caso real.

Ambas ecuaciones tienen su representación en la recta representada en la misma gráfica 11 ya vista.

De la ecuación general podría obtenerse el valor de la constante de equilibrio K_p en función de la temperatura para el rango estudiado.

Por encontrarnos ante un equilibrio de los que llamamos anteriormente de tipo 1:

$$K_p = p_{\text{SO}_2} \cdot p_B = p'_{\text{SO}_2}$$

será:

$$\log K_p = 2 \log p_{\text{SO}_2} = - \frac{94,534}{t - 3} - 0,533$$

Para las restantes especies estudiadas se ha seguido un proceso de ajuste de los valores experimentales totalmente análogo al descrito hasta aquí para la α -picolina. Por ello, al referirnos a cada uno, sólo indicaremos las tablas y las ecuaciones deducidas por medio de cálculos que no creemos necesario repetir.

SO₂ . 2,4-lutidina

Incluyendo los resultados globales de nuestra experimentación, así como sus valores derivados, en la Tabla IX adjunta, podemos, de la observación de ella, deducir fácilmente que para este compuesto tenemos en nuestro campo de trabajo los dos tipos de equilibrios que se indicaron anteriormente, ya que entre los 45 y 50° C la presión parcial de base debida a la descomposición supera a su tensión de vapor a esa temperatura.

TABLE IX
Descomposición del SO₂-2,4-lutidina

t, °C	P _T , atm	P _T , atm	T _B , atm	P _{SO₂} , atm	
				1/2 P _T	P _T - P _B
30	2,5	0,003	0,005	0,0015	—
35	5,5	0,007	0,008	0,0035	—
40	10,5	0,013	0,010	0,0065	—
45	18,5	0,024	0,014	0,0120	—
50	35,1	0,046	0,018	—	0,0280
55	59,2	0,078	0,024	—	0,0540
60	90,0	0,118	0,030	—	0,0880

El ajuste a la forma lineal de los valores de la presión de SO₂ se ha conseguido para un valor de C = 200,5, con la particularidad de que es válido para las dos zonas del equilibrio, según se observa en la fig. 12, ya que la presión total de descomposición y la tensión de vapor de la base son ajustables sin gran error a ecuaciones con este valor de C.

La ecuación representativa, calculada de forma análoga a la del sistema anterior es la:

$$\log p_{\text{SO}_2} = - \frac{3456,906}{t+200,5} + 12,245$$

o para dos temperaturas cualesquiera:

$$\log \frac{p}{p_0} = 3456,906 \left(\frac{1}{t_0 + 200,5} - \frac{1}{t + 200,5} \right)$$

La constante de equilibrio K_p no puede ser representada por una sola ecuación a lo largo de todo el campo de temperaturas, sino que, para su cálculo, habrá que aplicar los razonamientos y las fórmulas deducidas anteriormente. Para la primera zona, aproximadamente por bajo de los 47° C, su ecuación será:

$$\log K_p = 2 \cdot \log p_{\text{SO}_2} = - \frac{6813,812}{t + 200,5} + 24,490$$

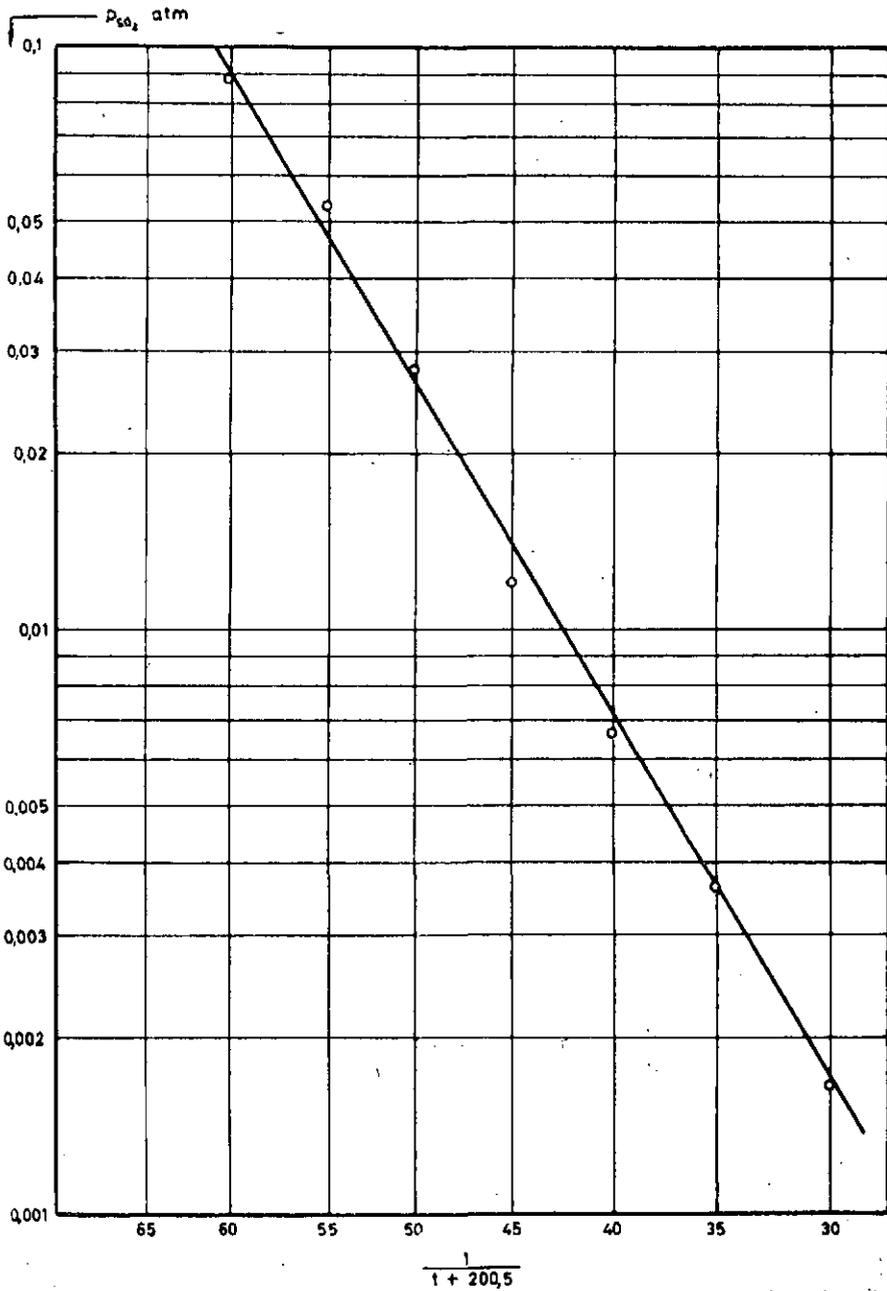


FIG 12 - REPRESENTACIÓN LOG P_{SO_2} VS $\frac{1}{1+C}$ PARA EL SISTEMA SOLIDO
SO₂ - 2,4 - LUTIDINA



pero por encima de esta temperatura pueden haber dos formas distintas de expresión, una deducida de:

$$K_p = p_{SO_2}$$

por lo que la ecuación correspondiente a K_p será idéntica a la de p_{SO_2} antes vista, y otra derivada de la relación:

$$K_p = p_{SO_2} \cdot T_B$$

de donde:

$$\log K_p = \log p_{SO_2} + \log T_B$$

Si consideramos la ecuación de variación de la tensión de vapor de la 2,4-lutidina con la temperatura, calculada para un valor de $C = 200,5$, y que se cumple con gran aproximación:

$$\log T_B = - \frac{1411,577}{t+200,5} + 3,916$$

se puede con ella deducir la ecuación final según:

$$\log K_p = - \frac{3456,906+1411,577}{t+200,5} + 3,916 + 12,245$$

$$\log K_p = - \frac{4868,483}{t+200,5} + 16,161$$

SO₂ .2,6-lutidina

Análogamente a los sistemas anteriores, los resultados experimentales directos y los deducidos de ellos pueden encontrarse en la Tabla X, observándose cómo la temperatura en la que se inicia la condensación de base está comprendida entre 60 y 65° C.

El ajuste a la forma lineal de los valores de p_{SO_2} se ha conseguido para $C = + 2$, aunque a diferencia del caso anterior, los valores correspondientes a las temperaturas superiores a los 64° C, aproximadamente, no se ajustan a la misma línea, no siendo posible encontrar la ecuación representativa de ellos por no poseer más que un sólo punto experimental.

TABLA X

Descomposición del SO_2 . 2,6-lutidina

t, °C	P_T , mm	P_T , mm	T_B , atm	P_{SO_2} , atm	
				$\frac{1}{2} P_T$	$P_T - T_B$
30	3,0	0,004	0,010	0,0020	—
35	6,4	0,008	0,013	0,0040	—
40	11,5	0,015	0,018	0,0075	—
45	22,6	0,030	0,023	0,0150	—
50	35,0	0,046	0,030	0,0230	—
55	47,8	0,063	0,039	0,0315	—
60	64,5	0,085	0,049	0,0425	—
65	99,8	0,131	0,062	—	0,0690

La representación gráfica de la P_{SO_2} , para este sistema en relación con $1/t+2$, se encuentra en la fig. 13.

La ecuación correspondiente a la presión de SO_2 en equilibrio con el sólido, válido hasta los 64° C es la:

$$\log p_{\text{SO}_2} = - \frac{86,115}{t+2} + 0,013$$

que puede, asimismo, ponerse en la forma:

$$\log \frac{p}{p_0} = 86,115 \left(\frac{1}{t_0+2} - \frac{1}{t+2} \right)$$

La ecuación representativa de la constante de equilibrio, deducida de las anteriores, es:

$$\log K_p = - \frac{178,230}{t+2} + 0,026$$

SO_2 . colidina

En la tabla adjunta, correspondiente a este sistema, se observa como los valores de la presión de base por descomposición del sólido no llegan a ser superiores a la tensión de vapor de ella, por lo que en todo el intervalo estudiado sólo tenemos equilibrio del primer tipo.

TABLA XI
Descomposición del SO₂-colidina

t, °C	P _T , mm	P _T , atm	T _B , atm	P _{SO₂} , atm 1/2 P _T
55	1,2	0,0016	0,0145	0,0008
60	2,3	0,003	0,0184	0,0015
65	5,8	0,007	0,0239	0,0035
70	9,5	0,012	0,0306	0,0060
75	15,5	0,020	0,0381	0,0100
80	30,5	0,040	0,0477	0,0200

La ecuación que relaciona los valores de la p_{SO₂} con la temperatura representada en la fig. 14, es la:

$$\log p_{SO_2} = - \frac{6318,362}{t + 273} + 16,216$$

o en su otra forma de expresión:

$$\log \frac{p}{p_0} = 6318,362 \left(\frac{1}{t_0 + 273} - \frac{1}{t + 273} \right)$$

Los valores de la constante de equilibrio son los expresados por la ecuación:

$$\log K_p = - \frac{12.636,724}{t + 273} + 32,433$$

III. 37.—Resumen final

Hemos completado hasta aquí la primera parte del proceso interpretativo de los resultados experimentales obtenidos sobre la estabilidad de los sulfitos y sulfatos de las distintas bases pirídicas.

Las ecuaciones obtenidas podrán servir de base a los estudios que, en cualquier ocasión, se deseen realizar sobre alguno de estos sistemas.

La segunda parte de esta discusión de resultados creemos que puede ser el aprovechamiento de esta sistematización de datos para llegar a una estimación de tipo comparativo sobre el orden de preferencia en la posible utilización de una u otra base pirídica como absorbente de SO₂ en el proceso industrial que aprovecharía la formación de los productos sólidos.

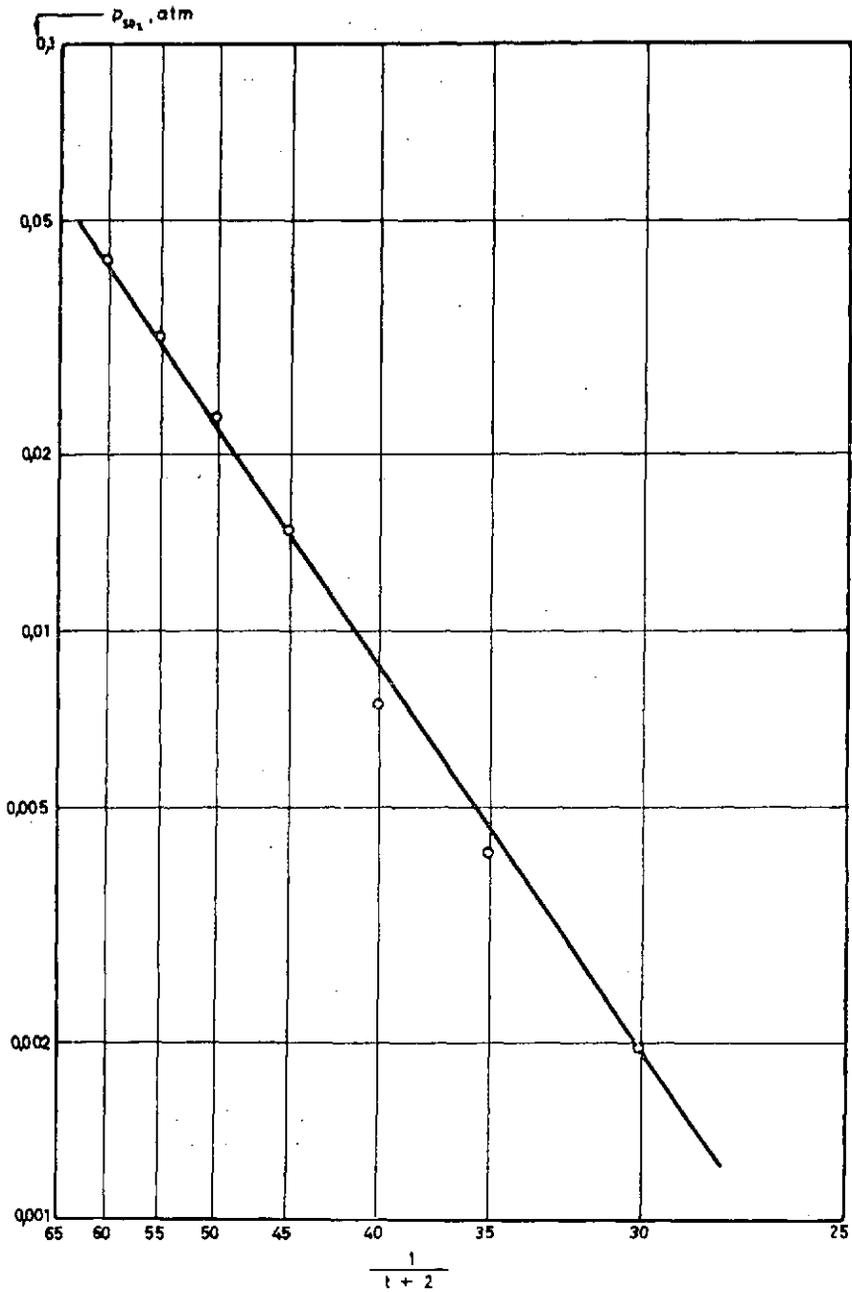


FIG. 13. - REPRESENTACION LOG p_{SO_2} VS $\frac{1}{t+C}$ PARA EL SISTEMA SOLIDO $SO_2-2.6-LUTIDINA$



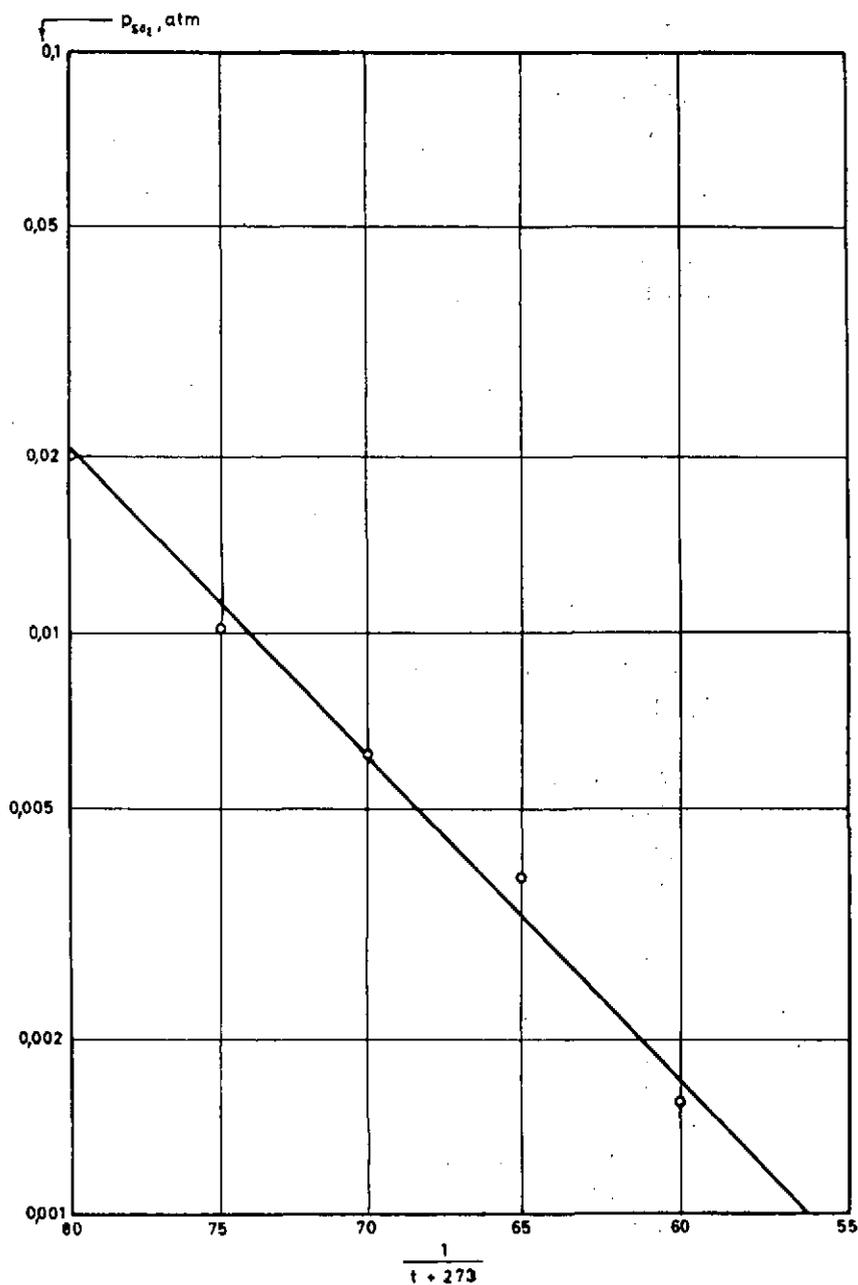


FIG 14 - REPRESENTACION LOG p_{s02} VS $\frac{1}{t + C}$ PARA EL SISTEMA SOLIDO SO_2 - COLIDINA

La gran diferencia existente entre los coeficientes de todas las ecuaciones hace que no sea claramente apreciable un orden de estabilidad con la simple comparación de ellas. Por esta razón hemos recurrido una vez más a la representación gráfica como medio intuitivo de estimación de este orden.

En la ejecución de esta representación hemos considerado de utilidad incluir una nueva variable del proceso industrial que es, a nuestro entender, realmente importante por su aplicación directa a cualquier cálculo sobre el proceso real.

Se trata del tanto por ciento en volumen de anhídrido sulfuroso en equilibrio con un sulfito de base sólido, y nos indicará la cantidad de SO_2 que no sería absorbido por la niebla de base y escaparía a la atmósfera a una temperatura de trabajo determinada. Los valores de esta variable, para una presión total de 1 atm, serán iguales a los correspondientes a la presión parcial en equilibrio multiplicados por 100, ya que:

$$\% \text{ vol} = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_T} \cdot 100 = \frac{P_{\text{SO}_2}}{1 \text{ atm}} \cdot 100$$

y forman, representados en ordenadas frente a la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ en abscisas, la gráfica 15.

De esta representación, que puede ser considerada como el resumen práctico de todo el estudio experimental realizado en este Capítulo, deducimos que el orden preferente de utilización no es el mismo a todas las temperaturas de trabajo, pero en general puede ser estimado como el siguiente de más o menos:

Colidina simétrica; 2,6-lutidina; 2,4-lutidina; y α -picolina

Aunque una definitiva elección de absorbente tendría que apreciar otros varios factores, algunos de los cuales mencionaremos a continuación, es posible, dado el elevado grado de descomposición de sus sulfitos y la dificultad de formación de ellos, desestimar la utilidad de la α -picolina y 2,4-lutidina para la realización del proceso.

Por el contrario, de las dos bases restantes, la colidina simétrica destaca como de apreciable utilidad, ya que su sulfito sólido se forma con enorme facilidad y, además, el enfriamiento de los gases a unos 50°C nos permitiría eliminar de ellos el SO_2 en su totalidad.

Sin embargo, siempre deberá ser tenida en cuenta la oxidación parcial que puede sufrir la niebla de sulfito de base por la acción del O_2 que siempre contienen en cantidades variables los gases de chimenea, y que pro-

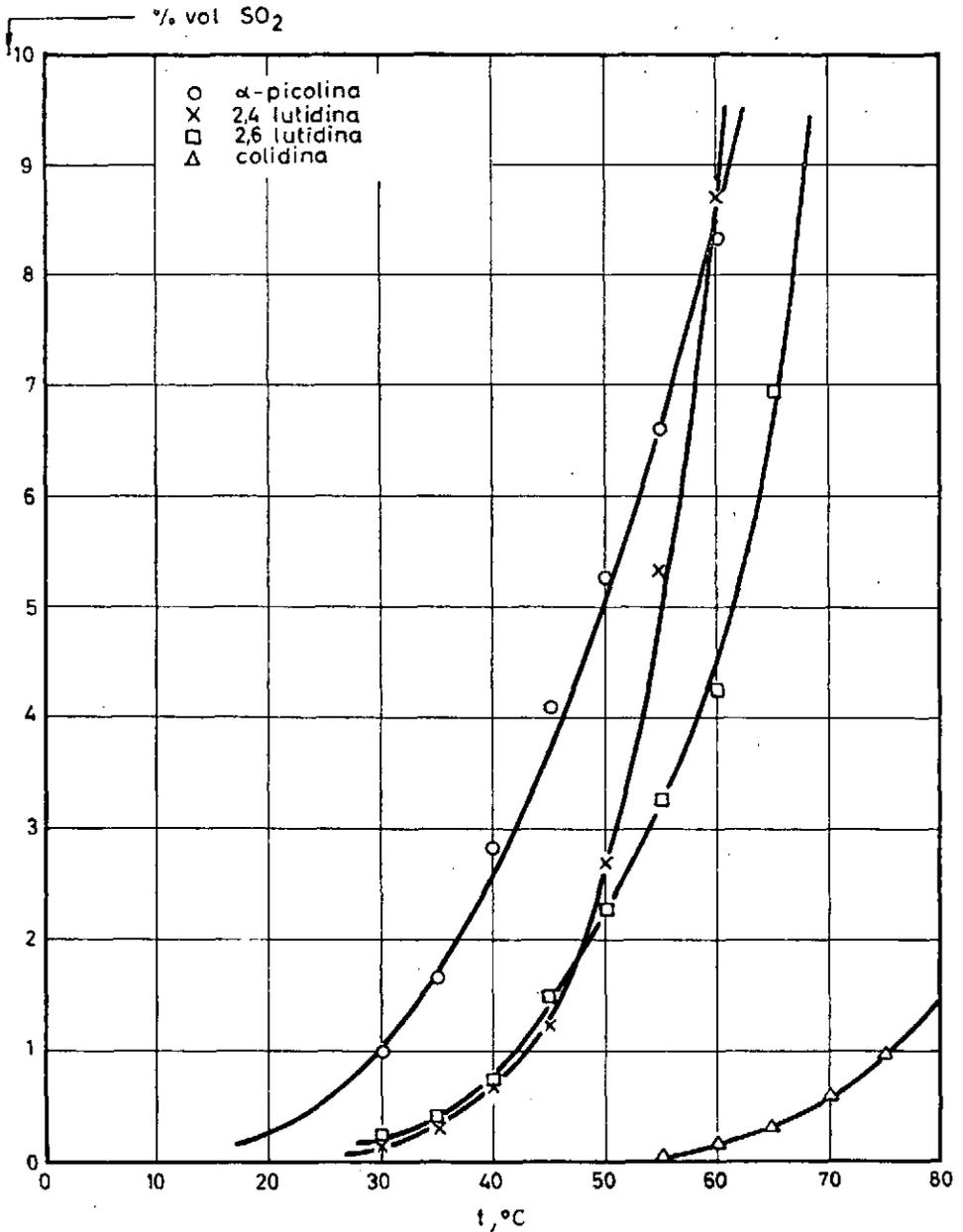


FIG.15. - VARIACION CON LA t, °C DE LOS % VOL DE SO2 EN EQUILIBRIO CON LOS DISTINTOS SULFITOS DE BASE SOLIDOS



vocará un incremento apreciable en la estabilidad de ella dada la nula presión de descomposición de los sulfatos de base.

En todo caso, la definitiva aplicación de cualquiera de los productos estudiados a un proceso de escala industrial o semi-industrial deberá estar precedida por un estudio conjunto de los factores físico-químicos aportados en esta fase de nuestro trabajo y de los variados factores económicos referentes a: precio del absorbente; pérdidas del mismo en forma de vapor arrastrado por los gases de chimenea; costes de enfriamiento de estos gases hasta la temperatura de trabajo apropiada, que vendrá regida por la eliminación de SO_2 que se desee realizar; costes de construcción de chimeneas consecuentes al enfriamiento realizado e incrementándose con éste; y otros varios de diversa índole.

III. 4.—*Equilibrios en los sistemas líquidos SO_2 -bases pirídicas de composición no definida*

III. 41.—*Generalidades sobre los equilibrios de absorción gas-líquido*

En el estudio general de los equilibrios de absorción gas-líquido es fundamental el conocimiento de la relación existente entre la concentración de gas disuelto en la fase líquida y la presión parcial de gas en la fase gaseosa en equilibrio con aquella.

Esta presión parcial será la relación entre la presión de gas (desorbido o sin absorber, según se trate de desorción o absorción) en la fase gas, y la presión total de esta fase, suma de aquella y de las del vapor del líquido y gas inerte. El hecho de que la presión de vapor del líquido sea sólo función de la temperatura hace que el equilibrio entre las dos fases se establezca como una función de la antedicha presión parcial del gas.

Según esto, la mayor o menor presión de gas en equilibrio con gas disuelto será el índice de una menor o mayor solubilidad, indicándonos la cantidad de gas que se desorberá, si ya se encontraba absorbido a una cierta concentración, o hasta qué valor disminuirá aquella presión si nos encontramos en fase de absorción.

La relación más sencilla que liga a las variables de este tipo de equilibrios es la ley de Henry, la cual, si indicamos por p a la presión parcial y por x a la concentración, toma la forma:

$$p = H x$$

donde H , es la constante de proporcionalidad con dimensiones dependientes de las de p y x .

Sin embargo, por su misma sencillez, esta ley no se cumple sino para muy contados equilibrios, normalmente sólo en los que el gas mantiene su misma forma molecular en las dos fases.

Esto indica que las desviaciones de esta ley por parte de los distintos sistemas, serán tanto mayores cuantos más fenómenos de asociación o reacción química ocurran durante la absorción del gas.

Varias son las ecuaciones que se han desarrollado en un intento de abarcar las desviaciones de los distintos sistemas. De ellas son la más usadas las de AUGUST y ANTOINE, ya mencionadas en el Apartado III. 31 como clásicas e inmediatas de utilización en el estudio de la presión de vapor de líquidos para lo que fueron inicialmente desarrolladas, pero útiles también para los equilibrios que nos ocupan si encontramos relaciones que ligen a H/R y B con la concentración de la fase líquida.

Si conseguimos realizar para un sistema el ajuste a ecuaciones de este tipo, tendremos establecida una relación $p, t^{\circ} C, x$, que nos ligará a las variables necesarias para cualquier tipo de cálculo que precisemos realizar posteriormente.

Vemos, al considerar estos conceptos iniciales, la importancia que tiene para el estudio de los equilibrios que nos ocupan el conocimiento de las presiones parciales de SO_2 para cada concentración de él en la fase líquida y cada temperatura. El cálculo de la relación existente entre las variables antedichas, ajustado posteriormente, si es posible, a alguna de las ecuaciones vistas nos permitirá deducir la concentración de salida de unos gases sulfurosos lavados con bases pirídicas a una temperatura de operación, o a qué temperatura deberemos operar si deseamos sacar gases con un máximo dado de concentración.

La expresión de estas variables la haremos en las unidades que hemos considerado más útiles para nuestro caso, y así indicaremos la concentración de SO_2 en la fase gas en % en volumen o presión en atmósferas, y la de la fase líquida, x en % en peso.

Los datos obtenidos podremos relacionarlos, o representarlos gráficamente, según cualquiera de las formas más usuales, es decir:

p vs t° a x const., o isoplética de absorción.

p vs x a t° const., o isoterma de absorción.

x vs t° a p const., o isobara de absorción.

III. 42.—*Vía experimental seguida*

Varios son los métodos que podríamos seguir para realizar nuestras determinaciones, pero entre todos ellos podemos seleccionar dos especialmente favorables en nuestro caso, y cuyo desarrollo, en síntesis, sería el siguiente:

a) *Columna de relleno*: consistente en el paso de un volumen medido de gases inertes a través de una columna de relleno de laboratorio, termostatada y conteniendo disolución de SO_2 de concentración conocida. A la salida podemos valorar analíticamente el SO_2 contenido, con lo que podremos saber la presión parcial de éste en la corriente.

b) *Absorbedor de Orsat*: borboteo en etapas sucesivas de una cierta cantidad de gas inerte a través de la disolución de SO_2 en base pirídica contenida en un absorbedor de Orsat, midiéndose después la cantidad de gas desorbido una vez alcanzado el equilibrio.

El primer método tiene, a nuestro parecer, un inconveniente fundamental; éste es el de que al pasar sólo una vez la corriente inerte por la columna existe la posibilidad de que no llegue a desorberse la cantidad de gas necesario para alcanzarse el equilibrio, con el consiguiente falseamiento de resultados. Bien es cierto que ello podría subsanarse realizando la operación en columnas de tamaño tal que tuviésemos la seguridad de alcanzar este equilibrio, pero esto nos traería consigo la necesidad de un manejo de grandes cantidades de base que, en el caso de las alquilpiridinas puras no siempre nos era dado disponer.

Por el contrario, en el segundo método podemos recircular un volumen pequeño de gas cuantas veces queramos, llegando así a la seguridad de haber alcanzado el equilibrio. Además, dado que la capacidad de una ampolla de Orsat es relativamente pequeña, la cantidad de base necesaria para cada determinación será, asimismo, pequeña y se simplificará la experimentación respecto al procedimiento anterior.

Fundamentalmente, por estas dos razones indicadas, decidimos seguir el segundo procedimiento para la determinación de los equilibrios de absorción.

Hubimos de proceder al montaje del aparato cuyo esquema general constituye la fig. 16, del cual se detallan a continuación sus elementos integrantes:

1 y 2.—Borboteadores de Orsat de unos 250 cc de capacidad total que contendrán disolución de SO_2 en base y disolución de NaOH respectivamente.

3.—Bureta para gases, graduada en décimas de cc, y de 100 de cc de capacidad total.

4.—Camisa de vidrio termostatante con entrada y salida de líquido por 10 y 9.

5.—Vaso de vidrio termostatante con entrada y salida de líquido por 8 y 7.

6.—Recipiente con mercurio, unido a la bureta 3 por un tubo de goma flexible, para producir, por elevaciones y descensos sucesivos, el desplazamiento de los gases contenidos en ella.

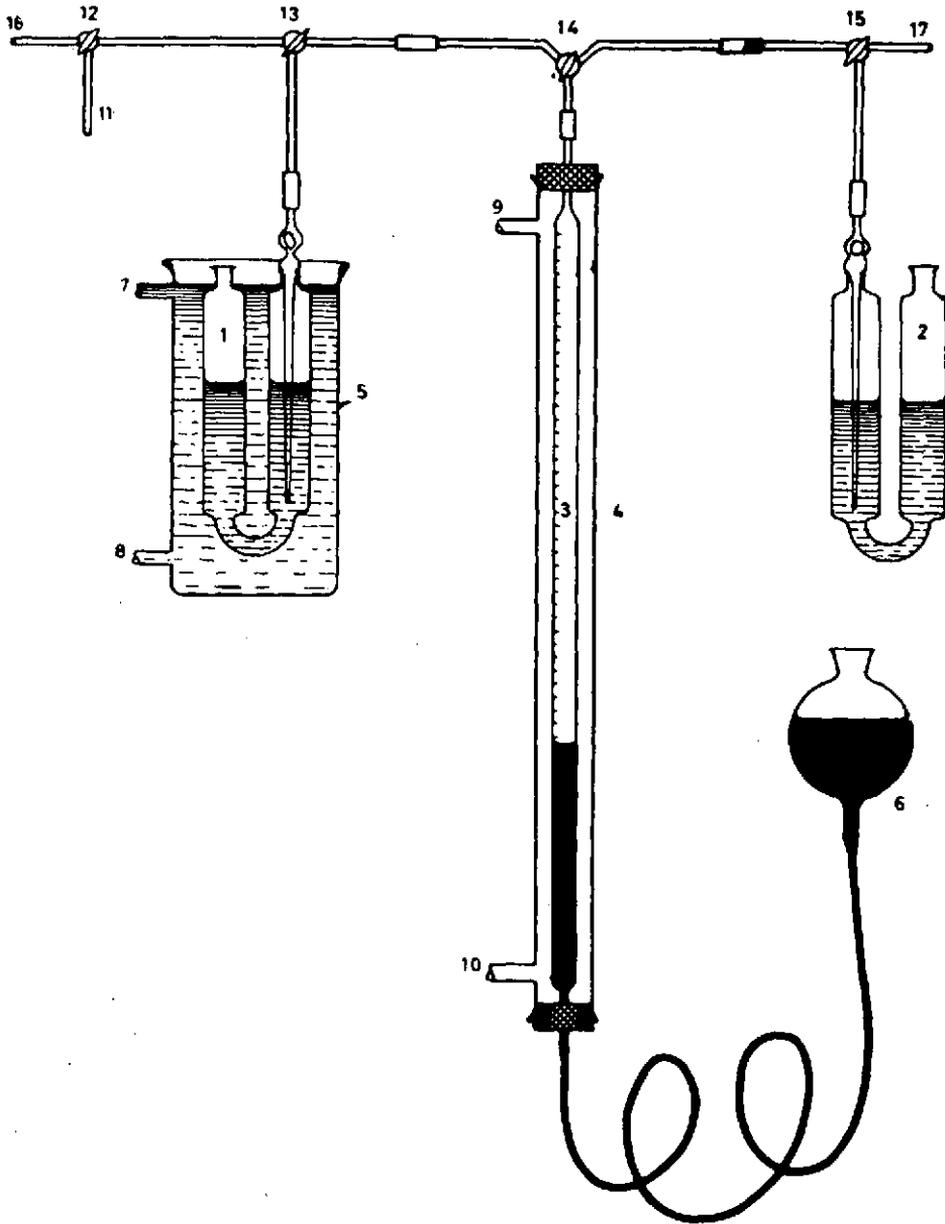


FIG.16. - APARATO DE ORSAT PARA LA DETERMINACION DE LOS EQUILIBRIOS DE ABSORCION GAS-LIQUIDO

El resto de la instalación está integrado por llaves y conductos de unión entre todas las partes indicadas.

Las operaciones que se realizan para cada determinación son las siguientes:

a) Preparación del sistema SO_2 -base de la concentración deseada por borboteo del gas en la base, hasta que quede retenido en la cantidad correspondiente controlada por peso.

b) Colocación de la disolución anterior en el borboteador 1 que se mantiene convenientemente termostatado por el baño 5.

c) Desplazamiento del aire contenido en los borboteadores 1 y 2, en la bureta 3, y en los conductos entre ellos, sustituyéndolo por nitrógeno, seco y desoxigenado previamente, que se introduce por la entrada 11.

d) Borboteo en veces sucesivas del nitrógeno contenido en 3 por el borboteador 1, realizado por desplazamiento con el mercurio contenido en 6, y tantas veces cuantas se crean convenientes para alcanzar el equilibrio.

e) Interrupción del conducto de comunicación entre 3 y 1 por medio de la llave 14, y medida del volumen contenido en 1, V_1 .

f) Comunicación de 3 con 2, borboteando ahora el gas en la disolución de NaOH contenida en este borboteador, reteniendo así el SO_2 .

g) Interrupción del conducto entre 3 y 2, midiendo el nuevo volumen contenido, V_2 .

Esta serie de operaciones puede repetirse tantas veces como se quiera para cada temperatura y concentración de SO_2 en el absorbente.

Las entradas 8 y 10, y salidas 7 y 9 van conectadas a un termostato, empleándose agua como agente termostatante.

Entre la botella de nitrógeno, que se emplea como gas inerte, y la entrada de éste en el aparato por el conducto 11 se intercalan dos torres de Cl_2Ca y dos lavadores conteniendo pirogalol a fin de eliminar totalmente el vapor de agua y el oxígeno, que normalmente pueden acompañar al gas industrial que utilizamos.

El % en volumen de SO_2 en equilibrio con el sistema líquido se obtiene dividiendo la diferencia $V_1 - V_2$ por el volumen inicial V_1 :

$$\% \text{SO}_2 = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100 = \frac{(\text{Vol N}_2 + \text{Vol SO}_2) - \text{Vol N}_2}{\text{Vol N}_2 + \text{Vol SO}_2} \cdot 100$$

La base que, según corresponda a su presión de vapor, pasará a la bureta de gases, no interfiere la exactitud del procedimiento, ya que hemos comprobado, realizando medidas con base pura en el borboteador, que no es retenida en cantidad apreciable por la disolución de NaOH , con lo que a nuestros efectos, queda prácticamente como un vapor inerte.

La temperatura del baño termostataste se mide en 5 con un termómetro graduado en décimas de grado, pero las alteraciones que en su valor provoca el termostato hacen que tomemos siempre valores redondeados al grado y medio grado, una vez comprobado que el error, que así se comete, es casi despreciable.

Tampoco en la medida de volúmenes puede apreciarse en la escala de la bureta más allá del 0,05 cc, por lo que tenemos que considerar que todas las medidas vienen afectadas de este error, que si bien considerado absolutamente puede llegar en los valores bajos de desorción a ser del 6-7%, es despreciable en los altos, y siempre que se engloba dentro de los propios errores subjetivos de lectura del enrase con menisco, paralaje, etc.

III. 43.—Exposición de los valores obtenidos para los diversos sistemas estudiados y ajuste de ellos

Han sido estudiados los sistemas formados por el SO_2 con casi todas las bases puras indicadas en el apartado III. 1 y con la mezcla de ellas constituyente de la fracción 130-175°C de la destilación del alquitrán de hulla.

La formación de sulfitos de base, sólidos a la temperatura de trabajo, en los sistemas líquidos formados por el SO_2 con colidina simétrica y 2,6-lutidina, es causa de que la determinación de las presiones de equilibrio de estos sistemas no haya sido posible, ya que no se realiza un contacto suficiente entre el gas y el sólido para conseguir que se alcance este equilibrio, y los resultados que obtuvimos en las determinaciones de tanteo, no eran representativos ni útiles para una interpretación posterior.

Pasemos a exponer ahora los valores obtenidos para las restantes bases estudiadas y su ajuste a ecuaciones de los tipos anteriormente vistos.

α -picolina

Los valores obtenidos en diversas series de ensayos, elegidas por dar una mejor agrupación entre todas las realizadas, se encuentran tubulados en la Tabla A-III-1 del Apéndice III.

Todos ellos se han representado en la gráfica 17, utilizando las coordenadas p_{SO_2} , atm y % SO_2 en vol. vs $t^\circ\text{C}$ para cada % en peso de SO_2 en la base.

La necesidad de obtener una curva media representativa de la nube de puntos, y la conveniencia, ya indicada, de ajustar esa curva a una ecuación tan sencilla como sea posible nos ha llevado a aplicar el método de ajuste por mínimos cuadrados (44) a los valores experimentales obtenidos.

Antes de iniciar este ajuste hemos de conocer la forma de la posible

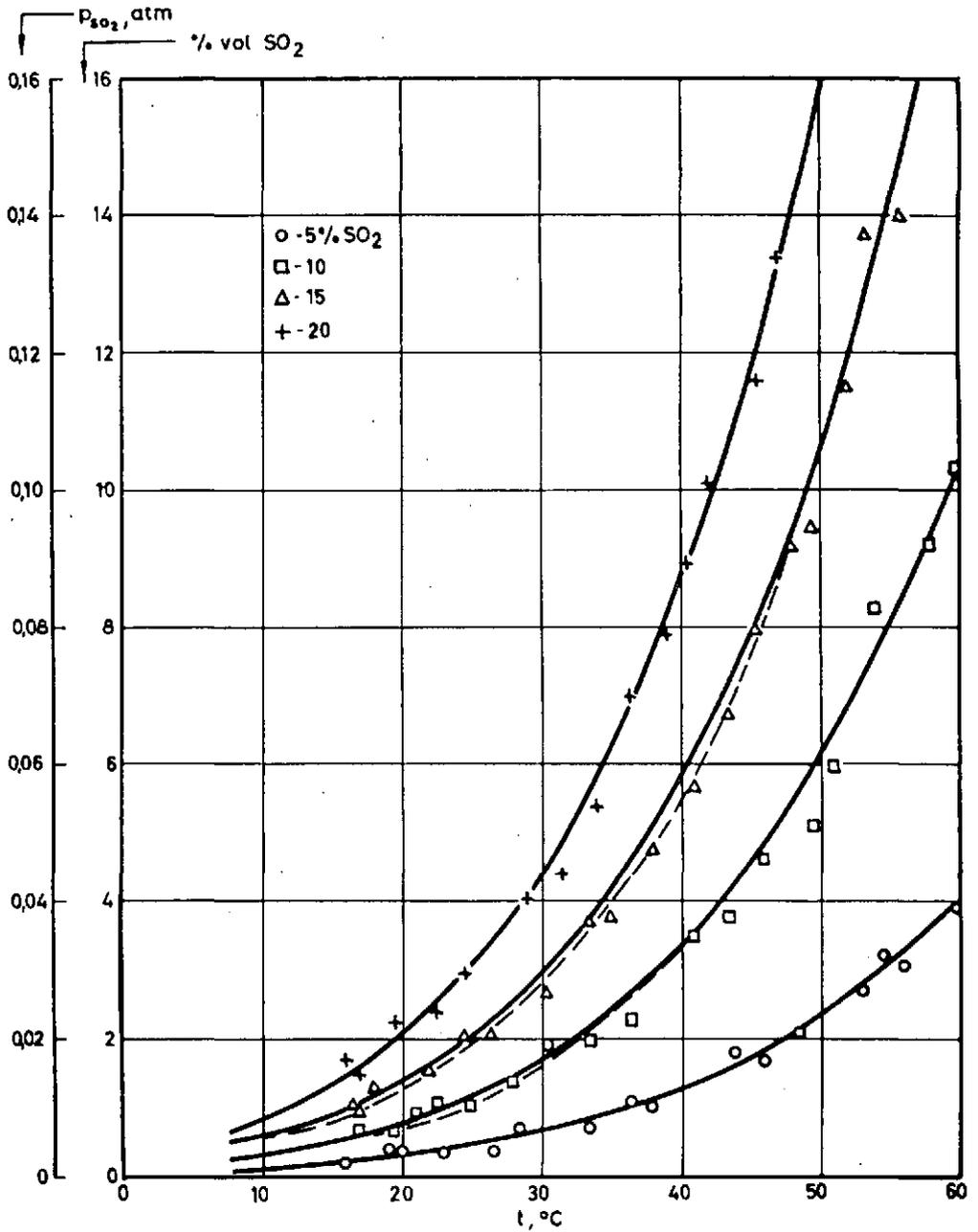


FIG.17 - PRESIONES DE SO_2 EN EQUILIBRIO CON EL SISTEMA LIQUIDO
 SO_2 - α - PICOLINA

ecuación para, sobre ella, plantear el sistema de ecuaciones correspondientes a este método.

Para ello, hemos trazado inicialmente, de forma aproximada, la curva más probable con arreglo a las zonas de máxima densidad de puntos (curvas de trazos). Los valores que nos quedarían como medios según estas curvas, expresados en atmósferas, serían:

TABLA XII

t, °C	Composición, x, %			
	5	10	15	20
20	0,0032	0,0081	0,0132	0,0211
30	0,0068	0,0160	0,0285	0,0420
40	0,0129	0,0325	0,0550	0,0850
50	0,0237	0,0595	0,1040	—
60	0,0397	0,1065	—	—

Si deseamos ajustar estos valores a una ecuación de tipo Antoine:

$$\log p = - \frac{A}{t+C} + B$$

habremos de representar $\log p$ vs $\frac{1}{t+C}$ dando distintos valores a C en un intento de alinear los puntos lo más fielmente posible.

Dando a C los valores -10, 0, 30, 100, 200 y 273 pudimos comprobar que el valor correcto debería estar entre 100 y 200, ya que en ellos los modos de las líneas más aproximadas se invertían.

Representamos sucesivamente para valores de 120, 150 y 170, llegando así a la conclusión de que era el valor 150 el que ajustaba con mayor precisión a la línea recta, según se puede comprobar en la fig. 18.

Pasemos a calcular el valor aproximado de la constante A:

Como para dos presiones correspondientes a rectas de la misma riqueza de SO₂, en la disolución se cumplirá:

$$\log P_1 = - \frac{A}{T_1} + B; \quad \log P_2 = - \frac{A}{T_2} + B$$

restando miembro a miembro:

$$\log \frac{P_1}{P_2} = A \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = A \left(\frac{1}{t_2+150} - \frac{1}{t_1+150} \right)$$



y aplicando esta fórmula a cada concentración para dos puntos de ella :

$$- 5 \% \quad P_1 = 0,0405; \quad t_1 = 60; \quad T_1 = 210$$

$$P_2 = 0,0032; \quad t_2 = 20; \quad T_2 = 170$$

$$\log \frac{40,5}{3,2} = A \left(\frac{1}{170} - \frac{1}{210} \right) = A \cdot 0,00112$$

$$\log 12,6562 = 1,10209 = A \cdot 0,00112$$

$$A = \frac{1,10209}{1,12 \cdot 10^{-3}} = 984,00$$

Desarrollando de la misma forma se obtienen para A a concentraciones de 10%, 15 % y 20%, valores de 984,72, 985,2 y 984,2, respectivamente, por lo que el valor medio será : $A = 984,53$.

Una vez conocido este valor de A, despejaremos el de B de cada concentración, según :

$$- 5 \% \quad \log 0,0405 = - \frac{984,53}{210} + B$$

$$B = -1,39254 + 4,6882; \quad B = 3,29566$$

y para las restantes concentraciones :

$$10 \% \quad B = 3,70104$$

$$15 \% \quad B = 3,93124$$

$$20 \% \quad B = 4,10317$$

El paso siguiente en la búsqueda de la ecuación realmente representativa es el de buscar la relación, si es posible lineal, que ligue al término independiente anterior B con la concentración de la fase líquida.

La representación gráfica de los valores de B vs x da una curva, pero la de B vs $\log x$ es una recta según se observa en la fig. 19.

Esto indica que la relación que liga a estas variables es del tipo :

$$B = a \log x + b,$$

y aplicando esta ecuación a los puntos correspondientes a valores de x de 5 y 20 % :

$$3,295 = a \cdot \log 5 + b = a \cdot 0,69897 + b$$

$$4,103 = a \cdot \log 20 + b = a \cdot 1,30103 + b$$

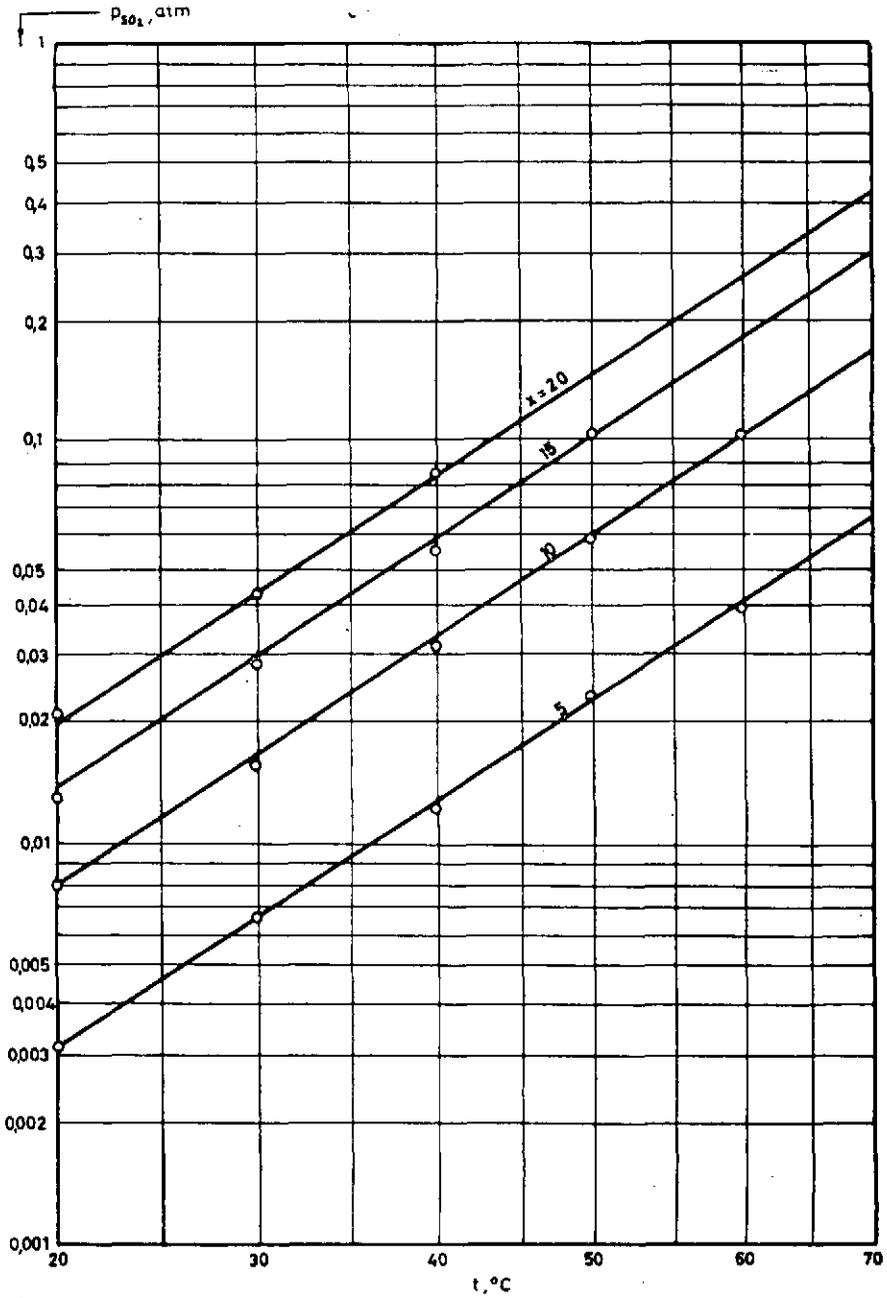


FIG 18 - REPRESENTACION LOG p_{SO_2} , atm vs $\frac{1}{t + C}$ PARA EL SISTEMA LIQUIDO SO_2 - PICOLINA



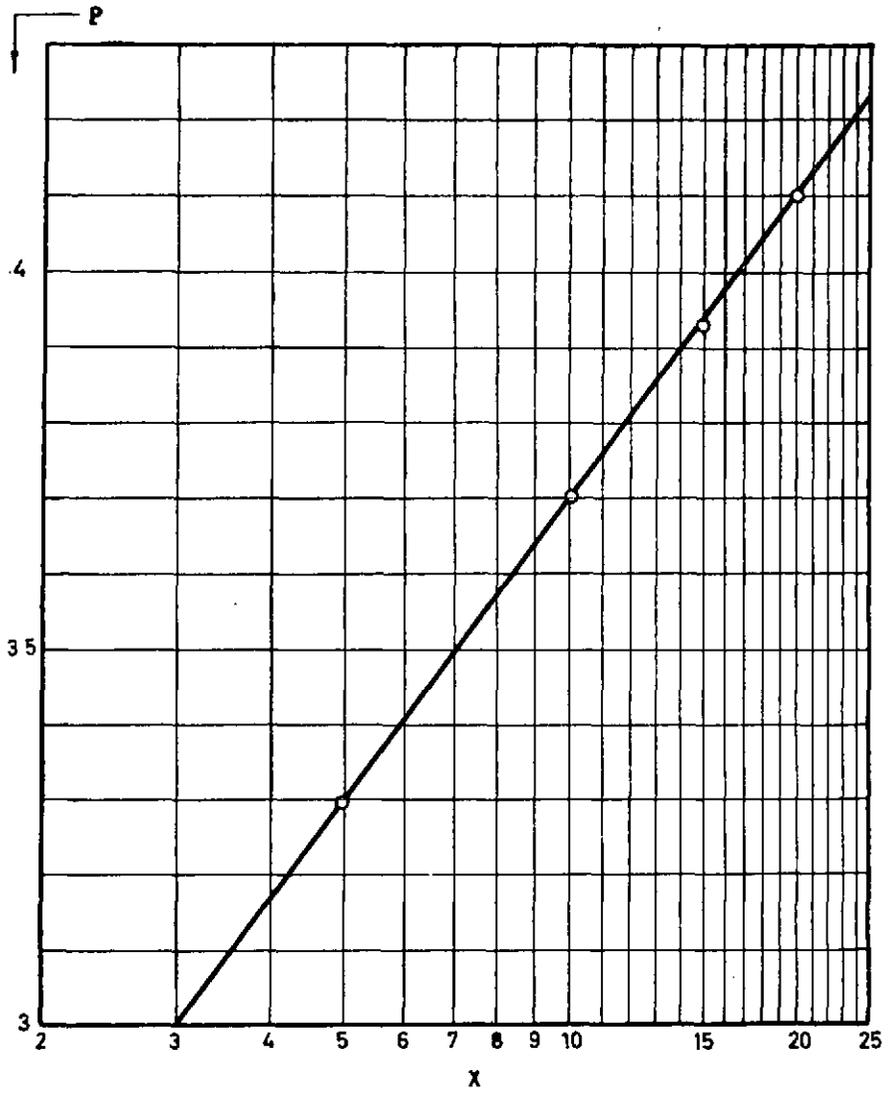


FIG.19.- REPRESENTACION DEL COEFICIENTE B vs LOG X PARA EL SISTEMA LIQUIDO SO₂ - α -PICOLINA



despejando cada incógnita llegamos a sus valores:

$$a = 1,342 \quad y \quad b = 2,357$$

de donde la ecuación final, en su forma aproximada será:

$$\log p = -\frac{984,53}{t+150} + 1,342 \log x + 2,357$$

Para el planteamiento del sistema de ajuste de los mínimos cuadrados (44) pondremos la ecuación bajo la forma:

$$Z = Av + By + C$$

resultado de realizar la sustitución:

$$\log p = Z; \quad \frac{1}{t+150} = v; \quad \log x = y$$

despejando ahora el término diferencia:

$$\delta = Z_i - Av_i - By_i - C$$

y elevándolo al cuadrado:

$$\delta^2 = (Z - Av - By - C)^2 = Z^2 + A^2 v^2 + B^2 y^2 + C^2 - 2AZv - 2BZy - 2CZ + ABvy + ACv + BCy$$

diferenciando ahora con respecto a cada una de las variables:

$$\frac{d \delta^2}{d A} = 2Av^2 - 2Zv + Bvy + Cv = 0$$

$$\frac{d \delta^2}{d B} = 2By^2 - 2Zy + Avy + Cy = 0$$

$$\frac{d \delta^2}{d C} = 2C - 2Z + Av + By = 0$$

y planteando ahora el sistema bajo la forma de sumatorios:

$$A \sum v^2 + B \sum vy + C \sum v = \sum vZ$$

$$A \sum vy + B \sum y^2 + C \sum y = \sum yZ$$

$$A \sum v + B \sum y + nC = \sum Z$$

donde n representa el número de datos experimentales que poseemos.

Para llevar a cabo la resolución de este sistema hemos de calcular los valores de los coeficientes de A, B y C en las tres ecuaciones para la serie de puntos que poseemos.

Los valores parciales y resultados finales de estos coeficientes vienen indicados en la Tabla A-III-2.

Sustituyendo estos valores en el sistema:

$$\begin{aligned} 20,74873 \cdot 10^{-4}A + 40,32027 \cdot 10^{-2}B + 38,54481 \cdot 10^{-2}C &= \\ &= -59,23344 \cdot 10^{-2} \\ 40,32027 \cdot 10^{-2}A + 82,15972 \cdot B + 75,16962 \cdot C &= -109,31011 \\ 38,54481 \cdot 10^{-2}A + 75,16962 \cdot B + 72 \cdot C &= -108,75268 \end{aligned}$$

y dividiendo cada ecuación por el coeficiente de A correspondiente:

$$\begin{aligned} A + 194,32645B + 185,76949C &= -285,47983 \\ A + 203,76778B + 186,43134C &= -271,10460 \\ A + 195,01878B + 186,79557C &= -282,14610 \end{aligned}$$

Resolviendo finalmente el sistema por determinantes:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 194,32645 & 185,76949 \\ 1 & 203,76778 & 186,43134 \\ 1 & 195,01878 & 186,79557 \end{vmatrix} = 9,22934$$

$$\Delta_B = \begin{vmatrix} 1 & 285,47983 & 185,76949 \\ 1 & 271,10460 & 186,43134 \\ 1 & 282,14610 & 186,79557 \end{vmatrix} = 12,54371$$

$$B = \frac{12,54371}{9,22934} = 1,35911$$

$$\Delta_C = \begin{vmatrix} 1 & 194,32645 & 285,47983 \\ 1 & 203,76778 & 271,10460 \\ 1 & 195,01878 & 282,14610 \end{vmatrix} = 21,52244$$

$$C = \frac{21,52244}{9,22934} = 2,33196$$

y despejando A de la primera ecuación:

$$A = -982,79787$$

según estos valores la ecuación queda:

$$\log p_{SO_2} = -\frac{982,798}{t+150} + 1,359 \log x + 2,332$$

Con arreglo a ella los valores de p_{SO_2} , atm, para cada $t^\circ C$ y x son los siguientes:

TABLA XIII

x , %	t , $^\circ C$	p_{SO_2} , atm
5	20	0,0031
	30	0,0066
	40	0,0129
	50	0,0233
	60	0,0400
10	20	0,0801
	30	0,0170
	40	0,0330
	50	0,0599
	60	0,1030
15	20	0,0141
	30	0,0295
	40	0,0573
	50	0,1040
	60	0,1780
20	20	0,0209
	30	0,0437
	40	0,0846
	50	0,1540
	60	0,2630

habiendo sido representado en las gráficas 17 y 18, demostrándose así la bondad del ajuste realizado.

γ -picolina

Los valores obtenidos en las determinaciones realizadas con esta base quedan expuestos en la Tabla A-III-3 del Apéndice III.

Todos ellos se han representado en ordenadas p_{SO_2} , atm y % en volumen vs $t^\circ C$ a x constante, que constituyen la gráfica 20.

Con un método de ajuste totalmente análogo al ya detallado para la α -picolina se ha llegado a la ecuación:

$$\log p = - \frac{859,948}{t+150} + 1,413 \log x + 1,323$$

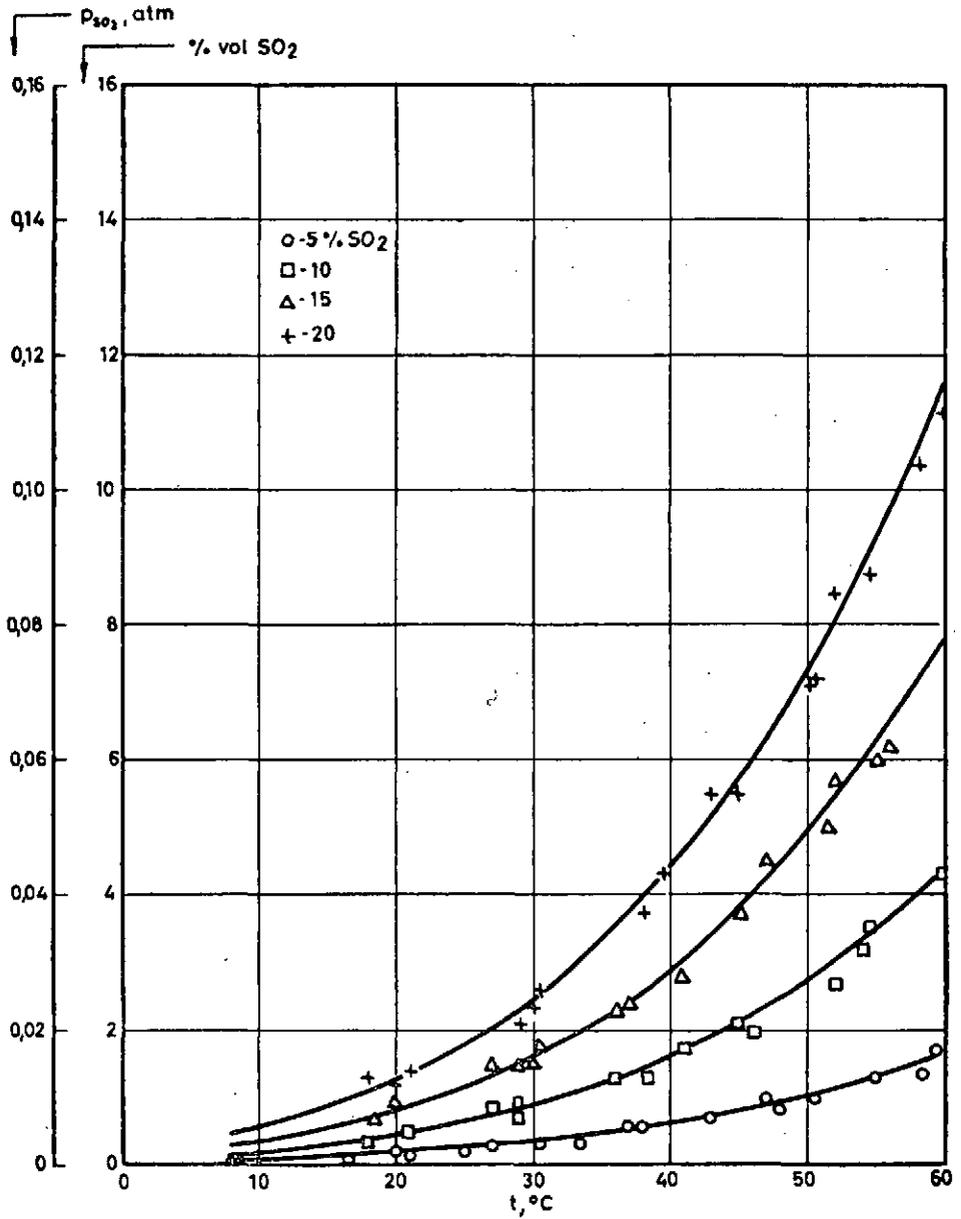


FIG. 20.-PRESIONES DE SO_2 EN EQUILIBRIO CON EL SISTEMA LIQUIDO
 $\text{SO}_2 - \gamma$ - PICOLINA

sustituyendo en ella los distintos valores de temperatura y concentración llegamos a los siguientes de presión de SO_2 :

TABLA XIV

$x, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{SO}_2}, \text{ atm}$
5	20	0,0018
	30	0,0034
	40	0,0061
	50	0,0102
	60	0,0165
10	20	0,0048
	30	0,0091
	40	0,0162
	50	0,0274
	60	0,0438
15	20	0,0084
	30	0,0162
	40	0,0288
	50	0,0485
	60	0,0778
20	20	0,0127
	30	0,0243
	40	0,0433
	50	0,0729
	60	0,1157

los cuales quedan representados en las figuras 20 y 21, como expresión de las isocoras de absorción.

2,4-lutidina

Los valores correspondientes a esta base se encuentran en la Tabla A-III-4 del Apéndice III, y han sido representados en la gráfica 22.

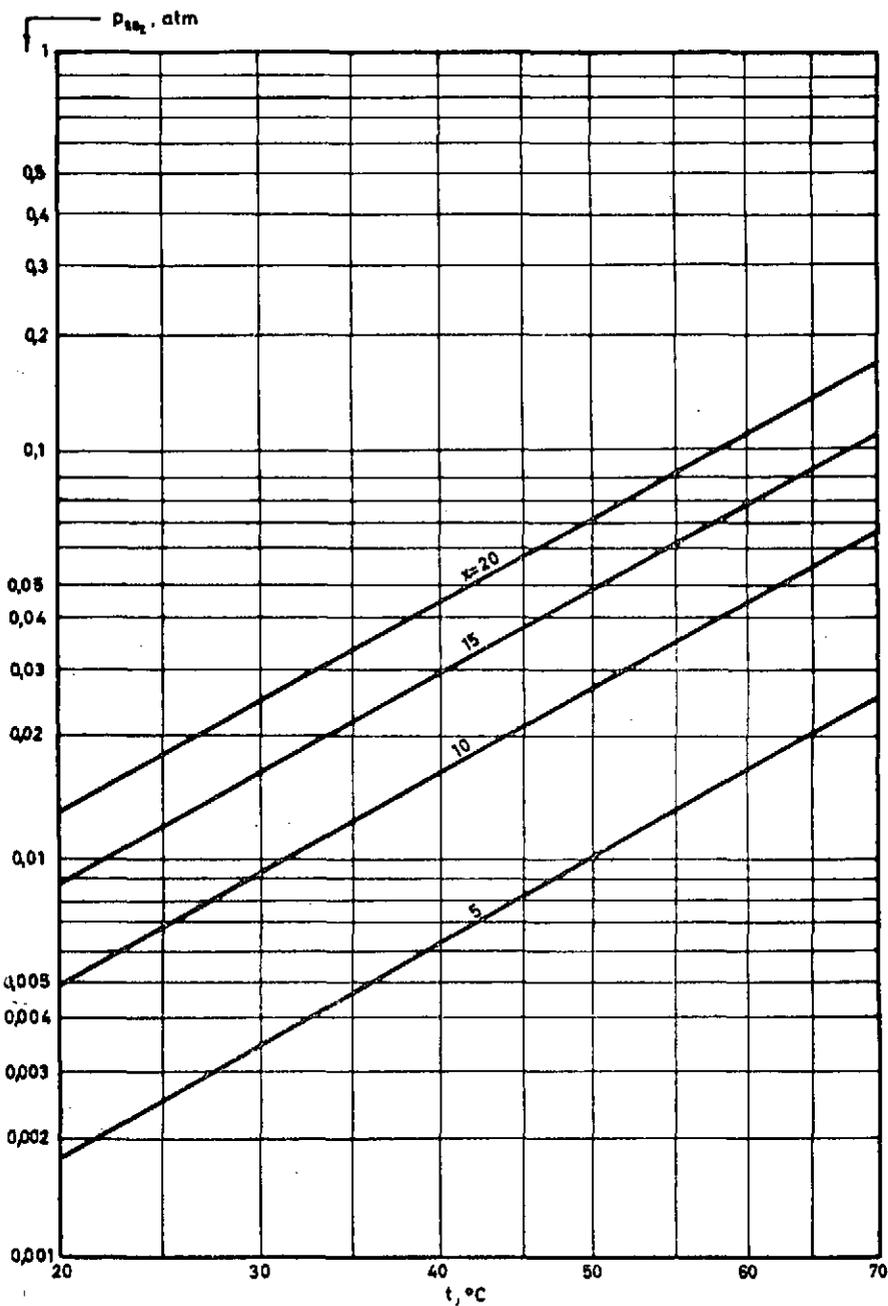


FIG. 21.-REPRESENTACION LOG P_{sat}, atm vs $\frac{1}{t+C}$ PARA EL SISTEMA LIQUIDO $SO_2-\gamma$ -PICOLINA



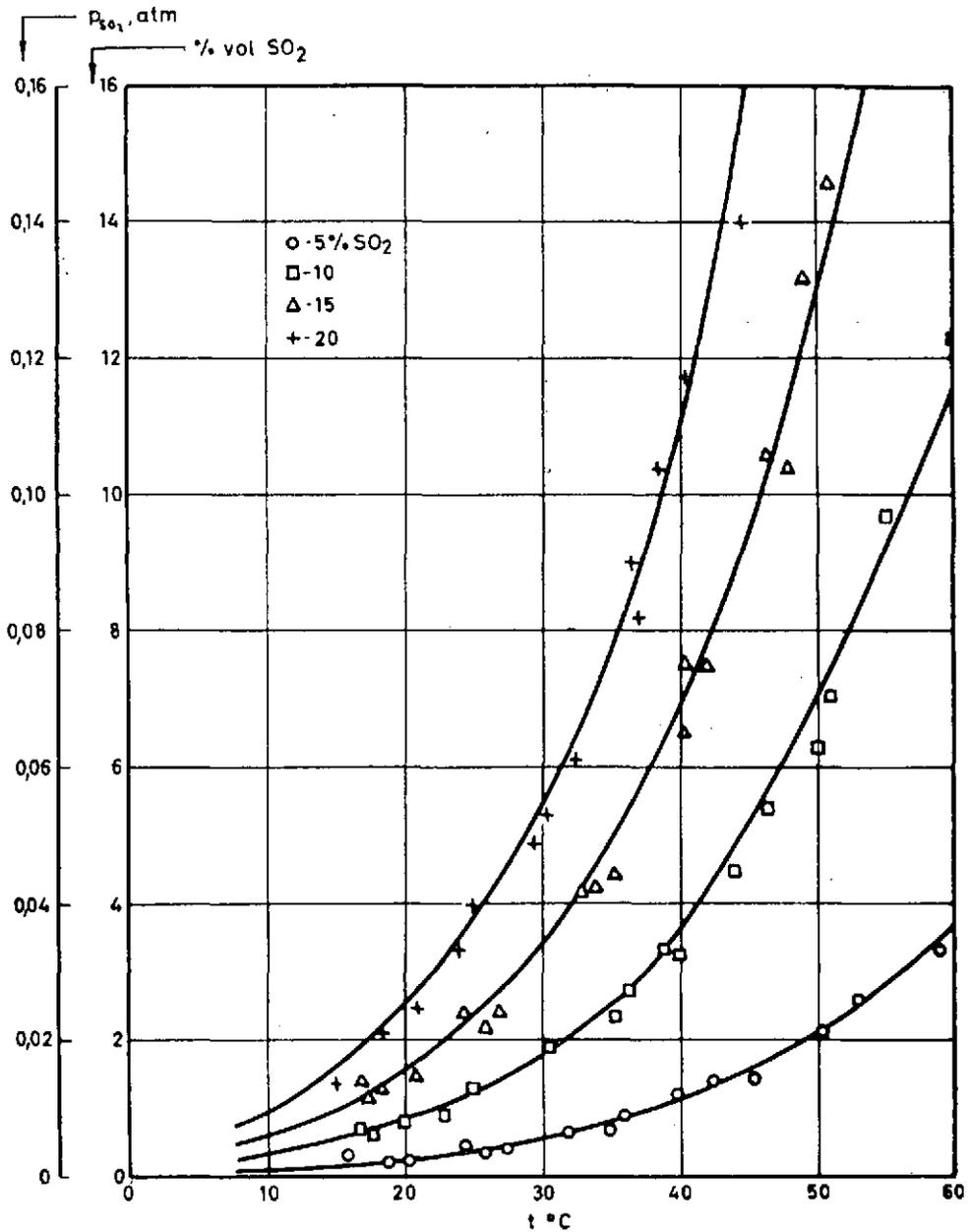


FIG.22. - PRESIONES DE SO₂ EN EQUILIBRIO CON EL SISTEMA LIQUIDO
SO₂ -2,4-LUTIDINA

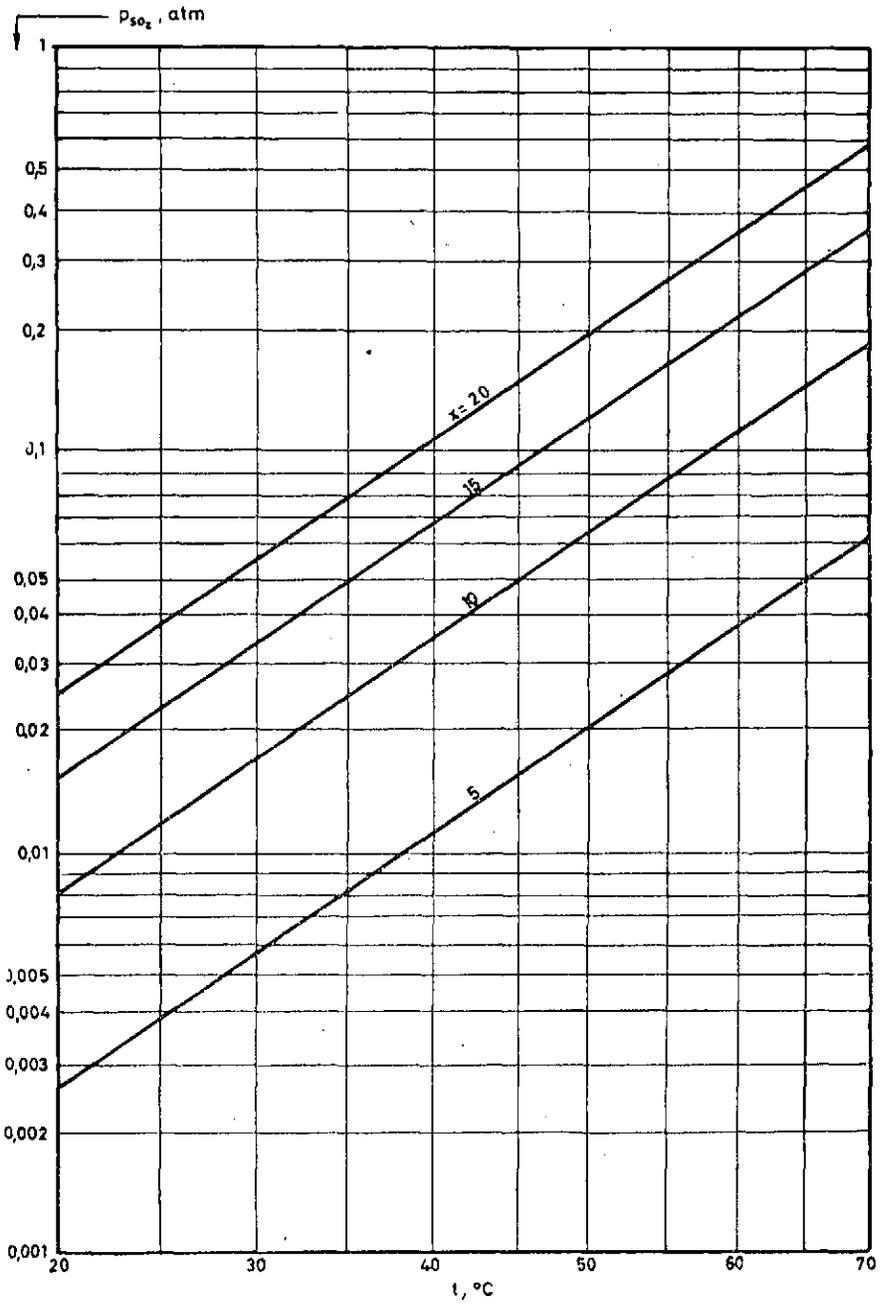


FIG. 23.- REPRESENTACION LOG p_{SO_2}, atm vs $\frac{1}{t+C}$ PARA EL SISTEMA LIQUIDO SO₂ - 2,4 - LUTIDINA



Del ajuste realizado se llega a la ecuación:

$$\log p = - \frac{1039,031}{t+150} + 1,639 \log x + 2,371$$

representativa de los siguientes valores medios:

TABLA XV

x, %	t, °C	p _{SO₂} , atm
5	20	0,0025
	30	0,0055
	40	0,0112
	50	0,0209
	60	0,0370
10	20	0,0079
	30	0,0173
	40	0,0347
	50	0,0652
	60	0,1150
15	20	0,0153
	30	0,0335
	40	0,0675
	50	0,1270
	60	0,2210
20	20	0,0246
	30	0,0538
	40	0,1080
	50	0,2000
	60	0,3580

que han sido representados gráficamente en las figuras 22 y 23.

Fración de bases pirídicas

Los datos de equilibrio obtenidos por esta mezcla de bases constituyen la Tabla A-III-5 del Apéndice III, y su representación gráfica la fig. 24.

La ecuación obtenida a partir de ellos es la siguiente:

$$\log p = - \frac{130,178}{t + 30} + 1,844 \log x - 1,519$$

siendo de destacar en ella el cambio de valor del término C de corrección de temperatura, pese a ser el absorbente estudiado mezcla de todos los antevistos que mantenían constante este valor.

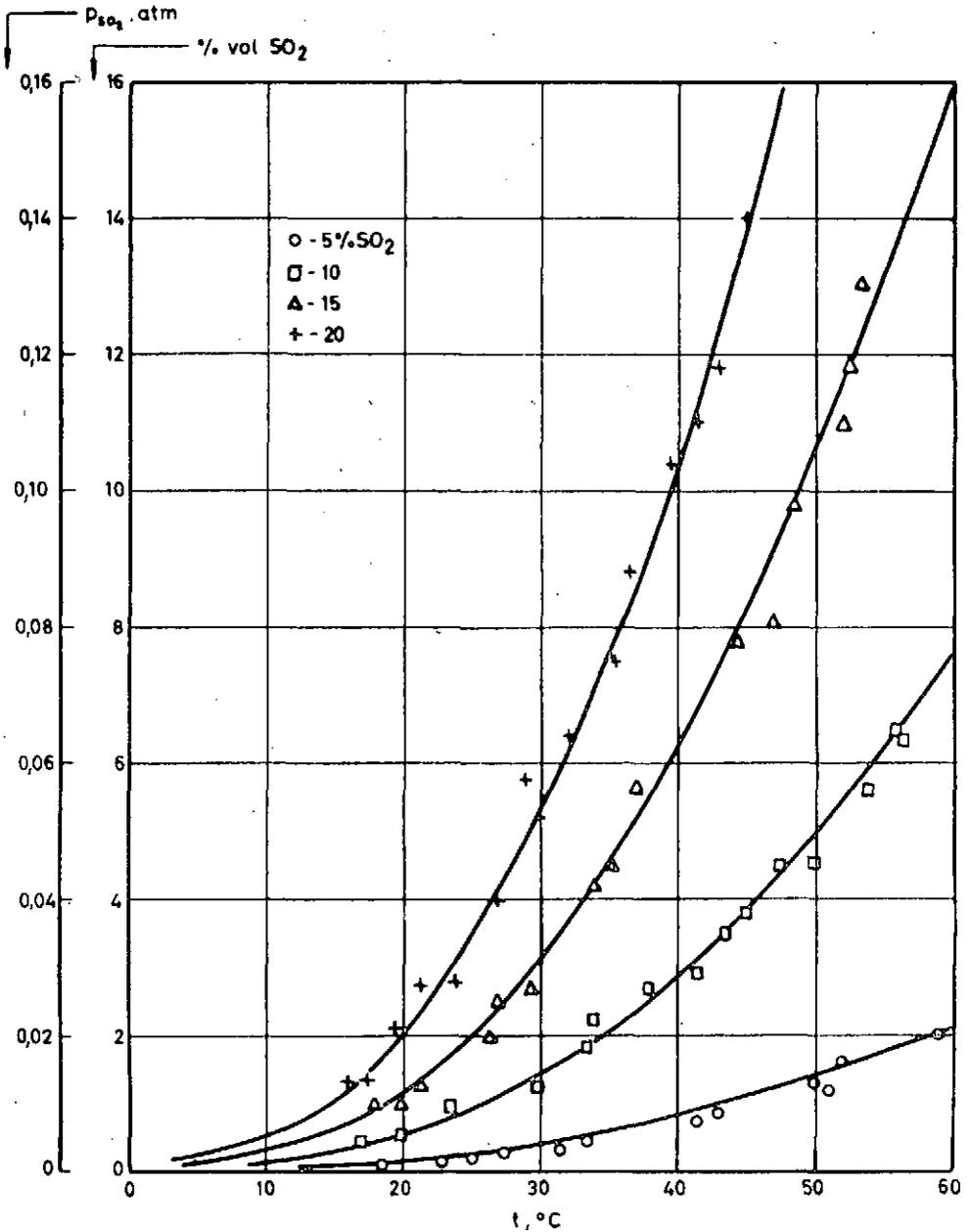


FIG.24 -PRESIONES DE SO_2 EN EQUILIBRIO CON EL SISTEMA LIQUIDO SO_2 -BR.

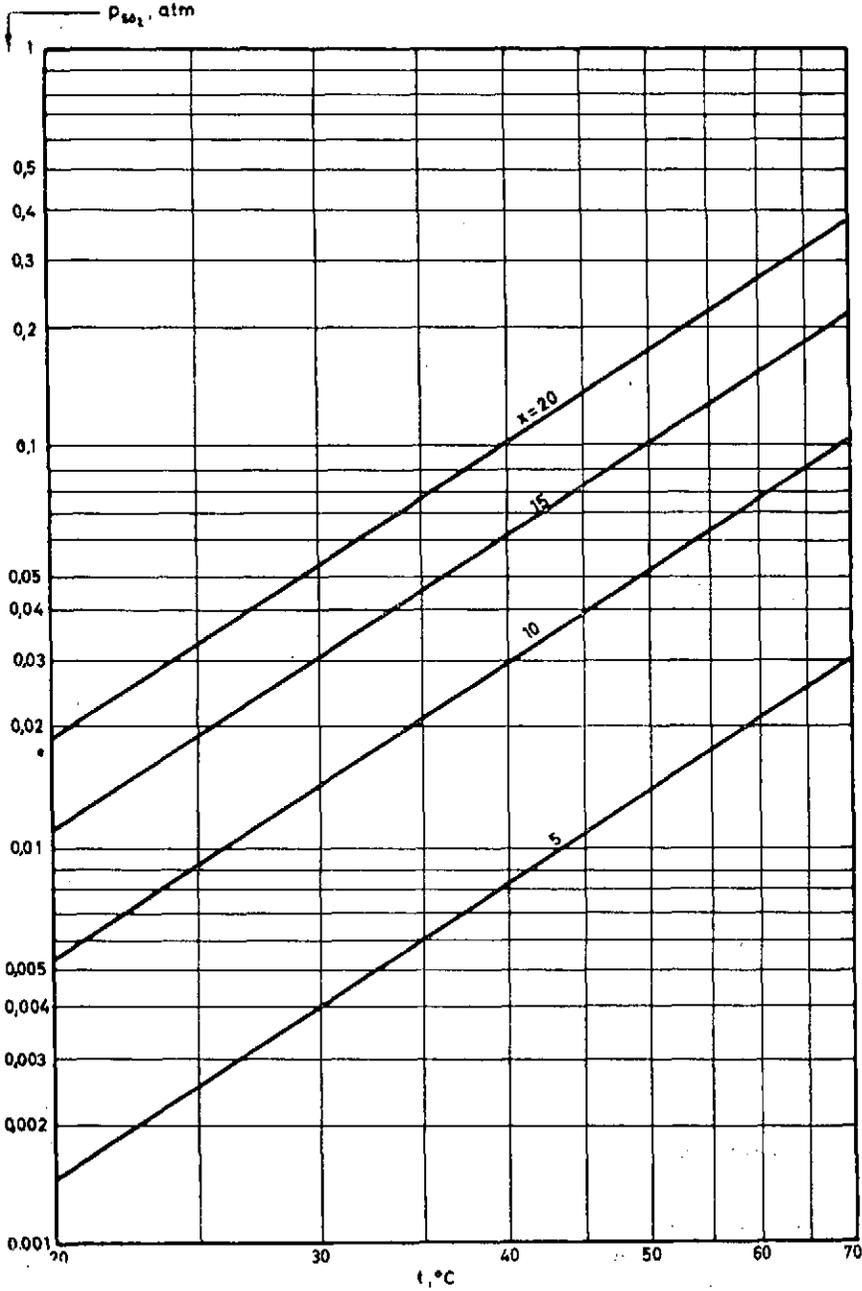


FIG. 25.-REPRESENTACION LOG. p_{SO_2} , atm vs $\frac{1}{t+C}$ PARA EL SISTEMA LIQUIDO SO₂-BP.



De la ecuación se deducen los valores de presión parcial que se tabulan a continuación:

TABLA XVI

$x, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{SO}_2}, \text{ atm}$
5	30	0,0010
	20	0,0014
	40	0,0081
	50	0,0135
	60	0,0211
10	20	0,0052
	30	0,0143
	40	0,0292
	50	0,0490
	60	0,0756
15	20	0,0111
	30	0,0302
	40	0,0617
	50	0,1053
	60	0,1597
20	20	0,0189
	30	0,0513
	40	0,1048
	50	0,1790
	60	0,2715

representados en las figuras 24 y 25.

2-metil, 5-etilpiridina

De forma análoga a todas las bases antedichas, los valores de las presiones de equilibrio de SO_2 obtenidos se han incluido en el Apéndice III formando la Tabla A-III-6.

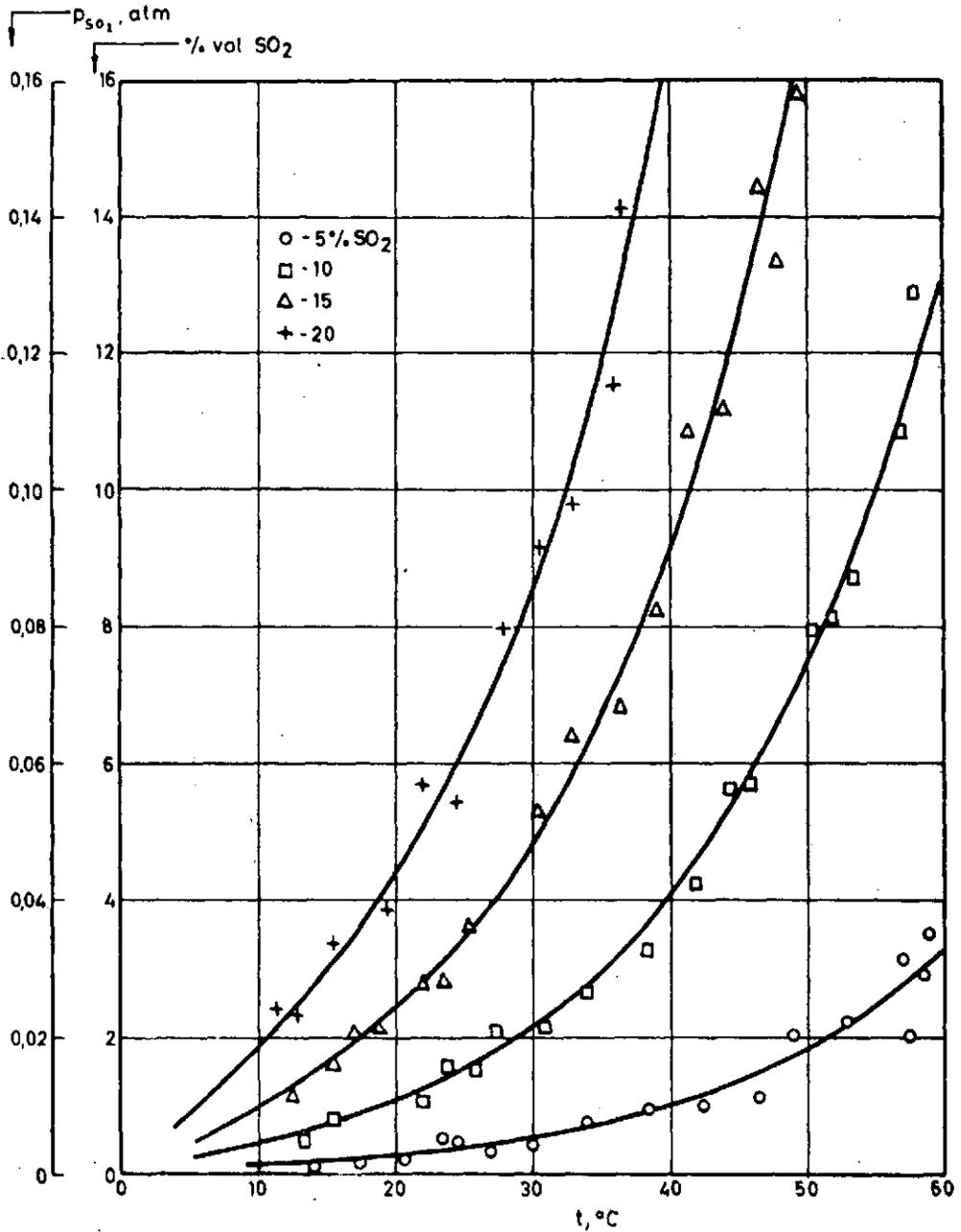


FIG.26 -PREIONES DE SO₂ EN EQUILIBRIO CON EL SISTEMA LIQUIDO SO₂-MEP



El ajuste realizado nos llevó a la ecuación final:

$$\log p = -\frac{2289,330}{t + 250} + 2,023 \log x + 4,476$$

de la cual se han deducido los siguientes valores de presión para varias temperaturas y concentraciones:

TABLA XVII

x, %	t, °C	p _{SO₂} , atm
5	20	0,0026
	30	0,0052
	40	0,0099
	50	0,0182
	60	0,0320
10	20	0,0105
	30	0,0210
	40	0,0403
	50	0,0738
	60	0,1302
15	20	0,0238
	30	0,0478
	40	0,0915
	50	0,1677
	60	0,2950
20	20	0,0426
	30	0,0855
	40	0,1637
	50	0,2970
	60	0,5330

Con estos valores se han podido construir las gráficas 26 de agrupamiento de la nube de puntos representada y 27 de representación directa de la ecuación:

III.44.—*Conclusión general de los resultados obtenidos*

Al igual que ocurría con los sistemas sólidos vistos anteriormente, es difícil establecer, con los datos obtenidos hasta aquí, un criterio general sobre la utilización en un proceso industrial de las bases estudiadas, ya que no se encuentra un orden absoluto de capacidad de retención del SO₂.

Sin embargo, podemos dar, bajo un punto de vista global, el siguiente orden de estabilidad creciente:

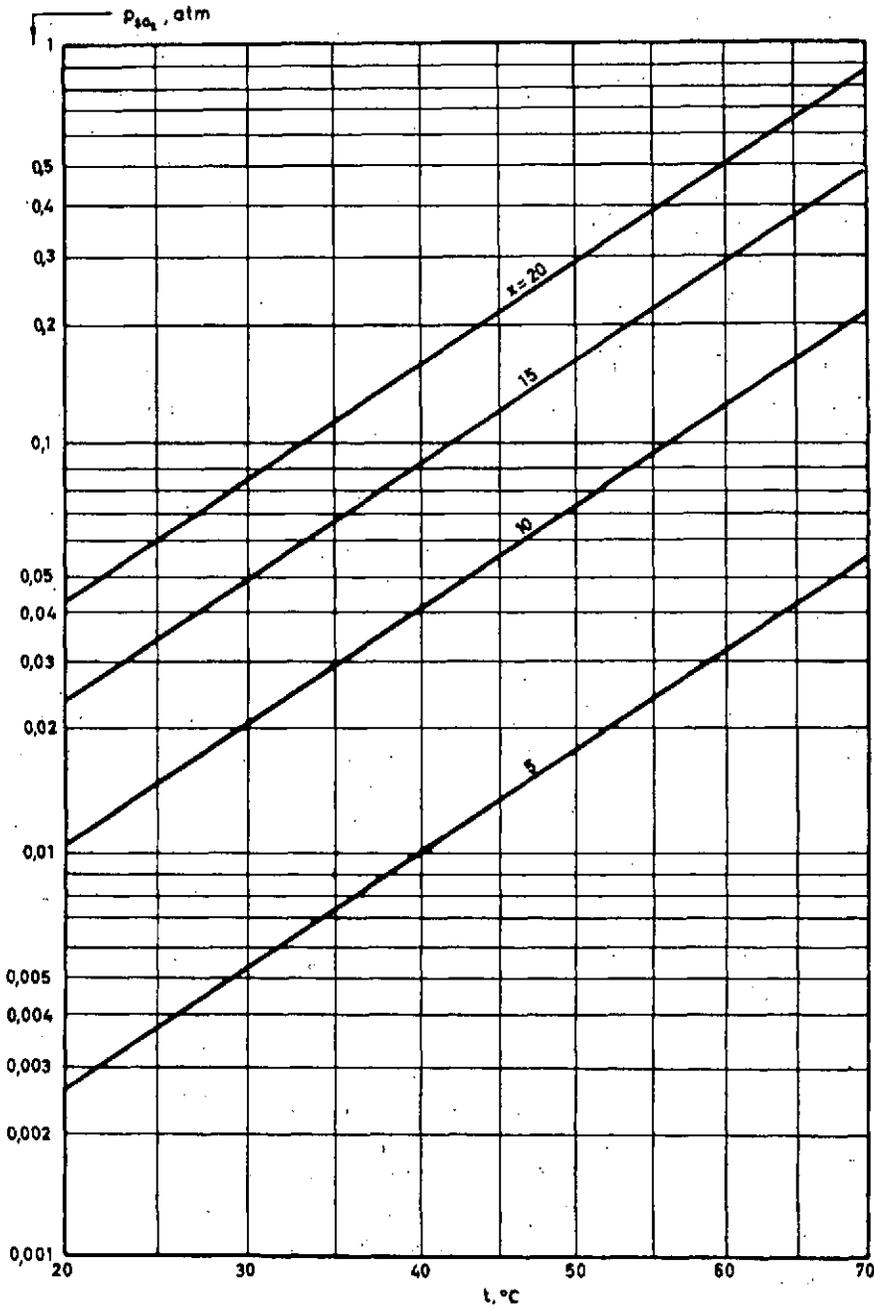


FIG.27.-REPRESENTACION: LOG P_{SO_2}, atm vs $\frac{1}{1+C}$ PARA EL SISTEMA LIQUIDO SO_2-MEP



MEP; α -picolina; 2,4-lutidina; Bp; γ -picolina, siendo de suponer que las dos bases no estudiadas, 2,6-lutidina y colidina, darán lugar a di soluciones de estabilidad superior a las estudiadas aquí, aunque la formación de sólidos abundantes que, como se indicó, nos ha impedido estudiarlas conjuntamente a las demás, puede ser un serio inconveniente para el normal funcionamiento de la columna de absorción que debería emplearse en un proceso industrial.

Creemos, a la vista de estos datos, que la Bp podría ser un producto útil para la industrialización del proceso de absorción de gases de concentración media en SO_2 , y aunque una elección final no es realizable con base en los únicos datos estudiados, el hecho de ser el producto de obtención más asequible en plano industrial le da, a tenor de otras consideraciones, una primacía bastante clara en este sentido.

III.5.—Equilibrios en los sistemas líquidos SO_2 -Bases pirídicas- H_2O de composición no definida

III.51.—Generalidades

Los trabajos de M. MUNICIO, IRIARTE y VIAN (38) sobre las condiciones de la reacción de oxidación del SO_2 absorbido en bases pirídicas han demostrado que, cuando este proceso se desarrolla sobre el sistema que contiene sólo estos componentes, la oxidación, que se inicia con velocidad apreciable, va progresivamente atenuándose y, finalmente, se paraliza sin llegar a completar su estequiometría.

En cambio, si se añade una cierta cantidad de agua al sistema, o se utiliza a priori como absorbente una disolución de agua en base, el proceso oxidativo mantiene una velocidad constante y útil hasta el agotamiento total del S^{+IV} .

La proporción de agua necesaria para llegar a este resultado ha sido estudiada en los antedichos trabajos, encontrándose que es necesario, como mínimo, un 10 % en peso en el absorbente inicialmente preparado.

Esta necesidad de adición de agua nos modifica sensiblemente la naturaleza del absorbente, de tal modo que los valores de las presiones parciales de SO_2 en equilibrio, que hemos calculado anteriormente, se alterarán de forma apreciable al estar ahora absorbido el gas en la disolución base-agua.

Deberemos, por tanto, si queremos conocer estos nuevos valores y con ellos la solubilidad del SO_2 en el nuevo absorbente, realizar un estudio totalmente análogo al de las bases puras, pero con disoluciones de diverso contenido en agua.

Esta serie experimental precisa, lógicamente, un número de determinaciones bastante mayor que el de las realizadas para las bases puras, dado que ahora influye como nueva variable la composición del absorbente. Por esta razón, serán también superiores las cantidades de bases necesarias, y por ello hemos iniciado la experimentación, paralela en sus operaciones y realización a la ya descrita en el apartado III.42, con la fracción de bases pirídicas del alquitrán de hulla, que es el producto que tenemos en mayor cantidad.

Inicialmente se pensó realizar este estudio con las proporciones de agua próximas al 10 %, ya que era presumible, por la muy inferior capacidad absorbente del agua con respecto a las bases observable en la comparación de la gráfica 1 con las que constituyen el Apartado III.43, que la desorción aumentaría paulatinamente conforme fuese aumentando la proporción de agua en base. Sin embargo, los valores de presión de SO_2 obtenidos para estas proporciones en los ensayos iniciales de tanteo demuestran que no es así, sino que la capacidad absorbente va aumentando paralelamente a la proporción de agua.

Esto nos ha obligado a ampliar nuestro campo de investigación a todo el rango de concentraciones posibles en el absorbente, en un intento de encontrar el mínimo de desorción que puede a priori preverse para una cierta concentración intermedia de agua, dado que la desorción tendrá que aumentar forzosamente en las zonas próximas al 0 % de base.

III.52.—Resultados experimentales

Fracción de bases pirídicas

Hemos realizado ensayos para esta fracción con proporciones de H_2O del 10, 15, 25, 40, 60 y 80 %, en peso.

Los valores medios representativos de los experimentales, expresados en p_{SO_2} , atm son los recogidos en la Tabla XVIII.

TABLA XVIII

Bp-H₂O

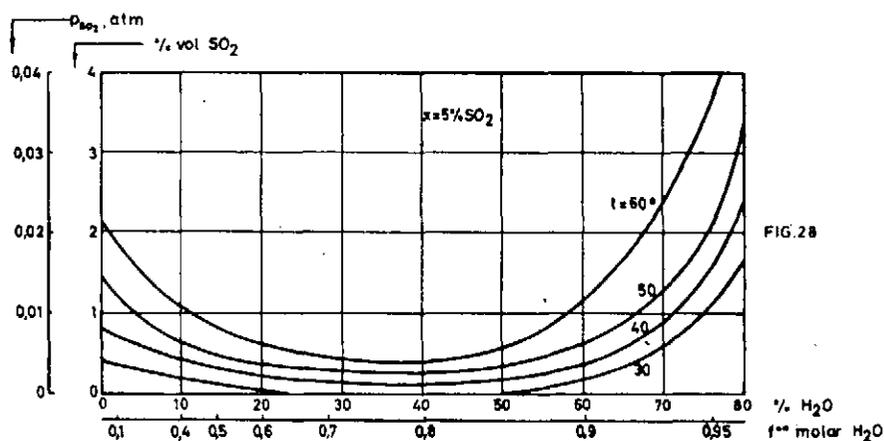
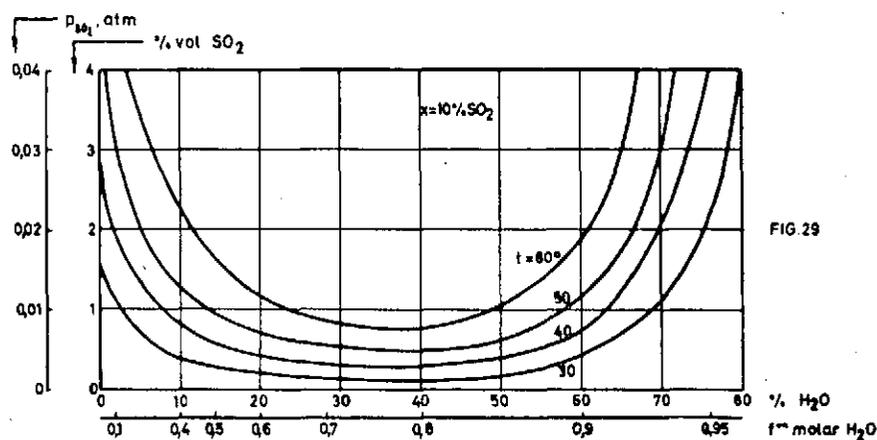
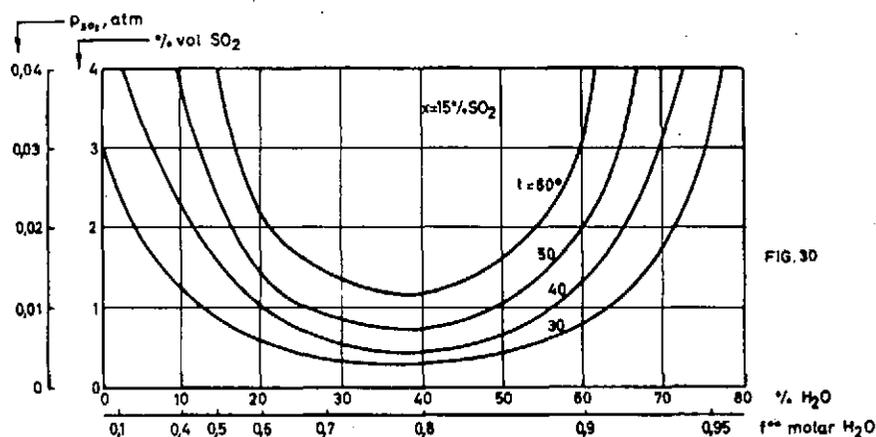
% H ₂ O	% SO ₂	t, °C			
		30	40	50	60
10	5	0,0021	0,0039	0,0050	0,0100
	10	0,0039	0,0075	0,0125	0,0219
	15	0,0104	0,0182	0,0362	0,0700
15	5	0,0011	0,0025	0,0046	0,0075
	10	0,0028	0,0055	0,0100	0,0160
	15	0,0097	0,0150	0,0231	0,0360
25	5	—	0,0014	0,0032	0,0053
	10	0,0021	0,0036	0,0061	0,0091
	15	0,0045	0,0072	0,0095	0,0150
40	5	—	0,0018	0,0025	0,0040
	10	0,0013	0,0031	0,0050	0,0075
	15	0,0031	0,0050	0,0074	0,0118
60	5	0,0015	0,0042	0,0065	0,0119
	10	0,0042	0,0070	0,0114	0,0190
	15	0,0081	0,0130	0,0200	0,0310
80	5	0,0017	0,0023	0,0350	0,0500
	10	0,0453	0,0705	0,1080	—
	15	0,0628	0,1015	—	—

todos ellos se han representado en las figuras 28, 29 y 30 en las cuales, para concentraciones de 5, 10 y 15 % de SO₂ absorbido se han construido las isotermas de absorción en el sistema de coordenadas: Concentración de SO₂ en gas (% en volumen, o presión parcial en atmósferas) vs composición del absorbente (% en peso de agua o fracción molar) (*).

En las curvas que se obtienen se puede apreciar perfectamente la existencia de la zona de mínimo de desorción que se preveía, y que se extiende entre el 25 y 60 % de agua en base, o expresándolo en fracciones molares, entre las relaciones 0,65 y 0,9, siendo difícil estimar el mínimo absoluto que puede considerarse localizado aproximadamente en el 40 % (fracción molar 0,8).

Este singular comportamiento del sistema es, en principio, de particular interés, dado que podemos hacer uso de él para conseguir un absorbente superior a las bases puras, y de precio muy inferior.

(*) Como peso molecular de las bases pirídicas, hemos tomado el medio deducido de los de las bases puras y de sus concentraciones en la fracción que se indicaron en la Tabla 1 del Apartado III-1. Su valor es de 107.



FIGS. 28, 29, 30.-PRESIONES DE SO_2 EN EQUILIBRIO CON LOS SISTEMAS SO_2 -BR-AGUA

Resulta ahora conveniente la comprobación de esta propiedad para las bases puras; para ello utilizaremos inicialmente la *2-metil, 5-etilpiridina*.

MEP.

Esta base no es totalmente miscible con el agua, ya que a partir de un 12 ó 13 % forma doble fase, pero al disolverse el SO_2 en el sistema éste se homogeniza por completo, con lo cual es posible realizar las determinaciones de forma totalmente exacta.

De los valores experimentales de la p_{SO_2} atm, directamente obtenidos para las distintas proporciones de agua, se han deducido los valores medios siguientes:

TABLA XIX
M.E.P.— H_2O

% H_2O	% SO_2	t, °C			
		30	40	50	60
10	5	0,0038	0,0082	0,0158	0,0290
	10	0,0130	0,0249	0,0453	0,0710
	15	0,0350	0,0540	0,0850	0,1365
25	5	—	0,0020	0,0041	0,0066
	10	0,0017	0,0039	0,0076	0,0232
	15	0,0067	0,0118	0,0290	0,0688
37,3	5	—	0,0019	0,0037	0,0059
	10	0,0012	0,0028	0,0054	0,0145
	15	0,0048	0,0079	0,0148	0,0380
40	5	—	0,0021	0,0042	0,0063
	10	0,0014	0,0032	0,0059	0,0150
	15	0,0050	0,0083	0,0153	0,0390
60	5	0,0019	0,0040	0,0075	0,0134
	10	0,0040	0,0064	0,0110	0,0215
	15	0,0080	0,0154	0,0342	0,0703

representados todos ellos en las figuras 31, 32 y 33 en las mismas ordenadas que en el caso anterior.

A la vista de estas curvas observaremos cómo la zona de mínimo no crítica se mantiene, en general, entre las mismas proporciones antes apuntadas, localizándose el mínimo aproximadamente en el 37 % de agua (fracción molar 0,8).

Creemos que estos dos sistemas estudiados pueden ser ya suficientes para confirmar la generalidad de este fenómeno, por esta razón no vamos a realizar el estudio de todo el campo de concentraciones para las restan-

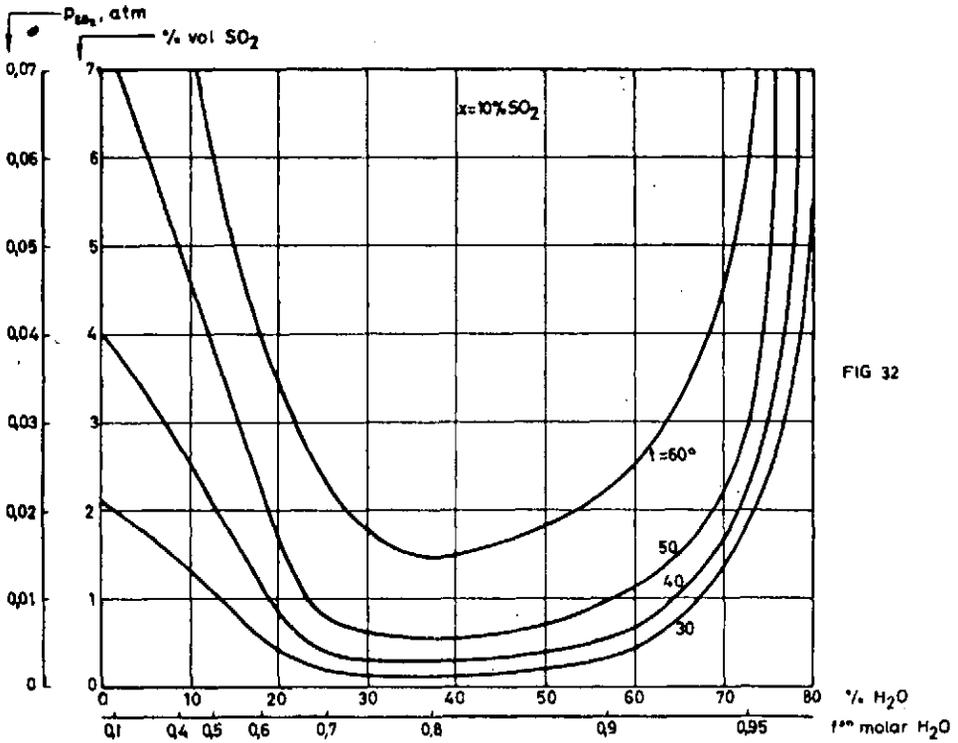


FIG 32

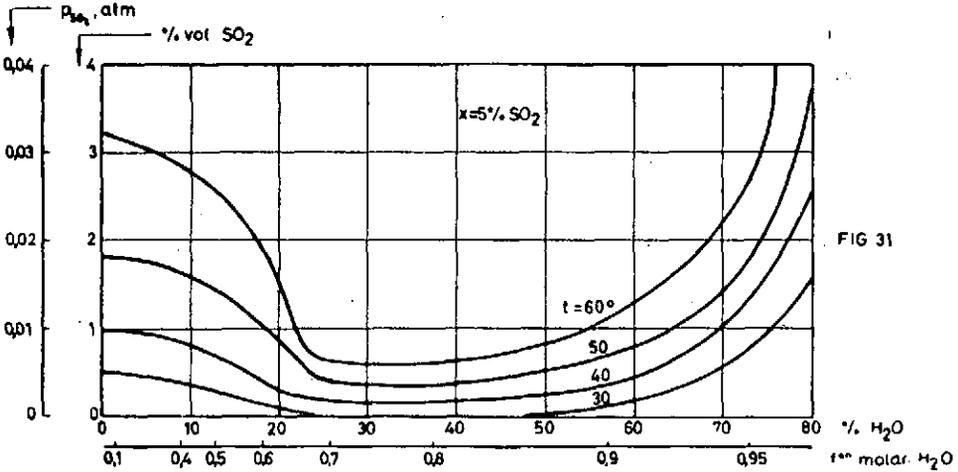


FIG 31

FIG 31,32 - PRESIONES DE SO₂ EN EQUILIBRIO CON LOS SISTEMAS SO₂ - MEP - AGUA



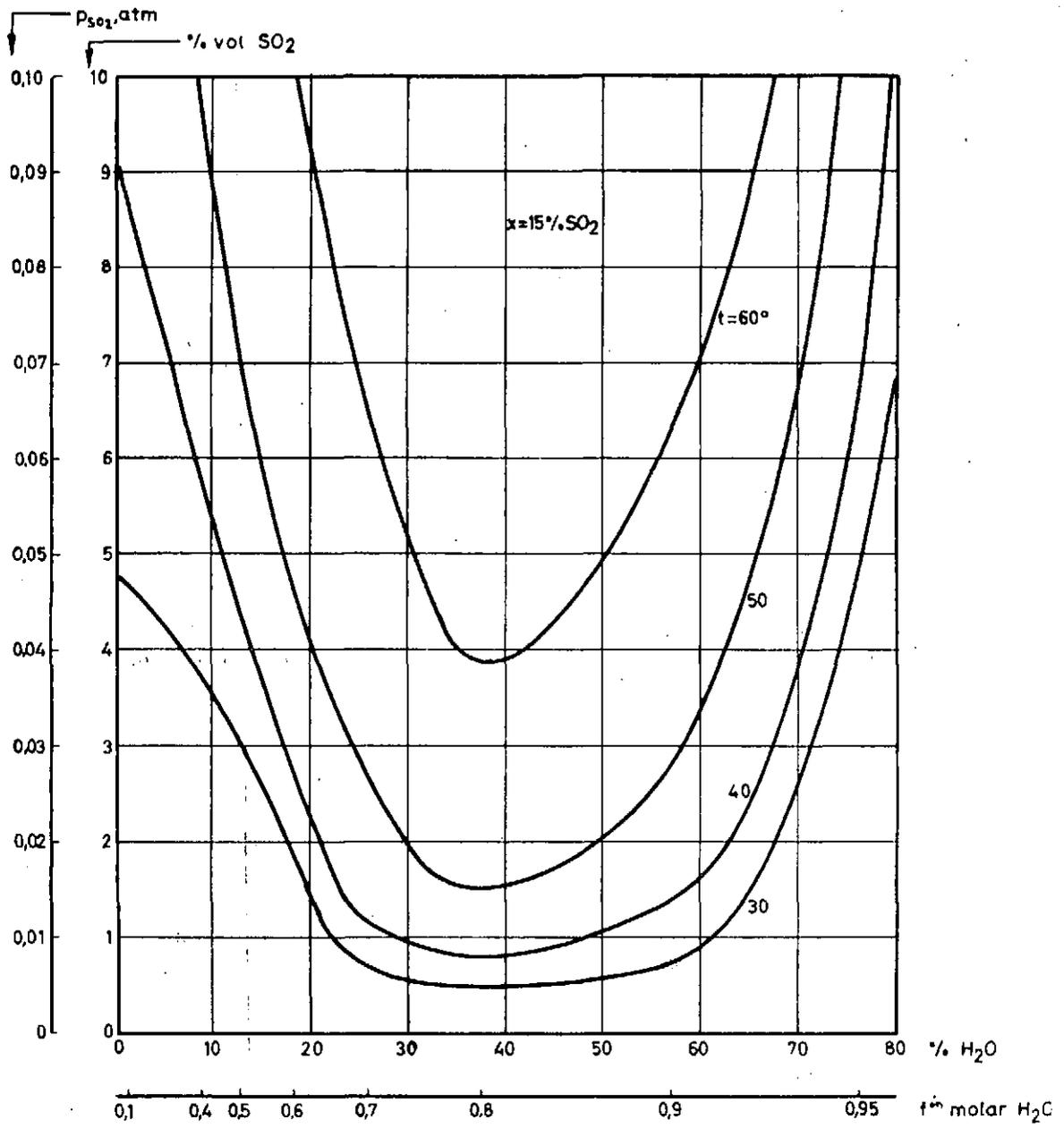


FIG. 33.-PRESIONES DE SO₂ EN EQUILIBRIO CON LOS SISTEMAS SO₂-MEP-AGUA



res bases puras, sino que experimentaremos con ellas las tres proporciones que hemos considerado como más críticas, las correspondientes a las proporciones en peso 25 y 60%, límites aproximados de la zona de mínimo, y la de fracción molar 0,8 que, parece ser, corresponde al mínimo absoluto.

Los valores medios deducidos de los de la $p_{S_{O_2}}$ atm se han representado en forma gráfica y numérica según se indica:

α -picolina:	Tabla XX	y gráficas	34
2,4-lutidina:	» XXI	»	35
2,6-lutidina:	» XXII	»	36
colidina simétrica:	» XXIII	»	37

Entre estas bases, la 2,4-lutidina y α -picolina forman, análogamente a la 2-metil, 5-etilpiridina, doble fase para elevadas proporciones de agua pero también se homogenizan al absorber SO_2 .

La presencia de agua en el sistema ha hecho posible la realización de las determinaciones para la 2,6-lutidina y colidina, las cuales, como se recordará del estudio de las bases puras, daban productos sólidos con el SO_2 , que ahora se encuentran hidrolizados, manteniéndose en disolución.

T A B L A X X

 α -picolina- H_2O

% H_2O	% SO_2	t, °C			
		30	40	50	60
25	5	—	0,0022	0,0046	0,0080
	10	0,0030	0,0050	0,0083	0,0138
	15	0,0052	0,0102	0,0184	0,0298
43,7 (0,8 M)	5	—	0,0014	0,0030	0,0052
	10	0,0017	0,0035	0,0058	0,0106
	15	0,0030	0,0058	0,0100	0,0164
60	5	0,0015	0,0033	0,0066	0,0122
	10	0,0040	0,0066	0,0112	0,0207
	15	0,0067	0,0137	0,0230	0,0377

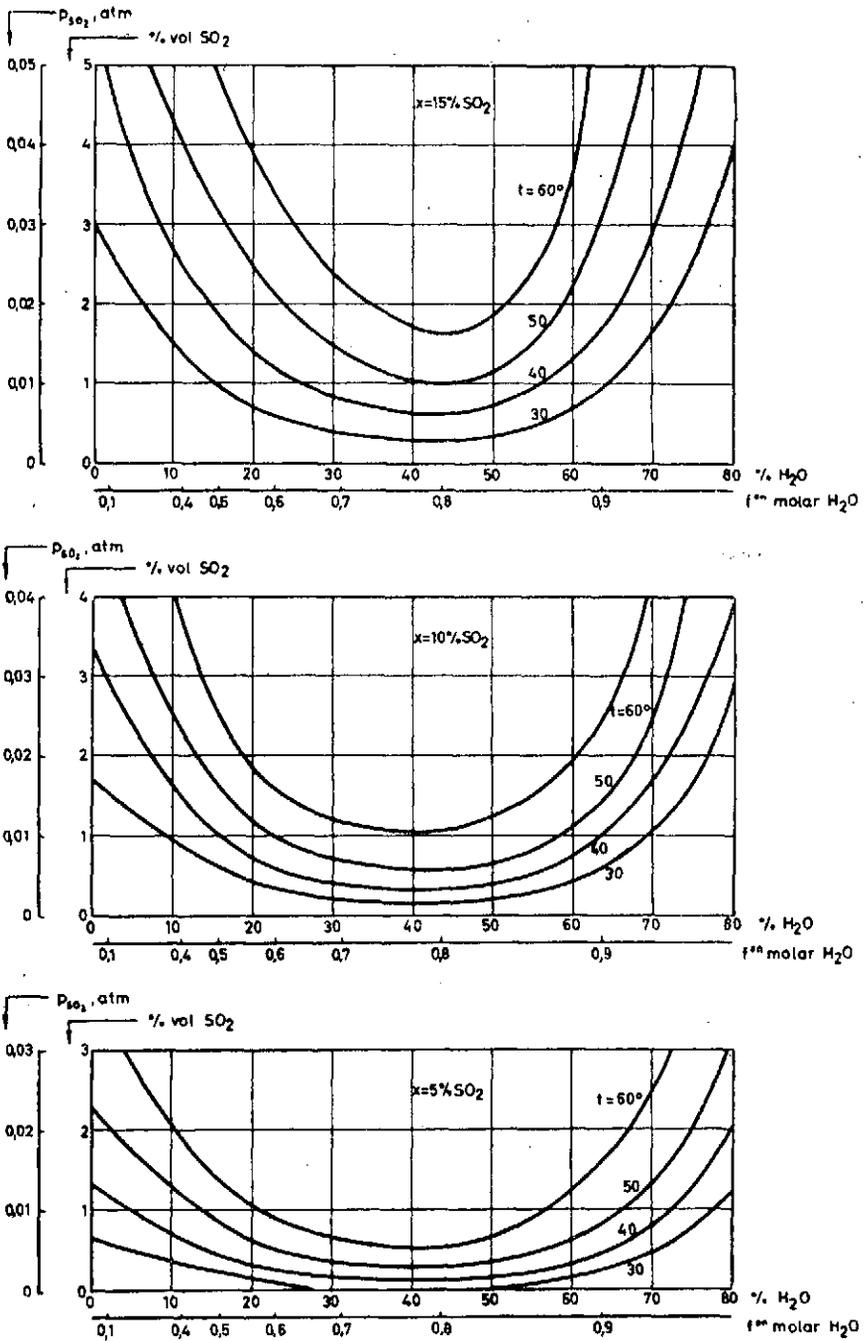


FIG.34.-PRESIONES DE SO₂ EN EQUILIBRIO CON LOS SISTEMAS
SO₂- α -PICOLINA-AGUA



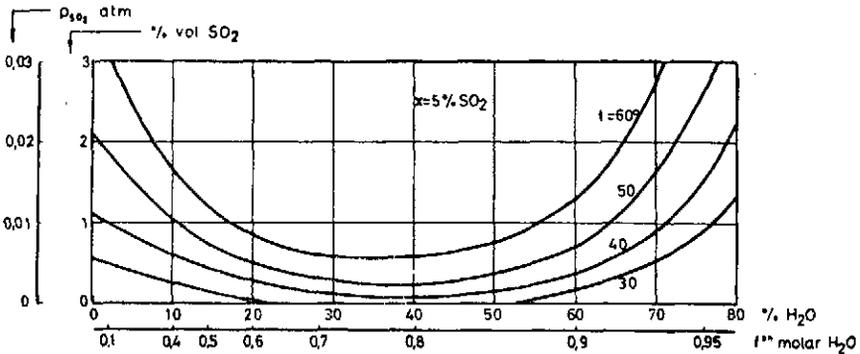
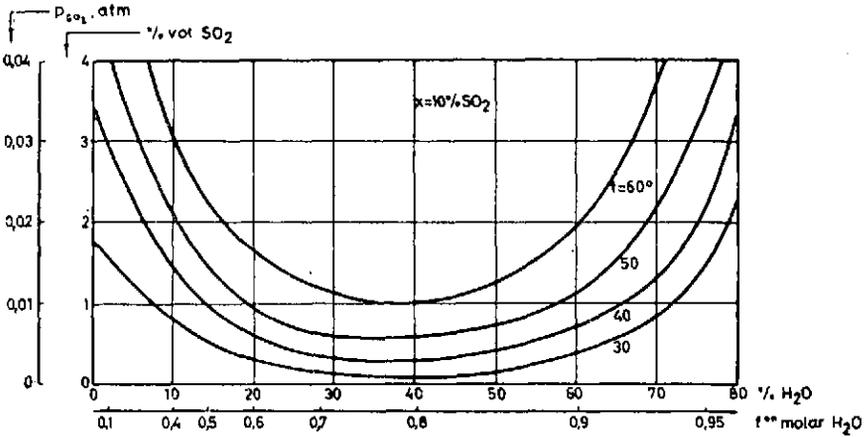
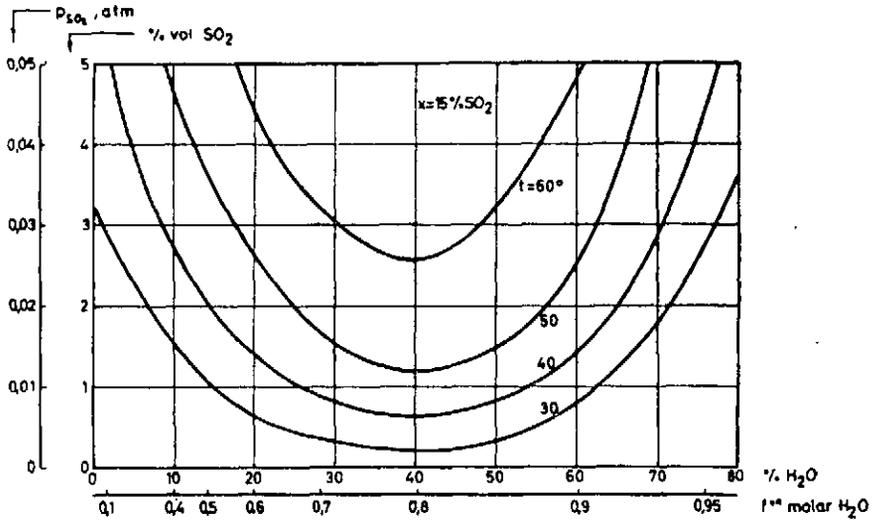


FIG 35 -PRESIONES DE SO_2 EN EQUILIBRIO CON LOS SISTEMAS SO_2 -24-LUTIDINA-AGUA



TABLA XXI

2,4-lutidina-H₂O

% H ₂ O	% SO ₂	t, °C			
		30	40	50	60
25	5	—	0,0018	0,0036	0,0056
	10	0,0020	0,0038	0,0067	0,0132
	15	0,0057	0,0103	0,0197	0,0354
40 (0,8 M)	5	—	0,0010	0,0022	0,0045
	10	0,0010	0,0028	0,0059	0,0100
	15	0,0025	0,0062	0,0117	0,0188
60	5	0,0017	0,0034	0,0070	0,0128
	10	0,0040	0,0068	0,0116	0,0200
	15	0,0079	0,0136	0,0260	0,0468

TABLA XXII

2,6-lutidina-H₂O

% H ₂ O	% SO ₂	t, °C			
		30	40	50	60
25	5	—	—	0,0015	0,0050
	10	—	0,0022	0,0052	0,0086
	15	0,0032	0,0057	0,0108	0,0207
40 (0,8 M)	5	—	—	0,0010	0,0037
	10	—	0,0013	0,0036	0,0070
	15	0,0017	0,0040	0,0084	0,0148
60	5	—	0,0013	0,0032	0,0081
	10	0,0014	0,0040	0,0090	0,0182
	15	0,0054	0,0100	0,0190	0,0355

TABLA XXIII

Colidina-H₂O

% H ₂ O	% SO ₂	t, °C			
		30	40	50	60
25	5	—	—	0,0014	0,0043
	10	—	0,0008	0,0030	0,0068
	15	0,0017	0,0038	0,0070	0,0144
37,3 (0,8 M)	5	—	—	0,0010	0,0033
	10	—	—	0,0020	0,0059
	15	0,0009	0,0030	0,0055	0,0105
60	5	—	0,0013	0,0028	0,0061
	10	0,0008	0,0024	0,0053	0,0112
	15	0,0034	0,0067	0,0140	0,0262

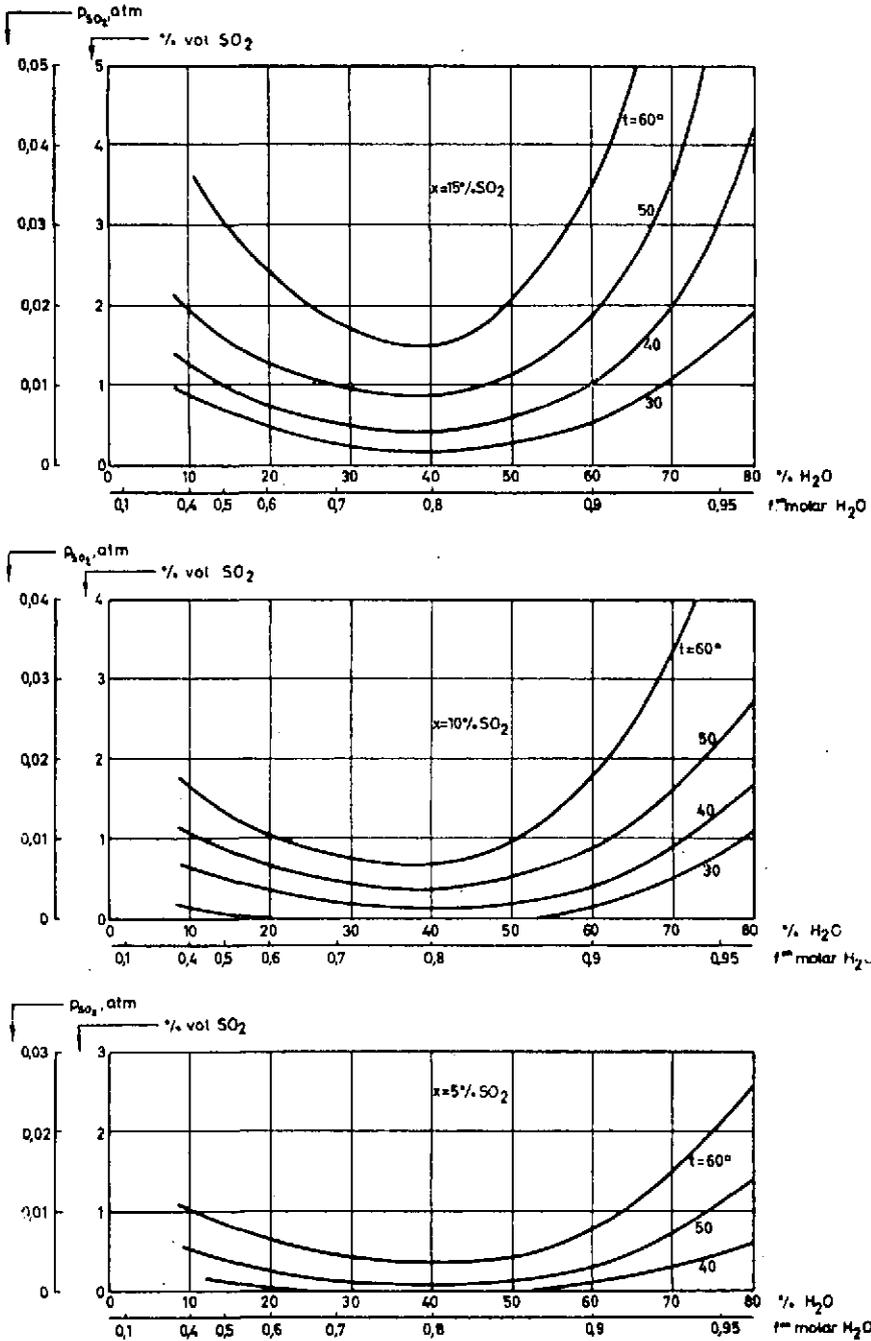


FIG.36.-PRESIONES DE SO₂ EN EQUILIBRIO CON LOS SISTEMAS
SO₂ - 2,6 - LUTIDINA - AGUA



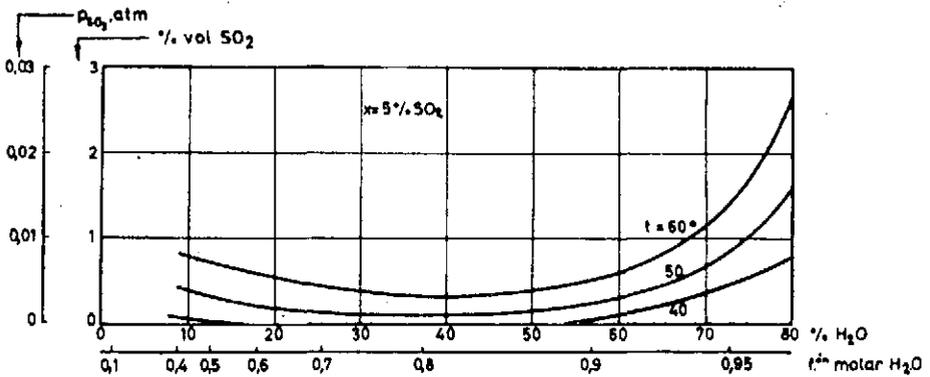
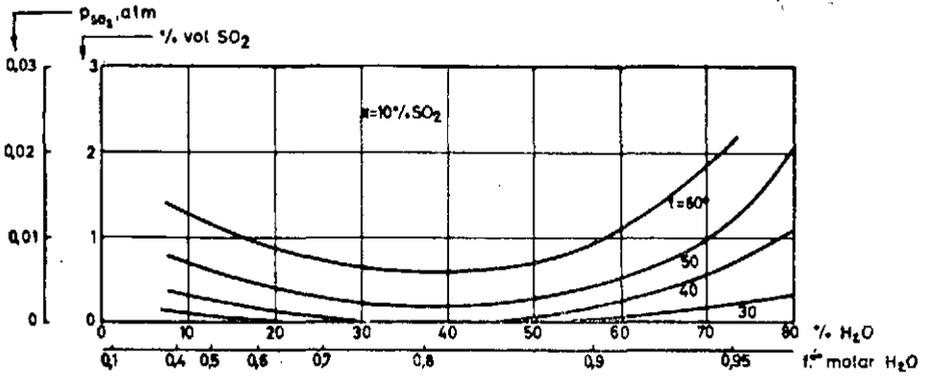
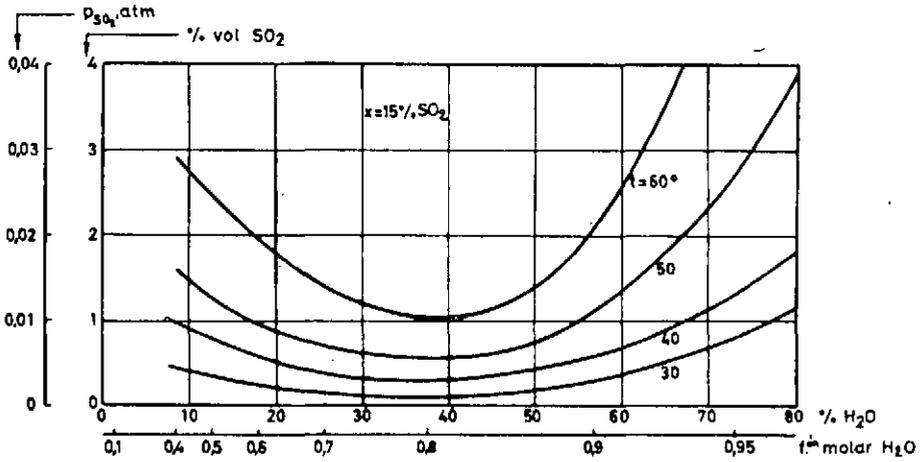


FIG. 37.- PRESIONES DE SO₂ EN EQUILIBRIO CON LOS SISTEMAS
SO₂ - COLIDINA - AGUA



III.53.—*Interpretación de resultados*

No resulta de interés, dada la finalidad de aplicación eminentemente técnica de los resultados de nuestra experimentación, el llegar en estos sistemas a ecuaciones análogas a las anteriormente calculadas para las bases puras.

Esto es debido a que la pequeña diferencia generalmente existente entre los valores de la presión de SO_2 en equilibrio de la amplia zona de mínimo hace que no se pueda plantear como crítica la utilización de una proporción de agua definida en un proceso de absorción, ya que para la elección de esta proporción óptima en el absorbente industrial tendríamos que considerar factores extrínsecos al equilibrio en sí, tales como la posible diferencia entre la cinética de la posterior oxidación para las diversas proporciones de agua, o el estudio del absorbente económicamente óptimo para cada concentración de SO_2 en gases.

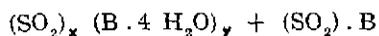
Tampoco creímos en un principio incluíble en nuestro estudio la interpretación de la naturaleza del fenómeno químico que nos motiva este especial comportamiento del absorbente mezcla. Pese a ello, y trazando así las directrices de una posible investigación posterior en este sentido, plantearemos dos interpretaciones que podrían justificarlo:

1.º) La formación de un hidrato o solvato estable.

Esta teoría viene apoyada por el cambio de posición del mínimo absoluto para cada base, aproximándose siempre a la fracción molar 0,8 correspondiente a la relación 1 mol de base: 4 moles de agua. Según esto, esta relación sería la correspondiente a un hidrato estable, hidrato de fórmula general $(\text{SO}_2)_x (\text{B} \cdot 4 \text{H}_2\text{O})_y$, ya que no es posible pensar que se encuentre formado en el absorbente puro dado que en muchos casos, como ya indicamos en la MEP, 2-4-lutidina y α -picolina, tenemos doble fase mucho antes de llegar a esta relación 1:4.

Apoyándonos en esta teoría, podríamos interpretar los comportamientos del sistema en las tres grandes zonas que con facilidad se observan en cualquier curva de las representadas anteriormente y que, genéricamente, reproducimos en la fig. 38.

En la zona I, el sistema está constituido por un reparto de SO_2 entre la base pura y la forma tetrahidratada de ella:



como en esta zona la relación de concentraciones, por no haber aún agua suficiente es:

$$\{(\text{B} \cdot 4 \text{H}_2\text{O})\} < \{\text{B}\}$$

la absorción es mejor que la de la base pura, pero no mínima.

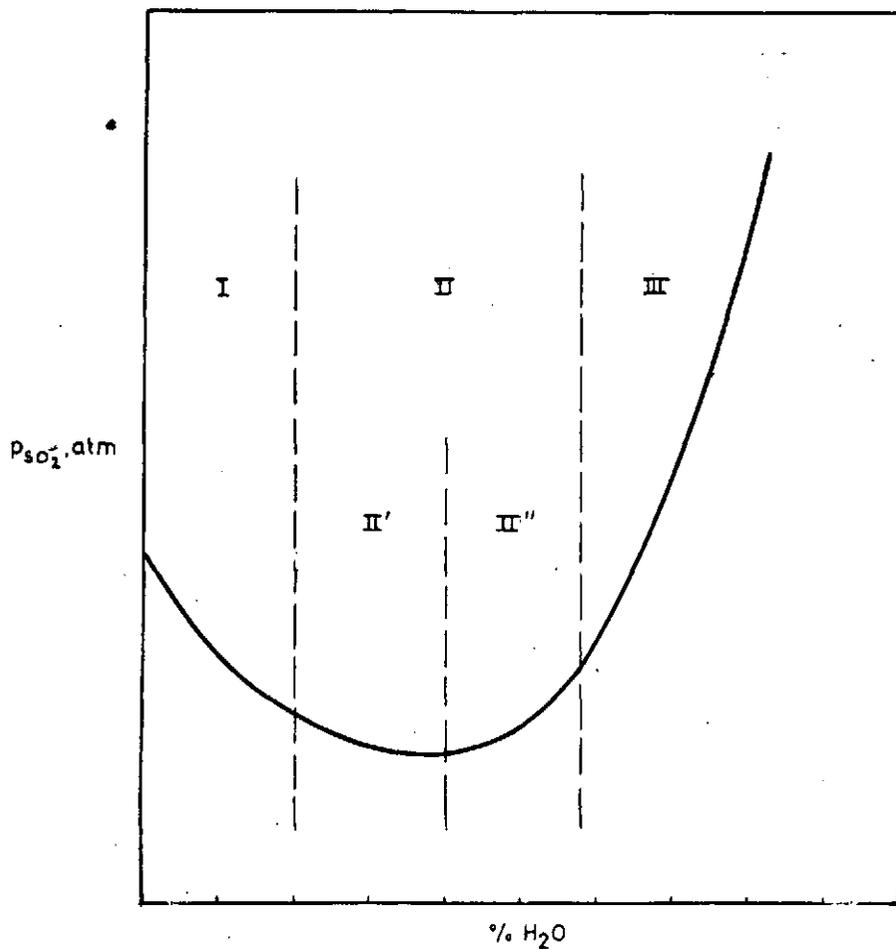
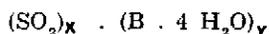


FIG.38 - CURVA TÍPICA DE VARIACION DE LAS PRESIONES DE SO_2 EN EQUILIBRIO CON LOS SISTEMAS SO_2 -Bp-AGUA.

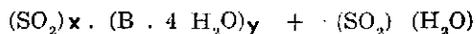
En la zona II, el reparto de SO₂ se efectúa hacia dos sistemas distintos, según las subzonas II' y II''; en la primera tendremos cualitativamente los mismos componentes que en la I, pero las concentraciones habrán variado hacia:

$$[(B \cdot 4 H_2O)] > [B]$$

desigualdad que se desplazará paulatinamente hasta el mínimo exacto, de fracción molar 0,8, donde sólo habrá:



A partir de este mínimo entramos en II'', donde el componente en exceso es el agua, ocurriendo el reparto según:



con una relación de concentraciones en el absorbente:

$$[(B \cdot 4 H_2O)] > [H_2O]$$

y con el consiguiente empeoramiento de la absorción.

Finalmente, en la zona III la anterior relación de concentraciones se habrá inclinado claramente a favor del agua:

$$[(B \cdot 4 H_2O)] < [H_2O]$$

y en el reparto de SO₂ tendremos un aumento progresivo de la combinación (SO₂) (H₂O), con la consiguiente pérdida brusca de capacidad absorbente.

2.º) La ionización de la base constituyente del sistema.

Esta teoría se fundamenta en que la base pura, cuando está combinada con el SO₂ solamente, mantiene su forma molecular, pero al estar disuelta en el agua se disocia parcialmente según:



equilibrio que nos produce el consiguiente aumento del pH del sistema y, por tanto, una mayor facilidad para la captación de las moléculas de SO₂, o de los iones SO₃H⁻ producidos a partir de ellas.

Pero, frente a estos efectos favorables, encontramos los desfavorables de la absorción parcial del SO_2 por el agua y de la hidrólisis y, como conforme nos vamos desplazando hacia menores concentraciones de base estos últimos irán compensando a los anteriores, es lógico que a una cierta concentración encontremos una capacidad absorbente máxima que tenderá a disminuir paulatinamente.

Es muy posible que los mecanismos expresados por estas dos teorías no sean independientes, ya que no son en absoluto contradictorios y, caso de ser cierto el primero estaría siempre acompañado del segundo que debe existir en todos los casos, sin embargo, lo que no podemos prever es cuál imprimirá fundamentalmente carácter al sistema, y por esto creemos no equivocarnos al resumir los fenómenos que ocurren en estos sistemas como mezcla de solvatación, ionización e hidrólisis, que determinan por el predominio de cada uno en la zona de concentraciones en que nos encontremos una mayor o menor estabilidad total.

Hemos intentado encontrar una vía experimental rápida que nos pudiese dar luz y comprobación a estas teorías. Para ello, se han seguido, siempre en ensayos de tanteo, métodos tonométricos, conductimétricos y de medida de pH. Pero los complejos problemas que presentan en su estudio las disoluciones concentradas, tanto por los errores que se implican en las medidas de sus propiedades, como por la carencia de datos bibliográficos sobre ellas, nos han llevado a obtener unos primeros datos incongruentes a este respecto, haciéndonos soslayar en esta sección la definitiva interpretación de estos fenómenos, sobre cuyo posible mecanismo insistiremos nuevamente tras la consideración de los resultados de las secciones III-6 y III-7 donde estudiamos estos mismos sistemas bajo otro aspecto.

III. 6.—Calores de absorción del SO_2 en bases pirídicas.

III.61.—Características e interés del estudio de esta propiedad

Por el estudio realizado hasta ahora sobre las propiedades físico-químicas relativas a la estabilidad de los sistemas formados por el SO_2 y las bases pirídicas, observamos la enorme influencia que sobre los valores de todas ellas tiene la temperatura de trabajo, cuyo incremento perjudica siempre a la capacidad de asociación de los dos componentes.

El valor de esta temperatura dependerá, en el proceso industrial, de la que tengan a priori los gases a absorber o el absorbente utilizado, y de la elevación que sobre ésta se produzca por efecto del calor liberado en la absorción.

El valor de la primera estará limitado por las premisas de funcionamiento del proceso, dependientes de la recuperación de SO_2 que se desee

conseguir y de la influencia de las operaciones necesarias para el enfriamiento de los gases en el balance económico del procedimiento.

El incremento de temperatura sobre la inicial anterior se deberá solamente a la cuantía del calor de absorción del SO_2 en el absorbente que estemos utilizando. Este calor, salvo cuando tenga valores muy bajos, deberá ser eliminado por una adecuada refrigeración de la sección de absorción, ya que toda elevación de temperatura será desfavorable a la absorción del gas.

De aquí el interés que, para un establecimiento de las condiciones de funcionamiento de un proceso de absorción, tiene el conocer los valores de esta propiedad para cada uno de los absorbentes estudiados anteriormente, puesto que así podremos conocer la elevación total de temperatura que se nos provocaría y, consiguientemente, la cantidad de calor a eliminar.

Pese a encontrarnos ante un caso de absorción con reacción química, lo que está plenamente demostrado por la existencia de compuestos estables de estequiometría definida entre el gas y el líquido absorbente, no desechamos la posibilidad de una dependencia entre los calores de absorción y la concentración de SO_2 en el absorbente. Por esta razón, determinaremos precisamente, no un calor desprendido único para una concentración dada, sino los distintos valores para diversas concentraciones, relacionándolos posteriormente entre sí por medio de una ecuación o de una representación gráfica.

III.62.—Método experimental

La naturaleza de la propiedad que vamos a estudiar en esta sección implica necesariamente la realización de un método calorimétrico (48). Esto nos ha llevado a la conveniencia de montar un sencillo calorímetro de laboratorio.

Las partes constituyentes del mismo son:

A.—Vaso calorimétrico Dewar, de paredes especulares y con doble pared que encierra cámara de vacío.

B.—Soportes del vaso, contruídos en corcho por sus propiedades aislantes.

C.—Vaso exterior de vidrio de pared sencilla que limita una cámara aislante de aire entre él y A.

D.—Tapas de corcho para los vasos A y C con orificios para termómetro, agitador y calorífero.

E.—Termómetro con escala de 0 a 50°C , graduado en décimas de grado.

F.—Varilla agitadora de vidrio.

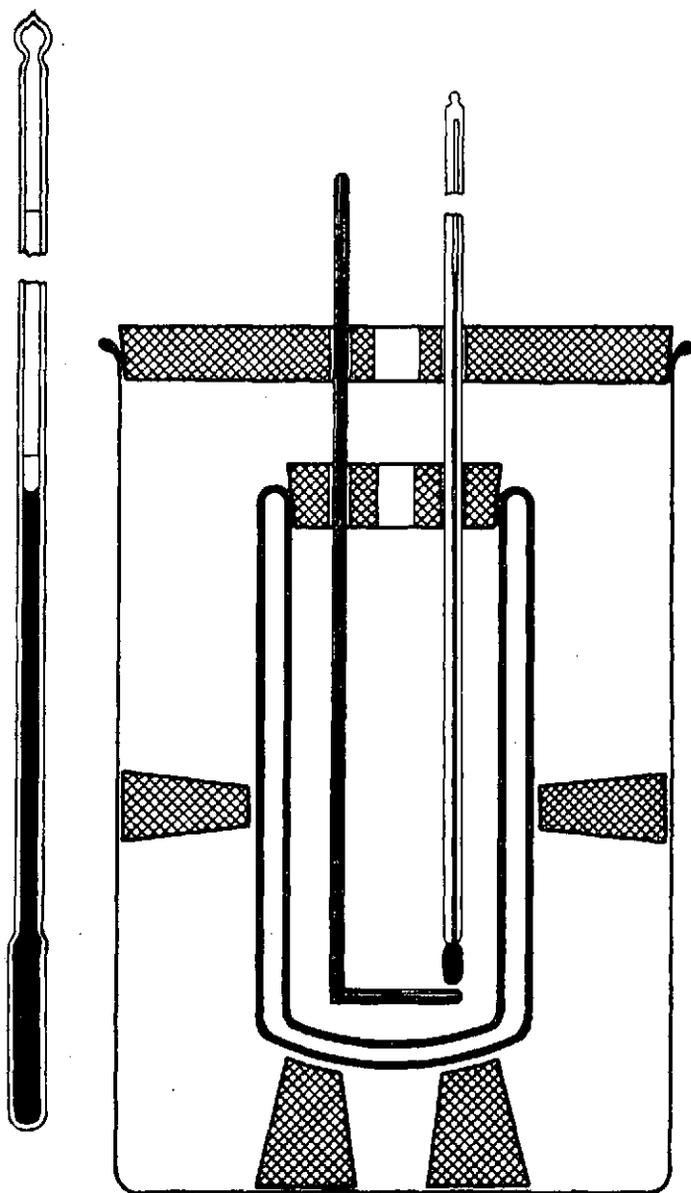


FIG. 39. - CALORIMETRO DE LABORATORIO Y CALORIFERO

Desde un punto de vista global, la marcha experimental a seguir consiste en la medida del incremento de temperatura que provoca la absorción de una cantidad conocida de SO_2 en una cierta masa de disolución de SO_2 en absorbente de una concentración dada.

Vemos cómo, aparte de la operación de pesada exacta de las cantidades de disolución y de SO_2 que introducimos en ella, es de importancia fundamental una medida correcta del incremento de temperatura que tiene lugar, y para conocer este valor con la mayor precisión, deberemos aplicar la corrección de *no adiabatismo*.

Esta nos permite subsanar el error que representa el calentamiento o enfriamiento del líquido contenido en el calorímetro a causa de la diferencia de temperatura con el ambiente. En muchos casos, sin embargo, si la diferencia de temperatura con el medio exterior es pequeña o el aislamiento muy efectivo, este error es mínimo y no será necesaria esta corrección.

La realización correcta de la medida se hace del modo siguiente: Una vez lleno el calorímetro de líquido se introduce el agitador y el termómetro y se mide la temperatura de minuto en minuto, agitando durante unos minutos a partir de la estabilización o variación regular de la temperatura; una vez que esto ocurra, realizamos la operación correspondiente al proceso que se estudia, siempre tomando la temperatura con los mismos intervalos de tiempo que antes; aún se toman nuevos valores hasta conseguir una nueva estabilización que nos indique el final de la liberación o absorción de calor por el fenómeno investigado.

A partir de estos datos de temperatura frente a tiempo se puede calcular el verdadero incremento de temperatura por extrapolación gráfica.

Para su realización es precisa la representación en un papel milimetrado de la variación temperatura-tiempo (fig. 40); normalmente tendremos una curva con tres tramos fundamentales: dos rectos y casi horizontales de enfriamiento o calentamiento por el ambiente, y entre ellos uno de elevada pendiente con punto de inflexión, correspondiente al proceso en sí. Una vez trazada por el punto de tiempo medio del proceso una paralela al eje de ordenadas se obtienen las intersecciones de los tramos horizontales con esta recta, y ellos nos limitan la casi verdadera variación de temperatura, la cual, como puede comprenderse fácilmente, es muy similar a la que tendría lugar si el proceso se hubiese realizado instantáneamente y, por tanto, sin cambio de calor con el ambiente.

Para poder evaluar exactamente la cantidad de calor que provocó el incremento de temperatura medido es preciso que conozcamos antes los calores específicos de las disoluciones que manejaremos y, por tanto, hemos de calcular, ante todo, los valores de esta propiedad. Para ello, utili-

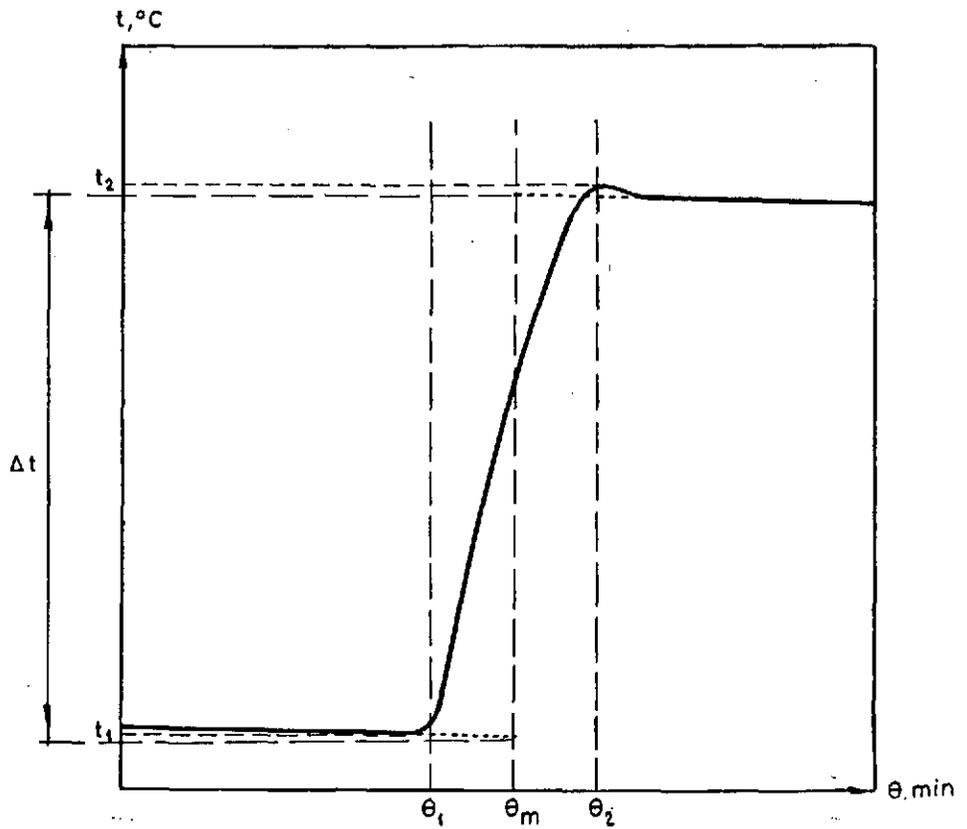


FIG. 40.-CORRECCION DE NO ADIABATISMO PARA EL VALOR DE Δt

zamos el mismo calorímetro descrito anteriormente y el calorífero que se incluye asimismo en la fig. 39.

Este calorífero consiste en un gran depósito de tipo termométrico prolongado por un vástago hueco por cuyo interior puede elevarse la columna de mercurio al aumentar la temperatura. En vez de escala este vástago sólo tiene dos trazos que corresponden, aproximadamente, a los 40° C y 70°C. El paso de la columna de mercurio de un enrase a otro corresponde a una cantidad de calor fija intercambiada por todo el sistema del calorífero, y que en nuestro caso en que había sido calibrado en el laboratorio para anteriores determinaciones, nos fue dada con un valor de:

$$Q_{\text{calorif.}} = 456 \text{ cal.}$$

Con este calor conocido procedimos a calcular el equivalente en agua del calorímetro, operación tan sencilla y conocida que no creemos necesario describir, y que nos dió como valor el de:

$$E_{\text{agua}} = 25,3 \text{ grs.}$$

El resto de la experimentación se realizó por medio de las siguientes operaciones:

a) Preparación de disoluciones con distintas concentraciones de SO₂ en absorbente de las comprendidas entre 0 y 20 % en peso.

b) Colocación de una cierta cantidad de disolución, previamente pesada, en el vaso del termostato.

c) Medida de la temperatura de la disolución, operación que se realiza con las precauciones debidas, ya indicadas anteriormente.

d) Introducción del calorífero en la disolución en el momento exacto en que, por enfriamiento al aire, pase el final de la columna, que había sido elevada anteriormente, por el enrase superior.

e) Agitación constante de la disolución mientras el límite de la columna de mercurio pasa del enrase superior al inferior, sacando en ese instante el calorífero del vaso.

f) Medida de la nueva temperatura, agitando posteriormente hasta llegar a una variación lenta y progresiva.

Si tomamos un peso de disolución M y es Δt la variación de temperatura observada, el valor del calor específico será:

$$C_e = \frac{Q_{\text{calorif.}} - E_{\text{agua}} \cdot \Delta t}{M \cdot \Delta t} = \frac{456 - 25,3 \cdot \Delta t}{M \cdot \Delta t}$$

La serie indicada de operaciones puede repetirse sucesivamente para una misma disolución, siempre que se procure no trabajar en zonas de temperaturas muy dispares, o para disoluciones de diferente concentración en SO_2 .

Una vez conocida la variación del calor específico con la concentración de SO_2 para los diversos absorbentes utilizados podremos pasar el cálculo de los calores de absorción.

Anteriormente indicamos cuál era la esencia del procedimiento, y ahora describiremos las operaciones a realizar:

a) Colocación de una cantidad conocida de absorbente puro en el vaso calorimétrico.

b) Medida de su temperatura hasta entrar en la zona de variación estabilizada.

c) Borboteo de una corriente de SO_2 en el líquido, agitando continuamente al mismo tiempo, y midiendo la temperatura final tras cesar el paso de gas.

d) Pesada de la disolución, o del sistema conjunto, para conocer así la cantidad de SO_2 absorbida.

Al realizar estas operaciones sucesivamente iremos teniendo cada vez absorciones de gas en disoluciones de una mayor concentración.

Representaremos por Δt la variación de temperatura, y por Δm los gramos de SO_2 absorbidos en una masa M de absorbente durante una medida. Siempre que Δm no sea muy grande podremos tomar como concentración media del intervalo en que estemos trabajando, a efectos de referir a ella el calor de absorción medio q y el calor específico medio c_p , la media aritmética de las concentraciones inicial y final del mismo. El error que se comete siguiendo esta norma de trabajo se ha comprobado que es muy pequeño, haciéndose menor cuanto más corto sea el intervalo de concentraciones tomado.

La relación que aplicaremos para el valor de q es:

$$q = \frac{(M + \frac{\Delta m}{2}) \Delta t + 25,3 \Delta t}{\Delta m}$$

Todos los valores obtenidos los representamos en el sistema de coordenadas calor de absorción (cal/gr de SO_2) vs concentración de SO_2 en la disolución (% en peso), obteniendo de esta forma curvas susceptibles de ajuste posterior a ecuaciones numéricas.

III.63.—Resultados experimentales e interpretación de ellos.

Se han realizado series experimentales con todos los sistemas constituidos por bases puras estudiados hasta ahora y con la fracción de bases pirídicas del alquitrán. Se excluyeron solamente la colidina y la 2,6-lutidina que, al igual que ocurría en la determinación de las isotermas de absorción, forman productos sólidos con el SO_2 que provocan anomalías en los resultados.

Asimismo, se ha estudiado en el Apartado III-7 la variación de esta propiedad con el contenido en agua del absorbente en los sistemas Bases pirídicas-agua y MEP-agua, a fin de obtener las analogías presumibles entre esta variación y la ya hallada anteriormente para las presiones de SO_2 en equilibrio en éstos sistemas.

Los valores experimentales obtenidos directamente, y los derivados inmediatamente de ellos, se encuentran en las tablas que se indican del Apéndice V y han sido representados en forma gráfica en los apartados correspondientes a cada sistema.

 α -picolina

Todos los valores experimentales incluidos en las tablas A-IV-1 y A-IV-2 del Apéndice V han sido llevados a la gráfica 41.

La agrupación de puntos nos sugiere con facilidad la forma de la curva representativa, que intentaremos llevar a una susceptible de ajuste a ecuación numérica, si es posible, lineal.

Para ello, representaremos todos los puntos en el sistema de coordenadas Q vs $\log x$ que forma la gráfica 42.

En ella vemos que la recta que, muy aproximadamente, comprende a los puntos tendrá una ecuación del tipo:

$$Q = A \log x + B$$

por lo que será este modelo lineal el que utilizaremos como base para el ajuste por mínimos cuadrados (44).

Realizado el cambio de variables $y = \log x$, y $Q = Z$, queda:

$$Z = Ay + B$$

siendo la expresión general de los residuos:

$$\delta = Z - Ay - B$$

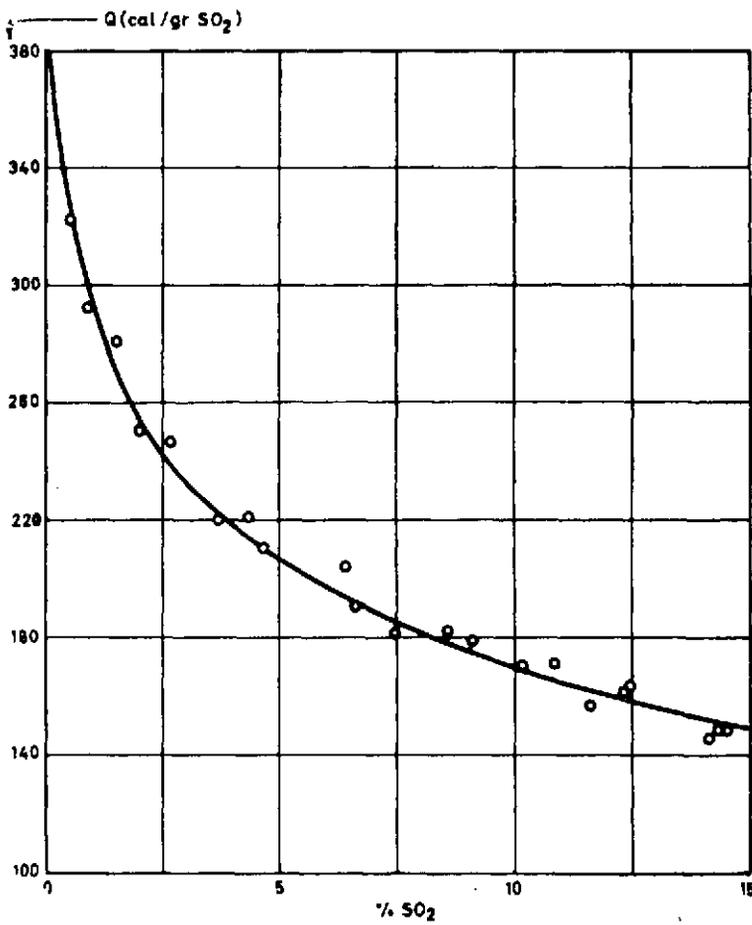
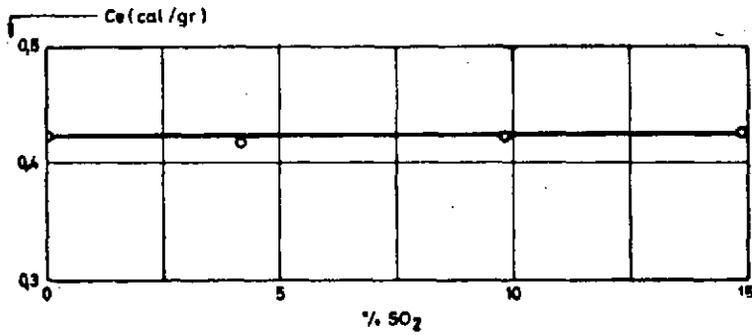


FIG.41 - CALORES ESPECIFICOS Y DE ABSORCION DEL SISTEMA SO_2 - α -PICOLINA

que elevada al cuadrado es:

$$\delta^2 = Z^2 + A^2 y^2 + B^2 - 2 AZy - 2 BZ + 2 ABY$$

y derivada con respecto a A y B, e igualadas a 0:

$$\frac{d \delta^2}{dA} = 2 Ay^2 - 2 Zy + 2 By = 0$$

$$\frac{d \delta^2}{dB} = 2 B - 2 Z + 2 Ay = 0$$

de donde llegamos al sistema de ecuaciones final:

$$\begin{aligned} A \sum y^2 + B \sum y &= \sum Zy \\ A \sum y + nB &= \sum Z \end{aligned}$$

los valores correspondientes a los coeficientes de estas ecuaciones se han incluido en la tabla A-IV-3 del Apéndice IV, quedando el sistema en la forma:

$$18,09531 A + 17,46932 B = 2907,82166$$

$$17,46932 A + 24 B = 4874,6$$

que resuelto nos da los siguientes valores:

$$A = -119,03081 \quad y \quad B = 289,751$$

con los que la ecuación final representativa será la:

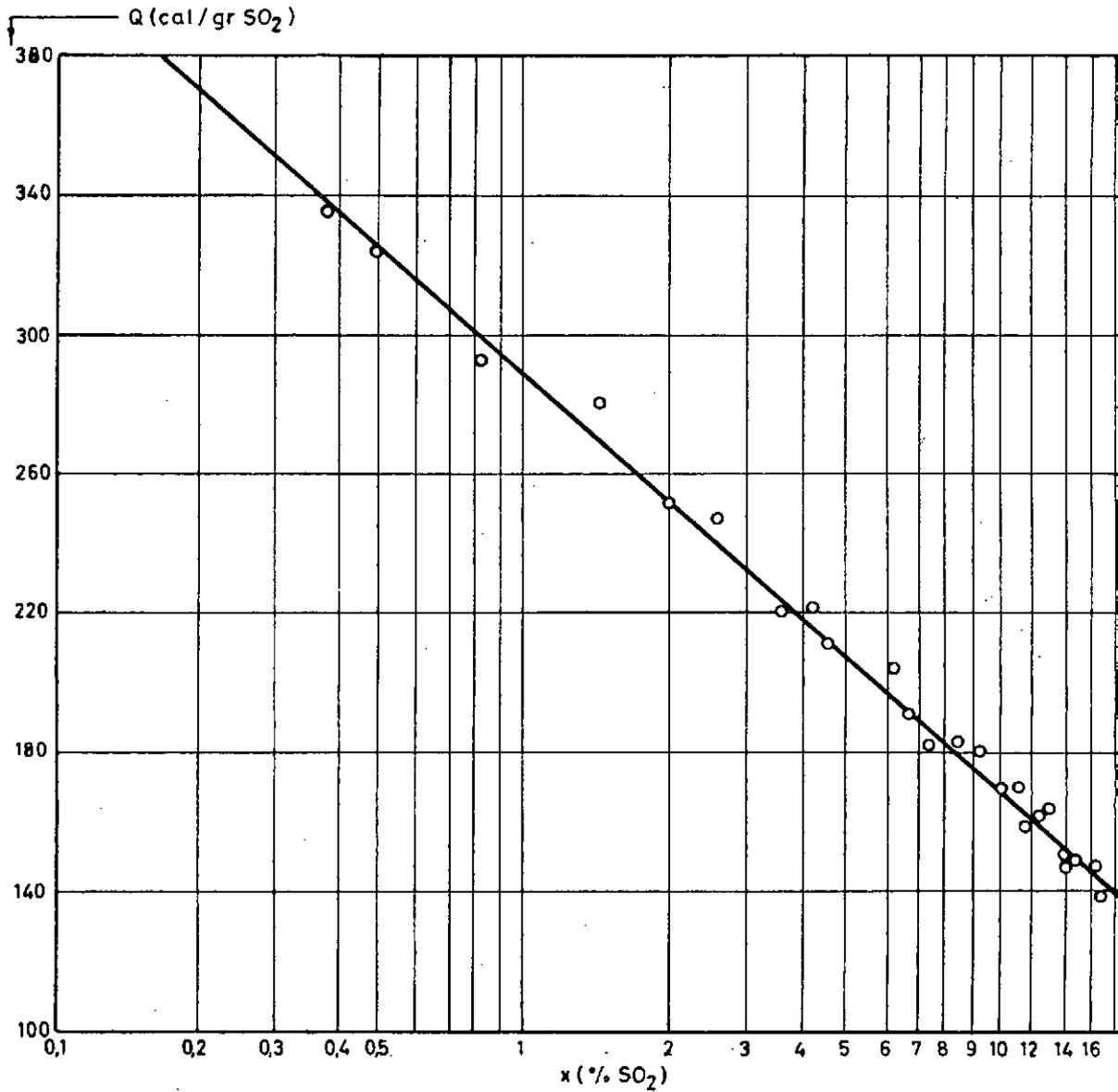
$$Q = -119,03 \log x + 289,75$$

que se ha representado en las figuras 41 y 42, apreciándose así su fidelidad a los valores experimentales.

Para los restantes sistemas estudiados se ha seguido una interpretación totalmente análoga, por lo que omitiremos la exposición de los desarrollos de todos los ajustes, indicando solamente la ecuación representativa, que se llevará en todos los casos a la forma gráfica correspondiente.

2,4-lutidina

Los valores de c_p y Q se encuentran en las tablas A-IV-4 y A-IV-5 y se han representado en las gráficas 43 y 44.

FIG. 42.-REPRESENTACION Q vs LOG. x PARA EL SISTEMA SO_2 - α -PICOLINA

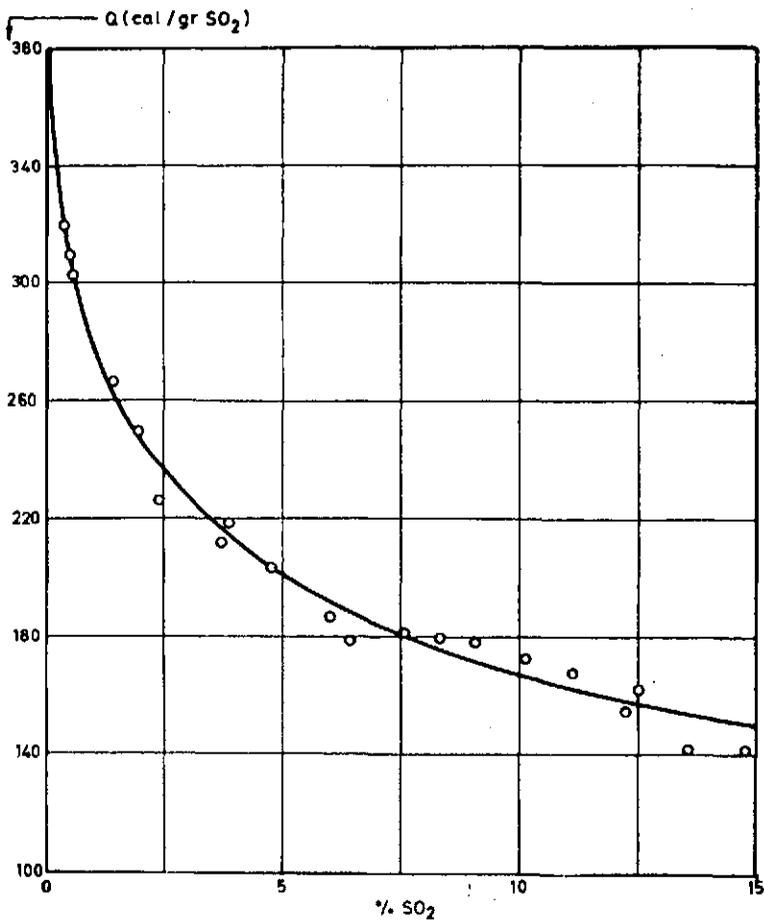
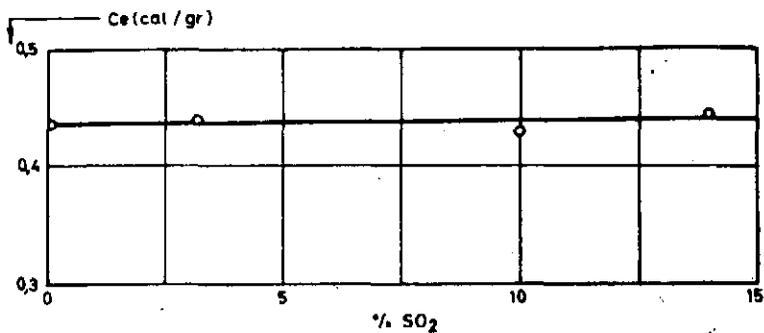
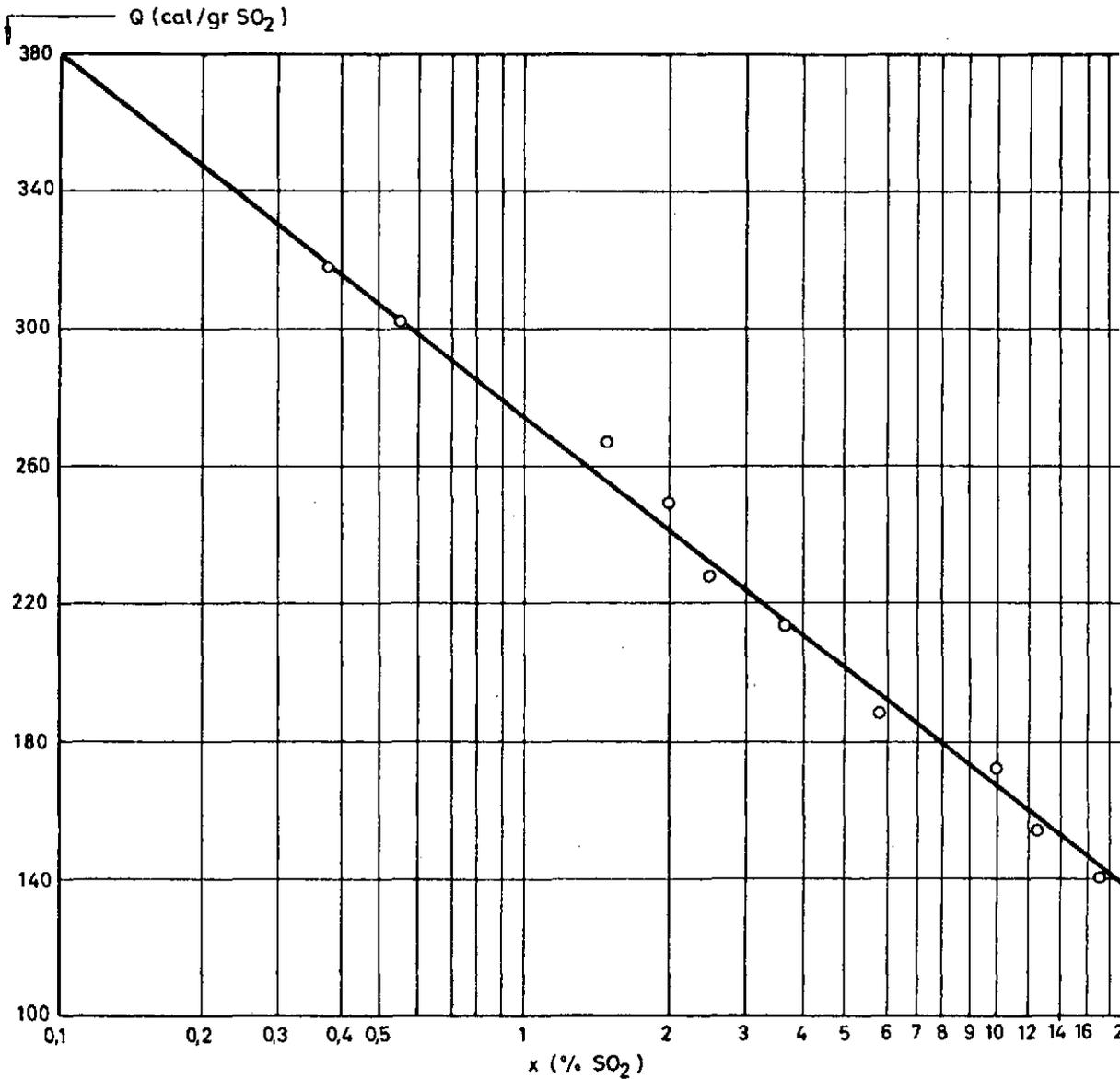


FIG. 43 - CALORES ESPECIFICOS Y DE ABSORCION DEL SISTEMA SO_2 -2,4-LUTIDINA



FIG.44.-REPRESENTACION Q vs LOG x PARA EL SISTEMA SO_2 -24-LUTIDINA

La ecuación correspondiente al ajuste realizado es la:

$$Q = - 106,30 \log x + 273,85$$

γ -picolina

En las tablas A-IV-6 y A-IV-7 del Apéndice IV, y en las gráficas 45 y 46 se encuentran todos los valores experimentales, que han sido ajustados a la ecuación:

$$Q = - 145,94 \log x + 344,61$$

Fracción de bases pirídicas

Los valores correspondientes a c_p y Q de esta mezcla de alquil-piridinas están incluidos en las tablas A-IV-8 y A-IV-9 y en las gráficas 47 y 48.

La ecuación derivada de estos valores, y que los representa globalmente, según se comprueba en las figuras 47 y 48, es la:

$$Q = - 145,76 \log x + 330,59$$

2, metil-5, etilpiridina

Las tablas A-IV-10 y A-IV-11 del Apéndice IV y las gráficas 49 y 50 resumen todos los valores experimentales obtenidos para este absorbente.

La ecuación representativa de la variación del calor de absorción con la concentración es la:

$$Q = - 62,31 \log x + 249,73$$

III. 64.—Resumen final

Como consideración final, tras el cálculo experimental y ajuste de los valores de calor de absorción, tenemos la posibilidad de realizar, una vez más, una ordenación de las bases estudiadas que nos sirva, si es posible, de comprobación a las anteriores deducidas de las presiones de descomposición de los sulfitos sólidos y de las presiones de SO_2 en equilibrio con disoluciones de él en bases.

Efectivamente, así ocurre, ya que el orden creciente de estos valores es el de:

MEP; α -picolina; 2,4-lutidina; Bp; γ -picolina de total analogía con los anteriormente deducidos, y que demuestra una vez más el paralelismo existente entre la estabilidad de un proceso de absorción y el calor desprendido en él.

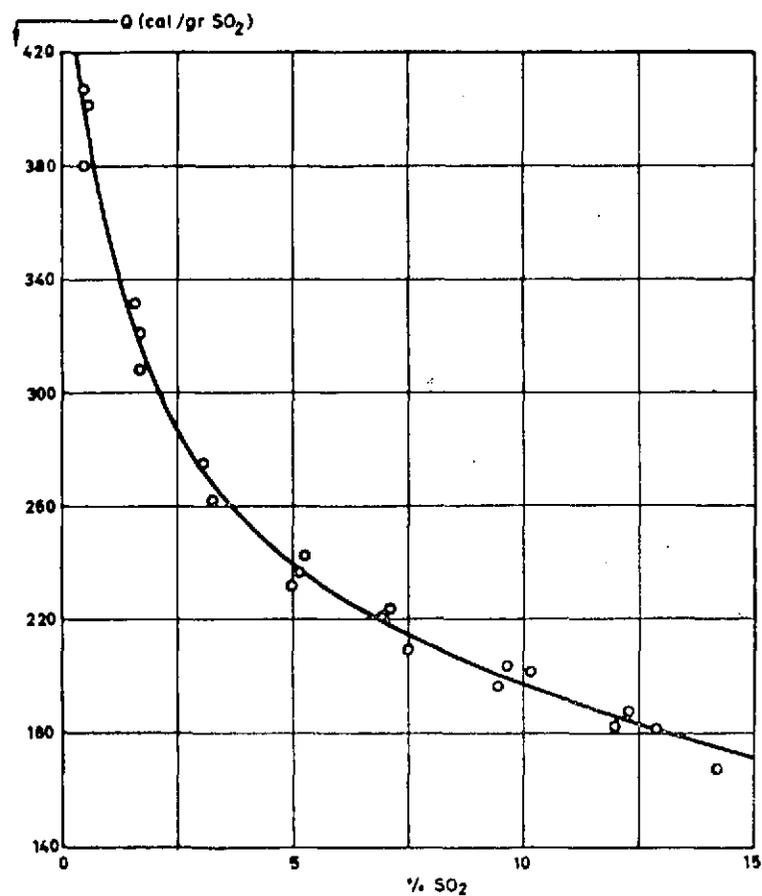
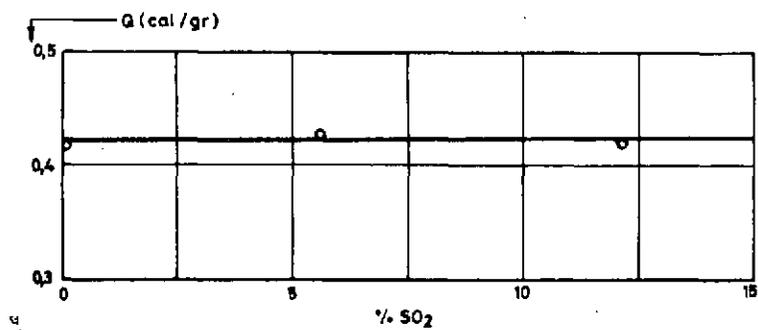


FIG. 45.-CALORES ESPECIFICOS Y DE ABSORCION DEL SISTEMA
 $SO_2-\gamma$ -PICOLINA

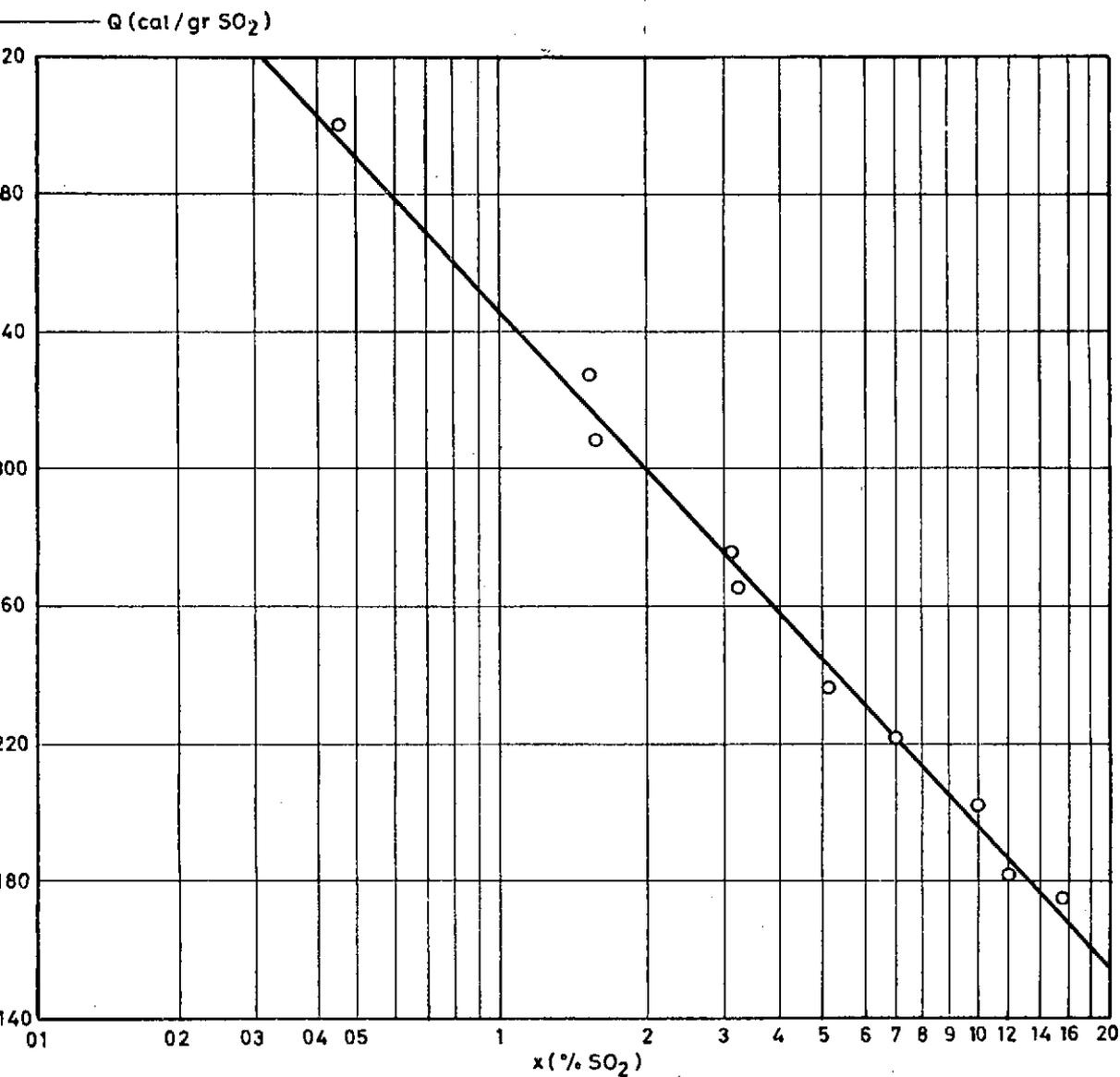


FIG. 46.-REPRESENTACION Q vs LOG x PARA EL SISTEMA SO₂- γ -PICOLINA

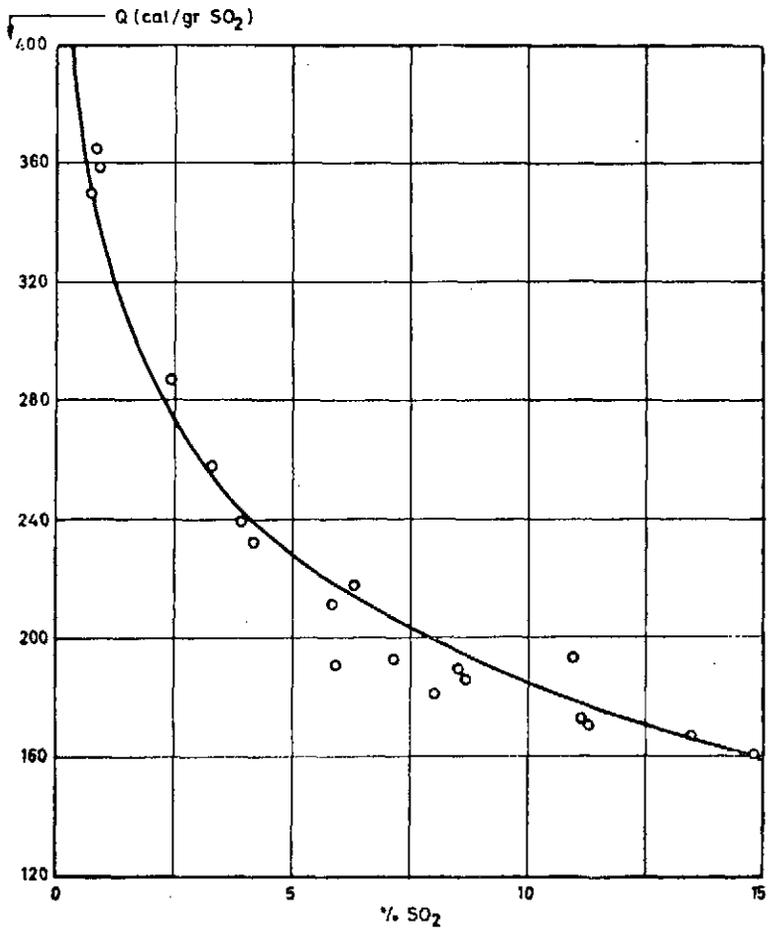
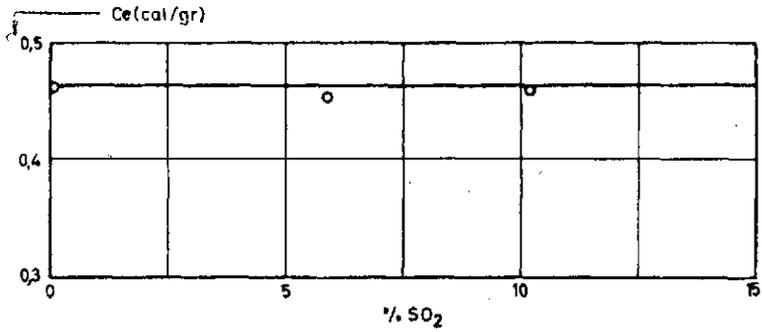


FIG. 47.- CALORES ESPECÍFICOS Y DE ABSORCIÓN DEL SISTEMA SO_2 -Bp

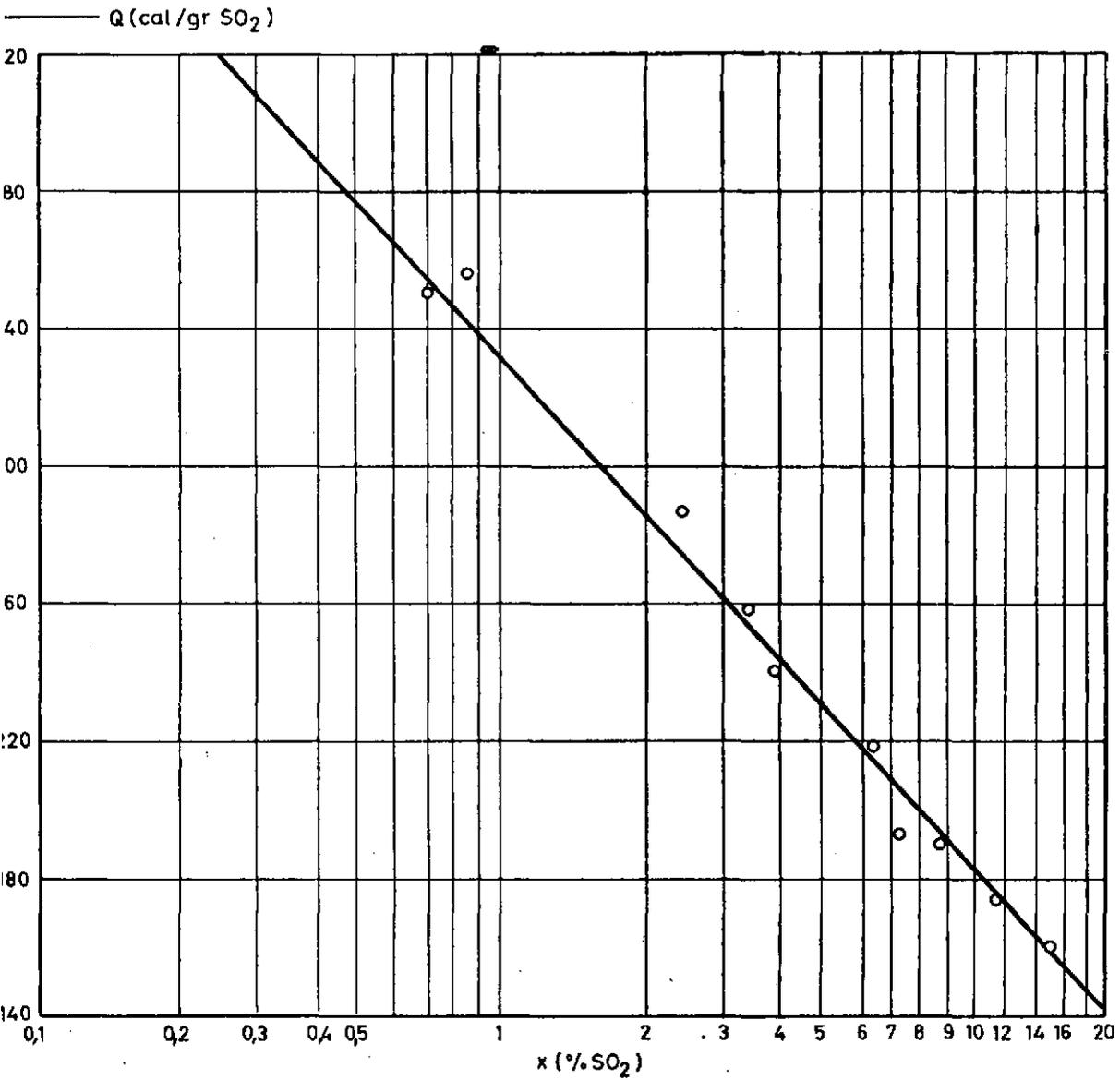


FIG. 48.-REPRESENTACION Q vs LOG x PARA EL SISTEMA SO₂-Bp



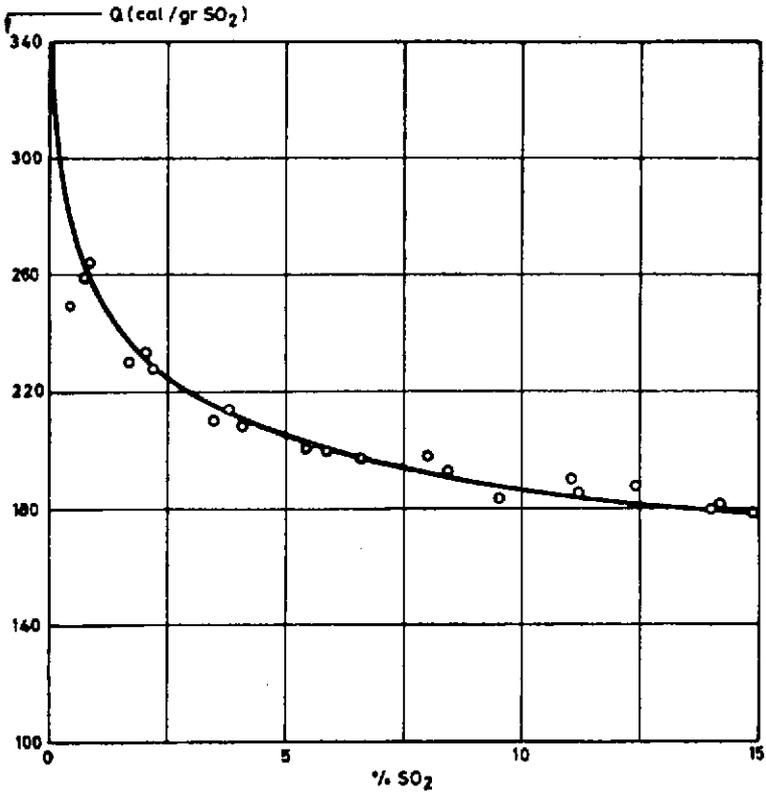
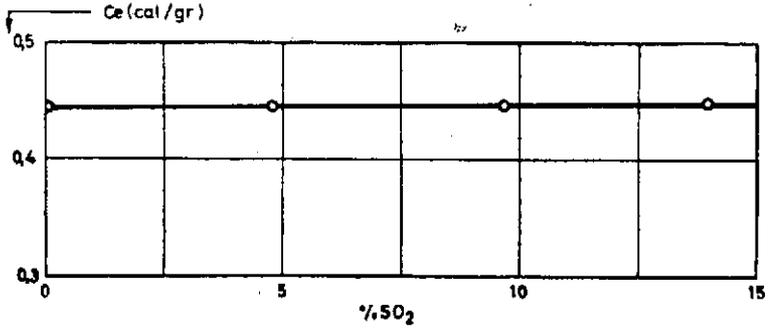


FIG.49 - CALORES ESPECIFICOS Y DE ABSORCION DEL SISTEMA SO_2 -MEP



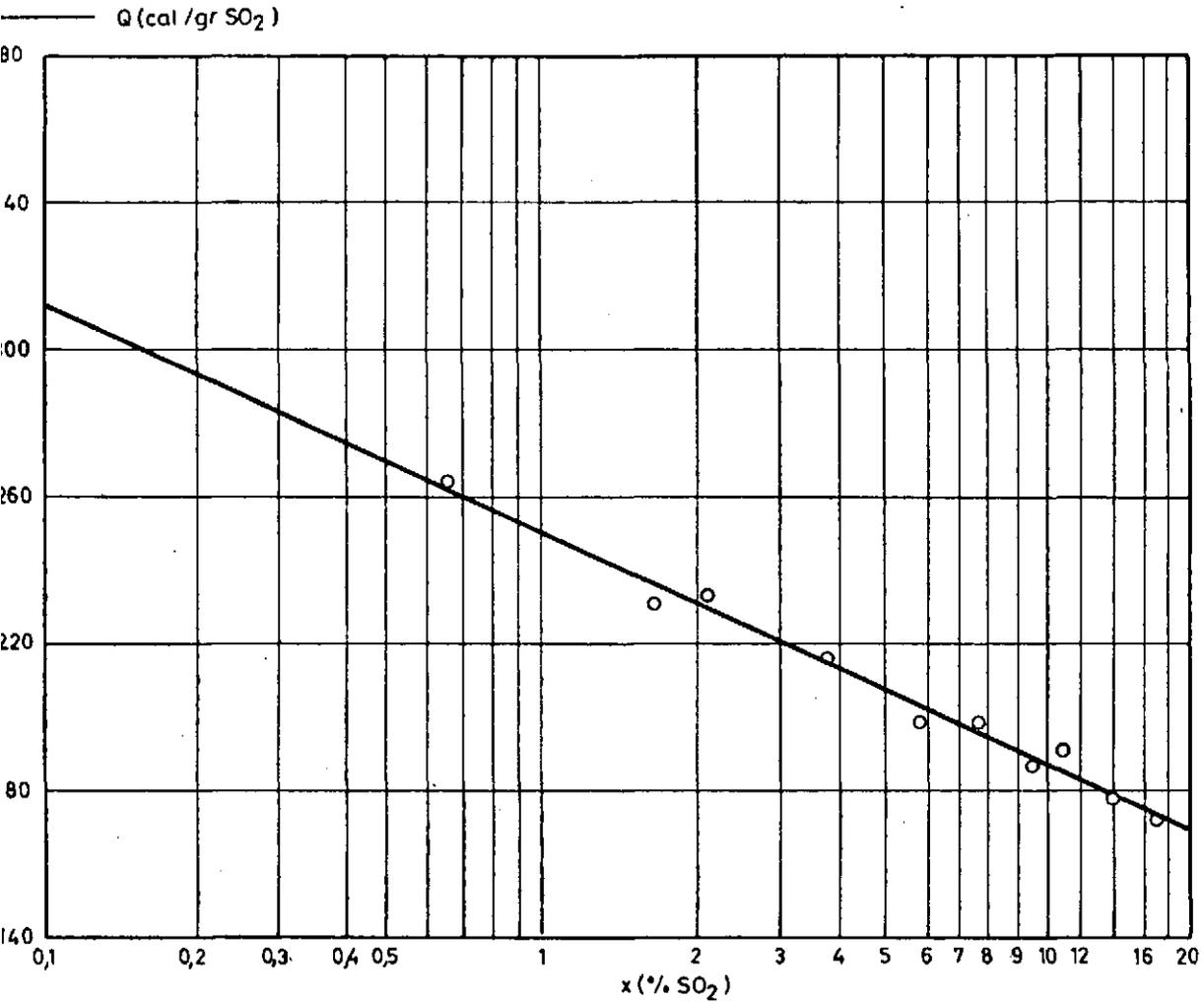


FIG. 50 - REPRESENTACION Q vs LOG x PARA EL SISTEMA SO₂ - MEP

III-7.—Calores de absorción en algunos sistemas SO_2 -Bases pirídicas-agua

III.71.—Resultados experimentales y ajuste de ellos

Sistema Bp-agua.

Dentro del estudio de los calores de absorción para este sistema, y una vez conocida la influencia que sobre las presiones de SO_2 en equilibrio tiene el contenido en agua del absorbente inicial, solamente realizaremos medidas experimentales para tres composiciones distintas, siendo una de ellas la correspondiente al mínimo de desorción que, en este caso, deberá ser máximo de calor de absorción. Con ello buscamos conseguir dos objetivos, de una parte comprobar el fenómeno curioso que se observó al estudiar la capacidad absorbente, y de otra, conocer el hábito de la variación.

Las composiciones estudiadas han sido las correspondientes a 10, 40 y 60 % de agua, y en cada una de ellas se han determinado previamente los valores de los calores específicos.

Las tablas que incluyen los datos experimentales correspondientes a estos calores son las A-V-1, A-V-3 y A-V-5 del Apéndice V, y la gráfica en que han sido representados es la 51.

Resulta particularmente interesante la observación de la influencia que sobre estos calores tiene el contenido en SO_2 del sistema de que se trate, y que determina variaciones fácilmente apreciables en su representación gráfica.

El enriquecimiento en agua de la disolución determina, y esto es lógico, un aumento progresivo del calor específico, pero el contenido en SO_2 origina, al aumentar, una elevación del valor de esta propiedad para los sistemas de bajo contenido en agua, y una disminución, algo más acusada en el sistema del 40 % que en los demás, para contenidos altos.

Este hecho, cuyo fondo real no hemos investigado por salir de la línea impuesta a nuestro trabajo, tiene, sin embargo, a nuestro entender, una posible explicación empírica sobre la base de que el compuesto estable límite, o en general, el solvato que se debe formar, tenga un calor específico de valor intermedio entre los de los sistemas de alto y bajo contenido en agua, provocando así, al aumentar su concentración en la disolución paralelamente con la total de SO_2 observable por nosotros, los aumentos y disminuciones que quedan indicados.

En lo referente a los calores de absorción, cuyos valores experimentales se encuentran en las tablas A-V-2, A-V-4 y A-V-6 del Apéndice V y se han representado en la fig. 51, encontramos plenamente confirmada la suposición que, por analogía de esta propiedad con los equilibrios de absorción, hacíamos anteriormente.

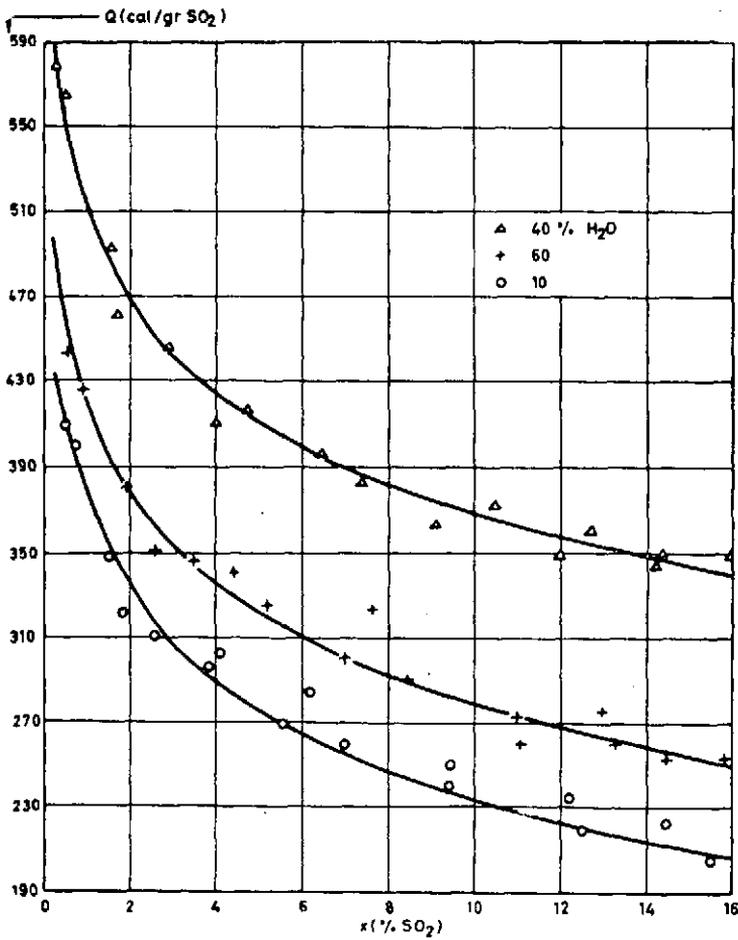
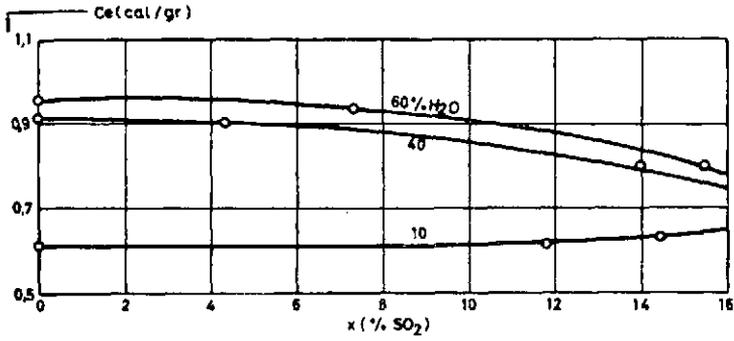


FIG.51 - CALORES ESPECIFICOS Y DE ABSORCIÓN DE LOS SISTEMAS SO_2 -Bp-AGUA



Resulta perfectamente clara la superioridad de los valores correspondientes a la proporción 40 % de agua sobre los de las otras dos composiciones estudiadas, lo que confirma plenamente las conclusiones obtenidas a la vista de los datos del Apartado III-5, en el sentido de que la antedicha composición del absorbente es la óptima en lo que a su facilidad y capacidad de retención de SO_2 se refiere, ya que mayor calor de absorción supone mayor estabilidad de compuesto formado.

Igual que hicimos al estudiar los equilibrios de absorción de estos sistemas, no hemos creído de interés entrar en el cálculo de las ecuaciones representativas de los calores de absorción obtenidos. Sin embargo, sí hemos realizado la representación de todos ellos en forma gráfica con el sistema de coordenadas Q vs $\log x$, que forma la fig. 52.

Podemos observar en esta figura con que facilidad es posible ajustar las nubes de puntos correspondientes a cada tipo de absorbente a líneas rectas, dándose la circunstancia de que estas rectas son paralelas entre sí, y con la recta correspondiente al calor de absorción de las Bp puras que se ha representado asimismo.

Antes de entrar en las posibles interpretaciones de este particular comportamiento, que podría ser puramente casual, completaremos la investigación con el estudio, ya previsto anteriormente, del sistema MEP-agua.

Sistema MEP-agua

Para este grupo de absorbentes de diversa composición se han estudiado aquellas consideradas como más críticas tras los resultados del Apartado III-5.

En este sentido se ha trabajado con las concentraciones de 10, 37,3 (0,8 fracción molar) y 60 % de agua, realizando un desarrollo análogo al seguido en el sistema Bp-agua.

Los resultados experimentales, que se encuentran en las tablas A-V-8, A-V-10 y A-V-12, del Apéndice V, son ajustables, una vez representados en la fig. 53, a curvas de forma bastante similar a las vistas anteriormente, aunque siempre dentro de una tónica de valores mucho más bajos que los correspondientes a condiciones iguales en las Bp.

Se comprueba asimismo cómo la composición de absorbente que arroja resultados más elevados es la correspondiente a la fracción molar 0,8, lo cual está relacionado íntimamente con su máxima capacidad absorbente.

Son asimismo análogas las tendencias que presentan las curvas representativas de los calores específicos, que se encuentran en las tablas A-V-7,

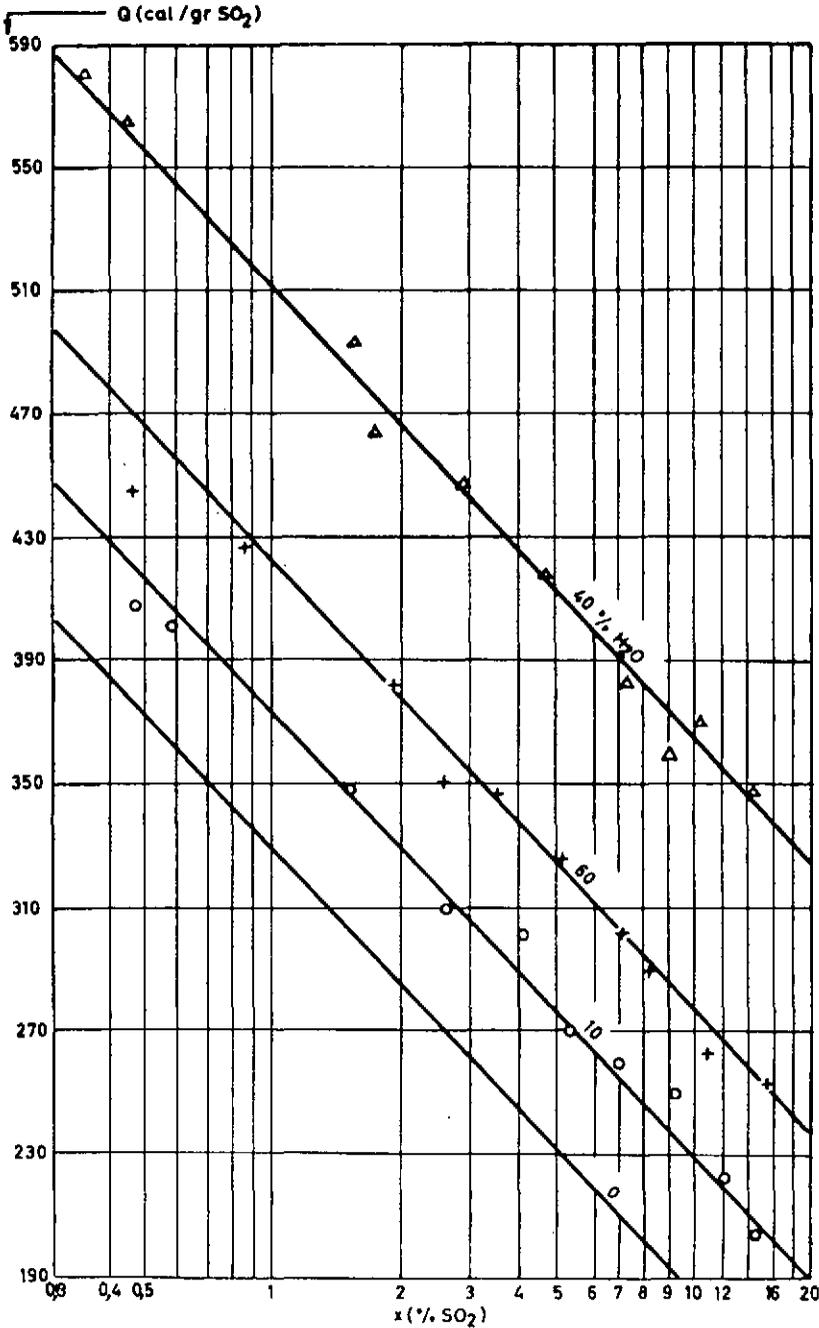


FIG. 52.-REPRESENTACION Q vs LOG x PARA LOS SISTEMAS SO_2 -Bp -AGUA



A-V-9 y A-V-11, por lo que podemos aplicar a estas variaciones los mismos razonamientos que hicimos para el sistema antes estudiado.

Por último, encontramos, al realizar la representación Q vs $\log x$ que forma la fig. 54, que no es un caso aislado el paralelismo entre las rectas representativas que aparecía en el sistema Bp-agua sino que, por el contrario, al repetirse en este caso, puede considerársele como general.

III. 72.—*Interpretación de los datos experimentales, como complemento a los del Apartado III. 5*

Así considerado, el especial comportamiento anteriormente descrito nos lleva a dos tipos de conclusiones, una inmediata deducida del paralelismo en sí, y otra interpretativa de la naturaleza del fenómeno que complementa las primeras ideas ya lanzadas al final del Apartado III. 5.

En primer lugar, y ante el paralelismo indicado, podríamos enunciar que siempre que tengamos una constancia de composición del absorbente de las comprendidas entre 0 y 60 % de agua, como límites estudiados, las diferencias entre los calores diferenciales de absorción de SO_2 en absorbentes de distintas concentraciones previas en este compuesto, son sólo función de estas concentraciones y de la naturaleza cualitativa del sistema, no influyendo su contenido en agua.

Esta propiedad nos permite abordar con un mayor conocimiento de causa la incógnita, ya planteada en el Apartado III.53, sobre la posible naturaleza o el probable mecanismo de la absorción en estos sistemas.

Según nuestras ideas, al entrar el SO_2 en el absorbente es captado por la Base pirídica, formando por un momento el sulfito de base correspondiente. el cual, a continuación, se solvata e hidroliza con el agua presente dando lugar a un sistema químico conjunto, cuya exacta composición no nos es posible prever, pero que presenta una mayor estabilidad que la del sulfito de base solamente.

Este mecanismo explica la particularidad observada en los calores de absorción ya que, según él, el calor de absorción total medido por nosotros sería el resultado de dos contribuciones distintas.

Una es el calor originado en la absorción del SO_2 por la base pura, y variará, por tanto, de una forma análoga a cuando el sistema está formado por base y sulfuroso solamente.

El hecho de que, lógicamente, el paralelismo observado se mantenga al referir la concentración de SO_2 a la cantidad de base pura existente en el absorbente, apoya esta suposición.

La segunda contribución, causante de la constante diferencia entre los

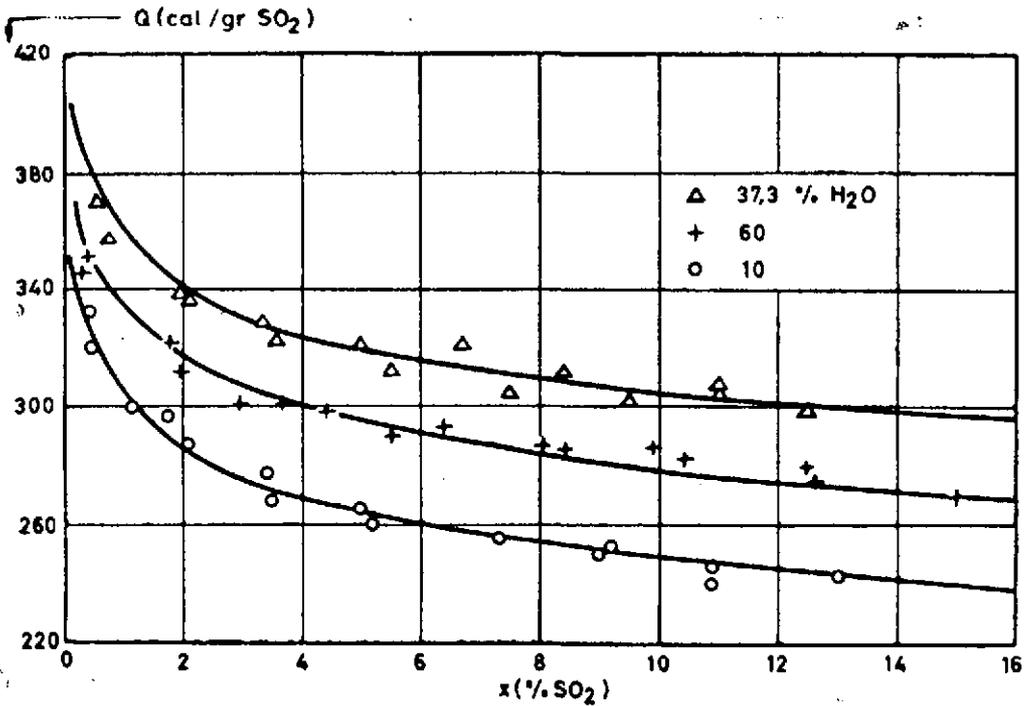
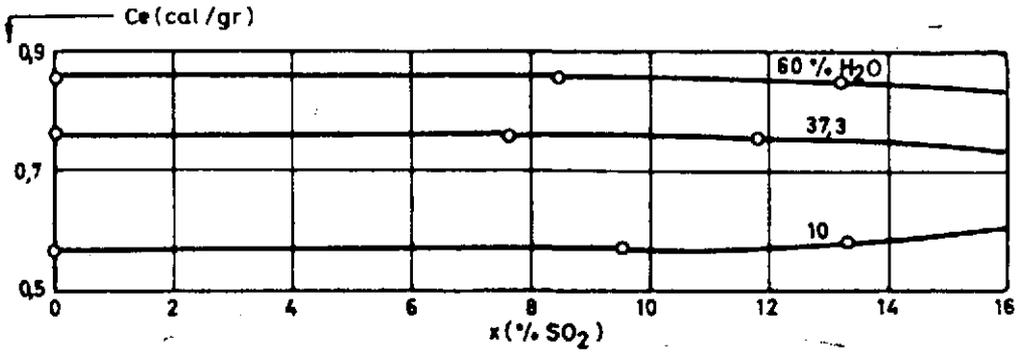


FIG. 53.-CALORES ESPECIFICOS Y DE ABSORCION DE LOS SISTEMAS SO_2 -MEP-AGUA



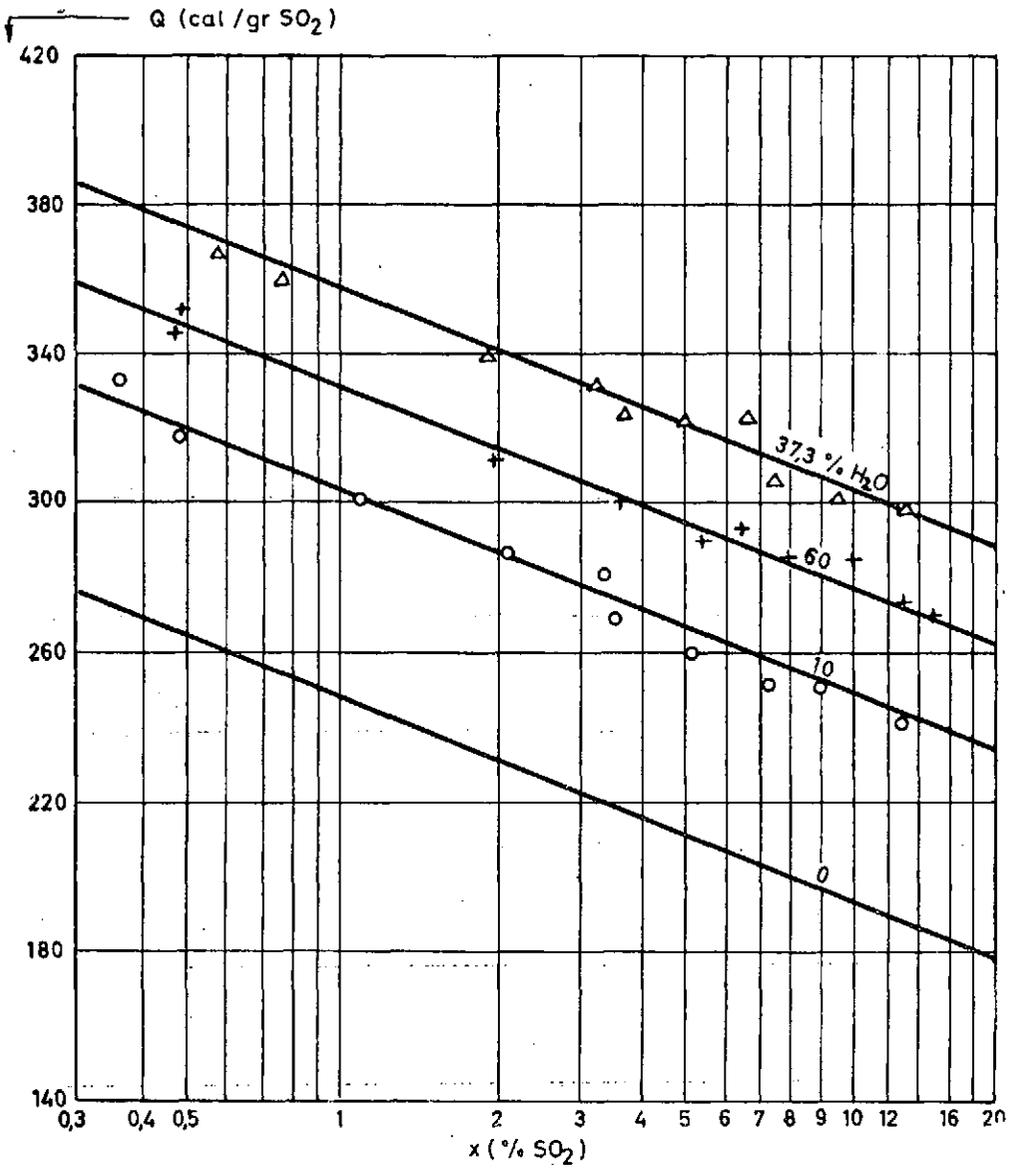


FIG.54.- REPRESENTACION Q VS LOG x PARA LOS SISTEMAS SO_2 -MEP-AGUA



calores de absorción de los distintos sistemas, sería la suma de: a) el calor de absorción del SO_2 en el agua, prácticamente despreciable por ser muy bajo frente a los demás; b) el calor de formación del solvato estable; y, c) el calor de hidrólisis del solvato, o compuesto SO_2 -base, en el agua.

Posiblemente, hasta la relación molar 1 Base : 4 Agua va aumentando la influencia del proceso de solvatación, que es exotérmico, sobre el de hidrólisis de carácter endotérmico, y a partir de ella es este último el que predomina provocando por ello una progresiva disminución en el valor de esta contribución al calor global liberado en el proceso.

En resumen, y para un sistema hipotético a modo de ejemplo, hemos esquematizado gráficamente en la fig. 55 la aportación de los distintos calores hasta ahora mencionado al calor total para la absorción en absorbentes de contenido previo en SO_2 fijo, y distinta relación base-agua.

Agrupando, pues, esta interpretación con la iniciada en el Apartado III. 5, creemos poder dejar definida la causa de la anormal estabilidad de los sistemas SO_2 -Bases-agua como debida a un fenómeno de solvatación, predominante hasta una cierta concentración sobre el lógico proceso de hidrólisis que se desarrollará paralelamente.

Su comprobación total precisará nuevas investigaciones que, por el momento, se salen de los límites de esta Memoria.

III. 8.—*Interpretación del orden de actividad de las distintas alcoholpiridinas para el SO_2 en relación con la posición de los sustituyentes al núcleo*

Los resultados que, en relación con las diversas propiedades de los compuestos SO_2 -Bases, hemos obtenido a lo largo de este trabajo son, en último extremo, la consecuencia del carácter básico de grado medio que presentan la piridina y sus derivados inmediatos.

Este carácter básico, como es sabido, resulta inferior al del NH_3 y alcohol-aminas, como consecuencia de la naturaleza $2(\text{sp}^2)$ de los orbitales atómicos que forman el ión piridinio, frente a la $2(\text{sp}^3)$ que presentan los cuatro orbitales de un ión amonio, lo que está ligado a la mayor intervención del orbital $2s$ en los primeros que, a su vez, determina una también mayor adscripción de la nube electrónica al núcleo del átomo de N que en los segundos y, recíprocamente, menor afinidad por un H^+ o un reactivo electrofílico.

Por otra parte, las piridinas presentan una basicidad mayor que las aril-aminas, en razón de la deslocalización en el sistema bencénico de los

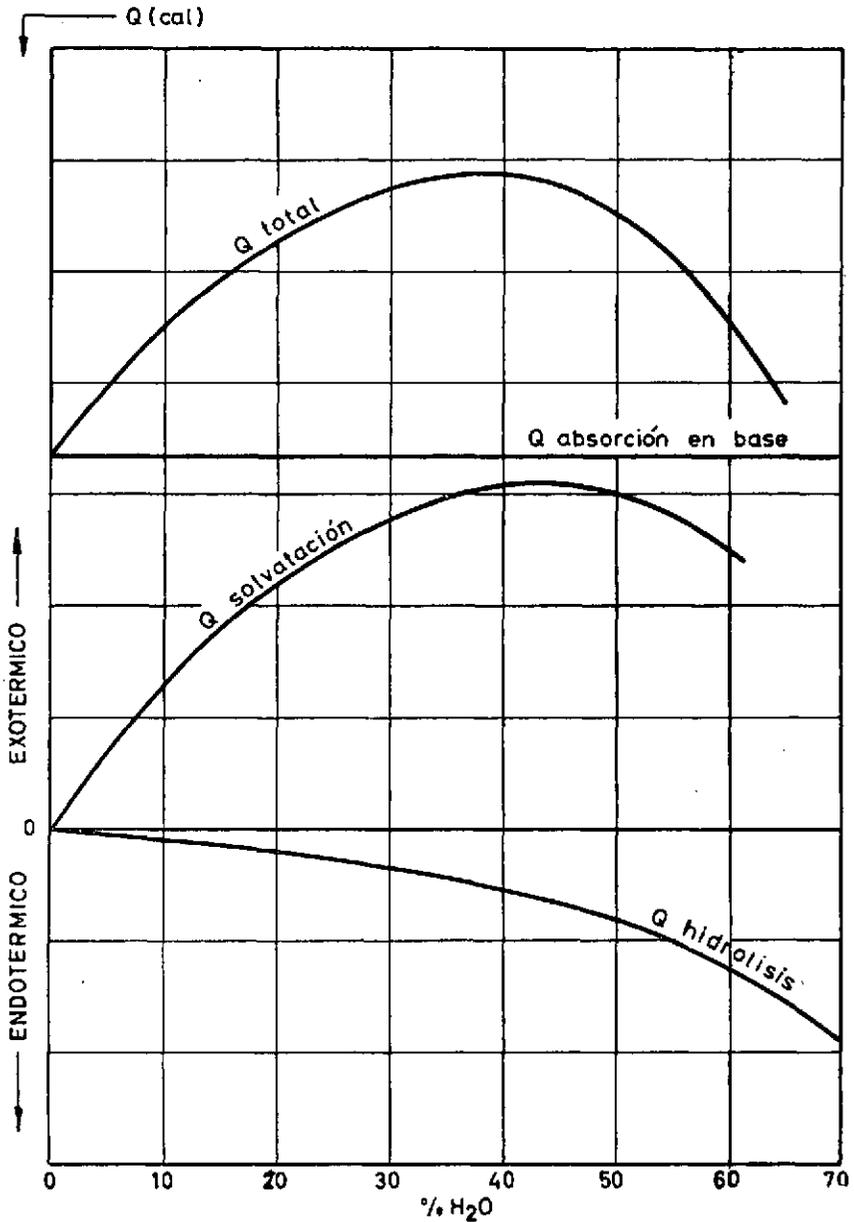
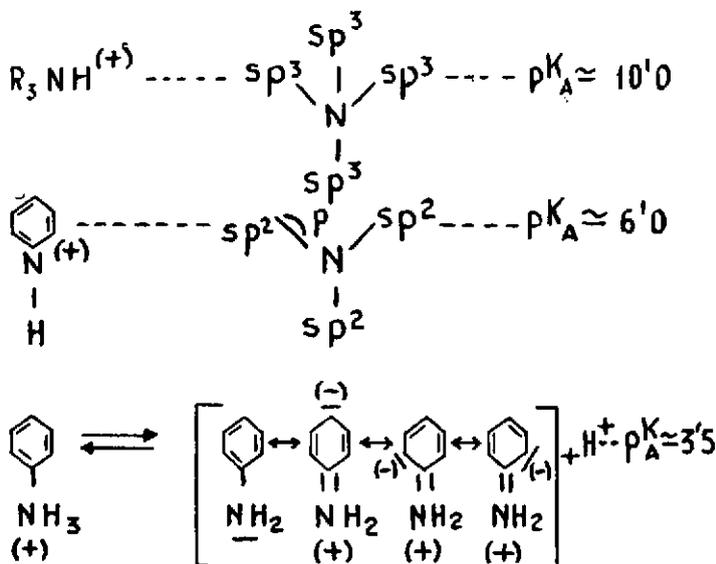


FIG. 55. — CONTRIBUCIONES AL CALOR DE ABSORCIÓN DEL SO_2 EN UN SISTEMA GENERICO Bp—AGUA

electrones 2s del átomo de N a él ligado, lo cual se opone a la fijación del protón o de un ácido.



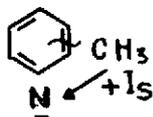
Dentro ya de las bases pirídicas estudiadas, y ante la variación relativa de las diversas propiedades que hemos investigado, a todas las cuales consideramos como índices de la estabilidad de sus combinaciones con el SO_2 , se nos ofrece la oportunidad de correlacionar esta estabilidad con las respectivas estructuras moleculares.

La dependencia entre estructura y basicidad de los respectivos iones piridinio, medida por los valores de sus pK_A que nos proporciona la bibliografía (49, 50):

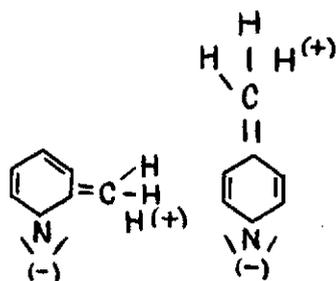
Piridina	— 5,17
α -picolina	— 5,97
γ -picolina	— 6,02
2,6-lutidina	— 6,75
sim-colidina	— 7,59

indica que, de los tres efectos que pueden provocar sobre la densidad electrónica del átomo de N los grupos $-CH_3$:

a) efecto inductivo, decreciente con el alejamiento al heteroátomo, que aumentará la capacidad básica;



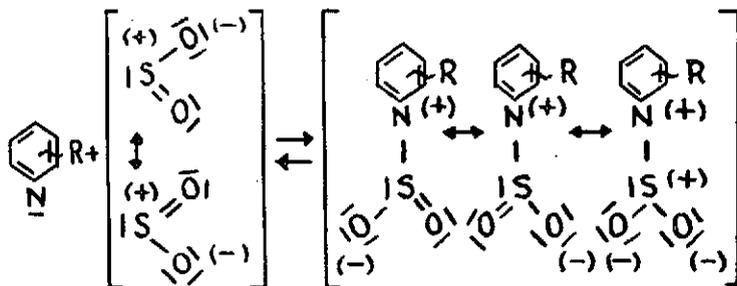
b) efecto mesómero por hiperconjugación (o sin enlace), de acción únicamente cuando el grupo $-CH_3$ está en las posiciones α o γ , y que asimismo facilitará la unión del H^+ ;



c) efecto estérico, sólo manifestable en las posiciones α y α' , y que, por el contrario a los anteriores, se opondrá a la entrada de grupos de cualquier tipo sobre el átomo de N; sólo influirán en este caso los a) y b), con una aportación cuantitativa muy superior del b). Debiéndose considerar al impedimento estérico a la fijación del H^+ como despreciable para los $-CH_3$.

Por el contrario, en otros casos, nos presenta la bibliografía un predominio claro de este último efecto, tal ocurre en el caso citado por BROWN y GINTIS (51) sobre la fijación del ácido de Lewis F_3B en varias alcoholpiridinas, en la que los calores de reacción indican un predominio de tal impedimento estérico frente a los efectos favorecedores de hiperconjugación e inductivo.

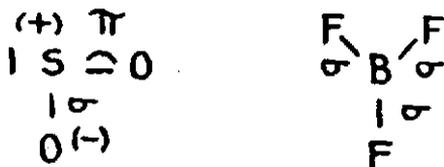
En nuestro caso, aunque no de un modo absoluto, creemos que el comportamiento del SO_2 frente a las bases según la reacción:



queda más afín al caso de la fijación del ión H^+ que al del F_3B .

Para ello nos permitiríamos considerar que el impedimento estérico perjudicial queda ampliamente compensado en el caso de las piridinas sustituidas en α por los tres factores siguientes:

a) Las geometrías de las moléculas de SO_2 y F_3B :



que dejan al punto de unión con el átomo de N en la primera (átomo S) más libre que al de la segunda (átomo B).

b) La existencia de una carga real positiva sobre el átomo de S en razón del enlace de tipo semipolar o semiiónico $\text{S}^{(+)} - \text{O}^{(-)}$

c) La estabilización provocada por la resonancia del aducto SO_2 -Base ya indicada anteriormente, con dos estructuras equivalentes, aunque con 10 electrones sobre el S, y una muy estable con octete completo, responsable esta última de la facilidad de fijación de un tercer O para dar lugar a los sulfatos de base.

Visto esto quedarían como influyentes solamente los efectos inductivos y de hiperconjugación, favorecedores ambos, según indicamos anteriormente, y presentes en las distintas bases de la siguiente forma:

Piridina	No hay efectos.
α -picolina	Efecto inductivo fuerte (α) + Efecto hiperconjugación (α).
γ -picolina	Efecto inductivo debilitado (γ) + Efecto hiperconjugación (γ).
2,4-lutidina	Efectos inductivos fuerte y débil (α, γ) + Efectos hiperconjugación (α, γ).
2,6-lutidina	Efectos inductivos fuertes ambos (α, α') + Efectos hiperconjugación (α, α').
2,4,6-colidina	Efectos inductivos fuertes y débil (α, α', γ) + Efectos hiperconjugación (α, α', γ).
2, metil, 5, etilpiridina	Efectos inductivo fuerte (α) + Efecto inductivo débil (β).

Según estas influencias, el orden creciente más aproximado de actividad sería el siguiente:

2-metil, 5-etilpiridina; γ -picolina; α -picolina; 2,4-lutidina;
2,6-lutidina; 2,4,6-colidina

que está, salvo para la γ -picolina, a cuyo comportamiento no encontramos otra posible explicación si no la absoluta ausencia de efecto estérico, de total acuerdo con los obtenidos a lo largo de nuestro trabajo.



IV.—CONCLUSIONES

El estudio realizado de las principales propiedades físico-químicas útiles para la aplicación de distintas alquil-piridinas en la fase de absorción de varios procesos de recuperación o aprovechamiento de gases sulfurados permite sentar las siguientes Conclusiones:

1.^a) La composición estequiométrica de los compuestos sólidos SO_2 -alquilpiridinas y de sus productos de oxidación SO_3 -alquilpiridinas corresponde a una relación mol a mol de los constituyentes.

2.^a) Las ecuaciones obtenidas para relacionar la presión del SO_2 en el equilibrio de disociación, la constante de dicho equilibrio y la temperatura han permitido establecer un orden de preferencia para la utilización tecnológica de las distintas bases estudiadas al aplicarlas en procesos de absorción de SO_2 por bases pirídicas.

3.^a) Para los sistemas líquidos SO_2 -alquilpiridinas con gran exceso de absorbente se han establecido ecuaciones representativas de la variación de la presión de SO_2 en equilibrio con la composición del sistema y con la temperatura, deduciendo asimismo un orden general de capacidad de absorción del SO_2 por las bases que presenta un claro paralelismo con el que se ha indicado en la Conclusión 2.^a.

4.^a) Se ha descubierto y probado que la presencia de agua mejora progresivamente la estabilidad de los sistemas SO_2 -alquilpiridinas para concentraciones comprendidas entre el 0 y 40 % de H_2O aproximadamente, dando lugar, a partir de esta concentración (que varía ligeramente con el peso molecular de la base) a un empeoramiento también progresivo de dicha estabilidad. Para las bases estudiadas se han obtenido las curvas de equilibrio correspondientes.

5.^a) Por primera vez se han determinado los calores de absorción del SO_2 en las distintas alquilpiridinas puras, y se han establecido las ecuaciones que los relacionan con la composición del sistema.

6.^a) También se han determinado los calores de absorción correspondientes a los absorbentes mezcla alquilpiridina-agua, y se han establecido las relaciones que ligan la variación de esta propiedad en todos los sistemas, lo que ha permitido formular una hipótesis que explica la superior capacidad absorbente de ellos.

7) De acuerdo con el objetivo primordial de este trabajo, ha sido posible llegar a establecer un orden general de estabilidad de las combinaciones SO_2 -Bases pirídicas basado en las propiedades físico-químicas estudiadas. La ordenación citada se ha completado con un sencillo estudio teórico sobre la influencia de la posición de los sustituyentes al núcleo pirídico en la antedicha estabilidad.

V.—BIBLIOGRAFIA

- (1) VIAN, A.—*Pat. Esp.* n.º 261.844 (1962).
- (2) VIAN, A., CRESPI, M. A.—*Pat. Esp.* n.º 214.907. *Nitrogen*, 7, 77 (1960).
- (3) ANÓNIMO.—*Sulphur*, 23 (1960).
- (4) REMY, H., HENE, W.—*Kolloid Ztschr.*, 61, 313 (1932).
- (5) FICAI, C.—*Giorn. Chim. Ind. Applicata*, 10, 199 (1928).
- (6) FURUFUGI, I.—*Jap. Pat.* n.º 174.880 (1948). *C. A.*, 43, 7201.
- (7) MILLE, E. B.—*Chem. Met. Eng.*, 23, 1155 (1920).
- (8) REYERSON, L. H.—*J. Phys. Chem.*, 31, 88 (1927).
- (9) AGLIARDI, N.—*Gazz. Chim. Ital.*, 77, 66 (1947).
- (10) SHERWOOD, T. K.—*Absorption & Extraction*, McGraw-Hill Book. N. Y. (1952).
- (11) *International Critical Tables*, vol. III, McGraw-Hill Book, N. Y. (1928).
- (12) HEWSON, G. W., PEARCE, S. L.—*J. Chem. Ind.*, 15, 67 (1933).
- (13) PEARSON, J. L., NONHEBEL, G.—*J. Inst. Fuel*, 8, 119 (1935).
- (14) JOHNSTONE, A. F., SINGH, A. D.—*Eng. Exper. Stat. Bull. Univ. Illinois*, 324 (1940).
- (15) CRAXFORD, S. R., POLL, A.—*J. Inst. Fuel*, 25, 13 (1952).
- (16) KING, R. A.—*Ind. Eng. Chem.*, 42, 2241 (1950).
- (17) WALLIS, E.—*Chem. & Ind.*, 1271 (1955).
- (18) SIMON-CARVES Ltd., *Brit. Pat.* n.º 525.883 (1940).
- (19) BAHR, H.—*Gluckauf*, 73, 901 (1937).
- (20) HIXON, A. W., MILLER, R.—*US. Pat.* n.º 2.449.537 (1948).
- (21) CHEMICAL CONSTRUCTION L.D., *Brit. Pat.* n.º 826.221.
- (22) JOHNSTONE, H. F.—*Ind. Eng. Chem.*, 23, 559 (1931).
- (23) TARBUTTON, G., JONES, T. M.—*Ibid.*, 49, 392 (1957).
- (24) LOWENSTEIN, W. G.—*Brit. Pat.* n.º 708.095 (1954).
- (25) WEIMAN, H., ROESNER, G.—*Ind. Eng. Chem.*, 14, 105 (1936).
- (26) ANÓNIMO.—*Ibid.*, 42, 2253 (1950).
- (27) ROBERSON, A. H.—MARKS, G. W.—*Bureau of Mines, Rept. of Investigations*, 3415 (1938).
- (28) BASWELL, M. C.—*US. Pat.* n.º 1.972.074 (1934).
- (29) *Pat. Franc.* 57.755.—*Chim. & Ind.*, 70, 1109 (1953).
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 9, A-2, 313 (1953). Verlag Chemie, Weinheim (1953).
Deust. Pat. 12i 21M 32.000., *Chem. Ztg.*, 5, 308 (1958).
- (30) HILL, E., FITZGERAL, T. B.—*J. Am. Chem. Soc.*, 57, 250 (1935).

- (31) HILL, E.—*Ibid.*, 53, 2598 (1931).
- (32) KOREZYNSKI, GLEBOCKA, M.—*Gazz. Chim. Ital.*, 50, 378 (1920).
- (33) BALEJ, J., REGUER, A.—*Chem. Listy*, 50, 1374 (1956).
- (34) FOOTE, FLEISCHER.—*J. Am. Chem. Soc.*, 56, 870 (1934).
- (35) GRIGNARD, V.—*Traite de Chimie Organique*, XII, 73. Masson et Cie, Paris (1941).
- (36) HOFFMAN, H. A., VAN DER WERF, C. A.—*J. Am. Chem. Soc.*, 68, 997 (1946).
- (37) HOFFMAN, H. A., VAN DER WERF, C. A.—*Ibid.*, 70, 262 (1948).
- (38) MUNICIO, V. M., IRIARTE, C., VIAN, A.—*An. Soc. Esp. Fis. Quím.*, 58(B), 621, (1962).
- (39) OPARINA, M. P.—*Sbornik Statei Obsche Khim.*, 1, 687 (1953).
- (40) VOGEL.—*Elementary Practical Organic Chemistry*, 3.
- (41) ROTH, H.—*Quantitative Organische Mikroanalyse*, Springer, Wien, 34 (1958).
- (42) VANDONI, R. *Chim. Anal.*, 34, 6 (1952).
- (43) LEONARD, M., BULTMAN, J. D.—*J. Chem. Educ.*, 33, 623 (1956).
- (44) MARGENAU.—*Las matemáticas de la física y de la química*, 630, EPESA, Madrid (1952).
- (45) HERINGTON, MARTIN, J. F.—*Trans. Faraday Soc.*, 49, 154 (1953).
- (46) FROLOV, A. F.—*Zhur. Fiz. Khim.*, 35, 1784 (1961).
- (47) HOUGEN, O. A., WATSON, K. H.—*Chemical Process Principales*, 65.—John Wiley & Sons Inc. London (1943).
- (48) DANIELS, F., MATHEWS, J.—*Prácticas de Química Física*, 393, Marín. Barcelona.
- (49) BROWN, H. C.—*J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1726 (1955).
- (50) BROWN, H. C.—*Ibid.*, 76, 5556 (1954).
- (51) BROWN, H. C., CINTIS, D.—*Ibid.*, 78, 5378 (1956).
- (52) COX, E. R.—*Ind. Eng. Chem.*, 15, 592 (1923).
- (53) OTHMER, D. F.—*Ibid.*, 32, 841 (1940).
- (54) CALINGAERT, G., DAVIS, D. S.—*Ibid.*, 17, 1287 (1925).



APENDICE I

Equilibrios de sistemas sólidos SO_2 - y SO_3 - bases pirídicas

TABLA A-I-1

Presiones de descomposición del SO_2 - α -picolina (mm Hg)

t, °C	DETERMINACION N.º										Valor medio P_M	P_T $P_M - P_{N_2}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
30	35,5	33,0	33,5	34,0	34,5	33,5	34,0	33,0	34,0	34,5	34,0	15,4
35	56,0	55,0	56,5	56,0	57,5	57,0	56,5	55,0	57,0	55,5	56,2	25,4
40	87,0	88,5	88,0	87,5	89,0	89,5	88,5	87,0	87,5	89,0	88,1	43,6
45	120,5	116,5	119,0	118,5	116,5	117,0	117,5	118,5	118,0	118,5	118,0	62,0
50	150,5	151,0	149,5	151,0	152,0	151,5	150,5	152,0	151,0	151,5	151,0	80,0
55	181,5	182,5	183,0	185,0	184,5	182,5	184,0	—	183,0	182,5	183,1	100,3
60	223,0	224,5	—	227,5	227,0	225,0	—	—	227,5	223,0	225,3	126,8

TABLA A-I-2

Presiones de descomposición del SO₂-2,4-lutidina (mm Hg)

t, °C	DETERMINACION N.º										Valor medio P _M	P _T P _M -P _{N₂}
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
30	22,5	24,5	24,0	18,5	19,5	17,5	20,5	22,0	21,5	21,0	21,1	2,5
35	35,5	39,0	36,5	33,5	34,5	35,5	36,5	35,5	37,0	36,0	36,0	5,5
40	54,0	56,5	53,5	55,5	55,0	54,5	56,0	55,5	55,0	54,5	55,0	10,5
45	73,0	79,5	73,0	74,5	74,0	73,5	73,5	75,0	75,5	73,5	74,5	18,5
50	103,5	110,0	107,5	105,5	107,5	103,5	105,0	106,0	106,5	106,5	106,1	35,1
55	146,0	141,5	140,0	142,0	142,5	141,0	142,5	141,5	141,0	142,5	142,0	59,2
60	187,5	—	188,0	189,0	190,0	188,5	187,5	188,0	188,5	188,0	188,3	89,8



TABLA A-I-3
Presiones de descomposición del SO₂-2,6-lutidina (mm Hg)

t, °C	DETERMINACION N.º										Valor medio P _M	P _T P _M -P _N ,
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
30	20,5	21,5	22,0	21,0	24,5	23,0	20,5	20,5	21,5	21,0	21,6	3,0
35	35,0	38,5	36,5	38,0	36,5	40,5	38,5	34,5	37,5	37,0	37,2	6,4
40	56,5	57,5	57,0	54,5	56,5	58,5	54,0	55,5	56,0	54,5	56,0	11,5
45	79,0	78,5	81,0	78,5	76,5	80,5	78,0	77,5	78,0	78,5	78,6	22,6
50	113,5	107,5	104,0	106,5	103,0	105,0	103,5	106,5	104,0	106,5	106,0	35,0
55	132,0	128,0	129,5	135,5	126,0	130,0	131,0	132,5	131,0	130,0	130,6	47,8
60	160,5	165,0	159,5	—	164,0	167,5	164,0	162,0	161,5	163,0	163,0	64,5
65	224,5	218,0	210,0	—	204,0	213,0	—	211,5	212,0	212,5	213,2	99,8

TABLA A-I-4

Presiones de descomposición del SO₂-colidina (mm Hg)

t, °C	DETERMINACION N.º										Valor medio P _M	P _T P _M -P _{N₂}
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
25	8,5	7,0	—	6,5	—	8,5	—	9,0	8,5	8,0	8,0	0,4
30	17,5	17,5	19,0	19,5	18,5	19,0	17,5	16,0	18,5	18,5	18,1	-0,4
35	31,0	32,5	31,0	31,5	29,5	30,5	28,5	29,5	30,0	30,5	30,4	-0,3
40	46,0	45,5	43,5	44,0	43,5	42,0	45,5	46,0	45,5	43,0	44,4	0
45	55,5	57,5	57,0	56,0	56,5	54,5	54,0	56,5	56,5	56,0	56,0	0
50	70,5	71,0	72,5	70,0	70,5	71,0	69,5	71,5	71,0	71,5	70,9	-0,1
55	84,0	83,0	83,5	84,0	83,5	85,5	86,0	82,5	82,5	84,5	83,9	1,2
60	98,5	100,0	102,5	99,5	99,0	103,0	101,5	102,0	102,5	100,0	100,8	2,3
65	118,5	119,0	119,0	117,5	120,0	120,5	121,0	118,0	118,5	120,0	119,2	5,8
70	139,0	142,5	141,0	141,0	134,5	140,0	143,5	138,0	140,0	139,5	139,9	9,5
75	160,0	173,5	161,0	159,5	156,0	159,5	—	161,0	162,5	161,0	161,5	15,5
80	195,5	—	199,5	195,5	190,0	191,0	—	198,0	194,0	193,5	194,6	30,5

TABLA A-I-5
Presiones de descomposición del SO_3 - α -picolina (mm Hg)

t, °C	DETERMINACION N.º										Valor medio	P descomposición
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
30	19,5	19,5	18,0	17,5	16,5	19,0	20,5	18,5	17,5	18,0	18,4	-0,2
35	30,0	32,5	31,5	30,5	31,0	33,5	30,5	29,5	30,0	29,0	30,8	0
40	42,5	43,5	46,5	45,0	44,0	47,0	45,5	43,0	46,0	44,0	44,7	0,2
45	56,5	55,0	57,5	58,0	56,5	56,0	58,5	57,0	55,5	56,5	56,7	0,7
50	73,5	70,5	72,5	74,0	73,5	70,0	71,5	69,5	70,5	70,0	71,5	0,5
55	80,5	81,5	83,0	84,5	83,5	86,5	83,5	80,0	81,5	81,0	82,5	-0,3
60	98,0	99,5	96,5	98,0	102,5	100,5	99,0	98,5	97,5	99,5	98,9	0,4
65	119,5	115,0	108,5	112,5	116,5	109,0	111,5	112,0	114,5	115,0	113,4	0
70	133,6	130,0	128,5	135,0	136,5	132,5	129,5	134,0	131,5	133,5	132,4	2,0
75	143,5	153,5	147,0	144,5	142,0	148,5	143,0	146,5	148,0	145,0	146,1	0,1

TABLA A-I-6

Presiones de descomposición del SO_3 -2,4-lutidina (mm Hg)

t, °C	DETERMINACION N.º										Valor medio	P descomposición
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
30	17,5	17,5	18,5	18,0	19,5	19,0	20,5	20,0	20,5	18,0	18,9	0,3
35	31,5	33,5	30,5	32,5	30,5	29,5	30,0	31,0	30,5	31,0	31,0	0,2
40	45,5	43,0	45,0	44,5	44,0	43,5	44,5	45,0	43,5	44,0	44,3	-0,2
45	58,5	57,0	54,5	55,0	55,5	56,5	56,0	56,5	54,0	55,5	55,9	-0,1
50	74,0	70,5	73,5	70,0	69,5	71,5	72,0	73,5	70,5	69,5	71,4	0,4
55	81,5	83,0	82,5	86,5	84,5	81,0	84,0	80,5	80,5	82,5	82,6	-0,2
60	101,0	100,5	96,5	97,0	98,5	99,5	99,0	98,0	97,5	97,0	98,4	-0,1
65	120,5	114,0	109,5	116,5	110,0	108,5	111,5	110,5	114,5	112,0	112,7	-0,7
70	132,5	134,5	130,0	128,0	129,0	134,5	133,0	130,5	131,5	132,0	131,5	1,1
75	152,5	148,5	143,0	144,5	146,5	145,0	143,5	147,5	148,0	141,5	146,0	0

TABLA A-I-7

Presiones de descomposición del SO_3 -2,6-lutidina (mm Hg)

t, °C	DETERMINACION N.º										Valor medio P_M	$\frac{P_T}{P_M - P_{N_2}}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
30	18,0	19,5	19,0	18,5	18,0	17,5	18,5	19,0	17,5	18,5	18,4	-0,2
35	29,5	30,5	33,5	31,5	31,0	30,5	31,5	—	30,5	31,0	31,0	0,2
40	43,5	43,0	44,5	44,0	46,5	45,0	45,5	44,0	44,5	45,5	44,6	0,1
45	57,5	57,0	56,5	55,0	55,5	55,0	56,5	56,0	54,5	55,0	55,8	-0,2
50	73,5	70,5	69,0	71,5	73,0	71,5	73,0	70,0	69,5	70,5	71,2	0,2
55	80,5	81,0	83,5	84,5	84,0	86,5	85,5	81,5	84,0	83,5	83,4	0,6
60	98,0	99,5	99,0	96,5	101,0	102,5	98,0	97,0	98,5	99,5	98,9	0,4
65	109,5	114,0	113,0	112,5	116,5	115,5	110,5	115,0	114,5	113,0	113,4	0
70	127,5	128,5	132,0	131,5	135,0	133,5	131,0	130,0	131,5	133,5	131,4	1,0
75	139,5	145,0	147,0	144,5	146,0	148,0	147,5	154,5	140,5	150,0	146,3	0,8

TABLA A-I-8

Presiones de descomposición del SO_3 -colidina (mm Hg)

t, °C	DETERMINACION N.º										Valor medio	P descomposición
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
30	17,5	18,5	19,5	—	18,0	20,0	19,5	17,0	17,5	18,0	18,4	-0,2
35	31,5	29,0	28,5	29,5	32,0	30,5	31,5	30,0	30,0	30,5	30,3	-0,5
40	44,0	42,5	43,5	45,0	44,5	—	46,5	45,5	44,0	45,5	44,5	0
45	56,5	55,0	58,5	54,5	54,0	54,5	56,5	57,5	55,5	56,5	56,0	0
50	72,5	72,0	68,5	70,5	73,5	70,0	—	70,5	69,5	70,5	70,8	0,2
55	84,5	80,5	79,5	81,5	85,0	83,0	83,0	82,5	81,5	83,0	82,4	-0,4
60	96,5	103,5	101,0	99,5	98,0	97,5	99,0	104,5	97,0	95,5	99,2	0,7
65	107,5	109,0	118,5	115,5	111,0	113,5	108,5	111,5	116,5	115,5	112,7	-0,7
70	126,0	132,5	131,5	130,0	135,5	130,5	128,5	131,5	129,0	130,5	131,5	1,1
75	150,5	148,5	145,0	143,5	144,5	146,5	148,5	143,5	142,5	145,0	145,8	-0,2

TABLA A-I-9

Presiones de descomposición del SO_3 -2,metil-5, etilpiridina (mm Hg)

t, °C	DETERMINACION N.º										Valor medio P _M	P _T P _M -P _{N₂}
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
30	19,5	18,5	20,5	19,0	21,0	21,5	19,5	18,0	17,5	20,5	19,5	0,9
35	29,5	30,5	30,0	32,5	32,0	30,5	30,0	33,5	30,5	30,5	30,9	0,1
40	46,5	44,0	48,5	47,0	48,5	46,0	44,0	45,5	45,0	44,0	45,4	0,9
45	54,5	56,5	57,0	56,0	58,5	55,0	53,5	54,5	55,5	56,0	55,7	-0,3
50	70,5	75,0	74,5	71,5	69,5	70,0	70,5	72,5	71,5	72,0	71,7	0,7
55	83,0	81,5	82,5	81,0	85,5	84,0	80,5	79,5	86,5	85,0	82,9	0,1
60	102,5	99,5	103,0	96,5	99,0	95,5	97,0	96,5	100,0	96,0	98,5	0
65	118,0	115,5	114,0	111,5	110,0	112,5	116,0	108,5	114,0	115,0	113,5	0,1
70	127,5	130,0	133,0	129,5	128,0	131,5	130,0	130,5	126,0	133,5	129,9	-0,5
75	140,5	147,0	145,5	153,0	147,5	151,5	150,0	144,0	144,5	147,0	147,0	1,0

APENDICE II

Estimación de las presiones de vapor de alguna bases pirídicas

La falta de datos bibliográficos sobre las relaciones presión de vapor-temperatura para las 2,4-lutidina y colidina, ya indicada en el Apartado III-36 de esta Memoria, nos obligó a realizar una estimación de ellas con base en el conocimiento de los valores correspondientes a las demás alquil-piridinas.

Si se representa el logaritmo de la presión de vapor de una sustancia frente al de otra, denominada de referencia, ambas a la misma temperatura, se encuentra una alineación de los puntos obtenidos bastante perfecta. Este tipo de representación fue elaborado por Cox (52), que lo comprobó para muy diversas sustancias, y sirvió posteriormente de base de trabajo a OTHMER (53).

La utilidad de esta correlación es realmente importante, ya que, sin necesidad de conocer más que dos o tres valores de la presión de vapor de una sustancia problema es posible, representando sus logaritmos frente a los de las presiones correspondientes al intervalo de temperaturas que se desee de otra sustancia conocida, trazar la recta que nos definirá las presiones de vapor del problema en ese intervalo. Generalmente, en el eje correspondiente a la sustancia de referencia se sustituye la indicación de los valores de las presiones de vapor por los de las temperaturas a que corresponden, con lo cual se obtiene una escala arbitraria de temperaturas que nos simplifica la aplicación del método.

Pero aún se hizo más apreciable la utilización de esta correlación al ser aplicada por CALINGAERT y DAVIS (54) a familias de sustancias de marcada analogía química, y encontrar que todas las rectas obtenidas tienden a la convergencia en un punto que podría denominarse «polo de la familia».

Con esta nueva propiedad nos es permitido deducir todos los valores de presión de vapor de una sustancia, siempre que conozcamos un solo valor de ella a cualquier temperatura, y el polo de la familia a que pertenece.

Este es el caso en que nos encontramos, ya que poseemos todas las relaciones presión de vapor-temperatura para varias alquil-piridinas, y conocemos un punto, el correspondiente a la temperatura de ebullición, de las dos bases incógnita.

En la Tabla A-II-1 se indican los coeficientes de las ecuaciones de ANTOINE correspondientes a las bases cuyas presiones de vapor conocemos (45, 46).



TABLA A-II-1

Base	Punto de ebullición °C	A	B	C
Piridina	115,3	7,058	1384,9	216,3
α -picolina	129,4	7,034	1417,5	211,8
2,6-lutidina	144,0	7,052	1467,3	207,7
γ -picolina	145,3	7,042	1481,2	210,56
2,5-lutidina	157,0	7,058	1524,0	207,82
MEP	174,0	7,970	2234,1	263,0

Los puntos de ebullición de la 2,4-lutidina y colidina son, respectivamente: 157,1 y 172° C.

De todas las ecuaciones formadas con los coeficientes indicados hemos deducido los valores que han sido representados en la Fig. A-II-1.

Como sustancia de referencia hemos utilizado el mercurio, ya que la misma piridina, o el agua, no eran totalmente útiles por tener puntos críticos relativamente bajos.

El alejamiento del polo de la familia de bases pirídicas con respecto a los límites de las gráficas ha hecho que no lo incluyamos en ella, dejando solamente las rectas, incompletas, que nos lo definen.

Con base en este polo trazamos las líneas correspondientes a las bases de presiones de vapor desconocidas y de los valores obtenidos hemos deducido las ecuaciones de Antoine correspondientes, cuyos coeficientes son los siguientes:

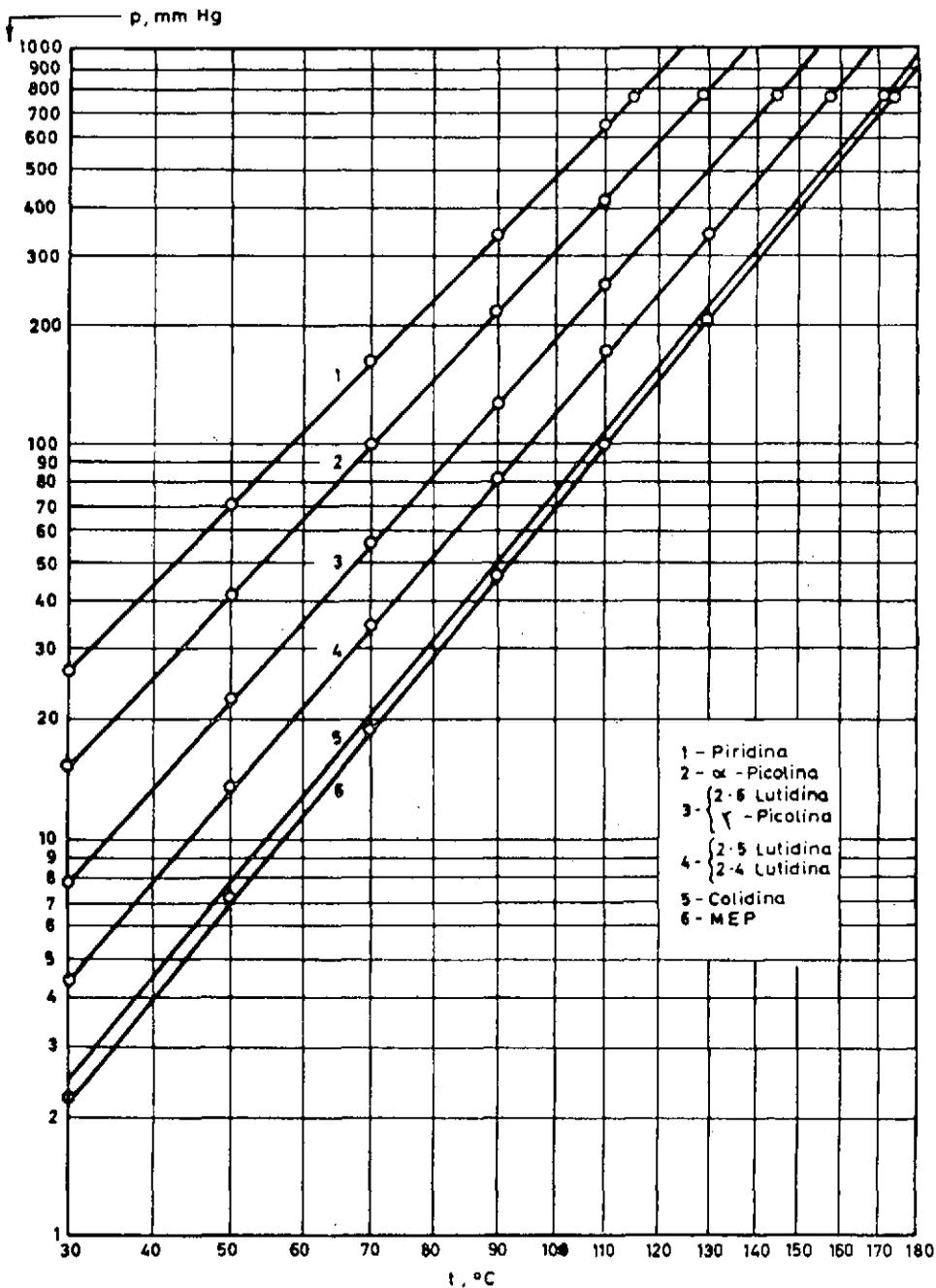


TABLA A-1.-CORRELACION DE COX PARA LAS ALCOHILPIRIDINAS



Base	A	B	C
colidina	7,901	2103,8	251,7
2,4-lutidina	7,016	1505,8	207,0

APENDICE III

Equilibrios de sistemas líquidos SO_2 -bases pirídicas

TABLA A-III-1

Presiones de equilibrio en los sistemas líquidos SO_2 - α -picolina

Composición x (% peso)	t, °C	% vol.	P _{SO₂} , atm
5	16	0,21	0,0021
	23	0,36	0,0036
	38	1,01	0,0101
	46	1,71	0,0171
	54,5	3,16	0,0316
	62	4,78	0,0478
	20	0,35	0,0035
	28,5	0,69	0,0069
	36,5	1,13	0,0113
	44	1,79	0,0179
	53	2,70	0,0270
	60,5	3,88	0,0388
	19	0,43	0,0043
	26,5	0,43	0,0043
	33	0,78	0,0078
	48,5	2,09	0,0209
56	3,06	0,0306	
64	4,62	0,0462	
10	21	0,98	0,0098
	30,5	1,92	0,0192
	41	3,52	0,0352
	49,5	5,12	0,0512
	54	8,25	0,0825
	63	14,00	0,1400
	19,5	0,73	0,0073
	25	1,05	0,0105
	33,5	2,00	0,0200
	43,5	3,75	0,0375
	51	5,98	0,0598
	60,5	10,30	0,1030
	17	0,72	0,0072
	22,5	1,09	0,0109
28	1,43	0,0143	
36,5	2,28	0,0228	
46	4,64	0,0464	
58	9,22	0,0922	

Composición x (% peso)	t, °C	% vol.	Pso ₂ atm
15	18	1,30	0,0130
	24,5	2,08	0,0208
	33,5	3,69	0,0369
	41	5,66	0,0566
	49,5	9,46	0,0946
	56	14,02	0,1402
	16,5	1,06	0,0106
	22	1,54	0,0154
	30,5	2,72	0,0272
	38	4,76	0,0476
	45,5	8,00	0,0800
	53,5	13,73	0,1373
	17	0,95	0,0095
	26,5	2,10	0,0210
	35	3,79	0,0379
43,5	6,76	0,0676	
48	9,20	0,0920	
52	11,48	0,1148	
20	19,5	2,26	0,0226
	29	4,07	0,0407
	36,5	7,00	0,0700
	42	10,08	0,1008
	48,5	16,95	0,1695
	52,5	19,48	0,1948
	17	1,48	0,0148
	24,5	2,93	0,0293
	31,5	4,38	0,0438
	39	7,90	0,0790
	45,5	11,64	0,1164
	49	14,95	0,1495
	16	1,68	0,0168
	22,5	2,40	0,0240
	34	5,40	0,0540
40,5	8,97	0,0897	
47	13,40	0,1340	
50,5	18,60	0,1860	

TABLA A-III-2

Coefficientes del sistema de ecuaciones correspondiente al ajuste por mínimos cuadrados de los valores de la p_{SO_2} en equilibrio con el SO_2 . α -picolina (*)

Conc. SO_2 x (% peso) $\left(\frac{v \cdot 10^4}{t+150}\right)$	y log x	z log p_{SO_2}	y^2	$v^2 \cdot 10^4$	$v \cdot y \cdot 10^2$	$v \cdot z \cdot 10^2$	$z \cdot y$	
5	9,51228	12,58146	—34,35112	8,79408	5,06084	6,64880	—18,47758	—24,01040
10	9,58926	18,00000	—27,81268	18,00000	5,13894	9,58926	—15,11357	—27,81268
15	9,71716	21,16962	—25,02403	24,89740	5,27141	11,42825	—13,76438	—29,43041
20	9,72611	23,41854	—21,56485	30,46324	5,27754	12,65396	—11,87791	—28,05652
Σ total	38,54481	75,16962	—108,75268	82,15972	20,74873	40,32027	—59,23344	—109,31011

(*) Para una mayor simplicidad sólo se han incluido en esta tabla los valores globales correspondientes a cada concentración de SO_2 , resultantes de la suma de los derivados de todos los datos experimentales.

TABLA A-III-3

Presiones de equilibrio en los sistemas líquidos SO_2 - γ -picolina

Composición x (% peso)	t, °C	% vol. SO_2	P_{SO_2} atm
	16,5	0,14	0,0014
	25	0,21	0,0021
	33,5	0,37	0,0037
	48	0,85	0,0085
	55	1,30	0,0130
	66	1,83	0,0183
	20	0,22	0,0022
	27	0,30	0,0030
5	38	0,59	0,0059
	47	1,02	0,0102
	58,5	1,33	0,0133
	66	2,36	0,0236
	21	0,15	0,0015
	30,5	0,37	0,0037
	37	0,62	0,0062
	43	0,70	0,0070
	50,5	1,02	0,0102
	59	1,70	0,0170
	18	0,35	0,0035
	29	0,96	0,0096
	41	1,78	0,0178
	52	2,72	0,0272
	60	4,30	0,0430
	62,5	4,83	0,0483
	21	0,50	0,0050
	29	0,69	0,0069
10	38,5	1,30	0,0130
	46	2,00	0,0200
	54,5	3,55	0,0355
	65,5	5,28	0,0528
	18,5	0,45	0,0045
	27	0,83	0,0083
	36	1,30	0,0130
	45	2,10	0,0210
	54	3,20	0,0320
	60,5	4,40	0,0440
	29	1,50	0,0150
	30	1,53	0,0153
	37	2,40	0,0240
	45	3,77	0,0377
	55	5,97	0,0597
	66	11,50	0,1150
	18,5	0,70	0,0070
	27	1,50	0,0150
15	36	2,34	0,0234
	47	4,48	0,0448
	52	5,72	0,0572
	60	8,00	0,0800

Composición x (% peso)	t, °C	% vol. SO ₂	P _{SO₂} atm
	20	0,96	0,0096
	30,5	1,78	0,0178
	41	2,80	0,0280
	51,5	5,00	0,0500
	56	6,20	0,0620
	61	8,34	0,0834
	18	1,29	0,0129
	29	2,12	0,0212
	43	5,50	0,0550
	50,5	7,22	0,0722
	52	8,50	0,0850
	60	12,10	0,1210
	20	1,19	0,0119
20	30,5	2,62	0,0262
	38	3,73	0,0373
	45	5,50	0,0550
	54,5	8,75	0,0875
	60	11,15	0,1115
	21	1,41	0,0141
	30	2,35	0,0235
	39,5	4,30	0,0430
	50	7,10	0,0710
	58	10,40	0,1040
	62	12,55	0,1255

TABLA A-III-4

Presiones de equilibrio en los sistemas líquidos SO_2 -2,4-lutidina

Composición (x % peso)	t, °C	% vol SO_2	P_{SO_2} atm
	16	0,28	0,0028
	24,5	0,43	0,0043
	36	0,90	0,0090
	42,5	1,40	0,0140
	53	2,63	0,0263
	61	4,13	0,0413
	20,5	0,23	0,0023
	26	0,35	0,0035
5	35	1,20	0,0120
	45,5	1,45	0,0145
	53,5	2,55	0,0255
	59	3,34	0,0334
	18	0,21	0,0021
	27,5	0,42	0,0042
	32	0,66	0,0066
	40	1,20	0,0120
	50,5	2,14	0,0214
	62	3,90	0,0390
	18,5	0,60	0,0060
	23	0,94	0,0094
	35,5	2,36	0,0236
	40	3,33	0,0333
	51	7,05	0,0705
	60,5	12,35	0,1235
	17	0,69	0,0069
	25	1,28	0,0128
10	36,5	2,76	0,0276
	44	4,50	0,0450
	50	6,33	0,0633
	62	11,76	0,1176
	20	0,81	0,0081
	30,5	1,88	0,0188
	39	3,36	0,0336
	46,5	5,45	0,0545
	55	9,68	0,0968
	61	12,50	0,1250
	17	1,41	0,0141
	24,5	2,45	0,0245
	33	4,22	0,0422
	40,5	7,53	0,0753
	49	13,20	0,1320
	56	18,70	0,1870

Composición (x % a peso)	t. °C	% vol SO ₂	psc ₀₂ atm	
15	18,5	1,29	0,0129	
	26	2,18	0,0218	
	34	4,25	0,0425	
	42	7,52	0,0752	
	46,5	10,58	0,1058	
	51	14,30	0,1430	
	17,5	1,15	0,0115	
	21	1,51	0,0151	
	27	2,46	0,0246	
	35,5	4,45	0,0445	
	40,5	6,55	0,0655	
	48	10,42	0,1042	
	20	15	1,35	0,0135
		24	3,30	0,0330
32,5		6,13	0,0613	
38,5		10,42	0,1042	
43		15,30	0,1530	
21		2,47	0,0247	
29,5		4,91	0,0491	
37		8,23	0,0823	
44,5		14,00	0,1400	
49		17,30	0,1730	
18,5		2,12	0,0212	
25		4,02	0,0402	
30,5		5,34	0,0534	
36,5		9,00	0,0900	
40,5	11,75	0,1175		
46	15,45	0,1545		

TABLA A-III-5

Presiones de equilibrio en los sistemas líquidos SO₂-Bp

Composición x (% peso)	t, °C	% por SO ₂	P _{SO₂} atm
5	25	0,21	0,0021
	31,5	0,28	0,0028
	41,5	0,76	0,0076
	52	1,60	0,0160
	59	2,00	0,0200
	66,5	3,14	0,0314
	18,5	0,07	0,0007
	27,5	0,28	0,0028
	36	0,50	0,0050
	50	1,30	0,0130
	62,5	2,24	0,0224
	68	3,03	0,0303
	23	0,14	0,0014
	33,5	0,43	0,0043
	43	0,83	0,0083
	51	1,20	0,0120
	59	2,02	0,0202
	66,5	2,50	0,0250
10	34	2,26	0,0226
	41,5	2,95	0,0295
	45	3,84	0,0384
	50	4,55	0,0455
	56,5	6,32	0,0632
	61	8,96	0,0896
	17	0,42	0,0042
	23,5	0,96	0,0096
	30	1,17	0,0117
	38	2,73	0,0273
	47,5	4,52	0,0452
	56	6,53	0,0653
	20	0,53	0,0053
	33,5	1,84	0,0184
	43,5	3,53	0,0353
	54	5,60	0,0560
	60,5	7,90	0,0790
	64,5	9,85	0,0985
18	0,98	0,0098	
27	2,48	0,0248	
35,5	4,50	0,0450	
44,5	7,84	0,0784	
52	11,02	0,1102	
58,5	16,20	0,1620	



Composición x (% peso)	t, °C	% por SO ₂	P _{SO₂} , atm
15	21,5	1,25	0,0125
	29,5	2,68	0,0268
	37	5,65	0,0565
	47	8,10	0,0810
	53,5	13,00	0,1300
	60	17,37	0,1737
	20	1,01	0,0101
	26,5	1,99	0,0199
	34	4,17	0,0417
	48,5	9,84	0,0984
52,5	11,85	0,1185	
58	15,00	0,1500	
20	16	1,32	0,0132
	21,5	2,73	0,0273
	29	5,79	0,0579
	36,5	8,84	0,0884
	41,5	11,02	0,1102
	47	15,08	0,1508
	19,5	2,11	0,0211
	27	4,00	0,0400
	32	6,45	0,0645
	39,5	10,38	0,1038
45	14,01	0,1401	
49	17,90	0,1790	
20	17,5	1,32	0,0132
	24	2,87	0,0287
	30	5,21	0,0521
	35,5	7,53	0,0753
	43	11,81	0,1181
	48	15,45	0,1545

TABLA A-III-6

Presiones de equilibrio en los sistemas líquidos SO₂-MEP

Composición x (% peso)	t, °C	% vol.	P _{SO₂} atm
5	17,5	0,21	0,0021
	24,5	0,50	0,0050
	30	0,44	0,0044
	38,5	0,96	0,0096
	49	2,03	0,0203
	57	2,07	0,0207
	20,5	0,20	0,0020
	27	0,35	0,0035
	42,5	1,01	0,0101
	53,0	2,26	0,0226
	59,0	3,52	0,0352
	65	4,33	0,0433
	14	0,13	0,0013
	23,5	0,50	0,0050
	34	0,78	0,0078
46,5	1,16	0,0116	
57	3,17	0,0317	
58,5	2,98	0,0298	
10	22	1,06	0,0106
	27,5	2,12	0,0212
	34	2,65	0,0265
	42	4,25	0,0425
	50,5	7,97	0,0797
	58	12,90	0,1290
	15,5	0,83	0,0083
	24	1,59	0,0159
	38,5	3,28	0,0328
	46	5,70	0,0570
	53,5	8,73	0,0873
	57	10,85	0,1085
	13,5	0,50	0,0050
	26	1,52	0,0152
	31	2,13	0,0213
44,5	5,64	0,0564	
52	8,15	0,0815	
63,5	15,45	0,1545	
19,0	2,14	0,0214	
25,5	3,63	0,0363	
33,0	6,42	0,0642	
41,5	10,85	0,1085	
48,0	13,35	0,1335	

Composición x (% peso)	t, °C	% vol.	Pscv, atm
15	12,5	1,14	0,0114
	17	2,07	0,0207
	23,5	2,83	0,0283
	36,5	6,85	0,0685
	44	11,15	0,1115
	49,5	15,85	0,1585
	15,5	1,61	0,0161
	22	2,78	0,0278
	30,5	5,32	0,0532
	39	8,24	0,0824
46,5	14,45	0,1445	
20	13,0	2,33	0,0233
	19,5	3,86	0,0386
	28	7,97	0,0797
	36,5	14,15	0,1415
	41	19,25	0,1925
	11,5	2,45	0,0245
	24,5	5,42	0,0542
	33	9,81	0,0981
	42,5	19,28	0,1928
	15,5	3,37	0,0337
	22	5,69	0,0569
	30,5	9,15	0,0915
	36	11,58	0,1158
	39,5	17,10	0,1710

APENDICE IV

Calores de absorción en los sistemas SO₂-Bases pirídicas

TABLA A-IV-1

Calores específicos del sistema SO₂- α -picolina

Peso α -pico- lina grs	Peso SO ₂ grs	% en peso SO ₂	Δt , °C	Calor espe- cifico, cal/grs	Calor espe- cifico medio	
132	0,0	0,00	5,70	0,414	0,426	
			5,60	0,426		
			5,55	0,431		
			5,60	0,426		
			5,55	0,431		
	5,7	4,14	4,14	5,55	0,413	0,419
				5,50	0,417	
				5,55	0,413	
				5,40	0,429	
				5,45	0,424	
	14,4	9,84	9,84	5,20	0,427	0,424
				5,25	0,420	
				5,25	0,420	
				5,15	0,431	
				5,25	0,420	
	24,8	15,85	15,85	5,00	0,420	0,427
				4,90	0,432	
				4,95	0,426	
				4,90	0,432	
				4,95	0,426	



TABLA A-IV-2

Calores de absorción del sistema SO_2 - α -picolina

Peso α -picolina grs	Δ peso SO_2 , grs	Valor medio % peso SO_2 total	Δ t, °C	Calor absorción cal/gr SO_2
157	1,6	0,50	5,15	323,7
	3,2	2,00	8,60	251,6
	4,4	4,27	10,25	221,3
	3,8	6,60	7,50	191,2
	5,2	9,05	9,45	179,0
	4,6	11,54	7,20	157,6
	5,7	14,04	8,10	146,2
	4,2	17,35	5,50	138,3
144	2,4	0,82	8,10	293,6
	2,8	2,57	7,85	247,0
	3,6	4,63	8,45	210,2
	5,6	7,45	11,15	181,9
	3,8	10,16	6,90	169,6
	4,0	12,30	6,80	161,6
	3,4	14,23	5,25	149,1
4,6	16,24	6,85	146,4	
149	1,1	0,37	4,15	335,3
	2,3	1,49	7,25	280,3
	4,6	3,70	11,20	221,2
	3,8	6,23	8,35	204,1
	4,2	8,55	8,15	183,0
	3,9	10,76	6,90	170,1
	2,4	12,40	4,00	162,9
	5,2	14,33	7,85	149,4

TABLA A-IV-3

Coefficientes de las ecuaciones del ajuste por mínimos cuadrados de los calores de absorción del sistema SO₂- α -picolina

Conc. SO ₂	log x	y ²	Q cal/gr	z . y
x	y		z	
0,50	-0,30103	0,09062	323,7	
2,00	0,30103	0,09062	251,6	
4,27	0,63043	0,39744	221,3	
6,60	8,81954	0,67164	191,2	
9,05	0,95665	0,91518	179,0	
11,54	1,06221	1,12829	157,6	
14,04	1,14737	1,31645	146,2	
16,35	1,21352	1,47263	138,3	948,72590
0,82	-0,08619	0,00743	293,6	
2,57	0,40993	0,16804	247,0	
4,63	0,66558	0,44300	210,2	
7,45	0,87216	0,76066	181,9	
10,16	1,00689	1,01383	169,6	
12,30	1,08991	1,18790	161,6	
14,23	1,15320	1,32987	149,1	
16,24	1,21059	1,46553	146,4	1070,56864
0,37	-0,43180	0,18645	335,3	
1,49	0,17319	0,02999	280,3	
3,70	0,56820	0,32285	221,2	
6,23	0,79449	0,63121	204,1	
8,55	0,93197	0,86857	183,0	
10,76	1,03181	1,06463	170,1	
12,40	1,09342	1,19557	162,9	
14,33	1,15625	1,33691	149,4	888,52712
Σ	17,46932	18,09531	4874,6	2907,82166

TABLA A-IV-4

Calores específicos del sistema SO₂-2,4-lutidina

Peso 2,4-lutidina, grs	Peso SO ₂ , grs	% en peso SO ₂	Δ t, C	Calor especí- fico, cal/gr	Calor especí- fico medio
147	0,0	0,00	5,10	0,436	0,436
			5,05	0,442	
			5,15	0,430	
			5,10	0,436	
			5,10	0,436	
	4,8	3,16	4,95	0,440	0,440
			4,90	0,446	
			4,95	0,440	
			5,00	0,434	
			4,95	0,440	
	16,3	9,98	4,75	0,432	0,431
			4,80	0,427	
			4,75	0,432	
			4,70	0,439	
			4,80	0,427	
	23,9	13,98	4,50	0,444	0,443
			4,55	0,438	
			4,50	0,444	
			4,45	0,451	
			4,55	0,438	

TABLA A-IV-5

Calores de absorción del sistema SO₂-2,4-lutidina

Peso 2,4-lutidina grs	Δ peso SO ₂ , grs	Valor medio % peso SO ₂ total	Δ t, °C	Calor absorción cal gr SO ₂
126	1,4	0,55	5,25	302,5
	2,2	1,94	6,75	249,9
	3,0	3,89	7,95	218,8
	2,8	5,97	6,25	187,2
	4,4	8,43	9,25	179,5
	4,2	11,20	8,10	168,3
	3,7	13,61	5,90	141,9
	4,8	16,05	7,90	149,6
112	1,1	0,49	4,55	308,1
	2,8	2,40	8,40	226,4
	3,2	4,68	8,50	204,0
	4,2	7,59	9,75	182,4
	2,6	10,11	5,65	173,3
	3,6	12,32	6,85	154,3
	4,0	14,83	6,85	141,7
	3,8	17,28	6,30	140,0
119	0,9	0,37	3,70	318,6
	1,6	1,41	5,45	266,0
	4,2	3,72	11,25	212,1
	3,0	6,44	6,65	179,2
	4,4	9,10	9,50	178,1
	5,8	12,50	11,15	162,8
	3,2	15,31	5,40	146,3
	4,0	17,42	6,40	141,2

TABLA A-IV-6

Calores específicos del sistema SO₂-γ-picolina

Peso γ-picolina grs	Peso SO ₂ grs	% en peso SO ₂	Δ t, °C	Calor espe- cífico, cal/gr	Calor espe- cífico medio
121	0,0	0,00	5,95	0,424	0,418
			6,05	0,414	
			6,00	0,419	
			6,00	0,419	
			6,05	0,414	
	7,2	5,61	5,65	0,432	0,428
			5,60	0,438	
			5,75	0,421	
			5,70	0,426	
			5,70	0,426	
	16,7	12,12	5,50	0,418	0,422
			5,45	0,424	
			5,50	0,418	
			5,40	0,429	
			5,45	0,424	
23,3	16,14	5,30	0,421	0,421	
		5,35	0,415		
		5,30	0,421		
		5,25	0,426		
		5,30	0,421		

TABLA A-IV-7

Calores de absorción del sistema SO_2 - γ -picolina

Peso γ -picolina grs	Δ Peso SO_2 , grs	Valor medio % peso SO_2 , total	Δt , °C	Calor absorción cal/gr SO_2
132	1,2	0,45	5,60	379,1
	1,8	1,56	7,30	332,1
	2,4	3,08	8,00	275,9
	3,2	5,03	8,85	232,2
	2,8	7,04	7,30	222,1
	4,5	9,37	10,25	197,6
	4,3	12,02	8,85	182,3
	3,8	14,34	7,05	167,5
127	1,0	0,39	5,15	407,3
	2,2	1,62	8,50	308,2
	2,1	3,23	6,80	261,2
	3,2	5,15	9,25	236,3
	3,8	7,56	9,60	210,3
	4,1	10,15	9,75	202,0
	4,8	12,89	9,95	180,0
	4,7	15,64	9,30	175,7
120	1,1	0,45	5,80	401,6
	1,8	1,63	7,55	322,0
	2,3	3,26	7,80	263,3
	2,8	5,21	8,70	244,6
	2,4	7,12	6,75	224,5
	4,6	9,57	11,60	205,0
	3,8	12,34	8,60	188,0
	5,4	15,19	11,00	173,1

TABLA A-IV-8

Calores específicos del sistema SO₂-Bp

Peso Bp grs	Peso SO ₂ grs	% en peso SO ₂	Δ t, °C	Calor espe- cífico cal/gr	Calor espe- cífico medio
143	0,0	0,00	5,05	0,455	0,461
			5,05	0,455	
			4,60	0,518	
			4,80	0,489	
			5,20	0,435	
	9,0	5,98	5,00	0,430	0,454
			4,80	0,455	
			4,75	0,462	
			4,80	0,455	
			4,70	0,469	
	16,3	10,21	4,80	0,458	0,463
			4,70	0,462	
			4,65	0,466	
			4,65	0,466	
			4,70	0,462	
	28,1	16,40	4,30	0,472	0,466
			4,40	0,458	
			4,30	0,472	
			4,35	0,465	
			4,35	0,465	

TABLA A-IV-9

Calores de absorción del sistema SO₂-Bp

Peso Bp grs	Δ peso SO ₂ , grs	Valor medio % peso SO ₂ total	Δ t, °C	Calor absorción cal/gr SO ₂
140	2,0	0,71	7,85	351,0
	5,7	3,35	15,95	258,1
	3,4	6,30	7,85	218,1
	4,2	8,62	8,31	190,5
	6,4	11,70	11,05	170,2
	5,2	14,80	8,25	161,3
	4,6	17,25	6,80	153,6
130,5	2,5	0,95	10,40	358,5
	2,1	2,65	7,60	316,0
	2,4	4,25	6,30	232,0
	2,1	5,83	4,95	210,7
	2,2	7,26	4,70	193,2
	2,4	8,74	4,85	185,5
153,5	5,6	11,22	10,35	173,4
	2,5	0,81	9,40	364,0
	2,6	2,41	7,60	287,5
	2,4	3,95	5,80	240,0
	4,2	5,90	7,95	190,5
	3,4	8,05	6,05	182,8
	7,4	10,90	13,70	194,9
	3,3	13,67	5,10	166,0



TABLA A-IV-10

Calores específicos de sistema SO₂-MEP

Peso MEP grs	Peso SO ₂ grs	% en peso SO ₂	Δ t, °C	Calor especifi- co, cal/gr	Calor espe- cífico medio	
149	0,0	0,00	4,90	0,455	0,446	
			4,95	0,449		
			5,05	0,437		
			5,00	0,442		
			4,95	0,449		
	7,5	4,79	4,79	4,70	0,458	0,445
				4,80	0,446	
				4,85	0,438	
				4,80	0,446	
				4,85	0,438	
	16,0	9,70	9,70	4,70	0,435	0,447
				4,60	0,448	
				4,70	0,435	
				4,55	0,455	
				4,50	0,461	
	24,3	14,00	14,00	4,35	0,458	0,451
				4,30	0,466	
				4,45	0,445	
				4,45	0,445	
				4,50	0,438	

TABLA A-IV-11

Calores de absorción del sistema SO₂-MEP

Peso MEP grs	Δ peso SO ₂ , grs	Valor medio % peso SO ₂	Δ t, °C	Calor absorción cal/gr SO ₂
138	1,8	0,65	5,45	264,2
	2,4	2,13	6,35	233,5
	2,6	3,83	6,25	214,8
	3,4	5,81	7,45	199,0
	4,8	8,37	10,00	193,0
	5,2	11,31	10,20	186,0
	4,6	14,02	8,50	179,0
	5,8	16,75	10,20	174,5
152	1,2	0,39	3,20	249,0
	2,8	1,68	6,80	230,0
	3,2	3,56	7,05	210,5
	2,8	5,36	5,80	200,8
	6,2	7,94	12,40	198,0
	5,6	11,11	10,55	191,2
	6,4	14,13	11,05	180,3
3,2	16,40	5,20	172,9	
145	2,0	0,68	5,75	259,7
	2,6	2,22	6,45	227,0
	3,6	4,23	8,10	209,0
	4,1	6,60	8,60	198,4
	6,0	9,54	11,05	184,3
	4,4	12,39	8,30	189,2
	5,3	14,85	9,35	178,6
	5,0	17,40	8,30	172,0



APENDICE V

Calores de absorción en los sistemas SO_2 -Bases pirídicas- H_2O

TABLA A-V-1

Calores específicos del sistema SO_2 -Bp-10 % H_2O

Peso Bp- H_2O grs	Peso SO_2 grs	% en peso SO_2	Δt , °C	Δt , °C medio	Calor espe. cífico medio cal/gr
190	0,0	0,00	3,10	3,23	0,613
			3,35		
			3,25		
			3,25		
182	24,4	11,80	3,10	2,98	0,621
			2,95		
			2,90		
			2,95		
182	30,6	14,39	2,80	2,83	0,632
			2,85		
			2,80		
			2,90		

TABLA A-V-2

Calores de absorción del sistema SO_2 -Bp-10 % H_2O

Peso Bp- H_2O grs	Δ peso SO_2 , grs	Valor medio % peso SO_2 total	Δt , °C	Calor absorción cal/gr
187	1,8	0,48	5,25	409,7
	2,2	1,52	5,40	348,4
	2,0	2,60	4,35	311,0
	4,0	4,10	8,35	302,3
	4,8	6,22	9,15	283,1
	9,2	9,40	15,05	250,7
	4,3	12,26	6,35	233,1
	6,2	14,37	8,35	220,0
168	2,0	0,59	6,25	402,8
	3,0	1,86	7,45	323,9
	3,7	3,91	8,25	295,4
	2,4	5,56	4,80	270,4
	3,1	7,00	5,85	259,1
	6,4	9,38	11,00	241,0
	6,7	12,47	10,25	221,3
	7,4	15,57	10,05	205,5

TABLA A-V-3

Calores específicos del sistema SO₂-Bp-40 % H₂O

Peso Bp-H ₂ O grs	peso SO ₂ grs	% en peso SO ₂	Δ t, °C	Δ t, °C medio	Calor especí- co medio cal/gr
167	0,0	0,00	2,50	2,56	0,912
			2,55		
			2,70		
			2,50		
168	7,6	4,33	2,50	2,50	0,895
			2,55		
			2,50		
			2,45		
163	26,4	13,93	2,65	2,60	0,792
			2,60		
			2,55		
			2,60		

TABLA A-V-4

Calores de absorción del sistema SO₂-Bp-40 % H₂O

Peso Bp-H ₂ O grs	Δ peso SO ₂ , grs	Valor medio % peso SO ₂ total	Δ t, °C	Calor absorción cal/gr SO ₂
167	1,2	0,35	3,90	579,0
	3,6	1,76	9,25	462,5
	4,5	4,05	10,20	412,4
	4,2	6,39	9,05	396,6
	6,4	9,09	12,55	362,3
	5,5	11,94	10,50	348,7
	4,6	14,22	8,85	343,8
	4,1	16,10	8,30	349,4
176	1,6	0,45	4,85	565,4
	2,4	1,56	6,30	493,5
	2,6	2,92	6,15	447,9
	4,3	4,73	9,40	418,7
	6,2	7,36	12,35	383,4
	6,1	10,27	11,80	372,5
	4,5	12,59	8,60	361,9
3,6	14,31	6,75	349,7	



TABLA A-V-5

Calores específicos del sistema SO₂-Bp-60 % H₂O

Peso Bp-H ₂ O grs	peso SO ₂ grs	% en peso SO ₂	Δ t, ° C	Δ t, °C medio	Calor especí- fico medio cal/gr
158	0,0	0,00	2,65	2,60	0,953
			2,60		
			2,60		
			2,55		
157	12,4	7,31	2,45	2,47	0,935
			2,50		
			2,55		
			2,40		
152	27,8	15,46	2,75	2,70	0,798
			2,65		
			2,75		
			2,65		

TABLA A-V-6

Calores de absorción del sistema SO₂-Bp-60 % H₂O

Peso Bp-H ₂ O grs	Δ peso SO ₂ , grs	Valor medio % peso SO ₂ total	Δ t, °C	Calor absorción cal/gr SO ₂
158	2,8	0,87	6,75	427,5
	2,9	2,61	5,65	350,5
	3,0	4,35	5,60	340,1
	8,9	7,68	15,55	320,8
	4,1	11,06	5,90	261,3
	3,4	12,90	5,25	274,3
	2,8	14,36	4,00	252,2
	3,5	15,80	5,10	252,8
	1,8	0,57	4,55	444,3
157	2,7	1,96	5,80	382,1
	2,6	3,56	5,00	346,0
	3,0	5,19	5,40	325,7
	3,4	6,99	5,65	302,9
	3,6	8,39	5,70	289,6
	4,5	10,97	6,80	272,7
	4,4	13,16	6,20	259,6

TABLA A-V-7

Calores específicos del sistema SO₂-MEP-10 % H₂O

Peso MEP-H ₂ O grs	peso SO ₂ grs	% en peso SO ₂	Δ t, °C	Δ t, °C medio	Calor específico medio cal/gr
180	0,0	0,00	3,65	3,60	0,563
			3,60		
			3,55		
			3,60		
180	19,0	9,54	3,40	3,33	0,560
			3,35		
			3,30		
			3,30		
180	27,5	13,25	3,25	3,13	0,579
			3,10		
			3,10		
			3,10		

TABLA A-V-8

Calores de absorción del sistema SO₂-MEP-37,3 % H₂O

Peso MEP-H ₂ O grs	Δ peso SO ₂ , grs	Valor medio % peso SO ₂ total	Δ t, °C	Calor absorción cal/gr SO ₂
150	1,5	0,49	4,35	318,6
	2,6	1,83	6,95	296,7
	2,4	3,41	6,10	282,5
	3,4	5,18	7,75	260,6
	3,8	7,29	8,30	254,2
	3,0	9,20	6,40	252,4
	3,8	11,03	7,80	247,4
	4,6	13,19	8,85	242,2
150	1,1	0,36	3,35	334,7
	1,1	1,08	3,00	301,3
	2,0	2,09	5,15	287,2
	2,5	3,50	5,95	268,5
	2,3	4,97	5,35	265,5
	3,6	6,71	8,25	265,4
	3,9	8,84	8,40	251,3
4,6	11,13	9,15	240,7	



TABLA A-V-9

Calores específicos del sistema SO₂-MEP-37,3 % H₂O

Peso MEP-H ₂ O grs	Peso SO ₂ grs	% en peso SO ₂	Δ t, °C	Δ t, °C medio	Calor espe- cífico medio cal/gr
173,7	0,0	0,00	2,95	2,88	0,765
			2,85		
			2,85		
			2,90		
173,7	14,5-	7,70	2,75	2,70	0,762
			2,65		
			2,70		
			2,70		
173,7	23,3	11,82	2,65	2,62	0,754
			2,60		
			2,60		
			2,65		

TABLA A-V-10

Calores de absorción del sistema SO₂-MEP-60 % H₂OCalores de absorción del sistema SO₂-Bp-10 % H₂O

Peso MEP-H ₂ O grs	Δ peso SO ₂ , grs	Valor medio % peso SO ₂ total	Δ t, °C	Calor absorción cal/gr SO ₂
175	2,1	0,59	4,85	368,6
	2,6	1,90	5,50	341,1
	2,8	3,36	5,90	333,3
	3,6	5,04	7,05	323,4
	3,1	6,74	6,00	324,2
	3,8	8,43	7,10	317,2
	2,4	9,88	4,35	311,6
	4,1	11,20	7,20	305,3
	2,8	0,76	6,10	360,3
182	2,4	2,15	4,85	338,2
	3,4	3,66	6,50	323,8
	4,1	5,53	7,45	312,7
	4,4	7,57	7,70	306,8
	3,7	9,43	6,30	302,4
	3,2	10,95	5,45	305,9
	5,3	12,78	8,70	299,4

TABLA A-V-11

Calores específicos del sistema SO₂-MEP-60 % H₂O

Peso MEP-H ₂ O grs	peso SO ₂ grs	% en peso SO ₂	Δ t, °C	Δ t, °C medio	Calor específico-medio cal/gr
180,5	0,0	0,00	2,45	2,50	0,873
			2,50		
			2,55		
			2,50		
180,5	16,7	8,47	2,40	2,32	0,868
			2,30		
			2,35		
			2,25		
180,5	27,4	13,20	2,30	2,22	0,863
			2,25		
			2,15		
			2,20		

TABLA A-V-12

Calores de absorción del sistema SO₂-MEP-60 % H₂O

Peso MEP-H ₂ O grs	Δ peso SO ₂ , grs	Valor medio % peso SO ₂ total	Δ t, °C	Calor de absorción cal/gr SO ₂
180,5	1,8	0,49	3,45	351,9
	2,3	1,87	4,00	323,0
	2,7	2,93	4,35	301,2
	3,2	4,45	5,05	299,2
	4,7	6,42	7,20	295,3
	4,6	8,60	6,70	286,5
	5,0	10,77	7,05	283,0
	4,8	12,88	6,40	279,6
166,3	1,6	0,47	3,25	347,7
	3,6	2,00	6,50	312,8
	2,4	3,70	4,10	300,5
	4,3	5,53	7,00	290,8
	5,2	8,01	8,20	287,3
	4,8	10,49	7,35	285,4
	5,6	12,93	8,10	275,2
	4,1	15,08	5,70	269,8

