

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA E INGENIERÍA DE ALIMENTOS



**DISEÑO Y DESARROLLO DE UN MODELO DE
ABSORBEDOR CÁUSTICO, PARA LA MITIGACIÓN DE
SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S) DURANTE LA DESCARGA
DE UN POZO GEOTÉRMICO**

PRESENTADO POR:

**DAVID ALEXIS GALICIA CON
OSCAR ERNESTO SÁNCHEZ MEJÍA**

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

CIUDAD UNIVERSITARIA, ABRIL 2013

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR :

ING. MARIO ROBERTO NIETO LOVO

SECRETARIA GENERAL :

DRA. ANA LETICIA ZAVALA DE AMAYA

FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA

DECANO :

ING. FRANCISCO ANTONIO ALARCÓN SANDOVAL

SECRETARIO :

ING. JULIO ALBERTO PORTILLO

**ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA E INGENIERIA DE
ALIMENTOS**

DIRECTOR :

Mtra. INGA. TANIA TORRES RIVERA

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA E INGENIERIA DE
ALIMENTOS

Trabajo de Graduación previo a la opción al Grado de:

INGENIERO QUÍMICO

Título :

**DISEÑO Y DESARROLLO DE UN MODELO DE
ABSORBEDOR CÁUSTICO, PARA LA MITIGACIÓN DE
SULFURO DE HIDRÓGENO (H₂S) DURANTE LA
DESCARGA DE UN POZO GEOTÉRMICO**

Presentado por :

**DAVID ALEXIS GALICIA CON
OSCAR ERNESTO SÁNCHEZ MEJÍA**

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Docente Director :

**Mtra. INGA. TANIA TORRES RIVERA
ING. LUIS ALBERTO FRANCO NOLASCO**

San Salvador, Abril 2013

Trabajo de Graduación Aprobado por:

Mtra. INGA. TANIA TORRES RIVERA

ING. LUIS ALBERTO FRANCO NOLASCO

TABLA DE CONTENIDO

Índice de Tablas.....	v
Índice de Figuras	vii
CAPÍTULO 1: Diseño del proyecto de desarrollo.....	1
1.1 Propósito y justificación	1
1.1.1 Propósito.....	1
1.1.2 Justificación.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2.1 Objetivo general.....	2
1.2.2 Objetivos específicos	2
1.3 Delimitación.....	3
1.4 Planteamiento metodológico.....	4
1.4.1 Elementos de entrada	4
1.4.2 Fases del proyecto.....	5
1.4.3 Resultados esperados	5
Capítulo 2: Introducción al estudio de la geotermia	8
2.1 Industria geotérmica	8
2.1.1 Generación de electricidad a partir de energía geotérmica en el mundo.....	9
2.1.2 Generación de energía geotérmica en C.A.....	10
2.1.3 Generación de energía geotérmica en E.S.	14
2.2 Proceso de generación de energía a partir de vapor geotérmico	16
2.2.1 Fenómenos térmicos terrestres y naturaleza de la energía geotérmica	16
2.2.2 Sistemas y recursos geotérmicos	17
2.2.3 Generación eléctrica a partir de vapor geotérmico	19
2.3 Aspectos ambientales en la actividad geotérmica.....	20
2.3.1 Descargas de vapor y emisiones de H ₂ S	21
2.3.2 Efectos del H ₂ S en la salud	22
2.3.3 Regulaciones ambientales para las emisiones de H ₂ S.....	23
2.3.4 Cuantificación de las emisiones de H ₂ S.....	24

2.4 Mitigación de H ₂ S del vapor geotérmico	24
2.4.1 Selección del método de mitigación de H ₂ S para vapor geotérmico	25
Capítulo 3: Termodinámica y fenómenos de transferencia aplicados a sistemas Gas-Líquido	28
3.1 Sistemas fisicoquímicos.....	29
3.1.1 Sistemas homogéneos	30
3.1.2 Sistemas heterogéneos	31
3.1.2.3 Fugacidad y actividad	32
3.2 Equilibrio químico	41
3.2.1 Grado de avance de una reacción química.....	42
3.2.2 Energía de Gibbs y sistemas químicos reactivos	43
3.2.3 Reacciones químicas en sistemas heterogéneos.....	45
3.3 Cinética de reacción en sistemas Gas-Líquido	46
3.3.1 Reacciones Gas-Líquido	50
3.3.2 Regímenes cinéticos considerados.....	51
3.3.3 Selectividad en sistemas múltiples.....	53
3.3.4 Consideraciones acerca del contacto entre fases.....	54
Capítulo 4: Herramientas para el diseño de procesos en ingeniería química	55
4.1 Métodos informáticos para el diseño de procesos	55
4.2 Introducción al diseño de procesos químicos	56
4.2.1 Análisis del proceso.....	56
4.2.2 Síntesis del proceso.....	57
4.2.3 Modelo conceptual.....	57
4.2.4 Modelo matemático	58
4.3 Simulación de procesos	58
4.4 Optimización de procesos.....	59
4.4.1 Diseño estadístico de experimentos	59
4.4.2 Análisis de regresión.....	60
Capítulo 5: Caracterización físico-química del sistema H ₂ S-CO ₂ -H ₂ O-NaOH	62
5.1 Modelo conceptual.....	62
5.1.1 Modelo físico-químico del sistema	63

5.1.2 Modelo de equilibrio de fases	66
5.1.3 Modelo de equilibrio químico.....	69
5.1.4 Modelo de cinética de reacción.....	77
5.1.5 Consideraciones acerca de la transferencia de masa.....	79
5.1.6 Resumen de consideraciones acerca del comportamiento del sistema.....	80
5.2 Modelo matemático del sistema fisicoquímico.....	81
5.2.1 Modelamiento.....	81
5.2.2 Estrategia de resolución.....	87
Capítulo 6: Simulación del proceso de absorción.....	89
6.1 Esquema de simulación principal	90
6.1.1 Balance de materia.....	90
6.1.2 Coeficiente de actividad.....	92
6.1.3 Criterio de convergencia.....	93
6.1.4 Evaluación del tiempo espacial.....	96
6.2 Resultados de la simulación.....	96
6.2.1 Comportamiento del sistema	96
6.2.2 Rendimiento de la mitigación.....	104
Capítulo 7: Optimización del sistema de absorción.....	108
7.1 Análisis preliminar.....	109
7.1.1 Análisis preliminar para el porcentaje de remoción.....	110
7.1.2 Análisis preliminar al para el porcentaje de aprovechamiento de NaOH	111
7.1.3 Análisis preliminar para la selectividad.....	112
7.2 Rango de interés	114
7.3.1 Estimación de las concentraciones.....	118
Capítulo 8: Diseño del sistema de mitigación.....	119
8.1 Parámetros fisicoquímicos del sistema de mitigación	119
8.2 Sistema de dosificación	120
8.2.2 Componentes hidráulicos del sistema de mitigación	121
Capítulo 9: Conclusiones y Recomendaciones	124
9.1 Conclusiones.....	124

9.2 Recomendaciones	126
Referencias	127
Anexos.....	131
A.1 Factores de conversión para concentraciones de gases	131
A.2 Efectos a la salud del Sulfuro de Hidrógeno	131
A.3 Sulfuro de Hidrógeno presente en el vapor.....	132
A.4 Cálculo de la relación NaOH/H ₂ S.....	132
A.5 Diferentes regulaciones ambientales para exposición a H ₂ S.....	133
A.6 Constantes para Ley de Henry	134
A.7 Valores de las constantes para el cálculo de la K de equilibrio químico	135
A.8 Cálculo de la constante de disociación del NaOH	136
A.9 Valores del coeficiente de fugacidad por medio de la ecuación de Redlich-Kwong	136
A.10 Modelo de Edwards-Newman-Mauer-Prausnitz para el coeficiente de actividad	137
A.11 Desarrollo para el cálculo de moles absorbidos de H ₂ S y CO ₂ en la fase líquida.	141
A.12 Datos de simulación.....	146
A.13 Datos del análisis preliminar.....	149

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Elementos de entrada.....	4
Tabla 2: Síntesis de resultados esperados y estrategias	7
Tabla 3: Países con mayor capacidad instalada (MW) para generación eléctrica geotérmica	10
Tabla 4: Capacidad de generación eléctrica geotérmica en C.A. (2011)	12
Tabla 5: Potencial geotérmico estimado para generación eléctrica (MW).	13
Tabla 6: Futuros proyectos de desarrollo Geotérmico en C.A. para 2015.	13
Tabla 7: Efectos del H ₂ S en la salud humana a diferentes concentraciones	23
Tabla 8: Comparación modelos de coeficientes de actividad electrofíticos propuestos.	40
Tabla 9: Parámetros del Volumen de Control.....	82
Tabla 10: Entradas y salidas del proceso de simulación.....	91
Tabla 11: Entradas y salidas del módulo de coeficiente de actividad.....	92

Tabla 12: Valores estadísticos para el porcentaje de remoción	111
Tabla 13: Valores estadísticos para el porcentaje de aprovechamiento	112
Tabla 14: Valores estadísticos para la selectividad.....	113
Tabla 15: Datos de trabajo (rango de interés).....	114
Tabla 16: Datos simulados (rango de operación)	117
Tabla 17 : Parámetros de flujo y volúmenes para distintas horas de operación.....	120
Tabla 18: Flujo de bomba en función del flujo requerido de solución de NaOH	120
Tabla 19: Especificaciones para la Figura 49	123
Tabla A 1: Riesgos por exposición a H ₂ S.....	131
Tabla A 2: Diferentes normas de exposición a H ₂ S.....	133
Tabla A 3: Parámetros para el cálculo de la constante de Henry, para CO ₂ y H ₂ S	134
Tabla A 4: Valores para el cálculo de constantes de equilibrio químico	135
Tabla A 5: Coeficiente de fugacidad por medio Redlich-Kwong para el agua, H ₂ S y CO ₂	136
Tabla A 6: Valores del primer parámetro de interacción binaria del coeficiente de actividad	140
Tabla A 7: Valores del segundo parámetro de interacción binaria del coeficiente de actividad.....	140
Tabla A 8: Datos de la simulación: grados de avance las reacciones 1-5.....	146
Tabla A 9: Datos de la simulación: moles producidos de cada especie	147
Tabla A 10: Datos de la simulación: coeficientes de actividad	148
Tabla A 11: Porcentaje de remoción de H ₂ S (análisis preliminar)	149
Tabla A 12: Datos de Porcentaje de aprovechamiento de NaOH (análisis preliminar)	149
Tabla A 13: Datos de selectividad para el H ₂ S (análisis preliminar).....	149

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Imagen satelital zona en estudio.....	3
Figura 2: Representación de un sistema geotérmico ideal	8
Figura 3: Producción de energía eléctrica de diferentes fuentes en C.A (2011).....	11
Figura 4: Generación eléctrica de diferentes fuentes de energía en E.S. (2010).....	15
Figura 5: Ubicación de centrales generadoras en E.S.	16
Figura 6: Proceso tectónico de placas.....	17
Figura 7: Esquema de generación eléctrica a partir de vapor geotérmico.	20
Figura 8: Puntos de emisión de vapor geotérmico.....	22
Figura 9: Sistema de reacciones en serie	49
Figura 10: Sistema de reacciones competitivas en paralelo.....	49
Figura 11: Sistema de reacciones simultáneas en paralelo	49
Figura 12: Sistema de reacciones en serie-paralelo	50
Figura 13: Concentraciones en la interfase (reacciones químicas instantáneas).....	52
Figura 14: Concentraciones en la interfase (reacciones instantáneas, alta concentración de reactivo en la fase líquida).....	52
Figura 15: Concentraciones en la interfase (reacciones químicas rápidas, alta concentración de reactivo en la fase líquida).....	53
Figura 16: Sistema con múltiples reacciones químicas	53
Figura 17: Representación del diseño de procesos	56
Figura 18: Sistema de tuberías de acarreo de vapor hacia el silenciador	63
Figura 19: Volumen de control considerado para el sistema de mitigación	64
Figura 20: Coeficientes de fugacidad por Redlich-Kwong en función de la presión a T constante	68
Figura 21: Valores de entrada y salida del programa de simulación	89
Figura 22: Esquema general de cálculo del proceso de mitigación	90
Figura 23: Cálculo del balance materia para un grado de avance de específico de la reacción 2	92
Figura 24: Cálculo del coeficiente de actividad de E-N-M-P	93
Figura 25: Cálculo y almacenamiento de datos para la simulación del proceso	95
Figura 26: Argumento de la integral de velocidad respecto al grado de avance de reacción no instantánea (reacción 2).....	97
Figura 27: Tiempo espacial respecto al grado de avance de la reacción 2 (hasta el equilibrio)	97

Figura 28: Tiempo espacial respecto al grado de avance de reacción 2 (rango de interés)	98
Figura 29: Electroneutralidad para cada avance de la reacción 2	98
Figura 30: Porcentaje de error en el cálculo de coeficientes de actividad	99
Figura 31: Grados de avance de las reacciones instantáneas respecto al tiempo espacial	99
Figura 32: Grado de avance de la reacción del agua en función del tiempo espacial	100
Figura 33: Moles formados de las diferentes especies del sistema H ₂ S respecto al tiempo espacial.....	101
Figura 34: Moles de las diferentes especies del sistema CO ₂ en la fase líquida respecto al tiempo espacial	102
Figura 35: Moles totales de H ₂ S y CO ₂ en la fase líquida respecto al tiempo espacial.....	102
Figura 36: Coeficientes de actividad para las especies del Sulfuro	103
Figura 37: Coeficientes de actividad para las especies del Carbonato.....	104
Figura 38: Porcentaje de remoción de ambos gases según el tiempo espacial en el sistema	105
Figura 39: Porcentaje de aprovechamiento de NaOH que reacciona con H ₂ S.....	106
Figura 40: Selectividad respecto al tiempo espacial	107
Figura 41: Análisis preliminar del porcentaje de remoción de H ₂ S.....	111
Figura 42: Análisis preliminar del porcentaje de aprovechamiento.....	112
Figura 43: Análisis preliminar de la selectividad	113
Figura 44: Porcentaje de remoción (rango de interés)	115
Figura 45: Porcentaje de aprovechamiento de NaOH (rango de interés).....	115
Figura 46: Porcentaje de remoción en función del consumo de NaOH al 50% (rango de interés)7.3 Rango de operación	116
Figura 47: Estimación de las concentraciones de H ₂ S en la comunidad (µg/m ³)	118
Figura 48: Esquema de inyección de NaOH.....	119
Figura 49: Diagrama de flujo del sistema hidráulico de mitigación de H ₂ S	123

CAPÍTULO 1: Diseño del proyecto de desarrollo

1.1 Propósito y justificación

1.1.1 Propósito

El propósito de este proyecto es desarrollar un modelo de proceso químico, que permita el diseño de un sistema para la mitigación de Sulfuro de Hidrógeno (H_2S) presente en el vapor geotérmico que se emite durante la descarga de un pozo productor de vapor, el cual es un aspecto ambiental con potencial de convertirse en impacto de ambiental negativo para las comunidades cercanas a dichos puntos.

1.1.2 Justificación

En El Salvador existen dos campos que aprovechan el recurso geotérmico para producir energía eléctrica, el primero se ubica en Ahuachapán y otro en Berlín, esta actividad produce diferentes aspectos ambientales como ruido, desechos sólidos, trabajos de emplazamiento, eliminación de la vegetación, extracción y emisiones principalmente vapor geotérmico (98-99%p/p) que contiene Dióxido de Carbono (CO_2), Sulfuro de Hidrógeno (H_2S) y otros gases. El H_2S es un gas no condensable contenido en el vapor geotérmico por lo cual es inevitable su presencia al momento en que se descarga el vapor, este gas es capaz de producir problemas como mal olor, problemas bronquiales, molestias o irritación de los ojos, parálisis olfativa e incluso la muerte, dependiendo de las concentraciones a las que una persona, la cual es el ente receptor, se encuentre expuesto durante la inmisión (WHO, 2003) (Padilla, y otros, 2009).

La concentraciones que se han reportado para emisiones de H_2S de vapor extraído en campos geotérmicos de El Salvador, se encuentran alrededor de 0.0911 %p/p, este vapor, al ser emitido a la atmósfera se dispersa hasta llegar a las comunidades aledañas, cuando esto ocurre en la comunidad se produce la inmisión, cuyo principal efecto es la molestia del mal olor, debido a que se presenta en un rango de concentraciones muy bajas (0.002-0.015 ppm) (Franco, 2010), las cuales no representan riesgo a la salud de las personas expuestas, pero sí ocasiona malestar en los habitantes de las comunidades cercanas a los puntos de descarga. Por tal razón surge la necesidad de diseñar un sistema que permita reducir la concentración del H_2S de las emisiones durante la

descarga de vapor en etapas de mantenimiento, pruebas de funcionamiento o situaciones contingenciales en pozos productores, para evitar que se genere algún tipo de impacto ambiental.

Por medio de la información generada en este proyecto se pretende diseñar proceso de absorción cáustica que reduzca la concentración de H_2S presente en el vapor geotérmico para asegurar ausencia de riesgos apreciables a la salud debido a este aspecto ambiental (Franco, 2010) (Franco, 2011).

El trabajo de diseño del sistema de absorción para lograr la mitigación de H_2S se limita a las emisiones de vapor provenientes de pozos productores de vapor siendo parte de la zona denominada con el término de origen anglosajón conocido como “upstream”, que hace referencia a los puntos de una planta geotérmica previos a la zona de turbinas o previo a las condensación del vapor. Los métodos de mitigación en una planta geotérmica así como el aspecto ambiental vinculado a la emisión de H_2S , posterior a la condensación o también conocido como “downstream” han sido ampliamente estudiados y no forman parte del desarrollo de este proyecto (Padilla, 2007) (CEC, 1980) (WEC, 1994).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Desarrollar un modelo de absorción cáustica para mitigar la emisión de Sulfuro de Hidrógeno (H_2S) 80-90% durante la descarga de un pozo geotérmico.

1.2.2 Objetivos específicos

- i. Diseñar el modelo de absorción cáustica para simular la mitigación de H_2S durante la descarga de un pozo geotérmico.
- ii. Optimizar el funcionamiento de la absorción cáustica para mitigar la emisión de H_2S .
- iii. Realizar el diseño del sistema de absorción cáustica para mitigar la emisión de H_2S generada durante la descarga de un pozo geotérmico.
- iv. Presentar una metodología de solución de problemas por medio de simulación en el ámbito de la Ingeniería Química.

1.3 Delimitación

- i. El sistema se diseñará para la mitigación del H_2S contenido en vapor geotérmico extraído para la generación eléctrica, de un pozo productor al momento de ser desviado hacia la atmósfera por motivos de mantenimiento, pruebas de pozos, reparaciones, o cualquier situación contingencial que requiera esta operación, siendo parte de las zonas conocidas como “upstream” que son las corrientes que se generan antes de que el vapor entre al proceso de generación eléctrica en la planta.
- ii. Se delimitará un pozo productor como caso de estudio, particularmente uno que forma parte de los pozos productores del campo geotérmico de Berlín, Usulután. (Google Earth) (Ver Figura 1)
- iii. Se retomarán algunos datos, consideraciones y conclusiones de investigaciones previas del fenómeno, (es decir la mitigación de H_2S contenido en vapor geotérmico) que permita el modelado, la simulación y la optimización de tal manera que no se comprometan los resultados del proyecto.

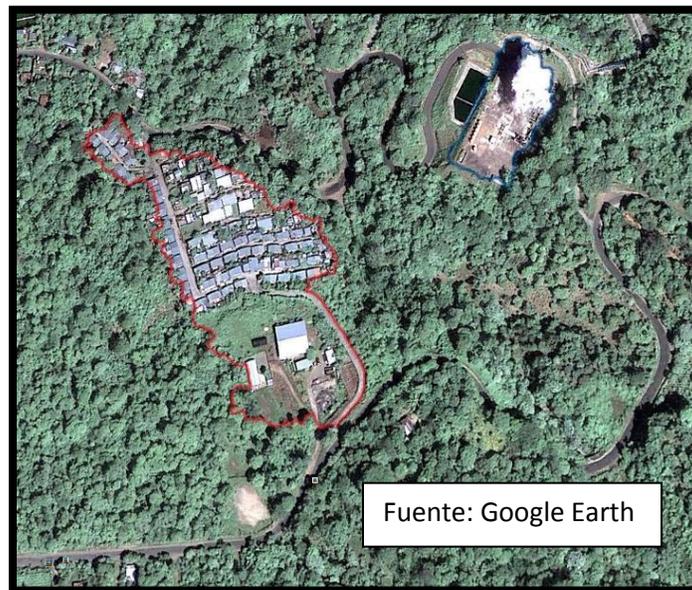


Figura 1: Imagen satelital zona en estudio.

1.4 Planteamiento metodológico

1.4.1 Elementos de entrada

La información que se utilizará es acerca de las características del vapor geotérmico (flujo de vapor, composición, temperatura, etc.), plataforma y la comunidad (distancia, dimensiones, altura, etc.), se resumen en la Tabla 1, las cuales han sido citadas en trabajos anteriores y pertenecen al caso de estudio en particular. Esta información de entrada permite conocer las características del caso de estudio de manera global.

Tabla 1: Elementos de entrada

Características del vapor		
Característica	Cantidad	Unidad de medida
Flujo de vapor	79.9	m ³ /s
Flujo de vapor	47.2	Kg/s
¹ Temperatura del vapor	185	°C
Temperatura ambiente	25	°C
Concentración no condensables	2.2321	% p/p
Concentración CO ₂	2.1268	% p/p
Concentración H ₂ S	0.0911	% p/p
Características de la plataforma del pozo		
Altura (msnm)	1018	m
Altura de chimenea	7.5	m
Características de la comunidad		
Características de la plataforma del pozo		
Punto más cercano	225	m
Punto más lejano	390	m
Altura mínima	992	msnm
Altura máxima	1035	msnm
Límites para las concentraciones en la comunidad		
EPA-California	43	µg/ m ³ (1 h)
OMS	150	µg/ m ³ (24 h)

¹ A condiciones de presión de cabezal del pozo.

1.4.2 Fases del proyecto

El desarrollo de un proyecto requiere de una metodología y ejecución estructurada que permita alcanzar los objetivos planteados, partiendo de los elementos de entrada y las necesidades que se tengan. El proyecto se realizará en cuatro etapas: planeación, modelamiento, simulación y optimización, las cuales se describen brevemente a continuación:

- i. **Planeación:** En todo proyecto de desarrollo la planeación es la etapa inicial necesaria que permita su realización de manera eficaz y eficiente. Comprende la elaboración de objetivos, alcances, la delimitación del tema y las actividades para la consecución de los objetivos, así como los recursos de diversa índole con los cual se deberán ejecutar las actividades previamente establecidas.
- ii. **Modelamiento:** Etapa del proyecto que consiste en la creación de un modelo fisicoquímico que reproduzca las características del sistema y que permita manipularlo de tal manera que pueda conocerse el comportamiento del sistema en diversos escenarios.
- iii. **Simulación:** Luego de la etapa del modelamiento se simularán los diferentes escenarios o condiciones de operación del sistema que luego permitirán la optimización, esta simulación debe validarse para garantizar que arroja resultados congruentes y lógicos.
- iv. **Optimización:** Como fase final del proyecto se encontrarán las mejores condiciones de operación del modelo fisicoquímico elaborado las cuales con base en los requerimientos puedan considerarse óptimas de acuerdo a los criterios establecidos.

1.4.3 Resultados esperados

Con la ejecución de este proyecto se desea contribuir a la mejora de las condiciones de la calidad de vida de las personas directamente expuestas al aspecto ambiental que residen en las cercanías del pozo en estudio. Los resultados contribuirán a que la puesta en marcha y continua operación de pozos productores de vapor, que presenten dificultades similares se pueda estudiar y modelar un sistema de mitigación para cada caso específico retomando y mejorando los resultados logrados, generando a su vez beneficios en el desarrollo geotérmico nacional y que este no sea vea frenado en gran manera por la oposición de las comunidades adyacentes contribuyendo de esta manera a la generación de energía limpia para los usos requeridos en nuestro país.

Los resultados del presente proyecto se describen brevemente a continuación:

- i. Obtener un modelo que describa el funcionamiento de la absorción cáustica que permita remover la cantidad requerida de H_2S para el cumplimiento del parámetro establecido como límite para la exposición a H_2S (80-90% de remoción).
- ii. Variables y parámetros de operación del sistema.
- iii. Parámetros óptimos de operación para el diseño, a través de técnicas de optimización para Ingeniería Química.
- iv. Metodología para desarrollar procesos de simulación en Ingeniería Química.

Tabla 2: Síntesis de resultados esperados y estrategias

Objetivos Específicos	Actividades	Resultados Esperados	Estrategias/Herramientas
Diseñar el modelo de absorción cáustica para simular la mitigación de Sulfuro de Hidrógeno durante la descarga de un pozo geotérmico	Describir el sistema seleccionado	Variables y parámetros del sistema	Recursos bibliográficos, bases de datos y visita de campo
	Establecer el modelo fisicoquímico del sistema	Modelo fisicoquímico de la absorción cáustica (entradas, salidas y operaciones o procesos unitarios)	Recursos bibliográficos y software
	Realizar la simulación del modelo	Comportamiento del sistema de acuerdo a las variables seleccionadas	Software de cálculo técnico y de simulación de procesos químicos
Optimizar funcionamiento de la absorción cáustica para mitigar la emisión de Sulfuro de Hidrógeno	Elaborar diseño experimental estadístico	Valores o rangos de las variables críticas	Diseño experimental
	Desarrollar proceso de optimización	Punto óptimo de operación	Análisis de superficie respuesta Análisis de regresión de datos
Realizar el dimensionamiento final de la absorción cáustica para mitigar la emisión de Sulfuro de Hidrogeno generada durante la descarga de un pozo geotérmico, haciendo uso de recurso informático.	Elaborar la memoria de cálculos	Síntesis de cálculos relacionados a la simulación y optimización	Algoritmo de cálculo, software
	Elaborar informe ejecutivo con datos validados y parámetros a través de la interpretación previa	Diseño de proceso y parámetros de operación	Resultados de la optimización, software
Elaborar una metodología de solución de problemas por medio de simulación en el ámbito de la Ingeniería Química.	Seleccionar los principales aspectos para el diseño de la solución	Lineamientos de selección	Delimitación del sistema en estudio, recursos bibliográficos
	Formular documentos de algoritmo base de solución de problemas	Etapas para la resolución de problemas	Recursos bibliográficos, bases de datos y software
	Plantear metodología)	Esquema gráfico de la metodología	Aspectos principales del proceso/proyecto, software

Capítulo 2: Introducción al estudio de la geotermia

Este capítulo explica brevemente algunos aspectos acerca de la geotermia, datos históricos acerca de esta industria, su situación en el mundo, en la región Centroamericana y en El Salvador. Posteriormente, expone el proceso de generación de energía eléctrica a partir del vapor geotérmico, procesos involucrados, tipos de sistemas que utilizados, etc. Lo anterior se hace con el objetivo de conocer cuáles son los aspectos ambientales y particularmente cómo se generan las emisiones de H₂S, la reglamentación existente en cuanto a exposición y cómo se cuantifica. Por último se tratará acerca de los sistemas que se han sugerido para la mitigación de este aspecto y por qué se ha seleccionado la absorción cáustica como método para su remoción.

2.1 Industria geotérmica

La Tierra emite continuamente calor desde su núcleo central, la energía Geotérmica es el calor contenido en el interior de la Tierra que genera fenómenos geológicos a escala planetaria, el término energía geotérmica es utilizado para indicar aquella porción del calor de la Tierra que puede o podría ser recuperado y explotado por el hombre. La energía Geotérmica es por lo tanto inmensa, pero solamente una fracción podría ser utilizada por la humanidad.

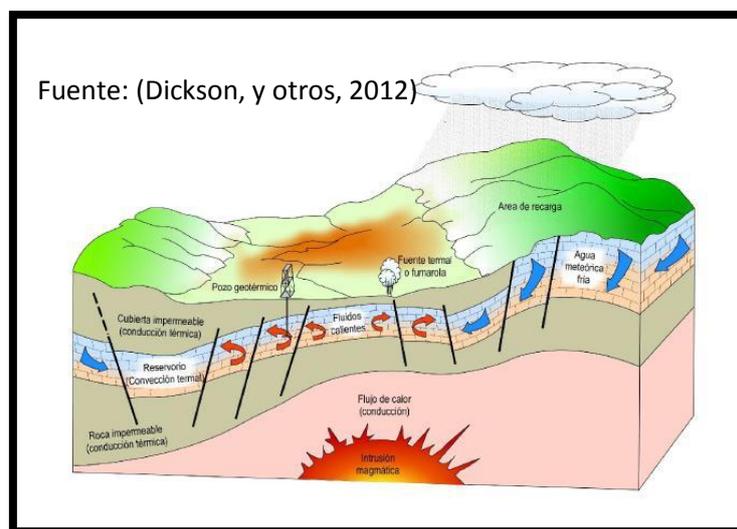


Figura 2: Representación de un sistema geotérmico ideal

Hasta ahora la utilización de esta energía ha estado limitada a áreas en las cuales las condiciones geológicas permiten su transporte (permeabilidad y agua en la fase líquida y/o vapor); para transferir el calor desde zonas calientes profundas hasta la superficie terrestre, dando así origen a los recursos geotérmicos. La Figura 2 muestra la conceptualización de un sistema geotérmico ideal y sus componentes los cuales serán descritos con mayor detalle posteriormente.

2.1.1 Generación de electricidad a partir de energía geotérmica en el mundo

La utilización de la energía geotérmica para la generación eléctrica surge en los inicios del siglo XX de nuestra era a continuación algunas fechas y acontecimientos importantes. En 1904, el príncipe Piero Ginori Conti impulsó la construcción en Larderello de la primera central eléctrica geotérmica. Tenía 250 kW y entró en funcionamiento en 1913. En 1920, el ferrocarril de la Toscana dejó de lado el carbón y comenzó a utilizar electricidad geotérmica. En 1940 se había instalado 35 MW en la región conocida como La Toscana. (Dickson, y otros, 2012)

La utilización de la energía geotérmica en países en vías de desarrollo muestra una interesante tendencia a través de los años, en los 5 años comprendidos entre 1975 y 1979 la capacidad geotermoeléctrica instalada en estos países aumentó de 75 a 462 (MW), a finales del siguiente período de 5 años (1984) se habían alcanzado los 1,495 MW mostrando una tasa de incremento durante estos 2 períodos de 500% y 223% respectivamente. En los siguientes 16 años, entre 1984 y 2000, hubo un incremento de casi 150%. Las capacidades instaladas de los principales países que utilizan la energía geotérmica para la generación eléctrica a nivel mundial se muestra en la Tabla 3, donde se aprecia a El Salvador con el 8^{vo} lugar a nivel mundial, además de eso se aprecia un gran crecimiento en países como Islandia e Indonesia multiplicaron su capacidad 12.8 y 8.3 veces respecto a la que tenían en 1990. (Dickson, y otros, 2012)

Además de su uso para generación eléctrica la energía geotérmica se usa en el mundo en otras aplicaciones como bombas de calor (34.80%), seguido de baños termales (26.20%), calefacción (21.62%), invernaderos (8.22%), acuicultura (3.93%) y procesos industriales diversos (3.13%), generalmente por tener un menor contenido energético respecto al vapor usado para generación eléctrica (Dickson, y otros, 2012).

Tabla 3: Países con mayor capacidad instalada (MW) para generación eléctrica geotérmica

País	1990 (MW)	1995 (MW)	2000 (MW)	2005 (MW)	2010 (MW)
USA	2,775	2,817	2,228	2,544	3,093
Filipinas	891	1,227	1,909	1,931	1,904
Indonesia	145	310	590	797	1,197
México	700	753	755	953	958
Italia	545	632	785	790	843
Nueva Zelanda	283	286	437	435	628
Islandia	45	50	170	322	575
Japón	215	414	547	535	536
El Salvador	95	105	161	151	204
Kenia	45	45	45	127	167

Fuente: (Dickson y otros, 2012)

2.1.2 Generación de energía geotérmica en C.A.

El desarrollo geotérmico en la región ha contribuido significativamente al desarrollo económico, social y a disminuir el impacto ambiental de la producción de energía eléctrica provocado por las fuentes energéticas no renovables. La generación de energía eléctrica basada en el aprovechamiento de los fluidos geotérmicos es limpia, renovable, sostenible, etc. Estas características particulares de la generación geotérmica hacen que su uso brinde varias ventajas:

- ✓ Disminución a los precios de la electricidad
- ✓ Protección a los países de Centroamérica de las fluctuaciones futuras en los precios del petróleo
- ✓ Contribuye a la reducción de la contaminación medioambiental
- ✓ Crea fuentes de trabajo sobre todo en las áreas rurales donde los proyectos geotérmicos se ejecutan

Centroamérica es una región que dispone de bastos recursos geotérmicos, de los cuales solo una pequeña parte ha sido explotada y utilizada para la generación eléctrica. El fenómeno de subducción de las placas tectónicas de Cocos y el Caribe es el que proporciona una potencial fuente de energía en forma de recursos geotérmicos en la región.

El desarrollo geotérmico en Centroamérica tiene sus inicios alrededor de la década de 1970. En los primeros veinticinco años se dio un rápido incremento en la capacidad instalada, alrededor de 400 MW, paralelamente el aumento en la generación eléctrica también fue incrementándose muy rápido de 72 a 3,159 GWh en treinta y cinco años. (Montalvo, 2012)

En varios países de la región Centroamericana se identificaron varias zonas prometedoras para la evaluación y explotación comercial del recurso geotérmico presente, siendo estas Ahuachapán (1975), Momotombo (1983), Berlín (1992), Miravalles (1994), Zunil (1998), San Jacinto Tizate (2005), Amatitlán (2006) y recientemente Las Pailas (julio 2012). Los campos geotérmicos con temperaturas alrededor de 200°C o superiores han sido utilizados para la generación eléctrica, mientras las áreas de menor temperatura (menor a 150°C) están siendo utilizadas en procesos de secado, aplicaciones en agricultura y piscinas termales en países como Honduras, El Salvador y Guatemala (ICE, 2012).

La generación eléctrica a partir de energía geotérmica en C.A representó para 2011 cerca de 8%, siendo la tercera en importancia comparada con otros tipos de energía, obtenida de otras fuentes como la hidroeléctrica que es la principal fuente con un 49%, termoeléctrica (29 %), carbón (4%), etc. La Figura 3 refleja dicha información. (CEPAL, 2012)

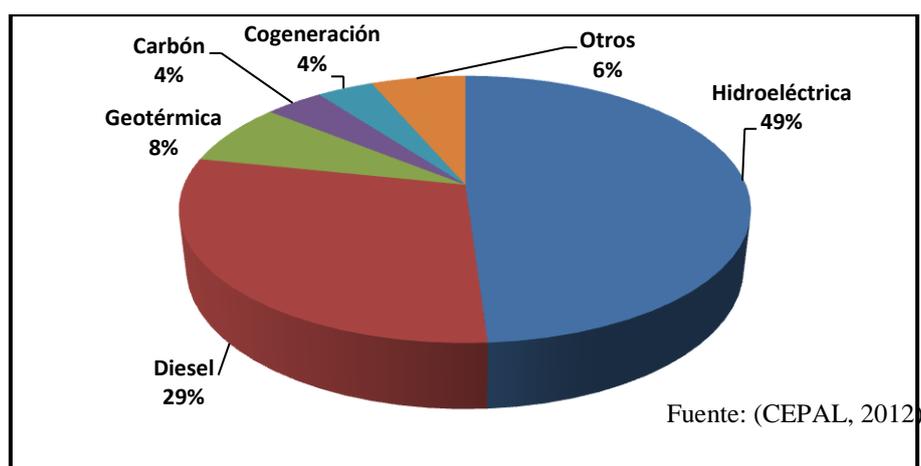


Figura 3: Producción de energía eléctrica de diferentes fuentes en C.A (2011)

Tabla 4: Capacidad de generación eléctrica geotérmica en C.A. (2011)

País	Energía producida por año (GWh)	Capacidad instalada (MW)	Porcentaje participación eléctrica nacional
El Salvador	1,430	204.4	24.6%
Costa Rica	1,279	217.5	13.1%
Nicaragua	241.6	87.5	6.8%
Guatemala	237	49.2	2.9%
Total	3,187.6	558.6	7.6%

Fuente: (CEPAL, 2012)

En la Tabla 4 se muestran los datos de producción eléctrica a partir de geotermia, su capacidad instalada en geotermia y su contribución a la matriz energética en cada país, donde puede apreciarse que El Salvador es el país centroamericano con mayor aprovechamiento del recurso geotérmico ya que cuenta con la mayor generación eléctrica y el mayor porcentaje de aporte a la matriz eléctrica nacional, además de haber sido pionero en el desarrollo de esta industria a nivel de la regional. En cuanto a capacidad instalada es Costa Rica el país que cuenta en la actualidad con la mayor capacidad debido a que recientemente inauguró la planta llamada Las Pailas, en Julio de 2012 con 35 MW. (Ecoenergía, 2012)

2.1.2.1 Potencial actual de los recursos geotérmicos en C.A.

Se reporta que la generación eléctrica producto de la explotación geotérmica, podría llegar a tener una capacidad en el rango de 2,000 a 16,000 MW, sin embargo si se consideran valores más probables el rango estaría entre 3,000 a 4,00 MW (Montalvo, 2011).

Actualmente la región cuenta con una capacidad instalada de 541.6 MW, generando un promedio anual de 417.5 MW. La Tabla 5 muestra el potencial energético en Centroamérica según diferentes fuentes, en dicho potencial ya se incluye el potencial desarrollable o explotable y la capacidad instalada actual. El potencial total energético en promedio para la región Centroamérica se estima alrededor de 3,500 MW (promedio de potencial estimado por las publicaciones de las fuentes mostradas en Tabla 5).

Tabla 5: Potencial geotérmico estimado para generación eléctrica (MW).

FUENTE	Potencial geotérmico estimado (MW)	Potencial geotérmico explotable (MW)
LIPPMANN	4,430	3,923.2
CEPAL 2004	2,928	2,421.4
JICA 2005	2,748	2,233.4
SICA 2006	2,851	2,344.2
EPI 2007	4,388	3,881.2
IILA 2009	3,544	3,037.2

Fuente: (Montalvo, 2011)

En 2011 la capacidad de generación geotérmica de Centroamérica fue de 517.5 MW con los cuales se generó 3,188.2 GWh, adicionalmente se podría aprovechar otros 417.5 MW, lo que significaría un aumento del 82%.

De acuerdo a estimaciones, para el año 2015 se prevé que la región tendrá una capacidad instalada en plantas de generación eléctrica geotérmica de aproximadamente 885 MW, producto de la puesta en marcha de nuevos proyectos de generación en países como Costa Rica, como ejemplo se pueden mencionar los casos: a) de la Planta generadora de “Las Pailas” recientemente inaugurada o b) la puesta en marcha del proyecto de optimización de la producción geotérmica, en la planta generadora en “Ahuachapán”, en El Salvador (Montalvo, 2011). El desarrollo de nuevos proyectos geotérmicos en C.A es reflejado en los datos contenidos en la Tabla 6.

Tabla 6: Futuros proyectos de desarrollo Geotérmico en C.A. para 2015.

País	Nuevos proyectos de desarrollo geotérmico	Capacidad Instalada (MW)
El Salvador	Chinameca	50.0
	San Vicente	10.0
	Tercera unidad de Berlín	28.0
	Optimización Ahuachapán	5.0
Costa Rica	Las Pailas	41.5
Nicaragua	San Jacinto Tizate	35
Guatemala	Amatitlán	20-50
Honduras	Geoplatanares	35

Fuente: (Montalvo, 2011)

El desarrollo geotérmico en la región según las proyecciones a futuro favorecerá grandemente a países como El Salvador y Costa Rica que continúan con el liderazgo en la región. Se puede notar además el apareamiento en escena de Honduras en cuanto a explotación geotérmica.

2.1.3 Generación de energía geotérmica en E.S.

El desarrollo geotérmico en El Salvador (E.S) se inicio en el año de 1972 con la construcción de la Central Geotérmica en los Ausoles de Ahuachapán, en la zona occidental del país. Las operaciones de producción se comenzaron en 1975, debido a los acontecimientos sociales (guerra civil armada) ocurridos en la década de 1980 esta central geotérmica se vio en la necesidad de suplir el 41% del consumo eléctrico nacional generando impactos negativos en el recurso disponible. Entre 1983 y 1984 se establece e implanta un programa que permita un equilibrio entre la extracción-generación que mantenga las características del recurso geotérmico (físicas, químicas y termodinámicas). Estudios realizados a finales de la década de los ochentas para determinar las zonas propicias para la generación-extracción, permitieron que entre 1993 y 1994 se implementara un programa integral de estabilización del campo geotérmico de Ahuachapán, lo cual ha logrado que los niveles de generación sean cercanos a la capacidad instalada de dicha planta.

La exploración geotérmica de E.S se dio en diversas en zonas con manifestaciones hidrotermales, producto del desarrollo geotérmico en la zona Occidental específicamente Ahuachapán, entre 1976 y 1981, paralelamente se desarrolló un proyecto geotérmico en la zona centro-oriental, con los resultados de este proyecto la “Comisión Ejecutiva Hidroeléctrica del Rio Lempa” (CEL) elaboró el proyecto “Bocapozo Berlín I”, el cual permitió la inauguración en 1992 de una pequeña central comercial conocida como “Central El Tronador” en Berlín, Usulután la cual marca el inicio de una nueva planta de generacion electrica en E.S (La Geo, 2012).

Para el año 2009 la generación eléctrica producto de la explotación geotérmica en El Salvador contribuyó con 1,420.9 GWh de los 5,574.8 generados, para 2010 la contribución se mantuvo prácticamente con muy poca variación, generando 1,421.1 GWh de los 5,735.7 generados en total. Para el año 2010 la energía geotérmica

contribuyó en un 25.15% de la generación siendo la tercera principal fuente de generación eléctrica luego de la Hidroeléctrica (36.8 %) y la Térmica (34.87%).

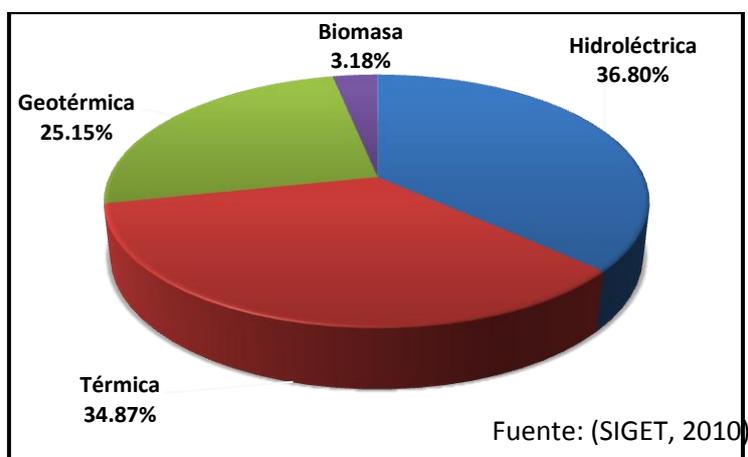


Figura 4: Generación eléctrica de diferentes fuentes de energía en E.S. (2010)

De la totalidad de la capacidad instalada (204.4 MW), 95.0 MW corresponden a la central geotérmica de Ahuachapán y los restantes 109.4 MW son aportados por la central geotérmica de Berlín, esto se puede apreciar en la Figura 5 donde se aprecian las centrales geotérmicas, acompañadas de centrales generadoras hidroeléctricas y térmicas. Respecto al aprovechamiento de la capacidad total disponible de 204.4 MW, 183.3 MW son aprovechados, 79 MW son aportados por la central de Ahuachapán y 104.3 MW por la central geotérmica de Berlín. (SIGET, 2010)

Para el año 2015 se prevé que la capacidad instalada que dispondrá El Salvador será de 290 MW. En la actualidad el país de El Salvador se encuentra en un proceso de nuevos desarrollos geotérmicos tales como Chinameca, San Vicente, la puesta en marcha de la tercera etapa en Berlín y el proyecto de optimización en la central de Ahuachapán (Montalvo, 2011).

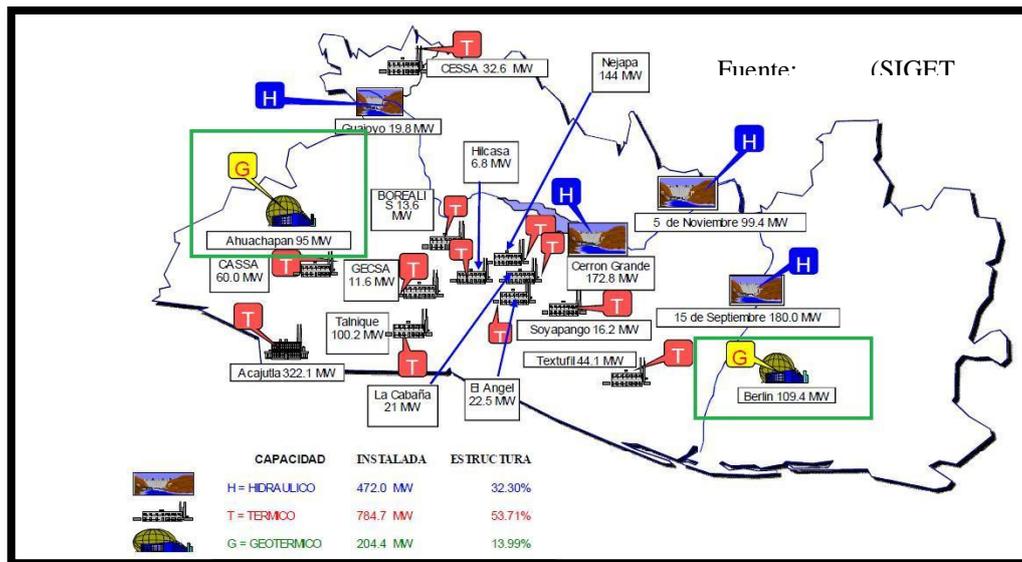


Figura 5: Ubicación de centrales generadoras en E.S.

2.2 Proceso de generación de energía a partir de vapor geotérmico

2.2.1 Fenómenos térmicos terrestres y naturaleza de la energía geotérmica

El gradiente geotérmico es el aumento de la temperatura con la profundidad en la corteza terrestre. A profundidades accesibles mediante perforaciones, alrededor de 10,000 metros, el gradiente geotérmico promedio es alrededor de 25 a 30 °C/km. Sin embargo, hay regiones de la Tierra en las cuales el gradiente geotérmico es muy diferente al valor promedio. En áreas donde las rocas del basamento han sufrido un rápido hundimiento y la cuenca resultante es rellenada con sedimentos geológicos recientes, el gradiente geotérmico puede ser menor que 1°C/km. En contraste, en algunas “áreas geotermales” el gradiente es más de diez veces el valor promedio. La diferencia de temperatura entre zonas calientes profundas y zonas superficiales más frías genera un flujo conductivo de calor hacia la superficie.

El aumento de temperatura con la profundidad, como también los volcanes, los géiseres, las fuentes termales etc, constituyen la expresión visible del calor en el interior de la Tierra, también este calor origina otros fenómenos que son menos visibles por el hombre. Estos fenómenos geodinámicos y su interrelación con los recursos geotérmicos son descritos por la denominada teoría Tectónica de Placas.

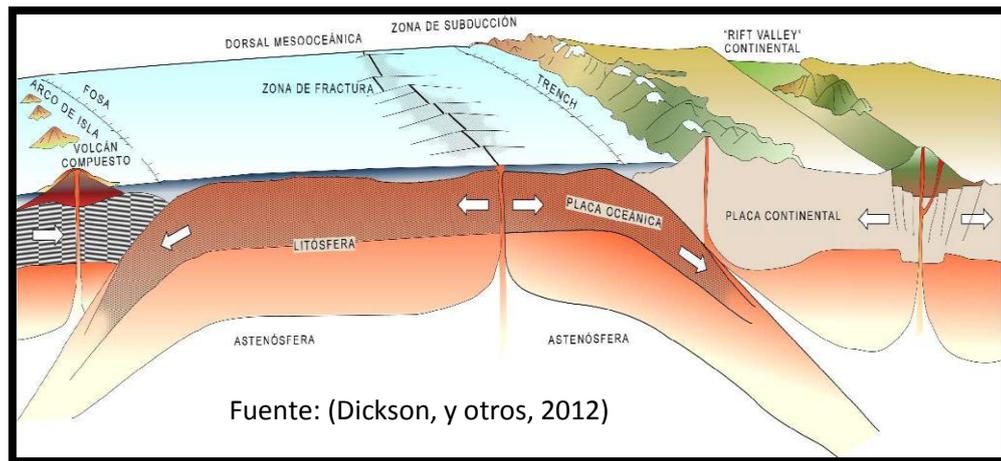


Figura 6: Proceso tectónico de placas.

Las dorsales oceánicas, fallas transcurrentes y zonas de subducción constituyen una vasta red que divide nuestro planeta en seis placas o áreas litosféricas de grandes dimensiones además de varias otras placas más pequeñas. Debido a las enormes tensiones generadas por la máquina termal de la Tierra y la asimetría de las zonas que generan y consumen material litosférico, estas placas derivan lentamente unas respecto de otras, cambiando continuamente de posición. Los márgenes de las placas corresponden a zonas de la corteza débiles y densamente fracturadas, caracterizadas por una intensa sismicidad, por un gran número de volcanes y por un alto flujo calórico terrestre, debido al ascenso de materiales muy calientes hacia la superficie.

2.2.2 Sistemas y recursos geotérmicos

Los sistemas geotérmicos pueden encontrarse en regiones, con un gradiente geotérmico normal o levemente superior, especialmente en regiones alrededor de los márgenes de Placas Tectónicas, donde el gradiente geotérmico puede ser significativamente más alto que el valor promedio. En el primer caso, los sistemas se caracterizarán por bajas temperaturas, normalmente inferiores a 100°C, a profundidades económicamente alcanzables (2-3 km), en el segundo caso las temperaturas podrían cubrir un amplio rango, desde bajas hasta muy altas e incluso sobre 400°C.

Un sistema geotérmico se define como: "agua convectiva en la corteza superior de la Tierra la cual, en un espacio confinado, transfiere calor desde una fuente de calor hasta una abertura de calor, usualmente la superficie libre" (Hochstein, 1990). Está

constituido por tres elementos principales: Una fuente de calor, un reservorio y un fluido, el cual es el medio que transfiere el calor. La fuente de calor puede ser tanto una intrusión magmática a muy alta temperatura ($> 600^{\circ}\text{C}$), ubicada a profundidades relativamente cercanas de la superficie (5-10 km) o bien, como en sistemas de baja temperatura donde existe un gradiente geotérmico normal de calor.

El reservorio geotérmico es un volumen de rocas calientes permeables del cual los fluidos circulantes extraen el calor. Generalmente el reservorio está cubierto por rocas impermeables y está conectado a un área de recarga superficial a través de la cual el agua meteórica puede reemplazar los fluidos que se escapan del reservorio a través de las fuentes termales o que son extraídos mediante pozos.

El mecanismo que sustenta los sistemas geotérmicos está controlado fundamentalmente por convección de fluidos. La convección tiene lugar debido al calentamiento y a la consecuente expansión termal de los fluidos, el calor, que es suministrado en la base del sistema de circulación, es la energía que acciona el sistema.

De todos los elementos que constituyen un sistema geotérmico la fuente de calor es el único que debe ser natural. Si las condiciones son favorables, los otros dos elementos pueden ser “artificiales” por ejemplo los fluidos geotermales extraídos de un reservorio para accionar una turbina en una planta geotermoeléctrica podrían, después de su utilización, ser reinyectados al reservorio mediante pozos de inyección.

Un recurso geotérmico se denomina generalmente recurso accesible base, siendo este, la energía térmica almacenada hasta una determinada profundidad en la corteza, en una determinada área y calculada a partir de la temperatura media anual de la localidad.

El criterio más común para clasificar los recursos geotérmicos es el basado en la entalpía de los fluidos geotermales que actúan como medio de transporte desde las rocas calientes en profundidad hasta la superficie. La entalpía, puede considerarse más o menos proporcional a la temperatura. Los recursos geotérmicos se dividen en baja, media y alta entalpía (o temperatura) de acuerdo con criterios basados generalmente en la energía contenida en los fluidos y en sus posibles formas de utilización.

Con frecuencia se distingue entre sistemas geotérmicos de agua o líquido dominante y de vapor dominante (o vapor seco). Dependiendo de las condiciones de presión y temperatura, estos sistemas pueden producir agua caliente, mezclas de agua y vapor, vapor húmedo y en algunos casos, vapor seco.

Los sistemas geotérmicos también pueden clasificarse con base al estado de equilibrio del reservorio, que considera la circulación de los fluidos del reservorio y el mecanismo de transferencia de calor. Generando además subdivisiones en sistemas dinámicos y estáticos. En los sistemas dinámicos el reservorio se recarga continuamente con agua que es calentada y descargada desde el reservorio a la superficie o en formaciones permeables en sub-superficie. El calor es transferido en el sistema por convección y circulación de fluido. Esta categoría incluye sistemas de alta temperatura (>de 150°C) y baja temperatura (< 150°C). En los sistemas estáticos (también conocidos como sistemas estancados o almacenados), hay una mínima o nula recarga al reservorio y el calor es solo transferido por conducción.

2.2.3 Generación eléctrica a partir de vapor geotérmico

Todo proyecto de generación de energía eléctrica con base a geotermia se ejecuta generalmente en cinco fases.

- ✓ Reconocimiento
- ✓ Prefactibilidad
- ✓ Factibilidad
- ✓ Desarrollo y
- ✓ Explotación sostenible del recurso

Dependiendo de las características del recurso geotérmico, la generación de electricidad se realiza principalmente mediante turbinas de vapor convencionales y plantas de ciclo binario. Las turbinas de vapor convencionales, requieren fluidos a temperaturas de al menos 150°C y están disponibles con descarga atmosférica, o bien con descarga de condensación. Las plantas binarias utilizan un fluido secundario, usualmente de carácter

orgánico (principalmente n-pentano), que tiene un bajo punto de ebullición y una alta presión de vapor a bajas temperaturas, en comparación con el vapor de agua.

El aprovechamiento de la energía geotérmica está constituido por tres procesos principales, estos son: la extracción del fluido geotérmico del reservorio, la separación y transporte de fluidos en superficie y la conversión de la energía geotérmica a energía eléctrica (véase Figura 7). Debido a las características del recurso geotérmico existente en El Salvador la generación eléctrica se realiza mediante turbinas de vapor convencionales,

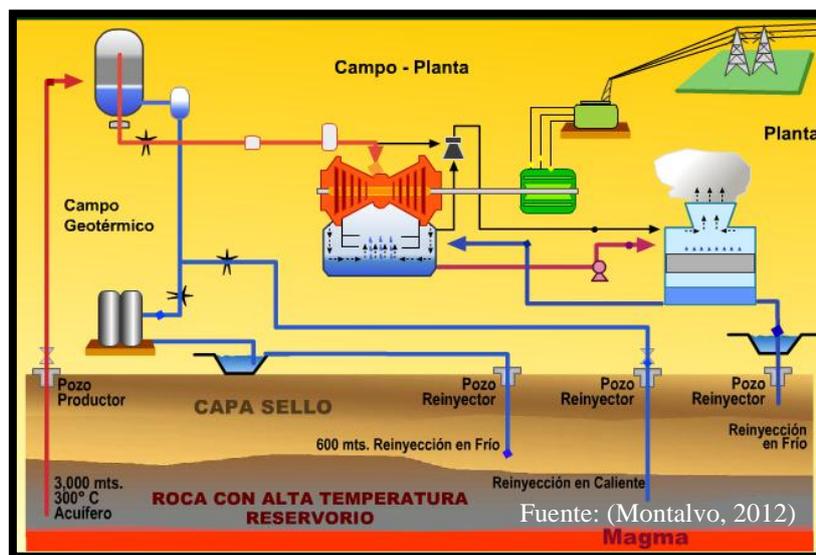


Figura 7: Esquema de generación eléctrica a partir de vapor geotérmico.

2.3 Aspectos ambientales en la actividad geotérmica

El moderno enfoque en materia ambiental gira en torno a un concepto muy simple: el medio ambiente es afectado por lo que se consume de él (consumo) y lo que se descarga hacia él (emisiones). Cada actividad que se realiza interactúa con el medio ambiente consumiendo recursos y emitiendo desechos, estos consumos y desechos son llamados “aspectos ambientales”. (Arévalo, y otros, 2008) (GEA, 2004)

Los aspectos ambientales relacionados con la producción de energía geotérmica son muy variados y dependen de las características de su ubicación, poblaciones cercanas, tamaño de la planta, condiciones ambientales, etc. Algunas de las actividades que tiene que ver con la actividad geotérmica comprenden actividades como estudios

geocientíficos preliminares, obra civil, perforación de pozos, operación de la planta, etc., estas actividades generan aspectos ambientales como trabajos de emplazamiento, eliminación de la vegetación, generación de desechos líquidos, sólidos y ruido, emisiones atmosféricas, sismicidad (perceptible o no). Los aspectos ambientales se califican como significativos cuando en su interacción con el medio pueden producir algún impacto ambiental (cualquier cambio sobre el medio ambiente resultado de los aspectos que el ambiente no pueda absorber). (Padilla, y otros, 2009) (Giamberini, 2011) (Haraldson, 2011)

2.3.1 Descargas de vapor y emisiones de H₂S

Las emisiones de vapor geotérmico se generan en diversos puntos de las plantas geotérmicas (Sanopoulos, et al., 1997), las cuales se dividen en dos tipos: las que se generan antes de la turbina de generación, las cuales son conocidas como upstream o corriente arriba y las que se generan después de la turbina conocidas como downstream o corriente abajo, las cuales se muestran en la Figura 8. Dependiendo del punto donde se haga la descarga así serán las características de la emisión, así por ejemplo el vapor que sale durante la descarga presenta las mismas características que el vapor que se extrae del pozo productor (concentraciones y temperaturas) mientras que la emisión de los gases no condensables luego de que el vapor se ha condensado presenta características muy diferentes.

Corriente arriba de la turbina: en el silenciador (punto 1), a lo largo de las líneas de acarreo por las evacuaciones de las trampas de vapor (punto 2) y colector (punto 3).

Corriente debajo de la turbina: salida de la turbina (punto 4).

Las descargas de los pozos en los silenciadores (punto 1) se realizan durante las pruebas de producción, las cuales son programadas y se realizan unas cuantas veces al año, durante estas descargas es que se manifiestan los problemas de mal olor en las comunidades vecinas, el cual que es originado por la presencia del H₂S en el vapor.

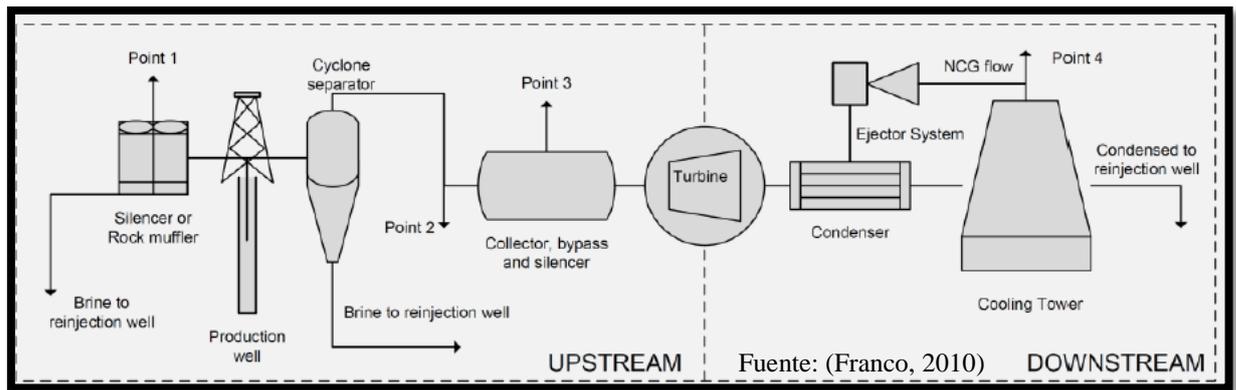


Figura 8: Puntos de emisión de vapor geotérmico.

El vapor geotérmico contiene gases no condensables que rondan del 0-10% peso, dependiendo de las condiciones del campo geotérmico y en particular de cada pozo, por ejemplo puede depender del origen de los gases (meteórico, magmático o de la corteza), si es un campo líquido o vapor dominante, de la temperatura en el reservorio, etc. (D'Amore, 1992). El H₂S es un gas que “puede ser de origen magmático pero en muchos sistemas es producto de pirólisis a partir de las rocas” (Montalvo, 2012).

El vapor del campo geotérmico de Berlín tiene un contenido de aproximadamente 98% vapor de agua y 2% de gases no condensables, de los cuales el 90-95% es CO₂, 6-9% H₂S y aproximadamente 1% de otros gases (Franco, 2010) (D'Amore, 1992).

2.3.2 Efectos del H₂S en la salud

El efecto que causa la exposición a H₂S depende principalmente de la concentración y el tiempo al que se expongan las personas, el H₂S puede causar problemas que van desde el mal olor, afecciones bronquiales o incluso la muerte. La Tabla 7 muestra los efectos que el H₂S puede tener en la salud humana de acuerdo a los niveles de exposición en ppm, en el Anexo A.2 se puede apreciar en las unidades originalmente utilizadas (mg/m³), la cual fue convertida de acuerdo a las equivalencias que se muestran en el Anexo A.1 (Franco, 2010) (WHO, 2003) .

Tabla 7: Efectos del H₂S en la salud humana a diferentes concentraciones

Exposición (ppm)	Efecto / Observación
0.0078	Umbral de olor
1.99	Constricción bronquial en individuos asmáticos
3.57	Molestias en los ojos
5 - 10	Disminución de la absorción de oxígeno
3.6 – 20.7	Irritación en los ojos
20	Fatiga, pérdida de apetito, dolor de cabeza, irritabilidad, memoria pobre, mareos
>100	Parálisis olfativa
>400	Dificultad respiratoria
>500	Muerte

Fuente: (Franco, 2010) (WHO, 2003)

2.3.3 Regulaciones ambientales para las emisiones de H₂S

Las regulaciones de los aspectos ambientales se establecen principalmente considerando la tecnología que se dispone para mitigar el contaminante, los efectos a los que se puede exponer a los receptores (riesgos a la salud) y los aspectos económicos que permitan la puesta en práctica de la tecnología necesaria, ya que una empresa no implementará una tecnología que la pueda llevar a la quiebra. El Salvador carece de regulaciones en cuanto a emisiones de H₂S (CONACYT, 2007) o reglamentación especial para la industria geotérmica, por lo que se utilizarán referencias internacionales como parámetros (ver Anexo A.5); una referencia se utilizará para asegurar niveles aceptables de olor y la otra como un límite para asegurar la ausencia de riesgos a la salud:

- 43 µg/m³ (30 ppb) como promedio para un período de 1 hora², para asegurar niveles aceptables de olor causados por emisiones de H₂S de plantas geotérmicas. (US-EPA, California)
- 150 µg/m³ (107 ppb) como promedio de 24 horas para asegurar la ausencia de riesgos apreciables que puedan causar efectos adversos en la salud, propuesto por la Organización Mundial de la Salud (OMS o WHO) (WHO, 2000)

²Para calcular su equivalente a un promedio de 24 se debe multiplicar por un factor de 0.4. Consultar en anexo A.1 o en (Wark, 2005)

2.3.4 Cuantificación de las emisiones de H₂S

El posible impacto de la inmisión del H₂S dependerá primeramente de las concentraciones a las que llegue a las comunidades cercanas, ya que luego que se ha producido la emisión esta se dispersa en el ambiente y va reduciendo su concentración a medida que se va alejado del punto de descarga hasta llegar al punto receptor, por lo tanto acá influyen otras variables como: la distancia a la que se encuentra el punto receptor y las características del medio circundante (condiciones meteorológicas y topografía). Las concentraciones máximas en la Comunidad han sido medidas (Franco, 2010) obteniéndose concentraciones máximas de 21 µg/m³ en los periodos del 2006 al 2010 estos valores no exceden el límite superior de 150 µg/m³ recomendado por la OMS para evitar riesgos a la salud. Sin embargo modelaciones realizadas utilizando la distribución gaussiana SCREEN3 con estabilidades atmosféricas que favorecen la presencia de altas concentraciones (en el peor de los casos) reportan concentraciones máximas de 174.2 µg/m³ para 24 horas (435.5 µg/m³ para un período de 1 hora), de presentarse estos valores exceden el límite superior de 150 µg/m³ recomendado por la OMS, por lo cual el aspecto se debe considerarse significativo y requiere diferentes acciones con el objetivo de disminuir las concentraciones de H₂S en la comunidad. A fin de lograr este objetivo, el presente trabajo considera como única opción remover el H₂S del vapor geotérmico. En la emisión de vapor el detalle de la cuantificación de H₂S presente en el vapor se especifica en el Anexo A.3.

2.4 Mitigación de H₂S del vapor geotérmico

Las consideraciones que se hacen a cuando se va a seleccionar el método de mitigación para las emisiones de H₂S comprenden diferentes aspectos como la composición del fluido geotermal (componente crítico para la selección), eficiencia que se requiere (porcentaje de eliminación de H₂S), factor económico (costo de inversión inicial y costos de operación) y otros como su impacto ambiental, seguridad, flexibilidad del proceso, seguridad en su operación, etc. Existen muchos métodos propuestos para la mitigación en la emisión de H₂S los cuales se clasifican principalmente según la composición del fluido geotermal, los cuales se dividen en tres tipos (Sanopoulos, y otros, 1997):

- Mitigación para el vapor, previo a la conversión energética

- Directamente a los gases no condensables
- En el agua de condensado

La mitigación que se lleva a cabo previo a la conversión de energía se caracteriza por tener bajas concentraciones de H_2S y otros gases debido a que el compuesto predominante es el vapor de agua, aproximadamente alrededor del 99% (Franco, 2010), este tipo de mitigación se clasifica en tres procesos (Sanopoulos, y otros, 1997):

- **Lavado con una solución alcalina (absorción cáustica):** es un proceso que utiliza una solución alcalina (generalmente NaOH) para lavar la corriente, la cual presenta las características de tener una buena eficiencia, costos de instalación pequeños (aunque los de operación suelen ser altos por el costo de los reactivos) y generalmente se recomienda para operaciones de pequeña dimensión.
- **Proceso Cuprosul (Cuprosul Process):** utiliza una solución de sulfato de amonio con una de sulfato de cobre donde el H_2S es convertido en sulfuro de cobre insoluble que luego es recuperado por regeneración de la solución.
- **Re-ebullidores:** Es un proceso que continuamente condensa y reebulle el vapor geotermal, donde los gases condensables junto con una pequeña cantidad de vapor no condensado pasan a una etapa adicional de tratamiento. (Sanopoulos, y otros, 1997) (Franco, 2010)

2.4.1 Selección del método de mitigación de H_2S para vapor geotérmico

Se mencionó previamente que existen diversos métodos de mitigación de H_2S presente en el vapor de origen geotérmico y cuya selección es función de varios criterios específicos, pueden considerarse principalmente la composición del vapor geotérmico y la zona del proceso de una planta geotérmica en la cual se desea implementar el sistema de mitigación.

Si se tiene el caso en el cual se necesita la mitigación de H_2S en un pozo productor de vapor, en la zona considerada como corriente arriba (previo a la turbina), con vapor de agua predominante en la fase gas, durante las pruebas de flujo en pozos o por mantenimiento y reparaciones de estos, un método apropiado para la mitigación es el

denominado lavado cáustico (Franco, 2010). El método de remoción de H_2S por medio de una solución alcalina presenta las siguientes características:

- Remoción del H_2S presente en el vapor en un porcentaje superior al 90%. (Bontozoglou, y otros, 1993) (O.Brettschneider, 2003) (Sanopoulos, y otros, 1997)
- No presenta alteraciones en la composición de la fase vapor. (Bontozoglou, y otros, 1993)
- Es considerado un proceso sencillo y muy flexible. (Bontozoglou, y otros, 1993)
- Posee baja inversión aunque gastos de operación relativamente altos, cuya razón principal se encuentra en el uso de reactivos químicos necesarios para preparar la solución alcalina, por lo que resulta muy atractivo para tiempos de operación cortos. (Franco, 2011)

De acuerdo a (Franco, 2010), existen varias opciones en cuanto a la preparación de la solución alcalina y sus características químicas (solución alcalina de Hidróxido de Sodio ($NaOH$), solución alcalina de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2), solución alcalina de Sulfato Ferroso ($FeSO_4$)), la selección del mejor método de mitigación de H_2S con solución alcalina en un determinado pozo productor de vapor geotérmico se basa en dos criterios principales:

- Eficiencia de remoción de H_2S proveniente del vapor geotérmico.
- Costo de consumo de reactivos. (Franco, 2010)

La eficiencia de remoción es mayor de 90% para cada solución, sin embargo el costo de operación es de aproximadamente cuatro veces más para las soluciones de $NaOH$ con Sulfato Ferroso y la solución de $NaOH$ con Peróxido de Hidrógeno (Franco, 2010), la cual presenta riesgos para su manejo y manipulación por las características oxidantes y corrosivas (CISPROQUIM, 2005).

Por las razones expuestas anteriormente se considera más adecuado el uso de una solución alcalina de $NaOH$ como método para la mitigación de H_2S en un pozo productor. (Franco, 2011). Este método o proceso mitigación de H_2S en vapor geotérmico presenta una reducción en su eficiencia de remoción producto de la

presencia de Dióxido de Carbono (CO_2) en el vapor geotérmico, el CO_2 reacciona con el álcali, generando de esta manera un sistema de reactivo complejo, en el cual deberá preponderarse el consumo de NaOH por la especie de interés (H_2S), que permita lograr la mitigación requerida para el caso de estudio.

Capítulo 3: Termodinámica y fenómenos de transferencia aplicados a sistemas Gas-Líquido

El desarrollo de un sistema de mitigación por medio de absorción caustica implica la puesta en contacto de dos fases, Vapor y Líquido. Resulta necesario estudiar los fenómenos fisicoquímicos involucrados en dicho proceso, con la finalidad de extraer las ecuaciones matemáticas pertinentes que permitan el modelado y la simulación del fenómeno real, partiendo de la conceptualización termodinámica, cinética y de los demás fenómenos de transferencia involucrados para obtener una caracterización realista del proceso que permita cumplir con los objetivos planteados respecto al comportamiento del sistema de mitigación en estudio.

En este capítulo se desarrolla el formalismo matemático de los diversos sistemas fisicoquímicos, su respectiva clasificación en función de diversos aspectos tales como las fases presentes, el intercambio de masa y energía, así como los diferentes mecanismos que facilitan estos fenómenos. Se establece conceptual y matemáticamente las formulaciones correspondientes a propiedades termodinámicas de los sistemas fisicoquímicos en desarrollo tales como la energía interna (U) o la energía libre de Gibbs (G) y su relación con propiedades que permitan acceder a cálculos útiles para condiciones reales de comportamiento tal como el potencial químico y propiedades que vinculan la abstracción termodinámica con propiedades como la fugacidad y actividad en el modelamiento del equilibrio de fases y equilibrio químico de un sistema fisicoquímico. Se muestran además en el desarrollo de este capítulo el particular caso de algunos modelos de actividad electrolíticos, los modelos de estudio para la solubilidad basados en la ley de Henry y las diversas cinéticas de reacción que pueden ser parte de un sistema gas-líquido, siendo además parte de sistemas de reacción múltiples y los comportamientos probables en la interacción de la interfase para reacciones específicas tales como las consideradas instantáneas y rápidas, la representación de maneras convenientes de expresar la distribución de productos así como consideraciones adicionales acerca de la resistencia a la transferencia de masa en sistemas reactivos gas-líquido. Este desarrollo se hace con la finalidad de establecer de manera teórica en función del análisis del comportamiento del sistema de mitigación, las condiciones químicas, termodinámicas e hidráulicas de las fases presentes, el modelo conceptual y

matemático más apropiado para que describa de la manera más realista y útil el sistema fisicoquímico a modelar.

3.1 Sistemas fisicoquímicos

En la mayoría de procesos químicos se ven involucrados fenómenos como la transferencia de momento, calor y masa, dependiendo de las características del sistema químico pueden ocurrir reacciones químicas o simplemente limitarse a procesos no reactivos, los cuales no involucran transformaciones químicas de los componentes delimitados por dicho sistema. La creación de un método de mitigación de H₂S presentes en el vapor geotérmico, deberá ser clasificada y delimitada de acuerdo al tipo de sistema que corresponda, con base al comportamiento fisicoquímico establecido.

En términos generales un sistema puede clasificarse en homogéneo o heterogéneo, se dice que un sistema fisicoquímico es homogéneo cuando sólo existe una fase presente, por otro lado se considera que el sistema es heterogéneo, cuando se tiene presencia de dos o más fases, estos sistemas además pueden clasificarse como función de los fenómenos de transporte que ocurren entre ellos y el ambiente. (Prausnitz, y otros, 2000). La delimitación y clasificación del sistema en el cual se desarrollara el proceso de mitigación de H₂S permitirá la correcta aplicación termodinámica y de fenómenos de transporte, teniendo de esta manera resultados confiables en cuanto a su caracterización.

Una variante de sistema a considerar en los diferentes sistemas fisicoquímicos son los sistemas electrolíticos, en los cuales existe la presencia de cationes y aniones, producto de la disociación de las especies electrolíticas (especies compuestas por iones) la formulación de la termodinámica clásica respecto del equilibrio de fases puede extenderse para los sistemas electrolíticos, aunque se tiene la necesidad de introducir otras propiedades como la electroneutralidad y la fuerza iónica (las cuales son el resultado de las interacciones electrostáticas existentes en las especies disueltas) para caracterizar este tipo de sistemas. En este capítulo partiendo de la termodinámica clásica del equilibrio de fases y su desarrollo termodinámico formal se harán extensiones a sistemas electrolíticos y su modelación en cuanto al coeficiente de actividad y su vinculación con el potencial químico.

3.1.1 Sistemas homogéneos

3.1.1.1 Sistemas homogéneos cerrados

Son los sistemas que no permiten transferencia de materia pero si puede admitir transferencia de energía en forma de calor y trabajo de volumen. La energía Interna (U) del sistema es función tanto de la Entropía (S) como del Volumen (V). Esta dependencia puede expresarse de manera infinitesimal. Si la interacción del sistema con sus alrededores ocurre de manera reversible la energía interna del sistema se expresa como:

$$dU = TdS - PdV \quad ec3.1$$

En caso de que el sistema se comporte de manera irreversible la ecuación diferencial correspondiente a la energía interna es:

$$dU \leq TdS - PdV$$

3.1.1.2 Sistemas homogéneos abiertos

Permiten el intercambio tanto de energía como de materia con sus alrededores. En un sistema abierto homogéneo la energía interna del sistema además de ser función de (S) y (V) también existen variables independientes adicionales tales como, las cantidades de los distintos componentes. Es decir:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m)$$

Donde m es el número de especies. Si se aplica la diferencial total a la ecuación que señala la dependencia de U se tiene:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} dn_i \quad ec3.2$$

Permitiendo definir de esta manera el potencial químico expresado como:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \quad ec3.3$$

Al reescribir la ecuación de la diferencial total del diferencial de entropía, volumen y moles de cada especie.

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \text{ ec 3.4}$$

La ecuación anterior es la ecuación termodinámica fundamental de un sistema abierto homogéneo donde la función μ_i , es una magnitud intensiva que depende de la temperatura, presión y composición del sistema. Puede concluirse de esta ecuación que así como T y P expresan el potencial térmico y mecánico, al ser los coeficientes de dS y dV respectivamente, paralelamente μ_i expresa entonces el potencial químico como coeficiente de dn_i . Cada uno de los cuales se encuentra relacionado con la transferencia de calor, momento, y masa respectivamente (Prausnitz, y otros, 2000).

3.1.2 Sistemas heterogéneos

Un sistema cerrado que se compone de dos o más fases, se considera heterogéneo, siendo un sistema abierto para cada una de las fases presentes, en cuyo caso, el sistema global sigue siendo un sistema cerrado. (Smith, y otros, 2008) “Todos los cambios de la naturaleza se deben a la tendencia de los sistemas por alcanzar una condición de máxima estabilidad, esto es, el equilibrio.” (Maron, y otros, 1998) Mientras un sistema se encuentre distante del equilibrio tenderá a desplazarse hacia este, por lo tanto habrá que establecer qué condiciones se tienen en el equilibrio, porque ese además es el límite para una absorción o bien para una reacción química, etc. Debido a que el sistema en estudio trata acerca de un gas solubilizándose en una fase líquida habrá que conocer cómo se establece la condición de equilibrio, por otro lado como ocurren reacciones reversibles también será necesario conocer la condición de equilibrio para cada reacción reversible.

3.1.2.1 Equilibrio en sistemas heterogéneos

Para tener un sistema heterogéneo en equilibrio térmico y mecánico se espera que la temperatura y la presión del sistema permanezcan constantes en toda la masa del sistema heterogéneo. Debido a que μ_i , es el potencial intensivo que gobierna la transferencia de masa se espera que μ_i tenga un valor uniforme en todo el sistema heterogéneo en equilibrio con respecto a la transferencia de masa.

Para que en un sistema heterogéneo exista equilibrio termodinámico, con π fases y m componentes presentes se debe cumplir que la temperatura, presión y potencial químico de cada especie sea el mismo en cada una de las fases:

$$T^1 = T^2 = T^\pi$$

$$P^1 = P^2 = P^\pi$$

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^\pi$$

$$\mu_m^1 = \mu_m^2 = \mu_m^\pi \quad \text{ec 3.5}$$

Esta combinación de ecuaciones proporciona los criterios básicos de equilibrio de fases. (Prausnitz, y otros, 2000). Los criterios termodinámicos y fisicoquímicos de un sistema heterogéneo deberán ser aplicados al sistema de mitigación en estudio, el cual corresponde a la mitigación de H₂S en solución alcalina.

3.1.2.2 Potencial químico y sistemas heterogéneos

La termodinámica del equilibrio de fases tiene como objetivo fundamental describir de forma cuantitativa la distribución en el equilibrio de cada componente entre todas las fases presentes, para cumplir con ese objetivo es preciso relacionar el potencial químico (el cual es un concepto muy abstracto) con magnitudes fácilmente medibles como la temperatura, presión y composición.

Resulta evidente la dificultad de no poder calcular valores absolutos de potencial químico por lo que únicamente se puede calcular cambios de potencial químico que acompañan a variaciones arbitrarias de cualquiera de las variables independientes. La imposibilidad de calcular valores absolutos de potencial químico complica la aplicación de la termodinámica a algunas situaciones reales, producto de esta complicación surge la necesidad de establecer estados de referencia arbitrarios que suelen denominarse estados estándar (Prausnitz, y otros, 2000).

3.1.2.3 Fugacidad y actividad

Por lo abstracto del concepto del potencial químico este no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico, es necesario entonces expresar el potencial químico con

algún tipo de función que pueda ser identificable y manejable en la realidad. Para una sustancia pura el potencial químico se relaciona con la temperatura y la presión a partir de

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad ec3.6$$

Donde s_i es la entropía molar y v_i el volumen molar. Por conveniencia se inicia la deducción de la interrelación del potencial químico con variables más accesibles partiendo del caso de un gas ideal puro a temperatura constante. Si se considera la variación del potencial químico con respecto a la presión para un gas ideal puro esta se considera como

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v_i$$

Al sustituir las expresiones correspondientes con el gas ideal puro como estado de referencia para relacionar los potenciales químicos en el estado de interés e integrar la expresión anterior a temperatura constante, se obtiene:

$$\mu_i^{gi} - \mu_i^{0gi} = RT \ln \frac{f_i}{P} \quad ec3.7$$

La ecuación anterior permite establecer una relación entre la el potencial químico y una propiedad intensiva común como lo es la presión. Los resultados obtenidos para un gas ideal puro, pueden generalizarse a todos los sistemas, teniendo como punto de partida la ecuación que relaciona el potencial químico con la temperatura y la presión. Para generalizar la expresión del potencial químico en función de magnitudes medibles se define una función auxiliar conocida como fugacidad, representada por f_i para el caso de componente puro y \hat{f}_i para componentes en solución. Para un cambio isotérmico de cualquier componente de cualquier sistema la variación del potencial químico se expresa como:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad ec3.8$$

Como resultado de la ecuación 3.8 y su interrelación con la ecuación 3.7 para el gas ideal puro se obtiene una relación adimensional conocida como coeficiente de fugacidad el cual se define:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P} = 1$$

La razón $\frac{f_i}{f_i^0}$ se denomina actividad a_i esta función proporciona una medida de la diferencia entre el potencial químico de la sustancia en el estado de interés, y el de su estado estándar. Al ser obtenida en condiciones isotérmicas la ecuación que relaciona los cambios en el potencial químico con la actividad de una sustancia, impone automáticamente la restricción que la temperatura del estado estándar debe de ser la misma que el estado de interés, no así las presiones y las composiciones.

La fugacidad y su relación con el potencial químico proporcionan una conexión entre las variables termodinámicas difícilmente medibles con variables físicas fácilmente medibles, esto permite una transformación conveniente de la ecuación fundamental del equilibrio de fases.

Si se considera un sistema con la presencia de dos fases α y β , en estado de equilibrio, la definición del potencial químico para una especie en solución, se puede expresar termodinámicamente, tal como se hizo en la ecuación 3.5 como el potencial químico de cada especie igual en ambas fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Tomando como punto de partida la ecuación 3.7, y generalizando para dos fases presentes:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{0\alpha} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}}$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{0\beta} = RT \ln \frac{\hat{f}_i^\beta}{f_i^{0\beta}}$$

Igualando para para cada una de las fases, en estado de equilibrio:

$$\mu_i^{0\alpha} + RT \ln \frac{\hat{f}_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}} = \mu_i^{0\beta} + RT \ln \frac{\hat{f}_i^\beta}{f_i^{0\beta}}$$

Si el estado estándar de la fase α y de la fase β es el mismo, es decir

$$\mu_i^{0\alpha} = \mu_i^{0\beta}$$

Entonces se cumple que

$$f_i^{0\alpha} = f_i^{0\beta}$$

Se obtiene como resultado una nueva expresión para el equilibrio de fases, la cual indica que la fugacidad de cada un componente es la misma independientemente de la fase en la que se encuentre.

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta \quad ec3.9$$

Sin embargo si los estados estándares de las fases involucradas están a la misma temperatura pero no a la misma presión y composición, la relación entre los estados estándares y su potencial químico de referencia no es una igualdad. A pesar de lo anterior aunque los estados de referencia para las fases presentes difieran se sigue cumpliendo que las fugacidades en ambas fases sean iguales, como se expresó en la ecuación 3.9, por lo tanto, significa que la condición de equilibrio como función de los potenciales químicos puede ser reemplazada, manteniendo su validez termodinámica, por una ecuación que expresa que para cualquier especie i las fugacidades en cada una de las fases presentes en el sistema, deben de ser las mismas. (Prausnitz, y otros, 2000) (Smith, y otros, 2008)

Por definición se establece a partir de la deducción de la fugacidad de una especie pura que el coeficiente de fugacidad de una especie en solución es:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad ec. 3.10$$

Para la especie i en estado puro o en presencia de una mezcla, el coeficiente de fugacidad puede calcularse por medio de datos volumétricos, ecuaciones de estado y correlaciones generalizadas. El estado de gas ideal puro como estándar de comparación y la deducción para la fugacidad de una especie i , ya sea en estado puro o en mezcla, resulta ser muy útil, el modelo de solución ideal resulta conveniente para comparar el comportamiento de una solución real, y su interrelación con el potencial químico permite definir otra función muy importante la cual permite caracterizar el comportamiento de una solución líquida, para una solución ideal la fugacidad de la especie i , se expresa como:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad ec 3.11$$

La ecuación 3.11 se conoce como regla de Lewis/Randall, la cual se aplica a cada especie presente en una solución ideal, a todas las condiciones de temperatura, presión y composición. La relación entre la fugacidad en condiciones reales (\hat{f}_i) y la fugacidad de una solución ideal la cual corresponde a la ecuación 3.12 la cual se conoce como coeficiente de actividad, siendo su representación matemática

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad ec 3.12$$

Lo que a su vez puede reescribirse como la actividad entre su fracción molar.

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} \quad ec 3.13$$

Lo cual denota la relación entre la actividad de i y alguna expresión conveniente de concentración, en el caso de la ecuación 3.13 es la fracción molar, en algunos casos resulta ser más conveniente utilizar la molalidad (m) en lugar de la fracción molar debido a que no se requiere datos de densidad, la cual suele ser muy sensible en función de las variaciones de temperatura y presión de los diversos sistemas. (Prausnitz, y otros, 2000)

3.1.2.4 Modelos para el cálculo de coeficientes de fugacidad para especies en estado gaseoso

Existen diversas formas de poder acceder a los valores de coeficientes de fugacidad, vinculando el potencial químico con variables fácilmente medibles. De acuerdo a (Smith, y otros, 2008), para sustancias puras puede realizarse por medio de datos PVT, ecuaciones de estado o correlaciones generalizadas, análogamente cuando se tiene un sistema de especies en solución, la labor del cálculo de los coeficientes de fugacidad pueden ser realizada de la misma forma. Según (Caroll, y otros, 1989), la ecuación de estado de Redlich-Kwong (R-K) puede ser útil para predecir el comportamiento de los coeficientes de fugacidad de las especies gaseosas como el CO₂, y H₂S disueltas en vapor de agua. El modelo correspondiente a la ecuación de R-K para el cálculo de coeficientes de fugacidad corresponde a:

Ecuación de estado de R-K forma general

$$P = \frac{R * T}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v - b)}$$

Expresando en forma cúbica para el volumen

$$v^3 - \frac{RT}{P} * v^2 - \left(b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{P\sqrt{T}} \right) v - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0 \quad ec3.14$$

Para componentes puros los valores de los parámetros a y b son

$$a_i = \frac{0.42748R^2T_{ci}^{\frac{5}{2}}}{P_{ci}}$$

$$b_i = \frac{0.08664RT_{ci}}{P_{ci}}$$

En el caso de existir una mezcla de componentes

$$a_m = \sum_i i \sum_j y_i y_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}}$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i$$

Los coeficientes de fugacidad de la mezcla se calculan a través de la siguiente ecuación

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(\frac{b_i}{b_m}\right) \left(\frac{Pv}{RT} - 1\right) - \ln \left[P \left(\frac{v - b_m}{RT}\right) \right] - \left(\frac{a_m}{b_m RT^{\frac{3}{2}}}\right) \left[2 \left(\frac{a_i}{a_m}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{b_i}{b_m}\right) \right] \ln \left(1 + \frac{v}{b_m}\right) \text{ ec3.15}$$

Siendo la ecuación 3.14 y 3.15 útiles para el cálculo del volumen molar y los coeficientes de fugacidad de especies gaseosas en solución siendo capaces de representar su comportamiento de una manera simple y fácilmente accesible.

3.1.2.5 Actividad iónica y coeficientes de actividad electrolíticos

Para la disociación de electrolitos en iones se recurre nuevamente a la expresión del potencial químico de una disolución, particularmente de un soluto no volátil en solvente volátil. La actividad y el coeficiente de actividad están relacionados con el potencial químico de la especie i a cierta temperatura, presión y composición como

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \mu_i^0 + RT \ln \hat{a}_i \text{ ec3.16}$$

Donde el estado estándar es una solución hipotética de una molalidad m^0 cuyo coeficiente de actividad corresponde a la unidad. La actividad se define en función de la molalidad como

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i = \gamma_i \left(\frac{m_i}{m^0}\right) \text{ ec3.17}$$

Al disociarse un electrolito este lo hace en iones con carga positiva y negativa, a medida que la disociación se incrementa las distancias entre los iones decrece por lo tanto se aumentan las fuerzas electrostáticas entre ellos. Estas fuerzas electrostáticas deben ser consideradas en el sistema termodinámico de equilibrio electrolítico. La actividad electrolítica resulta por lo general muy difícil de modelar, esto debido a las ya

mencionadas fuerzas de interacción presentes entre las moléculas, iones diferentemente cargados y los diversos tamaños relativos de cada especie en particular (Abutayeh, N.D.).

La fuerza iónica es introducida como una medida de las interacciones electrostáticas promedio, de un electrólito como función de la molalidad de la especies electrolíticas en solución y la carga respectiva de cada especie. Matemáticamente se expresa como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i * z_i^2 \quad ec3.18$$

Es preciso mencionar además que para sistemas electrolíticos es necesario que exista un balance de carga expresado por medio de la electroneutralidad definida matemáticamente como:

$$\sum_i m_i z_i = 0 \quad ec3.19$$

La ecuación 3.19 es fundamental para establecer la condición de equilibrio electroquímico en soluciones electrolíticas.

3.1.2.6 Modelos para coeficientes de actividad electrolíticos

Debido a las dificultades mencionadas anteriormente se debe de seleccionar un modelo de coeficientes de actividad que tenga las características deseadas, esto debe hacerse sobre la base del rango de validez y consideración de interacciones tanto iónicas como moleculares. En la Tabla 8 se muestran distintos modelos de coeficientes de actividad propuestos y sus características, donde se aprecian modelos típicos como en de Debye-Hückel, Pitzer, etc. Entre los cuales el más adecuado resulta ser el de Edwards y colaboradores, que está basado en el modelo de Pitzer, tomada de (Abutayeh, N.D.) debido a que permite calcular los coeficientes de actividad tanto para especies moleculares como iónicas, considera todas las interacciones y porque tiene un rango de validez muy amplio, incluso a altas concentraciones.

Tabla 8: Comparación modelos de coeficientes de actividad electrolíticos propuestos.

Modelo	Coeficientes de actividad		Actividad del agua	Parámetros de interacción			Rango de validez
	Especies Iónicas	Especies moleculares		ion - ion	ion- molécula	molécula - molécula.	
Debye-Hückel	Si	No	No	Si	No	No	I < 0.001 M
Debye-Hückel extendido	Si	No	No	Si	No	No	I < 0.1 M
Bromley	Si	No	Si	Si	No	No	I < 6 M
Meissner	Si	No	Si	Si	No	No	I < 15 M
Pitzer	Si	No	Si	Si	No	No	I < 6 M
Edwards y colaboradores	Si	Si	Si	Si	Si	Si	I < 20 M

Fuente: (Abutayeh, N.D.)

3.1.2.7 Consideraciones de solubilidades en equilibrio de fases

Como se verá más adelante, parte de los factores que afectan la velocidad de reacción en un sistema reactivo heterogéneo es la solubilidad en el equilibrio de las especies involucradas. Para el caso específico de la solubilidad en un sistema G-L, se ha observado que la solubilidad de un gas en un líquido suele ser proporcional a su presión parcial en su fase gaseosa siempre que esta presión parcial no sea demasiado alta esta relación es conocida como la ley de Henry y se puede expresar de la siguiente manera (Prausnitz, y otros, 2000):

$$p_i = y_i P = k x_i \quad \text{ec3.20}$$

Donde para un soluto y un disolvente dados, k es una constante de proporcionalidad que depende únicamente de la temperatura del sistema. La ley de Henry es una buena aproximación cuando la solubilidad y la presión parcial del soluto son pequeñas, además la temperatura tiene que estar muy por debajo de la temperatura crítica del disolvente. Cuando se aplica a un sistema la ley de Henry la fase gaseosa se considera ideal. La constante de la ley de Henry se considera un factor empírico que depende de la naturaleza del soluto, disolvente y la temperatura, su significado termodinámico puede obtenerse al comparar la fugacidad del líquido expresada por la ley de Henry con la que

se tendría de manera más convencional, utilizando el coeficiente de fugacidad y la fugacidad en un estado estándar.

$$\hat{f}_i^l = kx_i = H_{ij}x_i = \gamma_i x_i f_i^0 \text{ ec3.21}$$

La aplicación de la ley de Henry se da cuando se da la introducción de un estado estándar hipotético, siempre que la mezcla líquida no pueda existir en todo el intervalo de composiciones, como es el caso de una mezcla líquida que contiene un soluto gaseoso, si la temperatura crítica del soluto gaseoso es menor que la temperatura de la mezcla la fase líquida no puede existir cuando $x_i \rightarrow 1$. Utilizando la definición de actividad dada en la ecuación 3.13 y se establece que la fugacidad en el estado estándar es igual a k entonces se tiene:

$$k = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i} \right) = H_{ij} \text{ ec3.22}$$

La aplicación para un sistema gas-líquido en equilibrio de fases se relaciona por medio de la ecuación 3.9 y se expresa en términos de la ley de Henry como:

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i H_{e_{H_2O-i}} \text{ ec3.23}$$

La relación de las solubilidades en el equilibrio de fases es muy importante en el equilibrio químico así como en la cinética de reacción (Prausnitz, y otros, 2000) (Smith, y otros, 2008).

3.2 Equilibrio químico

Para una reacción química cualquiera, tanto la velocidad como la conversión en equilibrio dependen de la temperatura, presión y composición del sistema. (Smith, y otros, 2008)

El equilibrio de fases y comportamiento termodinámico de un sistema puede no solo reflejarse en el seguimiento de una sola variable termodinámica como lo es la energía interna, como función de la temperatura, presión y composición, a veces resulta más factible utilizar la función de la energía libre de Gibbs (G) para enlazar termodinámicamente un sistema de cualesquier característica con el potencial químico.

Se pretende establecer la vinculación del potencial químico con un sistema reactivo, como lo es el sistema de mitigación de H₂S en vapor geotérmico la cual proveerá las ecuaciones de equilibrio químico necesario para el modelado del sistema en estudio.

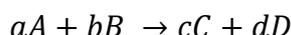
Las ecuaciones de equilibrio químico requieren las concentraciones de cada especie existente en el sistema por lo tanto es necesario los balances de masa para la determinarlas como función de las distintas coordenadas de reacción de las reacciones químicas involucradas en el sistema reaccionante.

La expresión del grado de avance o coordenada de reacción para el componente *i* presente en una reacción química se expresa de la manera siguiente

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\varepsilon \quad \text{ec3.24}$$

3.2.1 Grado de avance de una reacción química

Para un sistema químico en el que suceden reacciones químicas, es necesario conocer como varían las cantidades de materia de cada una de las especies (la cantidad de moles dn_i) por lo tanto es necesario definir una variable que permita cuantificar este suceso. En una reacción química cualquiera, cada especie representada en la ecuación química tiene asociado un coeficiente estequiométrico al cual se le denomina ν_i , el cual por convención se considera negativo para los productos y positivo para reactivos de la siguiente manera:



Para la reacción anterior se tiene que $\nu_A = a, \nu_B = b, \nu_C = c, \nu_D = d$, la variación de la cantidad de materia a medida que avanza la reacción es proporcional a los coeficientes estequiométricos, así:

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D}$$

Siendo los términos de variación molar de cada especie durante la reacción se pueden identificar de manera general como grado de avance o coordenada de reacción $d\varepsilon$.

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} = d\varepsilon$$

Si se considera el componente A se tiene la expresión en términos de cambios finitos

$$\frac{n_{Af} - n_{Ai}}{\nu_A} = d\varepsilon$$

Si existen múltiples ecuaciones químicas realizándose de manera simultánea la ecuación del grado de avance para el componente i en la reacción j se expresa como:

$$dn_i = \sum_j \nu_{i,j} d\varepsilon_j \quad \text{ec3.25}$$

Integrando la expresión anterior se tiene

$$n_i = n_{i0} + \sum \nu_{i,j} \varepsilon_j \quad \text{ec3.26}$$

3.2.2 Energía de Gibbs y sistemas químicos reactivos

Cuando se tiene un sistema cerrado y este tiende al equilibrio, si se considera la energía libre de Gibbs (G), como variable de seguimiento en razón del comportamiento termodinámico de un sistema químico, la energía total de Gibbs (G^t) llega a un valor mínimo en el equilibrio, en condiciones isotérmicas e isobáricas. La relación de las propiedades fundamentales de un sistema químico, en relación a la energía libre de Gibbs, puede expresarse como

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad \text{ec3.27}$$

Como existen variaciones en el número de moles producto de las transformaciones químicas dn_i se puede reemplazar por $\nu_i d\varepsilon$, así

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \nu_i \mu_i d\varepsilon \quad \text{ec3.28}$$

Por ser una diferencial exacta a T y P constantes la ecuación anterior se reduce a

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \left[\frac{\partial G^t}{\partial \varepsilon} \right]_{T,P} \quad ec3.29$$

Y para las condiciones de equilibrio es igual a cero.

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \left[\frac{\partial G^t}{\partial \varepsilon} \right]_{T,P} = 0$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad ec3.30$$

Puede notarse que el potencial químico de la especie i , debe de poder expresarse en términos de funciones como la fugacidad y actividad para que se pueda caracterizar cuantitativamente el equilibrio químico. Al hacer las transformaciones mostradas en la sección 3.1 y combinar con las expresiones de equilibrio químico se llega a lo siguiente

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \mu_i^0 + RT \ln \hat{a}_i$$

Sustituyendo en la ecuación 3.28 el potencial químico por la energía libre de Gibbs.

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 = \sum_i \nu_i (G_i^0 + RT \ln \hat{a}_i)$$

Desarrollando la expresión anterior y haciendo las transformaciones matemáticas pertinentes

$$\prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \exp \frac{\sum_i \nu_i G_i^0}{RT} \quad ec3.31$$

El termino $\sum_i \nu_i G_i^0$ es la diferencia entre las energías de Gibbs de los productos y reactantes (ponderados por sus coeficientes estequiométricos) cuando cada uno de estos está en su estado estándar como una sustancia pura a la temperatura del sistema y a una presión fija. La forma convencional de expresar $\sum_i \nu_i G_i^0$ es por medio de ΔG^0 el cual recibe el nombre de energía estándar de Gibbs de la reacción. Al sustituir en la ecuación anterior $\sum_i \nu_i G_i^0$ por ΔG^0

$$\prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \exp \frac{\Delta G^0}{RT} \equiv K \quad ec3.32$$

En la definición anterior al valor de K queda incluida la cual es resultado de los estados estándares de cada especie i y el valor correspondiente de la energía estándar de Gibbs de la reacción. La ecuación muestra que K es también una función exclusiva de la temperatura, a pesar de eso es denominada constante de equilibrio.

3.2.3 Reacciones químicas en sistemas heterogéneos.

La ecuación 3.32 expresa la relación de la constante de equilibrio con la composición, para el caso de sistemas gaseoso esta se expresa como:

$$K = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^0} \right)^{\nu_i} \quad ec3.33$$

Además del criterio de equilibrio de la reacción química mencionado anteriormente correspondiente a la ecuación 3.19. En el caso de considerar que la reacción química se efectúa únicamente en la fase líquida, la interrelación de la constante de equilibrio con la composición puede expresarse como:

$$K = \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} \quad ec3.34$$

Si además de ser un sistema heterogéneo existe múltiples reacciones químicas independientes, para cada reacción habrá relacionada una coordenada de reacción, siendo a su vez necesario evaluar una constante de equilibrio para cada una de las reacciones químicas independientes. La relación de la constante de equilibrio con la composición para cada reacción presente en el sistema resulta en:

$$K_j = \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_{ij}} \quad ec3.35$$

Expresando la ecuación 3.35 en función de la molalidad de cada especie y el coeficiente de actividad:

$$K_j = \prod_i^{nc} m_i^{v_{i,j}} \gamma_i^{v_{i,j}} \quad \text{ec3.36}$$

Dónde: j= Identifica la reacción química

 i = Identifica el componente (Smith, y otros, 2008).

3.3 Cinética de reacción en sistemas Gas-Líquido

Cuando se tiene un sistema heterogéneo conformado por vapor geotérmico y una solución de lavado cáustico es preciso caracterizar el sistema reactivo y los modelos de cinética de reacción que involucrados para el modelado posterior del proceso de mitigación.

Como ya se mencionó previamente existe una forma muy sencilla de clasificar las reacciones químicas en un determinado sistema reactivo, este puede ser homogéneo o heterogéneo, como función del número de fases presentes. Para sistemas homogéneos las variables más importantes que afectan la cinética de reacción son la temperatura, la presión y la composición. Para sistemas heterogéneos existe la complejidad de que la transferencia de masa puede ser importante (Levenspiel, 2004).

Para un sistema heterogéneo como es el sistema de mitigación de H₂S, por medio de una solución alcalina se debe establecer la importancia de las variables involucradas de acuerdo a las características de la fase líquida de lavado y la fase vapor.

Se plantean numerosas formas de definir la velocidad de reacción para que esta pueda tener significado y utilidad, por medio de magnitudes todas ellas interrelacionadas y de naturaleza intensiva. De manera general una de las formas más común y útil de expresar la velocidad de reacción es:

$$r_i = \frac{1}{\rho} \frac{dn_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{tiempo})} \quad \text{ec 3.37}$$

La definición de la propiedad ρ se realiza de manera conveniente para convertir la velocidad de reacción referido a algo específico y esto dependerá del sistema que se tenga, tal como: volumen de sólido, masa de sólido, superficie de contacto entre dos fases, volumen de fluido, volumen de reactor.

Si se tiene una reacción química general de la forma



Considerando $\rho = Vr$, donde Vr es el volumen del reactor, la expresión de velocidad puede expresarse como

$$r_A = \frac{1}{Vr} \frac{dn_A}{dt} \quad ec3.38$$

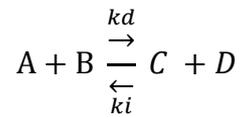
Cuando la ecuación cinética corresponde a la ecuación estequiométrica las reacciones se denominan reacciones elementales. En caso de no existir correspondencia entre la ecuación cinética y la ecuación química estas reacciones se consideran no elementales (Levenspiel, 1987).

Si la reacción es considerada elemental y el volumen se mantiene constante, aplicando balances de masa, la expresión de velocidad puede reescribirse como:

$$r_A = k C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} \quad ec3.39$$

Donde la constante de proporcionalidad k se denomina “constante de velocidad específica de reacción”. (Perry, y otros, 1999). El valor de k depende en gran medida de la temperatura.

Las reacciones reversibles se refieren a las reacciones en las cuales la conversión de reactivos a productos en el equilibrio, no es completa, por lo que la reacción indirecta o inversa adquiere importancia y forma parte de la expresión global de velocidad. Se puede representar este tipo de reacción y la cinética involucrada en el caso de considerarse elemental como:



La expresión global de reacción será:

$$-r_A = k_d C_A C_B - k_i C_C C_D \quad ec3.40$$

Donde los subíndices “d” e “i” indican si se refiere a la reacción directa o inversa. Resulta entonces que de acuerdo a la cinética de reacción el equilibrio para reacciones reversibles es considerado como un estado estacionario dinámico que implica un intercambio constante de reactivos y productos (Levenspiel, 1987) (Perry, y otros, 1999).

Por medio de la estequiometría (ecuación química balanceada) existe una caracterización adicional en los sistemas en los que ocurren reacciones químicas. Una reacción es simple cuando en el transcurso de la misma es posible representarla por medio de una ecuación química y una ecuación cinética. Se tiene un sistema de reacciones múltiples cuando además de necesitar varias ecuaciones estequiométricas, se necesita una expresión cinética para cada una de las ecuaciones químicas involucradas, estos sistemas son considerados sistemas reactivos complejos en los que además existe la posibilidad de que ocurran reacciones reversibles.

Las reacciones múltiples pueden efectuarse en serie o en paralelo (Levenspiel, 1987). Estos sistemas químico-cinéticos como ya se dijo son sistemas complejos que requieren consideraciones adicionales para su estudio. Es necesaria la representación de este tipo de sistema para ilustrar su comportamiento de una manera más comprensible. A continuación se representan los sistemas reactivos múltiples por medio de diagramas de caja los cuales permiten una mejor ilustración:

Sistemas en serie (reversibles o irreversibles):

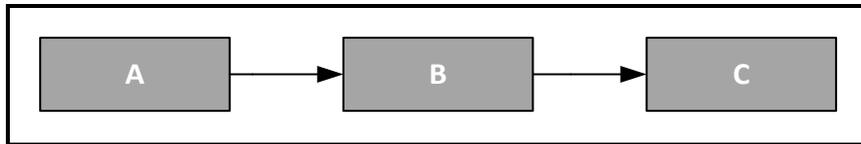


Figura 9: Sistema de reacciones en serie

Sistemas en paralelo:

Estos sistemas pueden competir por el mismo reactivo:

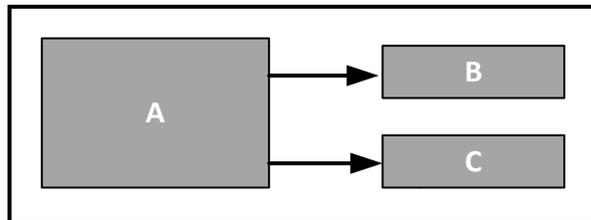


Figura 10: Sistema de reacciones competitivas en paralelo

Sistemas simultáneos:

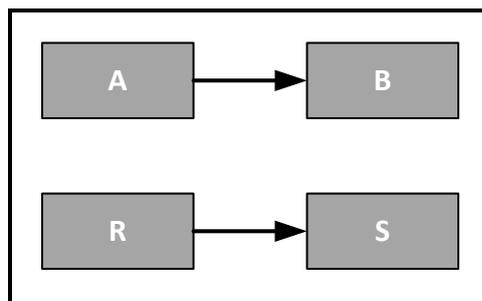


Figura 11: Sistema de reacciones simultáneas en paralelo

Sistemas en serie-paralelo:

Existen esquemas de reacción más complicados en cuanto a la interacción serie-paralelo estos se muestran a continuación:

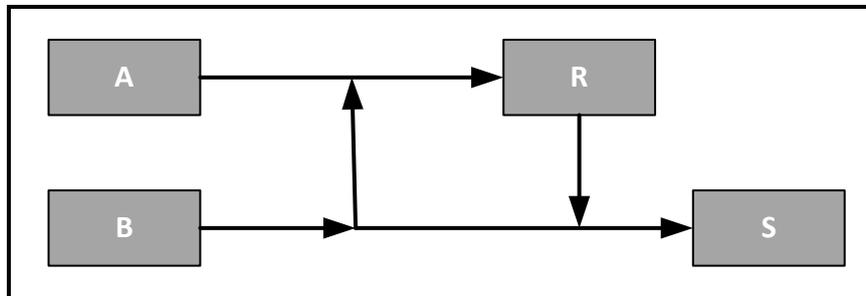


Figura 12: Sistema de reacciones en serie-paralelo

El sistema de reacción puede considerarse en paralelo con respecto a B y en serie con respecto a los componentes A, R, S. Es importante resaltar que puede ocurrir en los sistemas múltiples que una, varias, todas o ninguna de las etapas se comporte de manera reversible. (Levenspiel, 1987)

En los sistemas químicos múltiples generalmente hay una (o algunas) reacciones químicas de particular interés la cual es la reacción que se espera favorecer, en estos casos las condiciones a las cuales se operara el sistema serán las que potencien más esta reacción. (Levenspiel, 2004)

3.3.1 Reacciones Gas-Líquido

Para el desarrollo del estudio cinético en sistemas heterogéneos resulta útil poder expresar de forma genérica una ecuación estequiométrica que ilustre de una manera sencilla el fenómeno reactivo, entre las especies reactivas presentes en la fase vapor y la que se encuentra en la solución de líquida.



En sistemas Gas-Líquido (G-L), si cualquier elemento del volumen del reactor contiene solamente uno de los dos reactantes se puede considerar instantánea (Levenspiel, 1987), en el caso de que la velocidad de reacción depende del tiempo y su conceptualización de acuerdo a la zona de reacción en un sistema heterogéneo las velocidades de reacción

pueden ser consideradas y clasificadas dependiendo de la zona de interfase o del seno del líquido donde se desarrolle la reacción así como del comportamiento espacial de los reactivos provenientes de la fase gas o de los que se encuentran presentes en la fase líquida. Las cinéticas de reacción consideradas instantáneas implican que el equilibrio químico es coincidente con la cinética de reacción, siendo una de las características fundamentales de este tipo de reacciones, es decir velocidad infinita de reacción, independiente del tiempo.

Para un sistema G-L, es importante considerar los siguientes factores:

- La expresión de la velocidad global, es decir el transporte de materia y la velocidad de la reacción química.
- La solubilidad del equilibrio, este factor limitará la disponibilidad de los reactantes en función de su desplazamiento entre fases, lo cual afectará la expresión de velocidad correspondiente.
- Las características del sistema físico y su comportamiento hidrodinámico del flujo de fluidos, así como la forma en que las fases se pondrán en contacto (contracorriente, corriente paralela, etc.)

3.3.2 Regímenes cinéticos considerados

Se ha establecido previamente que de acuerdo a la velocidad con que ocurren las reacciones pueden ser clasificadas de diferentes maneras, entre ellas se encuentran reacciones lentas, intermedias o moderadas, rápidas e instantáneas, cada una de las cuales presenta características particulares (Agar, 2003) (Levenspiel, 2004). En esta obra se hablará únicamente las reacciones rápidas e instantáneas de siendo de mayor interés las que considera concentración de reactivo alto en la fase líquida.

3.3.2.1 Reacciones instantáneas.

Como ya se mencionó para las reacciones instantáneas (suponiendo que la reacción únicamente se realiza en la fase líquida) se manifiesta que un elemento del líquido puede contener uno de los dos reactantes involucrados, pero no ambos componentes, la reacción se efectuará en el plano situado entre el líquido que contiene al reactivo proveniente de la fase gas y el reactivo ya presente en la fase líquida. Los esquemas mostrados a continuación se basan en la teoría de Lewis y Whitman (1924) denominada

teoría de la doble capa. (Levenspiel, 1987) (Agar, 2003) En el caso de que exista una concentración alta del reactivo presente en la fase líquida el plano de reacción se desplaza a la interfase gas-líquido., el esquema de reacción se presenta en la Figura 14:

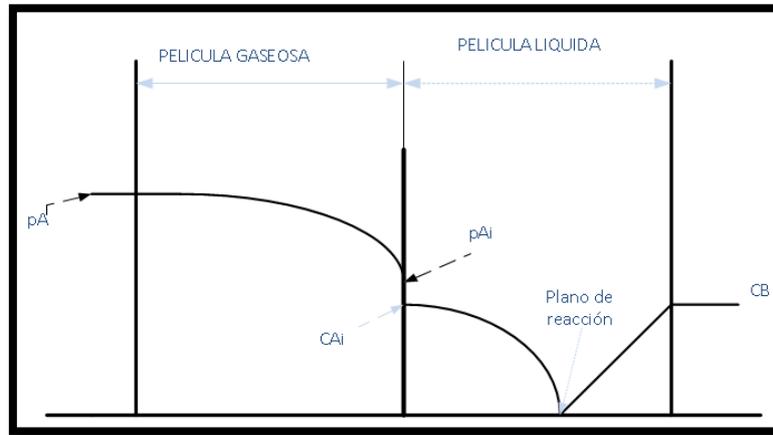


Figura 13: Concentraciones en la interfase (reacciones químicas instantáneas)

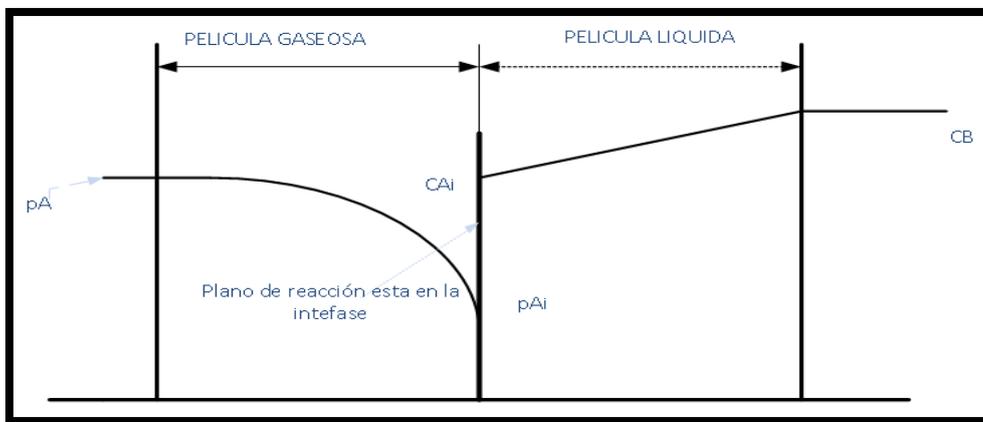


Figura 14: Concentraciones en la interfase (reacciones instantáneas, alta concentración de reactivo en la fase líquida)

3.3.2.2 Reacciones rápidas

Si la concentración del reactivo presente en la fase líquida es alta y la reacción es función del tiempo entonces la zona de reacción se realiza dentro de la película líquida ya que el reactivo en el líquido no desciende apreciablemente. El esquema de reacción con respecto a la interface del gas y líquido se muestra en la Figura 15. Es importante aclarar que en las diferentes figuras de modelos de comportamiento reactivo en la

interfase p_A se refiere a la presión parcial del componente gaseoso en el seno del gas, p_{Ai} a la presión parcial del componente gaseoso en la interfase del gas, C_{Ai} a la concentración del componente A en la interfase líquida y C_B el reactivo presente en la fase líquida.

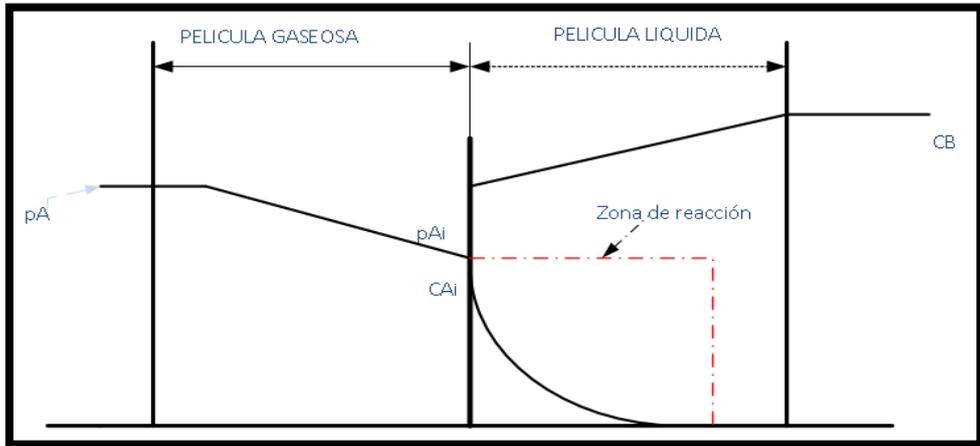


Figura 15: Concentraciones en la interfase (reacciones químicas rápidas, alta concentración de reactivo en la fase líquida)

3.3.3 Selectividad en sistemas múltiples

Si se tiene un sistema de reacciones múltiples, donde el producto deseado es X, y Y es el no deseado (ver Figura 16), se buscará que la mayor cantidad posible reactivo reaccione a favor de X, ambas reacciones consumen el reactivo A, de la siguiente manera:

$$v_A A + v_B B > v_X X$$

$$v_A A + v_C C > v_Y Y$$

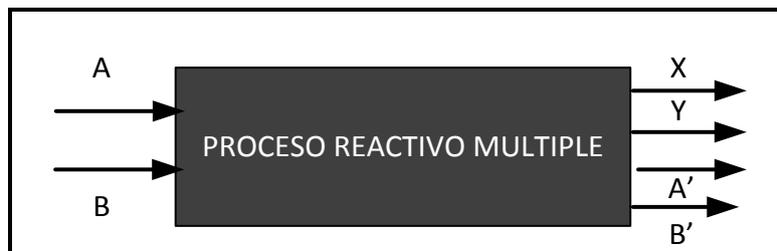


Figura 16: Sistema con múltiples reacciones químicas

En este caso la selectividad se expresa como la relación entre el reactivo que reacciona para formar el producto deseado “X”, y lo que reacciona del mismo para formar “Y” (Missen, y otros, 1999). Análogamente puede utilizarse diferentes bases, otra relación sería la relación entre los moles en la fase líquida entre la relación en la fase vapor (Bontozoglou, y otros, 1991). Estas relaciones de selectividad (S) se muestra en la siguiente ecuación.

$$S = \frac{\text{relación de moles en fase líquida}}{\text{relación de moles en fase vapor}} = \frac{\frac{\text{moles } X}{\text{moles } Y}}{\frac{\text{moles } B}{\text{moles } C}} \quad ec3.41$$

La selectividad resulta útil para visualizar el comportamiento del sistema químico múltiple y el consumo del reactivo para formar el producto de interés o eliminación del reactivo que se quiere reducir (mitigación).

3.3.4 Consideraciones acerca del contacto entre fases

Como parte de los factores a considerar en el estudio cinético de reacciones G-L, las consideraciones sobre la forma de poner en contacto las fases tiene una gran influencia sobre la velocidad de reacción global de un sistema heterogéneo a continuación se citan los más relevantes (Levenspiel, 2004):

- Para gotas de líquido en gas, el valor del coeficiente de transferencia de masa en la fase gas (k_G) es alto, el valor del coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida (k_L) es muy bajo.
- En relación a la solubilidad, para el caso de gases muy solubles, la resistencia se debe a la película gaseosa, si los gases a disolver son poco solubles la resistencia se debe a la película líquida.
- La reacción química en un sistema heterogéneo favorece la disminución de la resistencia en la fase líquida. (Levenspiel, 2004)

Capítulo 4: Herramientas para el diseño de procesos en ingeniería química

El diseño de procesos en ingeniería química generalmente se ha realizado por medio de la experimentación, como parte inicial se realiza el experimento, variando sus parámetros se puede conocer el comportamiento del sistema, luego se puede pasar a una etapa en una planta piloto que recoge las características del proceso que se quiere llevar a cabo en una escala mayor a la del laboratorio, aunque todavía inferior a la escala final que se quiere alcanzar, los flujos y los tiempos de operación suelen ser inferiores, etc. Ambos procedimientos tienen el objetivo de diseñar el mejor proceso final, con sustancias y equipos adecuados para el correcto funcionamiento del proceso, pero esto suele consumir muchos recursos, por lo tanto una herramienta muy útil es la llamada simulación de procesos la cual proporciona un acercamiento a la solución final, dependiendo de lo realista del modelo a simular.

En el desarrollo de este capítulo se verá la relación del diseño de procesos en Ingeniería Química, con la simulación por medio de métodos informáticos, y la aplicación de estos en la búsqueda de optimización de dichos procesos. Además de las diversas herramientas disponibles para la consecución del modelo matemático de un fenómeno químico que capture de manera satisfactoria el comportamiento real del sistema.

4.1 Métodos informáticos para el diseño de procesos

Los métodos numéricos son una serie de algoritmos que permiten resolver problemas matemáticos, utilizan operaciones lógicas y aritméticas, son capaces de manejar sistemas no lineales, modelos de geometrías complejas, etc. Actualmente se han desarrollado paquetes de software que ya disponen de subrutinas aplicando algún método numérico en específico. Los principales retos al momento de desarrollar un proceso suelen ser:

- a. Encontrar la solución a un sistema de ecuaciones no lineales
- b. Integrar numéricamente una serie de ecuaciones diferenciales mediante ecuaciones discretizadas las cuales se pueden aproximar a las diferenciales continuas.
- c. Ajuste de datos a una función matemática.

4.2 Introducción al diseño de procesos químicos

El diseño de un proceso comprende como punto de partida recopilar información acerca del funcionamiento del proceso, hacer un análisis de sus componentes y evaluar qué leyes o principios aplican en su funcionamiento, una vez que se conoce el fenómeno se puede seleccionar las partes más importantes, es decir, sintetizar el proceso, realizada la síntesis del proceso se puede construir un modelo conceptual que integra los diversos componentes resultado de la síntesis hecha anteriormente, junto con el modelo conceptual se construye el modelo matemático o numérico, esta abstracción es la que permitirá la simulación, siendo la simulación del modelo numérico lo que permitirá obtener los resultados que permitan conocer el comportamiento fisicoquímico descrito, delimitado por el modelo conceptual y numérico.

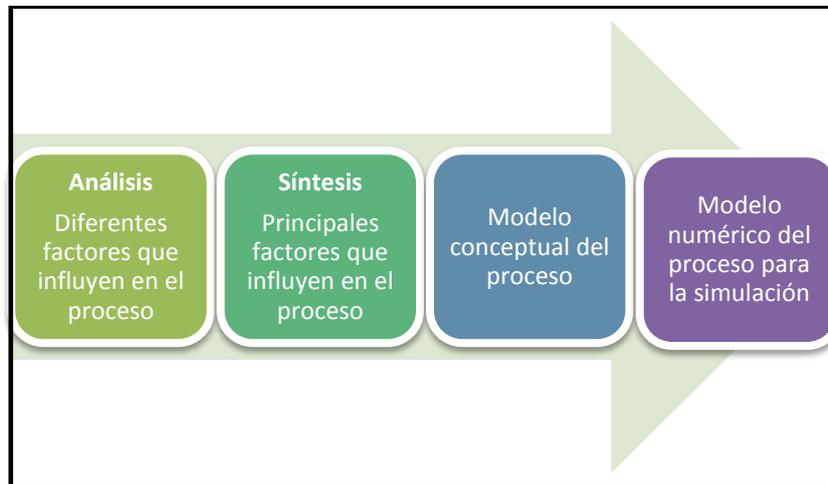


Figura 17: Representación del diseño de procesos

4.2.1 Análisis del proceso

Esta etapa del proceso es la que sienta las bases para lo que se hará más adelante una buena recopilación de la información del proceso será clave, así podemos tener diferentes procesos que influyen en determinado fenómeno y cómo estos fenómenos influyen para que las condiciones al final de proceso hayan cambiado.

Se deben tomar en cuenta diferentes consideraciones al momento de modelar un fenómeno, en ingeniería química generalmente las variables que se necesitan conocer en un proceso son la presión, temperatura, composiciones de las diferentes especies, ya que generalmente a partir de ellas se pueden conocer las demás condiciones del sistema,

aplicando los grados de libertad. Algunos de los fenómenos que pueden llevarse a cabo para que dichas condiciones cambien son los procesos de transferencia de momento, calor o materia, mientras que la termodinámica es la que determina las condiciones en el equilibrio químico o de fases.

4.2.2 Síntesis del proceso

De toda la información que se dispone acerca del proceso es necesario utilizar solamente la que se necesita, de lo contrario se tendrá un sistema innecesariamente robusto, lo que hará que la simulación sea lenta e incluso los resultados puedan parecer poco claros debido a que se tiene demasiada información.

4.2.3 Modelo conceptual

El modelo conceptual toma las ideas principales del proceso a partir de la síntesis que se ha hecho recopilando todo en un solo modelo, al cual le aplican las mismas condiciones, en otras palabras se establecen las delimitaciones. Una condición importante a establecer es si el sistema opera en estado estable o no, es decir que si las condiciones del sistema no dependen del tiempo, si es así el sistema se llama en estado estable y las condiciones sólo dependen de la posición que se ocupe en el sistema pero si este mismo punto se estudia 10 minutos, una hora o dos días después, siempre dará los mismos resultados.

Todas las consideraciones que se necesiten hacer acerca del sistema se establecen en esta parte, de manera teórica, luego esta parte servirá para establecer mejor las ecuaciones del modelo numérico. Los aspectos más importantes para el modelo conceptual son los siguientes:

- Forma de operar del sistema (estado estable o inestable).
- Fases presentes (homogéneo o heterogéneo).
- Si existe reacción química (reaccionante o no reaccionante).
- Información termodinámica del sistema (componentes volátiles, especies iónicas, etc.)

4.2.4 Modelo matemático

Una vez que se ha establecido el modelo conceptual de cada una de las partes del sistema, ya sean las fases, la química del sistema, los cambios físicos, etc. Se puede pasar a establecer el modelo numérico que gobernará el sistema global, este modelo es el que producirá los diversos resultados, por lo tanto es de vital importancia establecer el mejor modelo posible para que los resultados sean satisfactorios, cabe aclarar que los resultados del modelo numérico no son los resultados del fenómeno en realidad, sino que la intención es que el error entre ambos sea lo más bajo posible, un modelo numérico debe permitir cambiar ciertas condiciones, las cuales serán las que se mejoren para el paso de optimización. Alguna de la información más importante que debe contener un modelo numérico acerca de un proceso químico es la siguiente:

- Si el sistema opera en estado estable entonces habrá una restricción que permitirá hacer un balance de materia a la entrada y la salida, si no ha habido acumulación entonces se tendrá la misma cantidad de masa total en ambos lados, aunque la distribución sea diferente.
- Ecuaciones de reacción que establecen como un reactivo se va convirtiendo en productos en una relación fija por medio de los coeficientes estequiométricos.
- Ecuaciones de equilibrio de fases que relacionan la distribución de las especies en el líquido y en el vapor.
- Ecuaciones de equilibrio químico que determinan hasta dónde se efectuará cada reacción química.
- Cinética de reacción, establece qué tan rápido se convierten los reactivos en productos o viceversa.

4.3 Simulación de procesos

Cuando el problema es el diseño de un equipo, un proceso en particular o un balance de materia es suficiente aplicar procedimientos analíticos o numéricos para resolver el problema, por lo tanto no se profundizará en los métodos de la simulación sino que únicamente se mostrarán los procedimientos mencionados que nos permitan obtener resultados acerca del proceso de absorción cáustica, algunas de las herramientas que se disponen actualmente para asistir al ingeniero en el desarrollo de una simulación se pueden clasificar de acuerdo a los criterios clasificados en (Tarifa, N.D.):

- Lenguajes de programación: Fortran, Pascal, Delphi, etc.
- Lenguajes de simulación: GPROMS, ISIM, etc.
- Utilitarios matemáticos: MatLab, Simulink, MathCad, Maple, etc.
- Simuladores: Aspen, HYSYS, ChemCad, etc.

Como ya se mencionó no se profundizará en los aspectos acerca de la simulación de procesos complejos sino que se centrará en conocer los aspectos utilizados para resolver el presente problema, en este sentido lo que se ha utilizado es la solución de ecuaciones no lineales para resolver el balance de materia proveniente de las reacciones químicas y una integración numérica para conocer el tiempo espacial. (Scenna, 1999)

4.4 Optimización de procesos

Si se dispone de múltiples alternativas en cuanto a la operación de un proceso, puede considerarse como optimización la selección de aquella alternativa que satisfaga de la mejor manera los objetivos que se requieren alcanzar, el enfoque de optimización puede ser visto desde una forma integral en cuanto a consideraciones tales como la operatividad, costo económico, disponibilidad de reactivos, otros.

El modelo de optimización de un proceso no suele ser un procedimiento formal y estructurado más bien debe de ser flexible y creativo. Los pasos a seguir para formular un modelo de optimización según (Scenna, 1999) son los siguientes:

1. Identificar las variables de decisión
2. Identificar y/ fijar las restricciones
3. Definir los objetivos de la optimización
4. Analizar la información disponible

Para la formulación y validación del modelo de optimización se pueden hacer uso de diversas herramientas entre las que destacan el diseño estadístico de experimentos y análisis de regresión.

4.4.1 Diseño estadístico de experimentos

Posterior al el modelamiento el cual implica el pleno conocimiento del proceso, se pasa a generar datos experimentales para verificar el comportamiento del sistema bajo

alteraciones en sus variables de operación siendo en este caso particular datos generados por medio de simulación, creando un diseño experimental estadístico que permita establecer si los efectos de los factores o variables son controlables, o no y además de conocer e interpretar los efectos de interacción entre ellos con las variables que se consideren como respuestas.

De acuerdo a (Gutiérrez Pulido, y otros, 2007) el diseño de experimentos proporciona las técnicas y estrategias necesarias para llevar un proceso a mejores condiciones de operación. Es por lo tanto su enfoque principal determinar cuáles pruebas y de qué manera deben realizarse para la obtención de datos que al analizarlos estadísticamente se obtenga conclusiones que permitan tomar las mejores decisiones en la búsqueda de la mejora constante del desempeño de un proceso. Para el diseño de experimentos estadístico se utilizan software tales como: Minitab, Statgraphics, Excel y otros. Estos paquetes informáticos son muy simples en cuanto a su utilización y permiten obtener resultados de una manera rápida y de fácil interpretación, además de presentar mucha robustez en cuanto a los análisis que estadísticos que se pueden realizar.

4.4.2 Análisis de regresión

Las relaciones entre factores pueden modelarse estadísticamente por medio de diversas herramientas tales como diagramas de dispersión, el análisis de correlación y análisis de regresión.

Particularmente el análisis de regresión busca modelar en forma matemática el comportamiento de una variable respuesta en función de uno o más factores. Si se puede por medio del modelo matemático producto de una regresión, describir satisfactoriamente la relación entre las variables o factores y las respuestas, este modelo puede ser útil para la predicción, optimización y control.

Para la realización de un análisis de regresión se necesitan generar datos por medio de la experimentación, observación de fenómenos no planeados y en este caso en particular por la simulación de un modelo matemático de un proceso químico.

En cuanto a los modelos de regresión estos pueden ser lineales o no lineales. Los modelos lineales de regresión son aquellos que la ecuación que correlaciona las

variables es descrita función matemática lineal. Los modelos no lineales de análisis de regresión incluyen cualquier efecto curvilíneo en la ecuación de regresión y sus modelos son funciones matemáticas no lineales. Los análisis de regresión pueden ser simples en donde se quiere explicar el comportamiento de una variable dependiente (Y) de los valores que pueda tomar otra denominada variable independiente o regresora (X). Las regresiones múltiples son aquellas en las que se incluye dos o más variables independientes y su variación afectan el comportamiento de la variable considerada dependiente. El modelo de regresión que se toma como válido dependerá de los valores de diferentes estadísticos utilizados para evaluar la calidad del ajuste proporcionado.

Capítulo 5: Caracterización físico-química del sistema H₂S-CO₂-H₂O-NaOH

Como ya se mencionó en el desarrollo previo de este documento, existen aspectos ambientales ligados a la generación energía eléctrica por medio de vapor geotérmico en El Salvador, uno de ellos resulta ser la presencia de gases no condensables (GNC) en el vapor extraído, principalmente el H₂S, muy característico y notorio debido a sus particulares propiedades odoríferas.

Para diseñar un modelo de sistema fisicoquímico para la mitigación de H₂S, se tomará el caso particular de un pozo productor que posea las características de generación de este aspecto ambiental y que su interferencia con el entorno sociocultural sea significativa. El pozo considerado como caso de estudio posee propiedades termodinámicas de flujo muy singulares con respecto a los demás pozos productores de fluido geotérmico en El Salvador, debido a ser el único en la Central Geotérmica de Berlín (CGB) con características de vapor dominante.

Previamente en la sección 4.2 de este trabajo, se mencionó que el diseño de procesos se realiza con base a una metodología que sugiere distintas etapas vinculadas de manera lógica y subsecuente. Cada una de estas etapas deberá ser aplicada al diseño de un sistema de mitigación de H₂S, en un pozo productor de vapor geotérmico.

5.1 Modelo conceptual

Para definir un modelo conceptual de un proceso o fenómeno químico se deberán aplicar las consideraciones fisicoquímicas del proceso que se requiere modelar a un sistema específico, el modelo conceptual se construirá particularmente para sistema de mitigación de H₂S definido en la sección 2.4 el cual se encuentra presente en vapor geotérmico extraído del pozo productor en estudio.

Elaborado y delimitado el modelo conceptual, deberá plasmarse por medio de la formalidad matemática correspondiente a los procesos físicos, químicos y fisicoquímicos que corresponden al sistema en estudio, tomando en consideración las restricciones de comportamiento definidas en el modelo conceptual.

5.1.1 Modelo físico-químico del sistema

Como parte del modelo fisicoquímico se considerará y delimitará el volumen de control, con ciertas consideraciones acerca de su operación y se definirán el sistema de reacciones como parte del sistema químico.

5.1.1.1 Volumen de control

El vapor extraído para la generación eléctrica de una planta geotérmica es transportado por medio de tuberías de acarreo, con características de aislamiento y construcción especiales para evitar el intercambio de calor con el ambiente. Cuando existen operaciones de mantenimiento o descarga de pozos, el vapor es desviado por medio de las tuberías de acarreo hacia estructuras de escape atmosférico conocidos como silenciadores, previo a los silenciadores el vapor con alta velocidad y temperaturas elevadas sufre una expansión como resultado de la variación en el diámetro, la presión descende considerablemente, conocida como presión de labio, llevando al fluido a un estado de equilibrio cercana a la temperatura de ebullición del agua a condiciones muy próximas de presión atmosférica (Romero, 2012). Debido a la condición termodinámica del fluido en la zona donde se da la expansión isoentálpica, resulta adecuado considerar la puesta en contacto de las fases para la remoción de H_2S , al inicio de esta sección de tubería de conducción de fluido geotérmico en donde se genera la expansión, justo antes del silenciador. La Figura 18 muestra la sección de tubería de vapor geotérmico completa, expansor y silenciadores, en la Figura 19 muestra específicamente el área delimitada como volumen de control donde sucede la expansión.

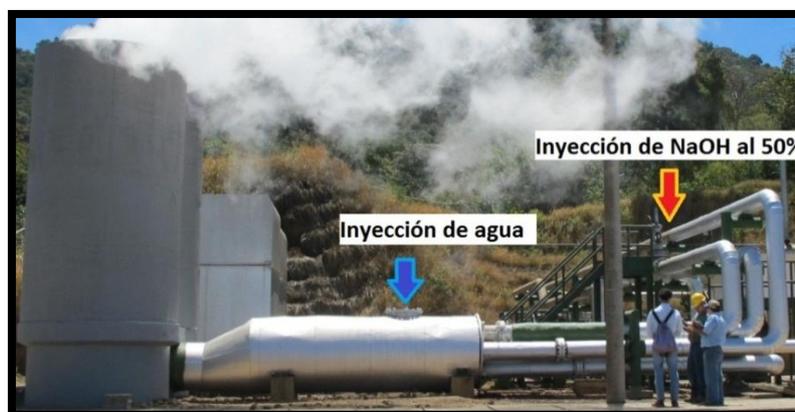


Figura 18: Sistema de tuberías de acarreo de vapor hacia el silenciador

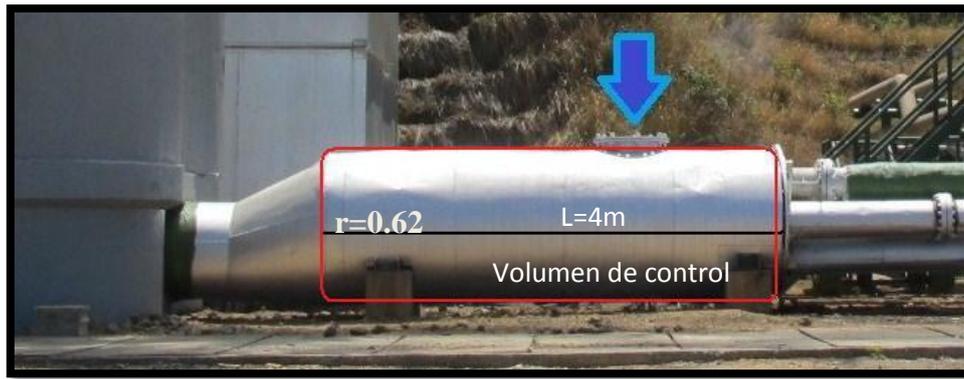


Figura 19: Volumen de control considerado para el sistema de mitigación

El volumen de control es considerado como un reactor de tipo tubular (flujo en pistón), el cual resulta particularmente atractivo para reacciones instantáneas debido a que en estas condiciones es el equilibrio el que define las concentraciones alcanzadas. (Bontozoglou, y otros, 1993). El tiempo espacial corresponde aproximadamente 0.01 s, calculado a partir de un radio de aproximadamente 0.62 m y de una longitud de 4 m.

$$t = \frac{V_{tubo}}{Q_{vapor}} = \frac{\pi r^2 L}{Q_{vapor}}$$

Debido a las características de aislamiento de la tubería, el proceso puede considerarse como una expansión isoentálpica, con $\Delta Q = 0$, por esta razón, se puede considerar que el proceso de expansión isoentálpica, que se da en el inicio del V.C. permite que la presión se mantenga constante e igual a la presión absoluta del sistema y la temperatura corresponderá a la temperatura de equilibrio de fases a la presión que involucra la presión de estrangulamiento en el V.C. más la presión atmosférica, para el vapor de agua, siendo condiciones de temperatura y presión constantes manteniendo un estado de equilibrio líquido-vapor.

5.1.1.2 Sistema químico

El sistema en estudio es un sistema heterogéneo, vapor saturado seco con presencia de GNC en corriente paralela con la solución líquida alcalina la cual ha sido seleccionada previamente, al ponerse en contacto ambas fases, se produce la absorción de las especies disueltas en la fase vapor (H_2S y CO_2), las cuales al encontrarse en la fase líquida reaccionan con el NaOH presente, dando lugar a una solución fuertemente

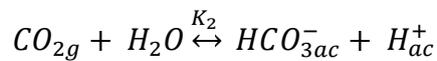
electrolítica. Este proceso de mitigación puede definirse como un sistema de reacciones Gas-Líquido, en donde la concentración de H₂S y CO₂ se verá disminuida en la fase vapor, producto de la transferencia de masa a la fase líquida y su posterior reacción con el álcali.

La síntesis del sistema químico de mitigación permite una conceptualización previa y muy general de los procesos fisicoquímicos involucrados en la modelación conceptual y numérica del sistema de mitigación caustica de H₂S. En el sistema químico electrolítico las reacciones químicas reversibles que ocurren como producto de la absorción de H₂S y CO₂ presentes en el vapor geotérmico son las siguientes (Bontozoglou, y otros, 1991) (Brettschneider, y otros, 2004):

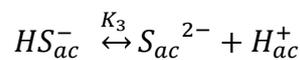
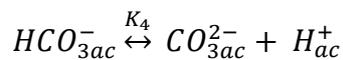
Reacción de disociación del agua



Primera disociación CO₂ y H₂S.

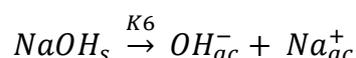


Segunda disociación CO₂ y H₂S



Donde K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 son las constante de equilibrio químico o de disociación de las especies involucradas, las ecuaciones químicas mostradas son de acuerdo a (Bontozoglou, y otros, 1991) y (Brettschneider, y otros, 2004) requeridas para la caracterización del sistema químico. De acuerdo a (Bontozoglou, y otros, 1991) las reacciones químicas que ocurren entre los gases disueltos en la solución alcalina pueden considerarse instantáneas exceptuando la que corresponde a la primera disociación del

CO₂. Previamente se ha verificado la reacción de disociación del NaOH en la solución de lavado esta se expresa de la manera siguiente:



Como parte de los supuestos del comportamiento de la fase líquida se considera que los compuestos disueltos presentan una volatilidad muy reducida la cual permite despreciarse, esto también es válido para los compuestos resultantes de la disociación del NaOH, esto como resultado de las características electrolíticas del sistema reactivo y las fuerzas electrostáticas existentes (Prausnitz, y otros, 2000), por lo tanto es válido suponer que las reacciones químicas del sistema solo ocurrirán en la fase líquida. Es preciso mencionar que las ecuaciones anteriores incluyen únicamente las semi-reacciones de disociación, para las cuales las constantes de equilibrio químico se calculan de acuerdo a (Brettschneider, y otros, 2004) como:

$$\ln(K_{eq}) = a + \frac{b}{T_k} + c \ln(T_k) + d * T_k \text{ ec5.1}$$

Para el caso del NaOH por ser una base fuerte se disocia totalmente en sus iones, verificándose tal afirmación con el cálculo de K_{eq} correspondiente siendo para la temperatura del sistema $K_{eq} = \alpha$ cuyo cálculo se muestra en el Anexo A.8. Las constantes específicas de la ecuación 5.1 para cada reacción presente en el sistema químico se detallan en el anexo A.7.

5.1.2 Modelo de equilibrio de fases

El sistema físico-químico considerado, es un sistema reactivo cerrado y heterogéneo (considerándose un sistema abierto entre ambas fases), al momento de ponerse en contacto las fases, se supone que se alcanzará el equilibrio térmico entre ellas a la temperatura de la fase vapor en equilibrio a condiciones atmosféricas. De esta manera quedan definidas las condiciones de equilibrio térmico y mecánico, pudiendo así aplicar las ecuaciones fisicoquímicas y el formalismo matemático que vincula el potencial químico con los sistemas reactivos heterogéneos en equilibrio químico y de fases correspondientes al capítulo 3 de este trabajo.

En cuanto al equilibrio de fase teniendo un sistema a T y P constantes se requiere que el potencial químico sea el mismo en ambas fases que conforman el sistema heterogéneo, en términos de fugacidades la condición de equilibrio de fases puede considerarse como $f^l = f^v$, teniendo un sistema reactivo en equilibrio térmico y mecánico es válido suponer que las fases tienen el mismo potencial químico en todo el sistema el cual es la propiedad intensiva que gobierna la transferencia de masa entre las fases y que el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico.

5.1.2.1 Modelamiento del equilibrio líquido-vapor

El modelo utilizado para el cálculo de las concentraciones en el equilibrio Líquido-Vapor está basado en la Ley de Henry para la disolución de gases a bajas concentraciones y bajas presiones.

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i H_{eH_2O_i} \quad \text{ec 5.2}$$

Establecida como válida la ley de Henry por el rango de presiones del sistema en el equilibrio, la expresión utilizada para el cálculo de las concentraciones de las especies en ELV (Caroll, y otros, 1989). Para modelar el sistema líquido vapor se requiere conocer los valores de la constante de Henry y coeficientes de fugacidad y actividad para cada especie presente en el sistema. La expresión para el cálculo de los coeficientes de Henry para el sistema en equilibrio L-V como función de la T es la siguiente (Brettschneider, y otros, 2004):

$$\ln(H_{eH_2O_i}) = a + \frac{b}{Tk} + c \ln(Tk) + d * Tk \quad \text{ec5.3}$$

Donde Tk se sustituye en grados Kelvin las unidades correspondientes de los coeficientes de Henry se encuentran en $\text{atm} * \text{kg } H_2O * \text{mol}^{-1}$ y los valores a, b, c, d son constantes específicas de cada especie química como se puede ver en el Anexo A.6. El cálculo de los coeficientes de fugacidad de acuerdo a (Caroll, y otros, 1989) pueden realizarse por medio de la ecuación cubica de R-K expresada para el coeficiente de fugacidad como:

$$\ln \hat{\phi}_i = \left(\frac{b_i}{b_m}\right) \left(\frac{Pv}{RT} - 1\right) - \ln \left[P \left(\frac{v - b_m}{RT}\right) \right] - \left(\frac{a_m}{b_m RT^{\frac{3}{2}}}\right) \left[2 \left(\frac{a_i}{a_m}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{b_i}{b_m}\right) \right] \ln \left(1 + \frac{v}{b_m}\right) \quad ec5.4$$

Donde a_m y b_m son las constantes específicas para la ecuación de R-K siendo expresadas para las mezclas de gases como

$$a_m = \sum_i y_i \sum_j y_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}}$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i$$

5.1.2.2 Cálculo de coeficientes de fugacidad

El cálculo para los coeficientes de fugacidad se obtiene por medio de la ecuación de estado de Redlich-Kwong (R-K). El comportamiento predicho para los coeficientes de fugacidad de los componentes presentes en la fase gas, es decir H₂O, H₂S y CO₂ calculados por medio de la ecuación de R-K son mostrados en la Figura 20 de acuerdo a los datos del anexo A.9 de los cuales se puede concluir que estos se pueden despreciar ya que no difieren significativamente de la unidad por lo que puede suponerse que la fase vapor se comporta de manera ideal. El sistema opera en un rango de presiones entre 0.1 a 0.3 MPa manométricas de acuerdo a (Romero, 2012), para el V.C que se ha considerado previamente.

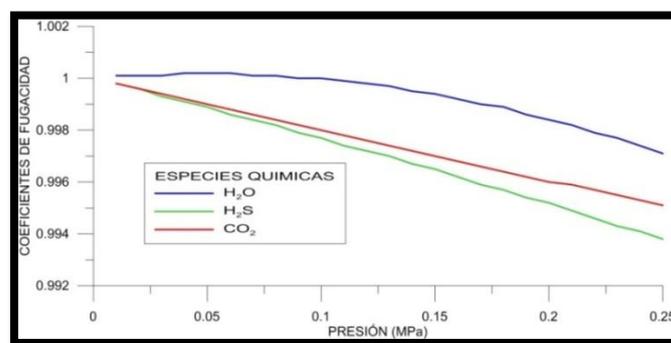


Figura 20: Coeficientes de fugacidad por Redlich-Kwong en función de la presión a T constante

5.1.2.3 Coeficientes de actividad

El modelo utilizado para el cálculo de los coeficientes de actividad está basado en el modelo Edwards–Maurer–Newman–Prausnitz el cual “maneja muy bien especies cargadas o no cargadas en una solución multicomponente” (Abutayeh, N.D.) y tiene validez en un rango de temperaturas de 0 – 170°C, para un mejor detalle véase el Anexo A.10 donde se detalla el cálculo de los coeficientes de actividad.

$$\ln \gamma_i = z_i^2 * f + 2 * X_i + z_i^2 * Y \quad ec5.5$$

La cual es la expresión general para el cálculo de los coeficientes de actividad de todas y cada una de las especies presentes en el sistema. Asimismo la expresión para el cálculo de la actividad del agua en solución electrolítica multicomponente es:

$$\ln a_{H_2O} = M * W_{H_2O} * \left[\frac{2 * A * I^{\frac{3}{2}}}{1 + 1.2 * \sqrt{I}} - Z - \sum_{i \neq H_2O} m_i \right] \quad ec5.6$$

5.1.3 Modelo de equilibrio químico

Para modelar el equilibrio químico de las reacciones existentes debe vincularse la constante de equilibrio químico con la composición de todas y cada una de las reacciones que ocurren en el sistema múltiple, la ecuación que relaciona la constante de equilibrio con las composiciones para un sistema múltiple como el que se modelará es la siguiente:

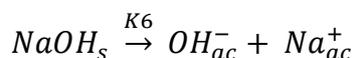
$$K_j = \prod_{i=1}^{nc} m_i^{v_i,j} \gamma_i^{v_i,j} \quad ec5.7$$

Donde j= Identifica la reacción química

i = Identifica el componente.

Las concentraciones en la ecuación de equilibrio químico se expresan en términos de molalidad, siendo una forma conveniente de expresar la ecuación de equilibrio pues se evita tener términos de concentración dependiente de la densidad de la solución, v_i y γ_i se refieren al coeficiente estequiométrico de la ecuación balanceada y el coeficiente de

actividad de las especies en solución. Para ilustrar la aplicación de la ecuación de se retoma la reacción de disociación del NaOH, en solución acuosa. La ecuación química correspondiente ha sido expresada como:



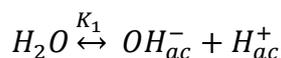
Donde se puede observar que los coeficientes estequiométricos son iguales a la unidad, el cálculo de la constante de equilibrio se realiza por medio de la expresión mostrada en la sección 5.1.1.2 el cual corresponde a un valor \propto

Al evaluar la expresión de equilibrio químico se concluye lo siguiente

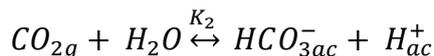
$$K_6 = \frac{mNa^+ * \gamma Na^+ * mOH^- * \gamma OH^-}{mNaOH * \gamma NaOH} = \propto \quad ec5.8$$

Para que el valor de K_6 tienda a infinito el valor del denominador debe ser cercano a cero y eso solo es posible si uno de los términos es cero. Necesariamente tiene que ser la molalidad de NaOH, por lo tanto su disociación es completa e irreversible.

Similar al cálculo de K_6 se realiza el cálculo para las K_{eq} de las reacciones de disociación de las especies consideradas en presencia de NaOH. Las ecuaciones químicas del sistema y sus correspondientes expresiones de equilibrio químico se pueden representarse:



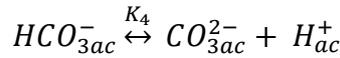
$$K_1 = \frac{mOH^- * \gamma OH^- * mH^+ * \gamma H^+}{mH_2O * \gamma H_2O} \quad ec5.9$$



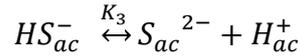
$$K_2 = \frac{mHCO_3^- * \gamma HCO_3^- * mH^+ * \gamma H^+}{mCO_2 * \gamma CO_2 * mH_2O * \gamma H_2O} \quad ec5.10$$



$$K_3 = \frac{mHS^- * \gamma HS^- * mH^+ * \gamma H^+}{mH_2S * \gamma H_2S} \quad ec5.11$$



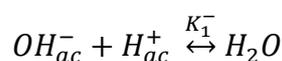
$$K_4 = \frac{mCO_3^{2-} * \gamma CO_3^{2-} * mH^+ * \gamma H^+}{mHCO_3^- * \gamma HCO_3^-} \quad ec5.12$$



$$K_5 = \frac{mS^{2-} * \gamma S^{2-} * mH^+ * \gamma H^+}{mHS^- * \gamma HS^-} \quad ec5.13$$

La ecuación de disociación del agua complementa las semi-reacciones mostrando la base fuerte (OH^-) como parte de los reactivos. Sin embargo en este caso particular no puede expresarse claramente la relación de la constante de equilibrio con la composición, es preciso recurrir a balances de materia en función del grado de avance para cada reacción involucrada. Se tiene la dificultad que la constante de equilibrio se encuentra expresada únicamente para las semireacciones de disociación, si se pretende correlacionar la variación de las concentraciones en presencia de OH^- se debe de hacer un reacomodo en las constantes de equilibrio.

Como puede observarse las semireacciones de disociación de H_2S y CO_2 no muestran la interacción con el OH^- y su valor de K_{eq} solo considera las relaciones de las composiciones de las especies mostradas, es decir como si la disociación se estuviese desarrollando en una solución neutra, por lo tanto se debe de multiplicar la expresión de equilibrio de la disociación de cada especie por la expresión de equilibrio del agua, debido a que en presencia de álcali fuerte ocurre la formación de agua, revertiendo la dirección espontánea de la reacción por el principio de Le-Chatelier, en presencia de OH^- , es la forma inversa de la expresión de equilibrio del agua la que se debe utilizar, por lo tanto la disociación del agua se convierte en formación y la forma correcta de expresar esto sería la siguiente:



$$K_1^- = \frac{mH_2O * \gamma H_2O}{mOH^- * \gamma OH^- * mH^+ * \gamma H^+} \quad ec5.14$$

Al multiplicar las respectivas disociaciones de CO₂ y H₂S el efecto del álcali es considerado en la ecuación química y por lo tanto la ecuación del equilibrio quedan de la siguiente forma:

$$K_1^- * K_2 = K_2' = \left[\frac{mH_2O * \gamma H_2O}{mOH^- * \gamma OH^- * mH^+ * \gamma H^+} \right] * \left[\frac{mHCO_3^- * \gamma HCO_3^- * mH^+ * \gamma H^+}{mCO_2 * \gamma CO_2 * mH_2O * \gamma H_2O} \right]$$

La ecuación reducida y arreglada que muestra el equilibrio químico es:

$$K_2' = \frac{mHCO_3^- * \gamma HCO_3^-}{mCO_2 * \gamma CO_2 * mOH^- * \gamma OH^-} \quad ec5.15$$

Los resultados son análogos para las disociaciones siguientes del H₂S y CO₂:

$$K_1^- * K_3 = K_3' = \frac{mH_2O * \gamma H_2O * mHS^- * \gamma HS^-}{mH_2S * \gamma H_2S * mOH^- * \gamma OH^-}$$

$$K_3' = \frac{mHS^- * \gamma HS^- * mH_2O * \gamma H_2O}{mH_2S * \gamma H_2S * mOH^- * \gamma OH^-} \quad ec5.16$$

$$K_1^- * K_4 = K_4' = \frac{mCO_3^{2-} * \gamma CO_3^{2-} * mH_2O * \gamma H_2O}{mHCO_3^- * \gamma HCO_3^- * mOH^- * \gamma OH^-}$$

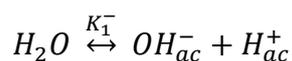
$$K_4' = \frac{mCO_3^{2-} * \gamma CO_3^{2-} * mH_2O * \gamma H_2O}{mHCO_3^- * \gamma HCO_3^- * mOH^- * \gamma OH^-} \quad ec5.17$$

$$K_1^- * K_5 = K_5' = \frac{mS^{2-} * \gamma S^{2-} * mH_2O * \gamma H_2O}{mHS^- * \gamma HS^- * mOH^- * \gamma OH^-}$$

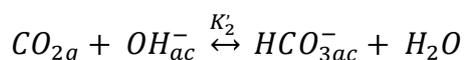
$$K_5' = \frac{mS^{2-} * \gamma S^{2-} * mH_2O * \gamma H_2O}{mHS^- * \gamma HS^- * mOH^- * \gamma OH^-} \quad ec5.18$$

De las expresiones de equilibrio deducidas como resultado de las interacciones químicas de las especies disueltas provenientes de la fase vapor en la solución alcalina las ecuaciones químicas muestran las reacciones completas de disociación y neutralización de la base como:

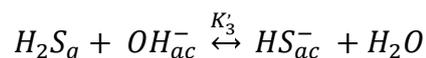
Reacción 1



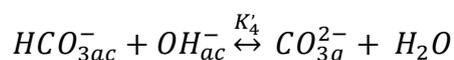
Reacción 2



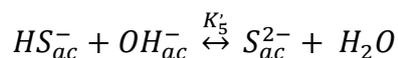
Reacción 3



Reacción 4

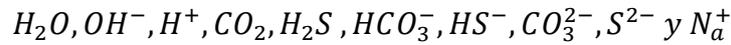


Reacción 5



Es preciso aclarar que aunque la ecuación química del agua se muestre de manera espontánea para la disociación del agua, es el comportamiento del sistema global el que permite establecer apreciándose en los productos de las reacciones de disociación que existe una neutralización de la base y por lo tanto formación de agua. Las ecuaciones químicas pueden expresarse como función del grado de avance por medio de la ecuación 3.26 para sistema múltiples.

De acuerdo al sistema químico se tienen las siguientes especies involucradas en el sistema reaccionante.



Los moles presentes de Na^+ se mantendrán constantes e iguales a los moles iniciales presentes.

Si se correlaciona las ecuaciones químicas mostradas con el grado de avance expresado en términos finitos se tienen cinco grados de avance, uno para cada reacción:

$$\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4 \text{ y } \varepsilon_5$$

Los balances de masa en función de los grados de avance respectivos adaptando la ecuación 3.26 son como siguen para las especies involucradas en el sistema reactivo líquido alcalino, tomando en cuenta que los moles iniciales de cada una de las especies disueltas, son cero.

- Ecuaciones de balance masa en función del grado de avance para cada reacción química

$${}^3nH_2O = niH_2O - \varepsilon_1 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5 \quad ec5.19$$

$$nOH^- = niOH^- + \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5 \quad ec5.20$$

$$nH^+ = niH^+ + \varepsilon_1 \quad ec5.21$$

$$nHCO_3^- = \varepsilon_2 - \varepsilon_4 \quad ec5.22$$

Ecuaciones de balance masa en función del grado de avance para cada reacción química (continuación):

$$nHS^- = \varepsilon_3 - \varepsilon_5 \quad ec5.23$$

³ Los términos “n” y “ni” corresponden a los moles y moles iniciales de la especie química que precede respectivamente.

$$nCO_3^{2-} = \varepsilon_4 \quad ec5.24$$

$$nS^{2-} = \varepsilon_5 \quad ec5.25$$

Para establecer los moles iniciales en el fluido de lavado previo a la absorción químicas de los gases H₂S y CO₂ se requiere definir una base de cálculo. La base de cálculo será 1 Kg de H₂O, si esto representa en peso el 50% de la solución se tendrán 2 Kg de solución alcalina de NaOH. El cálculo se ilustra a continuación. Por ser una base fuerte el *NaOH* se disocia en sus componentes *OH⁻* y *Na⁺*. La ecuación estequiométrica establece que por cada mol de *NaOH* se obtendrá un mol de *OH⁻* y *Na⁺* respectivamente, el cálculo de la solución de lavado es el siguiente

$$1000 \text{ g de NaOH} * \frac{1 \text{ mol NaOH}}{39.99713 \text{ g}} * \frac{1 \text{ mol de OH}^-}{1 \text{ mol NaOH}} = 25.0517 \text{ moles de OH}^-$$

Basado en la estequiometría de la reacción se establece que

$$1 \text{ mol de OH}^- = 1 \text{ mol de Na}^+$$

Por lo que se determina que la solución tiene:

$$25.0517 \text{ moles de Na}^+$$

- Ecuaciones para cálculo de moles transferidos de la fase vapor a la fase líquida de las especies H₂S y CO₂.

Los moles en la fase líquida de los gases H₂S y CO₂ que están siendo absorbidos de la fase vapor se calculan incorporando de manera integrada un balance por especie atómica de los gases y la disolución como producto de los valores de la constante de Henry para cada gas, además debe tomarse en cuenta el pseudo-equilibrio de fases, las reacciones químicas que ocurren en el sistema, esto es los moles disueltos de H₂S y CO₂, estarán en función del grado de avance de las reacciones de disociación de cada especie, la constante de Henry, los moles de vapor y los coeficientes de actividad de los gases en la fase líquida presentes en el sistema, para cada instante la expresión que integra todas estas características se muestra a continuación:

Para el H₂S

$${}^4n_{abs}H_2S = \frac{yH_2S_i * n_{vapor} - e_3}{\left(\left(\frac{\gamma_{H_2S} * H_{e_{H_2S}}}{P * n_{H_2O} * 0.018} \right) * n_{vapor} + 1 \right)} \quad ec5.26$$

Para el CO₂

$$n_{abs}CO_2 = \frac{yCO_{2i} * n_{vapor} - e_2}{\left(\left(\frac{\gamma_{CO_2f} * H_{e_{CO_2}}}{P * n_{H_2O} * 0.018} \right) * n_{vapor} + 1 \right)} \quad ec5.27$$

Donde n_{H_2O} es el número de moles de agua líquida, si se simplifica las ecuaciones anteriores haciendo que $n_{H_2O} * 0.018 \cong 1$, se tiene:

$$n_{abs}H_2S = \frac{yH_2S_i * n_{vapor} - e_3}{\left(\left(\frac{\gamma_{H_2S} * H_{e_{H_2S}}}{P} \right) * n_{vapor} + 1 \right)} \quad ec5.28$$

$$n_{abs}CO_2 = \frac{yCO_{2i} * n_{vapor} - e_2}{\left(\frac{\gamma_{CO_2f} * H_{e_{CO_2}}}{P} * n_{vapor} + 1 \right)} \quad ec5.29$$

El desarrollo de las ecuaciones 5.26 y 5.27 se muestra con detalle en el anexo A.11. La absorción del H₂S y CO₂ se verá afectada por los distintos factores involucrados en las expresiones anteriores, de una forma no determinada, sin embargo la reacciones químicas en el sistema líquido preponderan la absorción aumentando la capacidad de disolución de ambos gases facilitando la disponibilidad de estos en la fase líquida para su posterior reacción con el álcali generando estados dinámicos de alteraciones de los equilibrios químicos involucrados, favoreciendo la remoción de H₂S, e involuntariamente de CO₂, siendo la remoción de CO₂ algo que afectara negativamente la eficiencia del proceso de remoción por la competencia de este con el H₂S por el consumo de OH⁻.

⁴ n_{abs} moles absorbidos de las especies H₂S y CO₂ del vapor al líquido.

5.1.4 Modelo de cinética de reacción

El sistema de mitigación puede ser considerado de acuerdo al modelo propuesto por (Levenspiel, 2004), para sistemas reactivos heterogéneos con presencia de una alta concentración del reactivo presente en la fase líquida. Debido a que el sistema tiene una alta concentración de NaOH, este modelo se aplicará a los tipos de cinéticas de reacción que estén ocurriendo en el sistema.

El sistema químico es un sistema de reacciones múltiples las cuales se pueden considerar en serie para las reacciones de disociación existente para un gas específico y en paralelo para las reacciones que ocurren separadamente entre ambos gases, cada una de las reacciones involucradas es considerada reversible. (Bontozoglou, y otros, 1991)

Se ha definido previamente que las cinéticas asociadas al sistema químico exceptuando la de la primera disociación de CO_2 pueden considerarse instantáneas, es decir que el equilibrio químico se alcanza inmediatamente sin estar en función del tiempo para estas reacciones, bastará entonces las ecuaciones de equilibrio químico desarrolladas en la sección anterior para modelar su comportamiento. Al considerar la alta concentración de NaOH en la fase líquida el modelo de comportamiento cinético corresponderá a cinéticas de reacciones instantáneas con presencia de reactivo líquido alto, por lo tanto el esquema de reacción corresponderá al mostrado en la Figura 14.

En el caso de la primera disociación del CO_2 , la reacción es considerada rápida, el modelo de reacción para un sistema heterogéneo corresponderá en condiciones de alta concentración del reactivo al modelo mostrado a en capítulo 3 correspondiente a la Figura 15. La expresión cinética de la primera disociación de CO_2 es la siguiente (Bontozoglou, y otros, 1991):

$$-\frac{dCO_2}{dt} = kc \left(CO_2 * OH - \frac{I}{K_2} (HCO_3^-) \right) \quad ec5.30$$

Si se dispone del tiempo necesario el sistema llegará a su estado de equilibrio químico. Cuando el sistema es función del tiempo es necesario introducir una ecuación más que contenga dicha variable, nos referimos específicamente a la variación de la concentración del CO_2 respecto al tiempo, siendo una expresión que varía en función de

las concentraciones de CO_2 , HCO_3^- y OH^- , las cuales implican variaciones complejas en el sistema químico por sus características múltiples. En el caso específico de la disociación de CO_2 la ecuación de la velocidad de reacción se considera en función del tiempo y se puede expresar en términos de ε como:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = kc \left(CO_2 * OH - \frac{I}{K_2} (HCO_3^-) \right) \quad ec5.31$$

Esto al expresar las concentraciones de las especies en función del grado de avance, para un sistema a $V = cte$ y para $v_i=1$, $dn_i = dC_i = d\varepsilon_j$

Separando términos y reordenado la ecuación se tiene

$$\frac{d\varepsilon}{\left(CO_2 * OH - \frac{I}{K_2} (HCO_3^-) \right)} = K_2 dt$$

La ecuación diferencial anterior expresa las variables complejas de la concentración de OH y HCO_3^- en función del tiempo, K_2 es la constante de equilibrio químico de la ecuación y kc es la velocidad específica de reacción calculada por medio de la ecuación

$$kc = 10^{\left(a - \frac{b}{T_k} \right)} \quad ec5.32$$

Extraída de (O.Brettschneider, 2003) Tabla A5.

Donde a y b son constantes específicas para cada reacción y T_k es la T en kelvin.

Al expresar la ecuación diferencial, en términos de integración se tiene para $t_1 = 0$ $t_2 = t$.

$$\int_0^\varepsilon \frac{d\varepsilon_2}{\left(CO_2 * OH - \frac{I}{K_2} (HCO_3^-) \right)} = kc \int_{t_1}^{t_2} dt \quad ec5.33$$

Despejando el tiempo se obtiene una sola expresión, la cual debe estar en función de los grados de avance de la reacción 2:

$$t = \int_0^{\varepsilon} \frac{d\varepsilon_2}{kc \left(CO_2 * OH - \frac{I}{K_2} (HCO_3^-) \right)} \quad ec5.34$$

Siendo la ec5.33 la expresión que relaciona la variación de CO_2 , HCO_3^- y OH^- con respecto al tiempo y la coordenada de reacción. Para condiciones de no equilibrio químico y el estudio del comportamiento en cualquier instante la ecuación 5.33 introduce dos variables más ε_2 y t ocasionando el disponer de 12 ecuaciones, y trece incógnitas, el sistema matemático se resuelve definiendo una de las variables ya sea ε_2 ó t . Fijando una de las dos variables la en la ec5.38 debe resolver por medio de integración numérica. La interrelación del tiempo con la reacción de disociación del CO_2 , y su respectivo grado de avance permite conocer la variación del sistema de mitigación químico de manera temporal. Al correlacionar las concentraciones del sistema con el tiempo espacial que se tiene en el volumen de control, se introduce una nueva ecuación y se resuelve para el t , sin embargo existe la necesidad de fijar el grado de avance de la reacción 2, hasta que la ecuación 5.33 sea igual en ambos términos para el tiempo espacial requerido.

5.1.5 Consideraciones acerca de la transferencia de masa

En la sección 3.4.4 se mencionó que existe una gran influencia en las resistencias a la transferencia de masa dependiendo del tipo de contacto que se diseñará en el volumen de control, además las características hidrodinámicas de flujo, la solubilidad de los compuestos a difundir y la presencia de un sistema reactivo tienen gran influencia sobre el sistema y la transferencia de masa. Por lo que se hacen las siguientes consideraciones para el modelo:

- Para el sistema fisicoquímico considerado se tienen velocidades de flujo de vapor muy elevadas lo que implica que la resistencia controlante se encuentra en la fase líquida. (Bontozoglou, y otros, 1993)
- En el sistema en estudio la fase continua será el vapor y la fase dispersa será la solución de lavado por lo cual de acuerdo a, la resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida será la que controlará la transferencia de masa. (Levenspiel, 2004)

- La alta solubilidad de los gases a disolver en la fase líquida, permite considerar que la resistencia de la fase vapor a la transferencia de masa es despreciable.
- La presencia de un sistema reactivo favorecerá la absorción de los gases presentes en el vapor debido a que aumentara la solubilidad de estos en la solución líquida de lavado. Como se tienen altas concentraciones de OH⁻, las cinéticas de reacción que se tendrán en el sistema las reacciones se desarrollarán en la interfase de acuerdo al modelo propuesto en la sección anterior lo que implicará que la resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida será despreciable debido a que los gases disueltos no tendrán que atravesar la solución líquida para que las reacciones se realicen, por lo tanto no es necesario considerar en el modelo por las características del sistema fisicoquímico, las resistencias a la transferencia de masa en ambas fases. (Bontozoglou, y otros, 1991) (Levenspiel, 2004) (Bontozoglou, y otros, 1993).

5.1.6 Resumen de consideraciones acerca del comportamiento del sistema

Los supuestos de comportamiento del sistema en estudio han permitido delimitar el modelo conceptual y matemático que sirve de base para la simulación, algunas de estas asunciones han sido extraídas de investigaciones previas y son de mucha utilidad, a continuación se muestra el siguiente resumen:

- Se asume que el sistema opera en estado estable, por lo que no habrá acumulación de componentes dentro del volumen de control, ya que en investigaciones previas se ha determinado que en aproximadamente 10 minutos se puede alcanzar este estado y luego continúa operando de esta manera. (Bontozoglou, y otros, 1993)
- No existe intercambio de calor con el ambiente y el sistema dentro del volumen de control debido a las características de aislamiento de la tubería.
- Se establece equilibrio líquido-vapor entre ambas fases, en la que se da la transferencia de H₂S y CO₂ hacia la fase líquida, las condiciones de equilibrio están determinadas por la Ley de Henry debido al rango de presiones del volumen de control (0.1-0.2 MPa), donde se establece que $f^l = f^v$.
- La presencia de NaOH en la fase vapor se considera nula, debido a que volatilidad del NaOH se considera despreciable.

- La fase líquida puede considerarse como un sistema electrolítico debido a la naturaleza y las concentraciones de las especies disueltas posterior a la transferencia de masa de los gases presentes (H_2S y CO_2), en la fase vapor, por lo que deben considerarse los coeficientes de actividad.
- Los coeficientes de actividad se basan en el modelo propuesto por Edwards, Mauer, Newman y Prausnitz basado en Pitzer, debido a que este modelo está hecho para trabajar con sustancias iónicas y moleculares, además considera las interacciones ión-ión, ión-molécula, molécula-molécula y además satisface los rangos de concentración en los cuales se espera que opera el sistema. (Abutayeh, N.D.)
- La resistencia a la transferencia de masa en la fase vapor se considera despreciable, ya que se menciona que para velocidades arriba de 79 m/s se puede tomar esta consideración (Bontozoglou, y otros, 1993). La velocidad correspondiente al flujo de vapor en el presente sistema es de 81 m/s.
- Las reacciones de disociación del H_2S y la segunda disociación del CO_2 se consideran instantáneas en solución alcalina y la primera disociación del CO_2 se considera una reacción rápida. (Bontozoglou, y otros, 1993) (Bontozoglou, y otros, 1991) (Hirtz, y otros, 1989)
- De acuerdo a (Levenspiel, 1987) las reacciones del sistema ocurren en la interfase debido a la alta concentración de álcali que favorece la absorción de los gases, por lo tanto la resistencia en la fase líquida puede despreciarse.

5.2 Modelo matemático del sistema fisicoquímico

Del modelo conceptual desarrollado deben extraerse las ecuaciones producto de la caracterización fisicoquímica que permita el cálculo y la simulación del proceso de mitigación de H_2S . El modelo conceptual además de proveer las consideraciones y supuestos de comportamiento del sistema, entrega un soporte teórico al modelo matemático que se detalla a continuación.

5.2.1 Modelamiento

Puede considerarse el modelo matemático del proceso de mitigación de H_2S en vapor geotérmico, como un modelo de parámetros integrados limitados al V.C. y a las condiciones fisicoquímicas a las que se este se encuentre. Los parámetros de operación

del V.C. así como las características iniciales de las fases presentes se detallan en la Tabla 9.

Tabla 9: Parámetros del Volumen de Control

Parámetros del V.C	Características
Temperatura (°C)	100
Presión (MPa)	0.1013
Flujo de vapor (Kg/s)	47.2
Fracción molar inicial de H ₂ S en el vapor	5.226 E-4
Fracción molar inicial de CO ₂ en el vapor	9.917 E-3
Tiempo espacial (s)	0.01
Flujo de solución de lavado (g/s)	400
Concentración inicial de OH ⁻⁵ (% p/p)	50
Concentración inicial OH ⁻ (base molar) ⁶	25.0517

Los moles de vapor ingresando al V.C se calculan a partir de la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 n_{vapor} &= \frac{\text{flujo de vapor} * 1000 \text{ g}}{\text{flujo de solución líquida} * 18.0153 * 0.5} \\
 &= \frac{\text{mol de vapor}}{\text{Kg de H}_2\text{O}} \text{ ec5.35}
 \end{aligned}$$

Los moles de vapor se requerirán para las ecuaciones posteriores que relacionan la solubilidad del H₂S y CO₂, en la fase líquida producto del equilibrio de fases y el sistema reactivo.

5.2.1.1 Balances de masa para el sistema químico

Tal como se muestra en la ecuación 3.26, el cálculo del balance de masa para las cinco reacciones químicas involucradas se realiza en función del grado de avance para cada reacción en sistemas múltiples:

⁵ Base de cálculo 1 kg de agua

⁶ De acuerdo a una relación molar de 8 como se muestra en el anexo A.4

$$n_i = n_{i0} + \sum v_{i,j} \varepsilon_j \quad ec3.26$$

Del sistema químico de extraen siete ecuaciones de balance de materia, con cinco incógnitas a resolver, la cuales corresponden a los grados de avance respectivos para cada reacción química. Existe la dificultad de que los moles absorbidos de H₂S y CO₂ en la fase líquida serán función del equilibrio de fases.

$${}^7n_{H_2O} = n_{iH_2O} - \varepsilon_1 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5 \quad ec5.19$$

$$n_{OH^-} = n_{iOH^-} + \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5 \quad ec5.20$$

$$n_{H^+} = n_{iH^+} + \varepsilon_1 \quad ec5.21$$

$$n_{HCO_3^-} = \varepsilon_2 - \varepsilon_4 \quad ec5.22$$

$$n_{HS^-} = \varepsilon_3 - \varepsilon_5 \quad ec5.23$$

$$n_{CO_3^{2-}} = \varepsilon_4 \quad ec5.24$$

$$n_{S^{2-}} = \varepsilon_5 \quad ec5.25$$

5.2.1.2 Equilibrio de fases

Los valores del miembro izquierdo de la ecuación 5.2 son conocidos y se requiere determinar los valores de $H_{eH_2O_i}$ y γ_i para determinar las concentraciones en equilibrio de H₂S y CO₂ en la fase líquida en este caso expresada como fracción molar.

$$y_i P = x_i \gamma_i H_{eH_2O_i} \quad ec5.2$$

$$x_i = \frac{\gamma_i H_{eH_2O_i}}{y_i P} \quad ec5.36$$

⁷ El termino n y n_i corresponde a los moles y moles iniciales de la especie química que precede respectivamente.

Para el cálculo de la constante de Henry se cuenta con la expresión siguiente, tomada de (Brettschneider, y otros, 2004) y cuyas constantes se muestran en el Anexo A.6:

$$\ln(H_{eH_2O_i}) = a + \frac{b}{Tk} + c \ln(Tk) + d * Tk \quad \text{ec5.3}$$

Esta expresión es únicamente función de la temperatura, la cual es constante para el V.C considerado, aplicable al sistema en estudio y con la disponibilidad de constantes para el H₂S y CO₂. La dificultad a resolver es el cálculo de los coeficientes de actividad debido a las características electrolíticas del sistema, siendo a su vez afectado por las fuerzas electrostáticas y las concentraciones molales de las especies presentes en la solución líquida, las cuales estarán variando de manera dinámica, el cálculo se plantea de manera evidentemente iterativo, la ecuación del modelo de coeficientes de actividad a resolver es:

$$\ln\gamma_i = z_i^2 * f + 2 * X_i + z_i^2 * Y \quad \text{ec5.5}$$

El cual requiere una estrategia de resolución que permita conocer la variación de los coeficientes de actividad durante el proceso de mitigación se desarrolle. El desarrollo del modelo de coeficiente de actividad ha sido mostrado previamente el cual está conformado por diferentes etapas de cálculo, el cual incorpora el comportamiento fisicoquímico de la solución. Resulta importante mostrar como parte de ese modelo, la fuerza iónica

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad \text{ec5.36}$$

Y la ecuación para el cálculo de la actividad del agua

$$\ln a_{H_2O} = M * W_{H_2O} * \left[\frac{2 * A * I^{\frac{3}{2}}}{1 + 1.2 * \sqrt{I}} - Z - \sum_{i \neq H_2O} m_i \right] \quad \text{ec5.6}$$

Elementos que permiten ilustrar la singularidad del modelo electrolítico con base al comportamiento de la solución líquida y las especies presentes.

5.2.1.3 Equilibrio químico y ecuaciones matemáticas

Las ecuaciones de equilibrio químico basado en la definición de potencial químico para sistemas reactivos en sistemas reactivos múltiples considerando la reacción en la fase líquida

$$K_1 = \frac{mOH^- * \gamma OH^- * mH^+ * \gamma H^+}{mH_2O * \gamma H_2O} \quad ec5.14$$

$$K_2 = \frac{mHCO_3^- * \gamma HCO_3^- * mH^+ * \gamma H^+}{mCO_2 * \gamma CO_2 * mH_2O * \gamma H_2O} \quad ec5.15$$

$$K_3 = \frac{mHS^- * \gamma HS^- * mH^+ * \gamma H^+}{mH_2S * \gamma H_2S} \quad ec5.16$$

$$K_4 = \frac{mCO_3^{2-} * \gamma CO_3^{2-} * mH^+ * \gamma H^+}{mHCO_3^- * \gamma HCO_3^-} \quad ec5.17$$

$$K_5 = \frac{mS^{2-} * \gamma S^{2-} * mH^+ * \gamma H^+}{mHS^- * \gamma HS^-} \quad ec5.18$$

Es evidente la necesidad de una ecuación que permita el cálculo de la constante de equilibrio químico para cada reacción involucrada como función de la temperatura. La constante de equilibrio se calcula por medio de la siguiente expresión es:

$$\ln(Keq) = a + \frac{b}{Tk} + c \ln(Tk) + d * Tk$$

La cual se encuentra como función de la temperatura y de valores constantes para cada reacción química involucrada en el sistema. El coeficiente de actividad corresponde al modelo utilizado en el equilibrio de fases y las molalidades se obtienen por medio del balance de masa para cada reacción química en función del grado de avance. Las concentraciones de los compuestos en el sistema químico estarán limitadas por la disponibilidad del reactivo gaseoso que se transporte de la fase vapor a la fase líquida donde ocurren las reacciones. Por medio de un balance por especie atómica considerando las ecuaciones para el equilibrio de fases y los balances de materia

aplicados a las reacciones químicas principales para el H₂S y CO₂ se llega a las ecuaciones 5.28 y 5.29:

$$n_{ab}H_2S = \frac{yH_2S_i * n_{vapor} - e_3}{\left(\left(\frac{\gamma_{H_2S} * H_{e_{H_2S}}}{P} \right) * n_{vapor} + 1 \right)} \quad ec5.28$$

$$n_{ab}CO_2 = \frac{yCO_{2i} * n_{vapor} - e_2}{\left(\frac{\gamma_{CO_2} * H_{e_{CO_2}}}{P} * n_{vapor} + 1 \right)} \quad ec5.29$$

5.2.1.4 Cinéticas de reacción y ecuaciones matemáticas a utilizar

El sistema estaría totalmente definido matemáticamente si se considerara que las reacciones químicas alcanzaran el equilibrio químico, como ya se mencionó las reacciones de disociación y neutralización se consideran instantáneas exceptuando la reacción 2 la cual corresponde a la primera disociación del CO₂. Para las reacciones instantáneas las ecuaciones del equilibrio químico serían suficientes, sin embargo la reacción 2 tiene una cinética que aunque se considera rápida es dependiente del tiempo.

$$-\frac{dCO_2}{dt} = kc \left(CO_2 * OH - \frac{I}{K_2} (HCO_3^-) \right) \quad ec5.30$$

Al alcanzar el equilibrio químico la ecuación anterior se expresa como

$$kc \left(CO_2 * OH - \frac{I}{K_2} (HCO_3^-) \right) = 0 \quad ec5.36$$

Por las características del sistema el cual la presencia de CO₂ reduce la eficiencia de mitigación de H₂S, no es conveniente que se deje el sistema llegar al equilibrio. Existe además la dificultad explicada en el modelo conceptual que las concentraciones involucradas son funciones complejas del comportamiento del sistema. Principalmente la concentración de OH. Para un tiempo espacial definido el tiempo se dispondrá el tiempo por lo tanto se suprime como incógnita de la ecuación de velocidad. Expresando la ecuación 5.30 en función del grado de avance de la reacción 2 y despejando para el tiempo se tiene la ecuación:

$$t = \int_0^\varepsilon \frac{d\varepsilon_2}{kc \left(CO_2 * OH - \frac{I}{K_2} (HCO_3^-) \right)} \quad ec5.34$$

5.2.2 Estrategia de resolución

El sistema se compone de las siguientes ecuaciones variables y ecuaciones.

- Siete ecuaciones de balance de masa asociados a las especies presentes en las reacciones químicas ecuaciones 5.19-5.25, relacionadas directamente con los grados de avance para cada reacción.
- Cuatro ecuaciones(5.14,5.16,5.17,5.18) de equilibrio químico que vincula precisamente las concentraciones molales de cada especie reactiva en el sistema químico, para las reacciones consideradas instantáneas y de disociación del agua, las ecuaciones de balance de masa en función del grado de avance se sustituyen directamente en las expresiones de equilibrio químico, encontrando de esta manera los moles de estas especies.
- Dos ecuaciones que integran el equilibrio de fases, el grado de avance para las especies H₂S y CO₂, siendo la variables a estimar los moles disueltos de los gases antes mencionados en la fase líquida provenientes de la fase vapor.
- Una ecuación para la cinética de reacción, la cual incluye el tiempo espacial y la variación compleja de las concentraciones.

Para el sistema en estudio se establecen 13 ecuaciones y 14 incógnitas, sin embargo se pueden definir los grados de avance de la reacción 2 (no instantánea) de modo que se pueda encontrar el tiempo espacial que coincida con el especificado para el volumen de control (0.06 segundos). Pero un objetivo primordial del modelo es caracterizar el comportamiento fisicoquímico, razón por la cual no puede inicialmente limitarse a un tiempo espacial específico, por lo que el tiempo para tal objetivo es una variable más.

5.2.2.1 Metodología de solución del modelo matemático

Para la resolución del modelo, que permita obtener datos de las variables de interés debe establecerse una metodología de solución que entre sus partes constituyentes y cuenta con un procedimiento que se describe a continuación:

- Resolver las ecuaciones de equilibrio químico para las concentraciones molales de las especies reactivas, introduciendo las ecuaciones de balance de masa (previa conversión de unidades, de moles a molalidades), en función del grado de avance. Bajo condiciones de solución ideal se obtienen grados de avance en el equilibrio químico.
- Partiendo de los valores de grado de avance hasta el equilibrio químico ideal como máximo para la reacción no instantánea (reacción 2), se define entre esos valores la variación del grado de avance 2 y se conoce de esta manera las variaciones de las concentraciones de las especies involucradas en la expresión de velocidad de la reacción 2, la ecuación cinética se resuelve por integración numérica, encontrado el tiempo correspondiente a cada grado de avance de la reacción no instantánea.
- El cálculo inicial de las ecuaciones de equilibrio (que involucra los coeficientes de actividad) para cada grado de avance establecido se hace asumiendo idealidad (coeficientes de actividad igual a la unidad), con las concentraciones encontradas bajo esas condiciones se calcula los coeficientes de actividad, estableciendo un cálculo iterativo entre el balance de materia y los coeficientes de actividad para cada grado de avance establecido. (La disponibilidad de reactivo es considerado estableciendo para cada condición si es la presencia de OH^- o CO_2 quien limita la disponibilidad)
- La convergencia del cálculo para determinar las concentraciones finales de los reactivos en el líquido así como el proceso de mitigación en el vapor que produzca las reducciones deseadas en las concentraciones de los gases se establece con base en la electroneutralidad y a la variación de los coeficientes de actividad.

La solución del modelo matemático y la puesta en marcha de la estrategia de cálculo se hacen por medio de simulación en computadora, el detalle de lo anteriormente plasmado se ampliará en el capítulo 6.

Capítulo 6: Simulación del proceso de absorción

La solución matemática del modelo fisicoquímico se realiza por medio de operaciones matemáticas y lógicas como la sustitución de los grados de avance en las ecuaciones de equilibrio químico, simultaneo las ecuaciones de balance de materia, además del proceso de iteración entre el balance de materia y coeficientes de actividad, estas operaciones se simplifican por medio de una rutina de computadora que permita la simulación del modelo obteniendo resultados de las variables en menor tiempo y facilitando la manipulación el modelo matemático según se requiera.

Para la simulación se utilizan diferentes valores de entrada característicos del fluido geotérmico como la temperatura, presión, flujo, fracciones molares de H_2S y CO_2 , además de las características del fluido de lavado como el flujo de solución de NaOH y su concentración. Por medio de un proceso estas variables se resuelven para cierto grado de avance de la reacción no instantánea (reacción 2) por medio del cual se encuentra el tiempo como se mostró en la sección 5.1.4, con esto se define el grado de avance de las demás reacciones a través del equilibrio químico y posteriormente se evalúan las demás variables de desempeño del sistema. En este capítulo se presenta el esquema de simulación y luego los resultados, los cuales se dividen en dos partes: primero resultados que tienen que ver con el comportamiento del sistema, lo cual es esencial para la validación y conclusión de este mismo y luego los resultados acerca del rendimiento del sistema de mitigación.

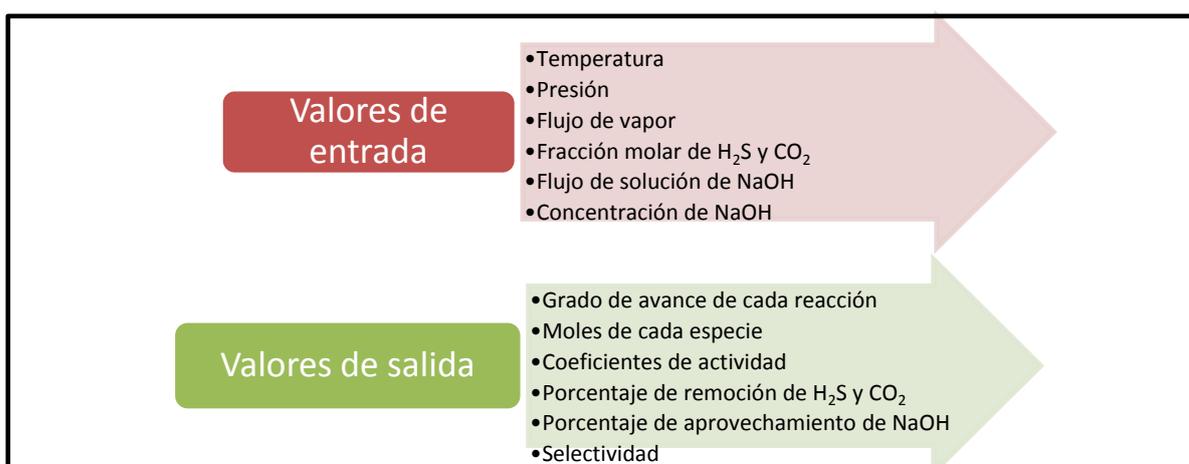


Figura 21: Valores de entrada y salida del programa de simulación

Los valores de la Tabla 9 de la sección 5.2.1 son las entradas de la simulación, estos datos son los que se utilizan para definir el modelo en estudio, por lo tanto si se estudia otro fluido u otro sistema como las características son diferentes los resultados serán diferentes.

6.1 Esquema de simulación principal

El esquema se basa en dos partes principales como fue presentado en la sección 5.2.2, se definen ciertos grados de avance de la reacción 2, con lo que se encuentra el tiempo espacial y las concentraciones en ese instante, el sistema primero considera todos los coeficientes de actividad como 1, esto sirve para hacer el balance de materia con el cual se calculan los nuevos coeficientes de actividad, como criterio de convergencia se ocupa el promedio de error porcentual de cada uno de los coeficientes de actividad de todas las especies del sistema, si la convergencia se cumple, se cumple el ciclo y hace un balance definitivo con los últimos coeficientes de actividad calculados, de lo contrario seguirá iterando hasta encontrar la convergencia. Esto se hace para cada uno de los grados de avance definidos inicialmente hasta que se alcance el equilibrio. Cuando se han realizado todos los balances se procede a calcular el tiempo espacial correspondiente a cada avance de la reacción por medio de una integral numérica de la ecuación 5.25. El flujograma correspondiente a este módulo de simulación principal se muestra en la Figura 22.

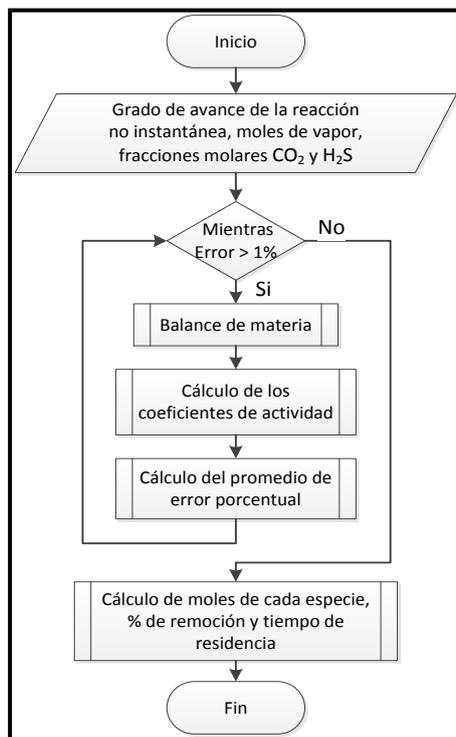


Figura 22: Esquema general de cálculo del proceso de mitigación

6.1.1 Balance de materia

El balance de materia encuentra los moles de cada una de las especies a partir de un pseudo-equilibrio de la reacción 2 con las demás reacciones que sí son instantáneas (1,3,4 y 5 según la sección 5.1.3), se ha programado para que haga el cálculo mostrado en la sección 5.1.3 y resuelva las ecuaciones 5.13 - 5.21, utilizando 6 entradas y 20 salidas.

Tabla 10: Entradas y salidas del proceso de simulación

Entradas	Salidas
Grado de avance para la reacción no instantánea, moles de vapor Coeficientes de actividad (11)	Avance de cada reacción (5) Moles de cada especie (11) Porcentaje de remoción H ₂ S y CO ₂ Selectividad Porcentaje de aprovechamiento de NaOH

Los pasos que se siguen para resolver se muestran a continuación:

- Establecimiento de los moles iniciales para cada especie (11), temperatura, presión y fracción molar de los gases
- Asigna los valores del coeficiente de actividad que ha recibido (11)
- Plantea los moles de cada especie en función de los grados de avance de las reacciones (5),
- Aplica la ley de Henry para ambos gases
- Sustituye de moles a molalidades (porque así lo requiere el modelo del coeficiente de actividad)
- Sustituye las molalidades y los coeficientes de actividad en las 4 ecuaciones de equilibrio químico.
- Resuelve el sistema de ecuaciones para encontrar los grados de avance que están en equilibrio con el grado de avance no instantáneo que se ha determinado.
- Sustituye los grados de avance de cada reacción para encontrar los moles de cada especie
- Por medio de la ley de Henry calcula la fracción molar de cada gas
- A partir de las fracciones molares calcula los porcentajes de remoción de cada gas

- Con los moles de OH calcula el NaOH que ha reaccionado
- Con los porcentajes de remoción se calcula la selectividad
- Entrega de resultados al programa principal.

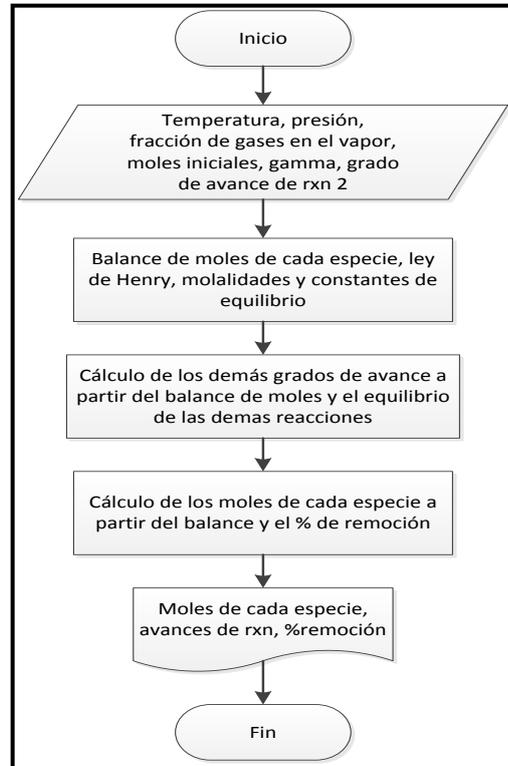


Figura 23: Cálculo del balance materia para un grado de avance de específico de la reacción 2

6.1.2 Coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad recibe las molalidades de cada especie que fueron calculadas a partir de los datos de los moles de cada especie entregados por el balance y calcula los coeficientes de actividad para el modelo de Edwards y colaboradores tal como se muestra en el anexo A.10.

Tabla 11: Entradas y salidas del módulo de coeficiente de actividad

Entradas	Salidas
Moles de cada especie (11)	Coefficiente de actividad de cada especie (10)
	Actividad del agua

Las operaciones que realiza se describen brevemente a continuación:

- Recibe las molalidades de cada especie
- Llama a una base de datos específica para este modelo de coeficiente de actividad donde están los parámetros de interacción entre cada una de las especies, la carga de cada especie (0 para moleculares), temperatura, fuerza iónica, densidad del agua, etc.
- Calcula los términos de interacción B_{ij} , C_{ij} y D_{ij} para cada par de especies
- A partir de B_{ij} , C_{ij} y D_{ij} evalúa las propiedades coligativas X_i , Y_i y Z_i para cada especie
- Con X_i , Y_i y Z_i calcula las funciones electrostáticas A , f , Y y Z
- Con toda la información ya lista evalúa el coeficiente de actividad y la actividad del agua
- Entrega el valor de los coeficientes de actividad de cada especie (10) y el valor de la actividad del agua

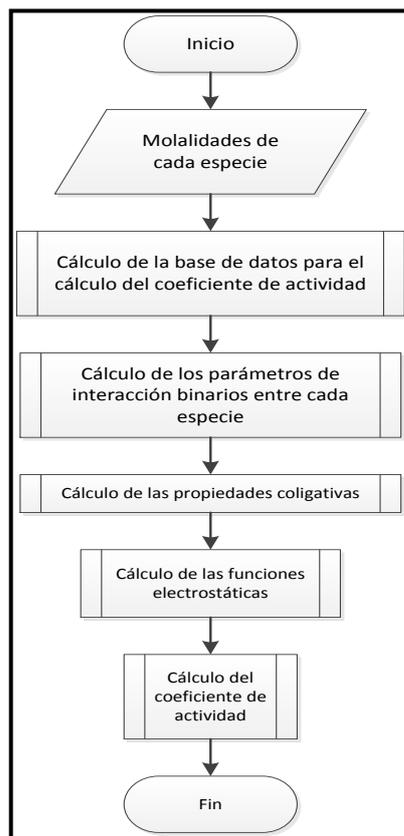


Figura 24: Cálculo del coeficiente de actividad de Edwards y colaboradores

6.1.3 Criterio de convergencia

Cuando se hace el cálculo para encontrar los grados de avance de las reacciones instantáneas se parte de un grado de avance específico para la reacción no instantáneas (primera disociación del CO₂, por lo que primero se parte de encontrar estos valores con coeficientes de actividad igual a 1 para todas las especies y actividad 1 para el agua, con estos resultados se calculan nuevos coeficientes de actividad y regresa a calcular avances de reacción, esto seguirá iterando hasta que el grado de convergencia lo permita, por efectos prácticos el valor de la actividad del agua en esta parte ha sido tomado como un coeficiente de actividad más. El criterio de convergencia se ha tomado como la modificación del tipo de error relativo mostrada en la sección 3.2.1.1, la modificación se ha hecho para calcular la variabilidad de todas las especies, mientras que lo planteado era para la variabilidad de un dato en específico, de tal manera que calcula el porcentaje de variación del coeficiente de actividad para cada una de las especies y se promedia, si esto es menor al 1% de variación significa que es satisfactorio el cálculo.

$$error = \frac{\sum_1^{11} \left| \frac{\gamma_{in} - \gamma_{in-1}}{\gamma_{in}} \right|}{11} \times 100\% \text{ ec6.1}$$

Un parámetro que se sugiere en (Abutayeh, N.D.) para comprobar que el sistema está en equilibrio de cargas es la electroneutralidad, es decir que las cargas positivas estén presentes en igual cantidad que las negativas, esto se calcula de la siguiente manera:

$$\sum m_i z_i = 0 \text{ ec6.2}$$

6.1.3.1 Equilibrio del sistema químico

Si en dado caso se alcanza el equilibrio antes de llegar al último grado de avance establecido se ha programado un salto de manera que allí terminan los cálculos ya que sería ilógico seguir haciendo los cálculos después que ya se ha alcanzado el equilibrio, porque en la realidad no habría más reacción, para esto se utilizó una variable llamada “arg” ya que es el argumento de la integral para la ecuación cinética, cuando hay un

cambio de signo en esta variable significa que la velocidad de reacción directa se ha igualado con la inversa.

$$arg = \frac{1}{K_{cinético} \left([CO_2][OH] - \frac{[HCO_3]}{K_{eq}} \right)} \quad ec6.3$$

6.1.3.2 Reactivo limitante

Si por alguna razón no se alcanzara el equilibrio y continúa la reacción hay otro control que calcula quién es el reactivo limitante para el sistema de reacciones del CO₂ y lo pone como valor superior para el grado de avance de la reacción. En este sistema los reactivos son el CO₂ y el NaOH, entonces esto se envía a una función llamada “de2_max” llamada así porque “de2” es el nombre de la variable que guarda el grado de avance para la reacción no instantánea.

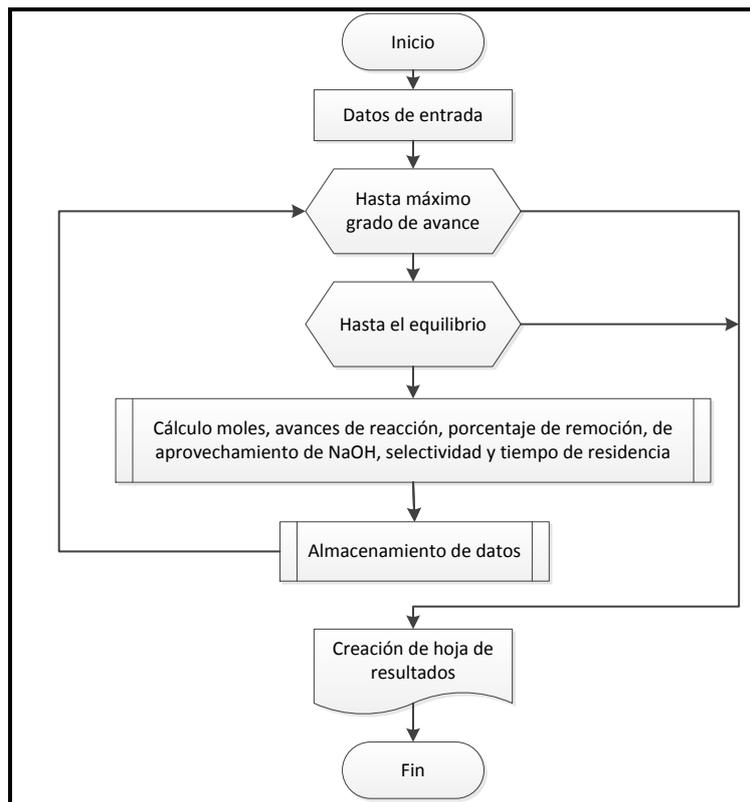


Figura 25: Cálculo y almacenamiento de datos para la simulación del proceso

6.1.4 Evaluación del tiempo espacial

La integral numérica hace uso de una función de Matlab que hace la integral numérica por medio del método del trapecio y sólo necesita recibir datos de las variables dependientes (grado de avance de la reacción no instantánea) e independientes (valores de la ecuación cinética a integrar), la integral numérica es la que corresponde al tiempo espacial o tiempo de reacción.

6.2 Resultados de la simulación

Los resultados se dividen en dos bloques de información uno que permite cómo ha comportado químicamente el sistema el cual permitirá conocer qué reacciones han sido las más importantes, cuáles de las especies son las preponderantes, qué comportamiento hubo en cuanto a coeficientes de actividad, etc. Por otro lado se muestran específicamente los resultados de la absorción como el porcentaje de absorción de cada gas, así como el de aprovechamiento de NaOH, selectividad, etc. los resultados completos se muestran en el Anexo A.12

6.2.1 Comportamiento del sistema

Por comportamiento del sistema hemos entendido todo el sistema químico, es decir el tiempo espacial, concentraciones en función del tiempo, no idealidades del sistema, etc. Esto con el objetivo de conocer cómo se comporta y a partir de esto sacar conclusiones que sirvan como punto de partida para la optimización.

6.2.1.1 Evaluación del tiempo

De la manera en que se explicó en la sección 6.1.6 se encuentra la variable Arg, con esta variable derivada de la ecuación cinética y con la que se calculará el tiempo espacial, se puede ver en la Figura 26 que al inicio presenta un cambio muy leve, pero posteriormente crece rápidamente hasta alcanzar el equilibrio, al cual se llega al tener un grado de avance de 9.5.

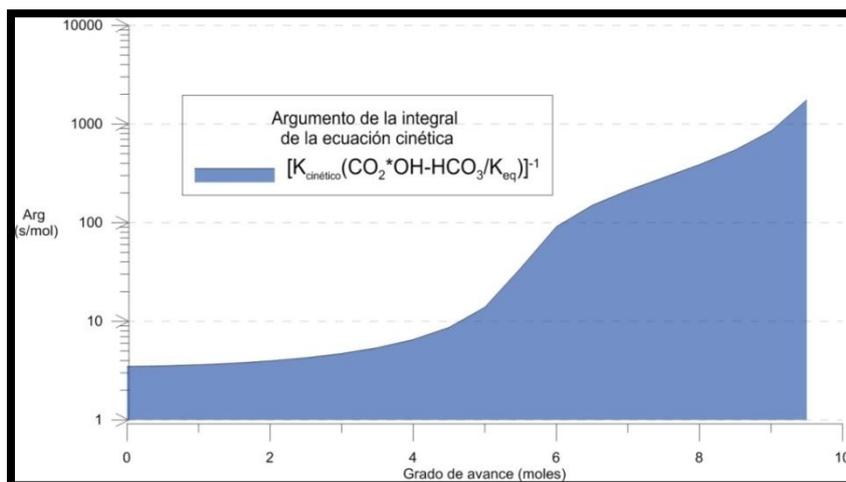


Figura 26: Argumento de la integral de velocidad respecto al grado de avance de reacción no instantánea (reacción 2)

Luego de tener el valor de la variable Arg se calcula el tiempo espacial por medio de una integral numérica, los tiempos encontrados en función de cada grado de avance se muestran en la Figura 27, debido a que el tiempo de interés es 0.01 segundos, se necesita hacer un nuevo cálculo a diferentes grados de avance.

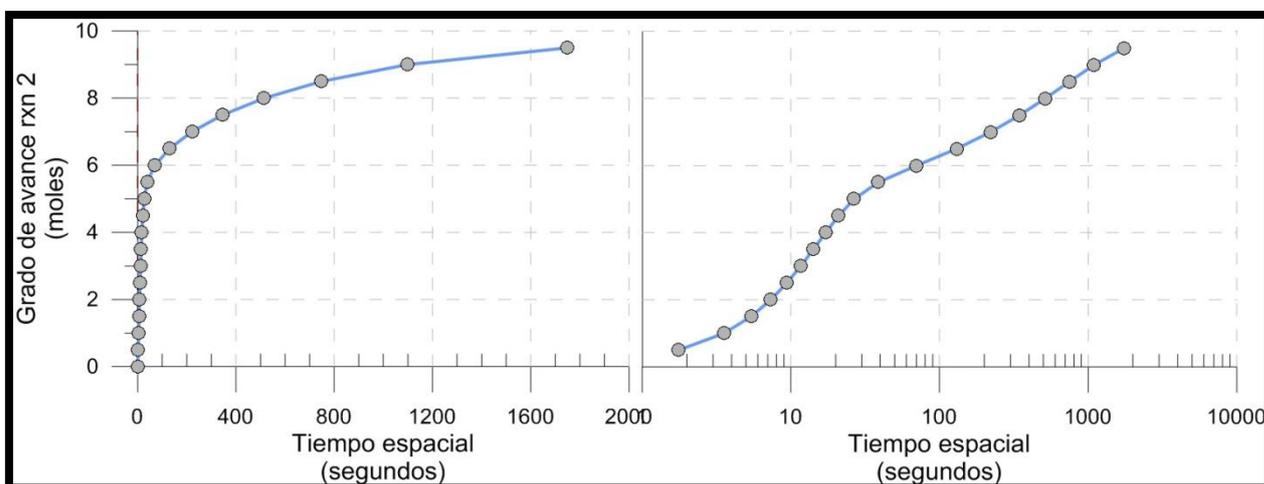


Figura 27: Tiempo espacial respecto al grado de avance de la reacción 2 (hasta el equilibrio)

Al hacer el nuevo cálculo hasta un grado de avance de 0.005 moles para apreciar mejor los resultados de los primeros instantes de la reacción se obtienen diferentes tiempos,

que llegan hasta un poco más de 0.1 segundos, el tiempo espacial de 0.01 segundos se obtiene para un grado de avance de 1.2×10^{-4} . (véase Figura 28).

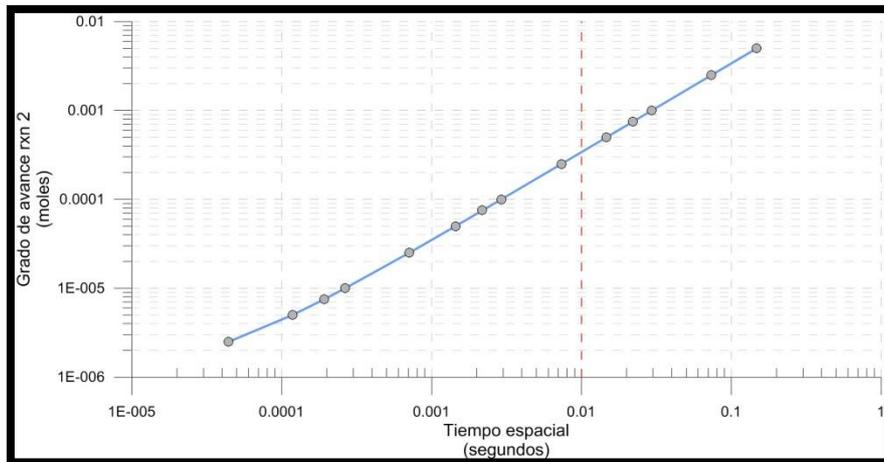


Figura 28: Tiempo espacial respecto al grado de avance de reacción 2 (rango de interés)

Los valores de la electroneutralidad que se obtienen cambian de signo dependiendo de las especies que predominen, no se espera que sea cero pero sí un valor relativamente bajo, Figura 29 se muestran los valores absolutos de la electroneutralidad, los datos obtenidos andan en el orden de 10^{-13} , este es un valor muy aceptable que cumple con las expectativas, acerca del modelo fisicoquímico, pudiéndose considerar despreciable.

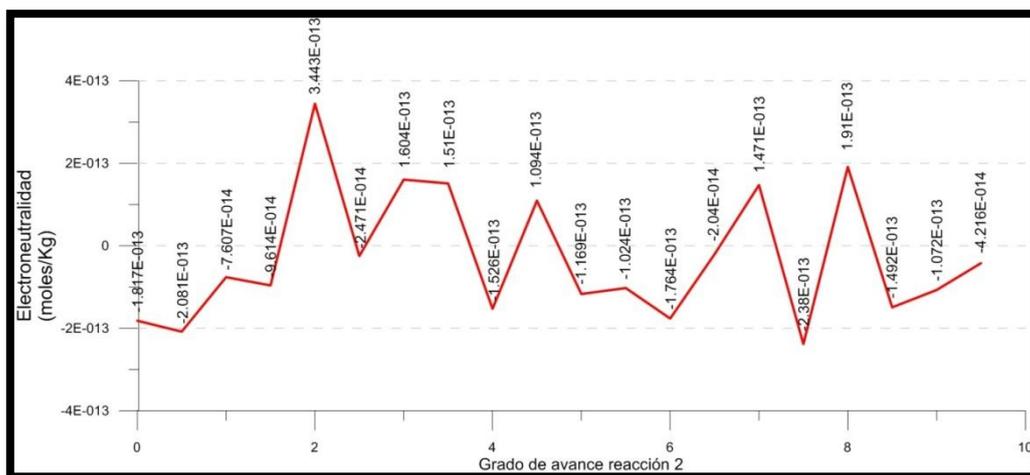


Figura 29: Electroneutralidad para cada avance de la reacción 2

Los errores se muestran en la Figura 28 donde se puede apreciar que los porcentajes de error se mantienen entre 0.018% para el primer grado de avance, con un máximo de

aproximadamente 0.01% para el último dato, por lo que se puede concluir que los resultados son satisfactorios ya que el criterio de convergencia era error menor al 1% (véase Figura 30).

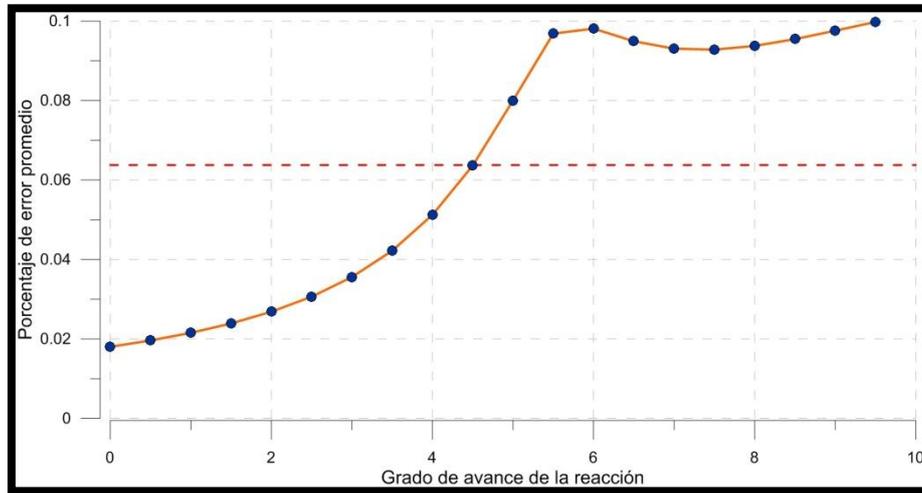


Figura 30: Porcentaje de error en el cálculo de coeficientes de actividad

6.2.1.1 Sistema de reacciones químicas

Desde los primeros instantes de la reacción hasta aproximadamente 100 segundos predominan las reacciones del H_2S (color rojo, véase Figura 31) frente a las reacciones del CO_2 (color azul), aunque lo más importante es en los primeros segundos donde las reacciones indeseadas son prácticamente insignificantes que es lo que se espera que la absorción y reacción de H_2S sea muy buena.

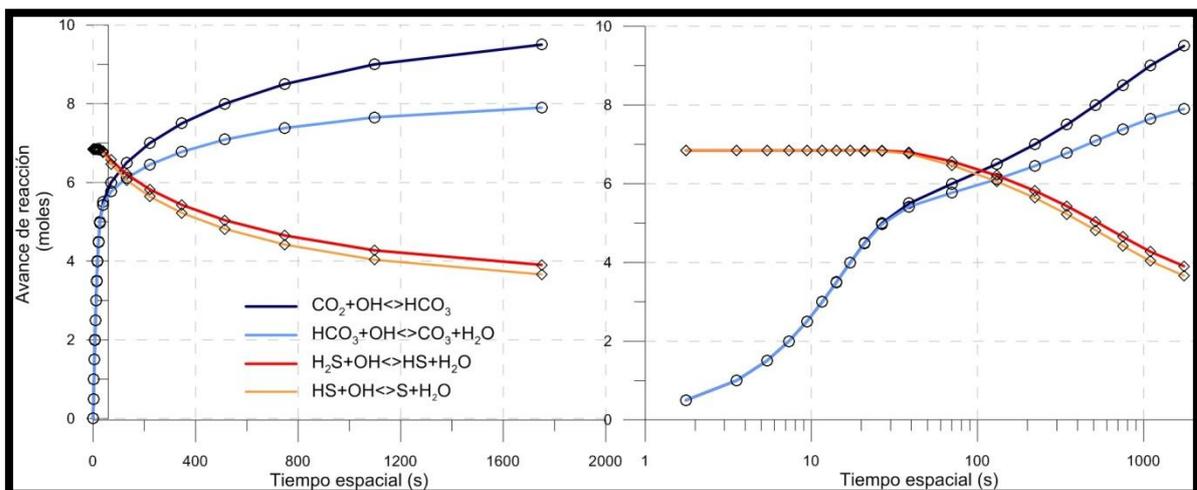


Figura 31: Grados de avance de las reacciones instantáneas respecto al tiempo espacial

Si se analiza lo que sucede en las anteriores reacciones y se predijera lo que se espera que suceda con la reacción del agua, es que se ha consumido una cantidad significativa de OH^- , la cual ha reaccionado con H^+ , por lo tanto su avance tendría que ser grande, pero no ocurre esto, se puede apreciar (véase Figura 32) que en los primeros instantes de la reacción prácticamente no existe avance, pero a medida que se va acabando el OH^- se desplaza el equilibrio un poco, aunque nunca llega a ser significativo el avance de esta reacción, esto se debe al principio de Le-Chatelier en donde al consumirse un reactivo (OH^-) el equilibrio desplaza la reacción en sentido opuesto, es decir que el agua también se disocia para mantener equilibrado el sistema.

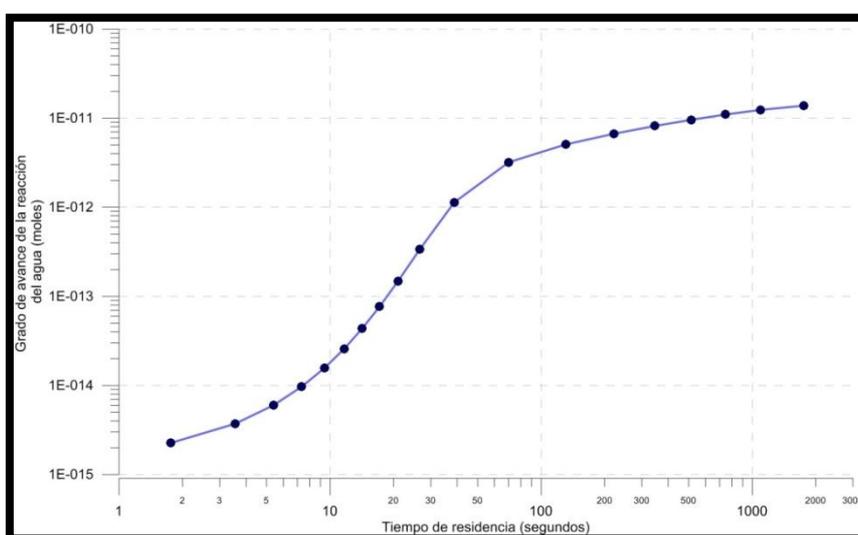


Figura 32: Grado de avance de la reacción del agua en función del tiempo espacial

6.2.1.2 Distribución de las especies químicas

Para el sistema del H_2S la especie predominante es el S^{2-} (verde) (véase Figura 33) la cual es producto de la segunda disociación que ronda los valores que oscilan entre 6.84 al inicio hasta 3.66 moles al llegar al equilibrio, mientras que las otras dos especies aumentan considerablemente pasando de 0.015 a 0.24 en el caso del HS^- y en el caso del H_2S disuelto con valores muy bajos del orden de 10^{-9} hasta 10^{-6} .

Al inicio de la reacción lo que sucede es que todo el H_2S disuelto es consumido por la primera disociación y este a su vez es consumido por la segunda disociación, al acercarse al equilibrio el mecanismo es el mismo sólo que como ya no hay tanto OH^- disponible el balance de las especies no se desplaza demasiado. Cabe aclarar que

aunque para el H_2S y para el HS^- aunque se aprecia un incremento, la cantidad total absorbida de especies disminuye debido al orden de magnitud de estas especies.

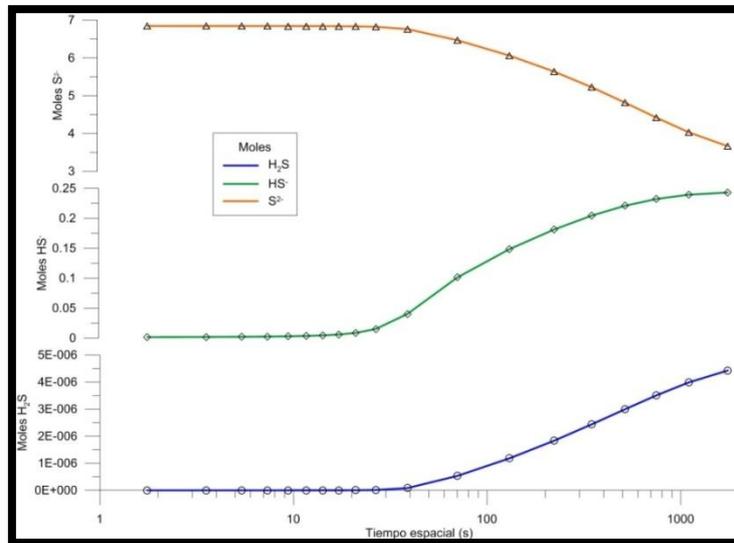


Figura 33: Moles formados de las diferentes especies del sistema H_2S respecto al tiempo espacial

En el caso del CO_2 como hay una reacción que depende de la cinética se aprecia que a medida va reaccionando aumenta la cantidad de moles de cada una de sus especies y al igual que en el sistema anterior el sistema se va principalmente hacia la segunda disociación, aunque en este caso la primera disociación ya tiene valores significativos a diferencia de las especies del H_2S .

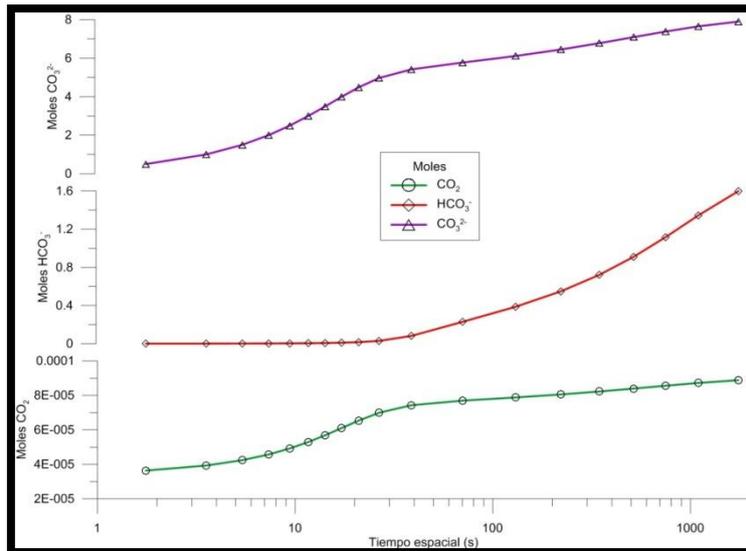


Figura 34: Moles de las diferentes especies del sistema CO_2 en la fase líquida respecto al tiempo espacial

En la Figura 35 se puede ver que al inicio de la reacción se presentan los máximos valores para la reacción del H_2S , mientras que a medida que pasa el tiempo hasta aproximadamente los 100 segundos se igualan las cantidades de ambos conjuntos de reacciones, luego de esto se vuelve más importante el sistema de CO_2 , ya que está presente en mayor cantidad.

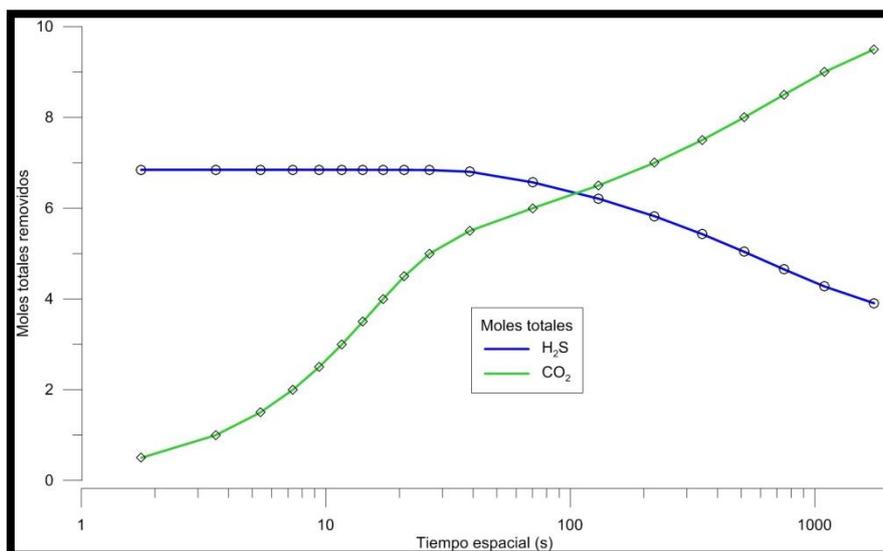


Figura 35: Moles totales de H_2S y CO_2 en la fase líquida respecto al tiempo espacial

6.2.1.3 Coeficientes de actividad

Los coeficientes de actividad de cada una de las especies del H_2S se presentan en la Figura 36, en donde se puede ver que cada una de ellas presenta comportamientos bien característicos el H_2S y el S^{2-} crecen a medida que aumenta su molalidad y el HS^- decrece, además los órdenes de magnitud son bien diferentes para cada uno. Lo que sí es claro que ninguna de las especies presenta valores cercanos a 1, esto se debe a la alta presencia de especies iónicas, las cuales hacen que el comportamiento del sistema sea muy complejo.

Para el caso del coeficiente de actividad del CO_2 (Figura 37), desciende a medida que aumenta la concentración, mientras que las otras especies descienden rápidamente hasta un punto mínimo, luego crecen hasta un valor intermedio.

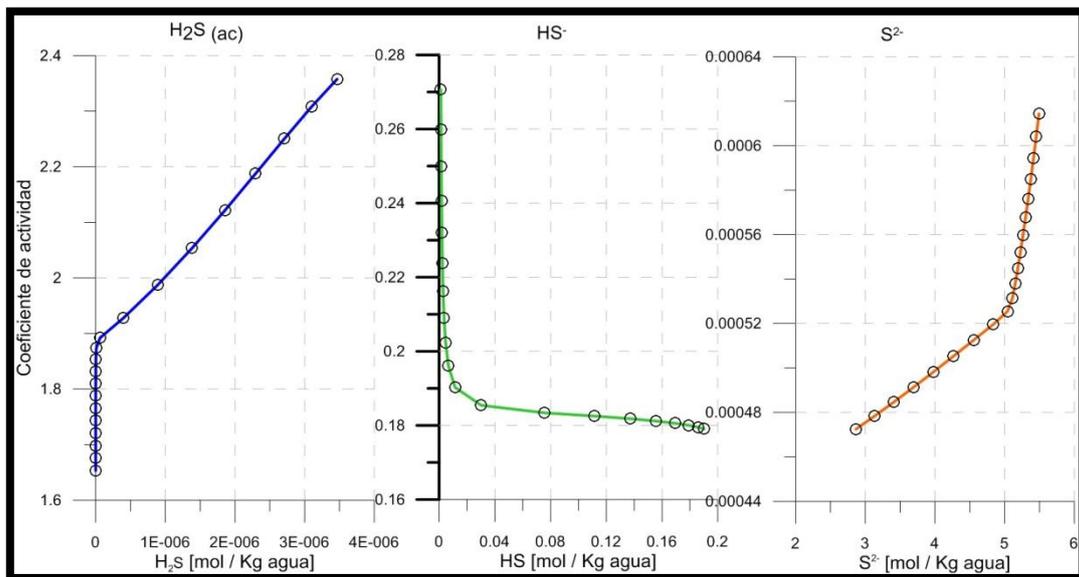


Figura 36: Coeficientes de actividad para las especies del Sulfuro

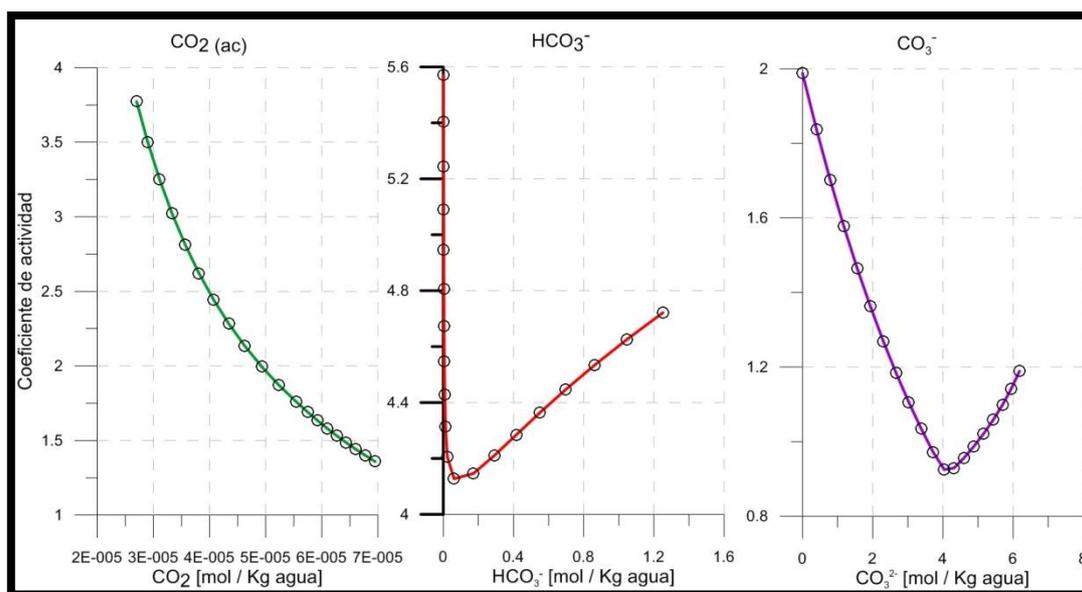


Figura 37: Coeficientes de actividad para las especies del Carbonato

6.2.2 Rendimiento de la mitigación

Analizado el comportamiento del sistema químico de acuerdo al modelo creado, se deben de analizar los resultados el modelo para la mitigación del gas de interés, obteniéndose comportamientos por demás interesantes para tiempos de espaciales muy bajos, con muy buenos porcentajes de remoción y selectividad, además se puede observar que la cantidad de NaOH que no reacciona con el compuesto de interés es mínima.

6.2.2.1 Mitigación de gases

Se puede apreciar en la Figura 38 que hasta los 30 segundos el porcentaje de remoción de H₂S es muy alto, casi se remueve en su totalidad, arriba del 99%, luego decrece hasta un 57%, mientras que el CO₂ permanece abajo del 7%, aunque ese 7% es el que ha hecho que la remoción de H₂S se reduzca tanto, por la cantidad de hidróxido que consume el CO₂. La razón de que un porcentaje relativamente bajo de CO₂ desplace la remoción de H₂S de manera significativa radica en la proporción que estos se encuentran en el vapor, datos que ya fueron presentados en la Tabla 11. La remoción de H₂S como tal, es uno de los resultados planteados en los objetivos de esta obra y se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Porcentaje de remoción} = \frac{y_{H_2S_i} - y_{H_2S_f}}{y_{H_2S_i}} * 100 \text{ ec 6.4}$$

Donde $y_{H_2S_i}$ y $y_{H_2S_f}$ corresponden a las fracciones molares de H₂S inicial y final en el vapor respectivamente. Paralelamente para el CO₂ se expresa:

$$\text{Porcentaje de remoción} = \frac{y_{CO_{2i}} - y_{CO_{2f}}}{y_{CO_{2i}}} * 100 \text{ ec 6.5}$$

Las fracciones molares de los gases presentes en el vapor se calculan por medio de la ecuación 5.2 con la asunción de idealidad para el coeficiente de fugacidad, demostrado previamente.

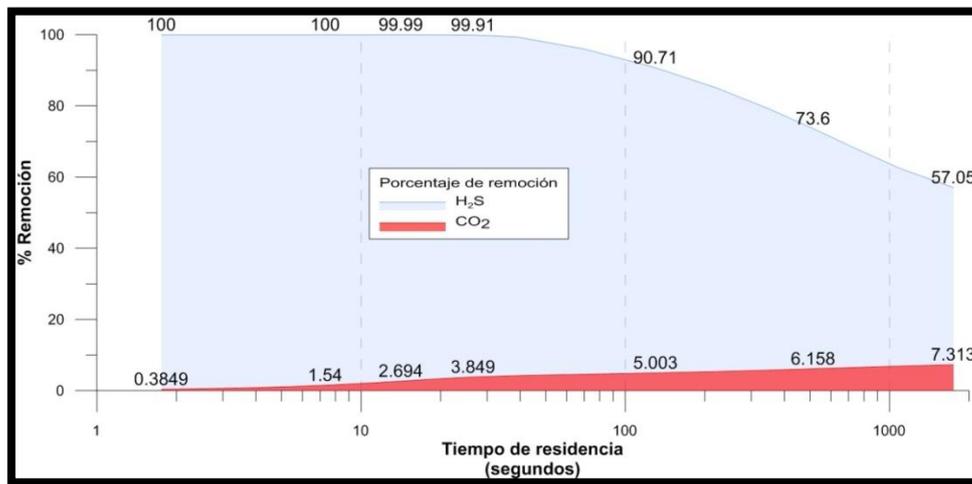


Figura 38: Porcentaje de remoción de ambos gases según el tiempo espacial en el sistema

6.2.2.2 Aprovechamiento de NaOH

Se puede apreciar (véase Figura 39) que el NaOH se ha aprovechado en un 54.75% para las reacciones de interés en los tiempos más bajos luego empieza a reducir hasta llegar 30.27%, esto se debe a que el NaOH es consumido por el CO₂, así que lo más importante será que la mayor cantidad de NaOH sea consumido por las reacciones que nos interesa que son las reacciones para el sistema del H₂S y no para las reacciones del CO₂, esto se ampliará en la parte de selectividad.

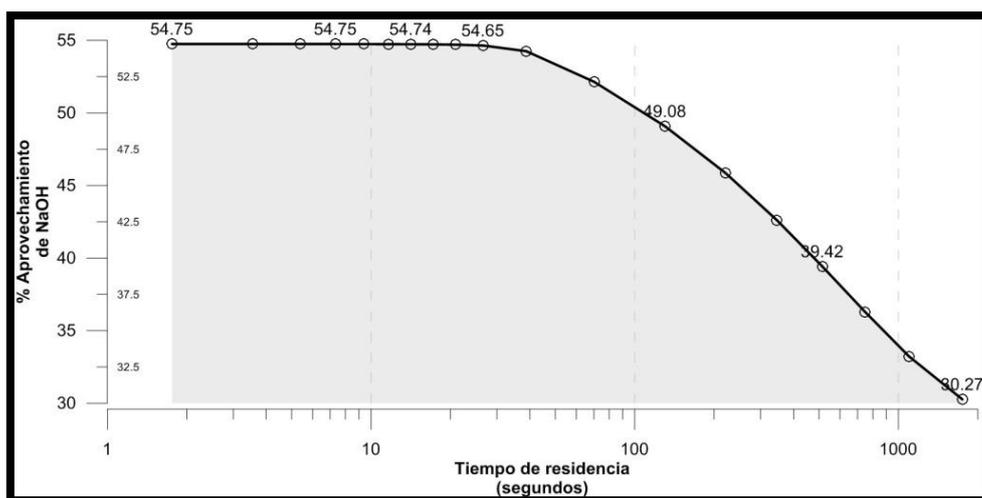


Figura 39: Porcentaje de aprovechamiento de NaOH que reacciona con H₂S

La ecuación utilizada para el cálculo del porcentaje de aprovechamiento para las reacciones de interés deberá estar en función del consumo de NaOH que reacciona con H₂S, para sus respectivas disociaciones en función de los grados de avance de cada reacción. El OH⁻ consumido por la reacción con H₂S será igual a ε_3 , este se divide respecto al NaOH disponible inicialmente, la siguiente ecuación muestra lo anteriormente descrito:

$$\begin{aligned} \text{Aprovechamiento de NaOH} &= \frac{\text{NaOH reaccionado con H}_2\text{S}}{\text{NaOH disponible}} \\ &= \left(\frac{\varepsilon_3 + \varepsilon_5}{n_i \text{OH}} \right) * 100 \text{ ec6.6} \end{aligned}$$

6.2.2.3 Selectividad

Como se vio en el capítulo 3, la selectividad es cuánto avanza la reacción deseada frente a la no deseada, además de las reacciones químicas se puede incluir la absorción de las especies involucradas (ver Figura 40). En la simulación de este sistema la selectividad pasa de valores muy altos (259.8) en los primeros instantes de la reacción y empieza a disminuir a medida que va avanzando el sistema de reacciones de CO₂, hasta llegar a 7.8 al final de la reacción (al alcanzar el equilibrio) donde el sistema reactivo se ha desplazado hacia las reacciones de CO₂, esto se pudo anteriormente que a medida que avanza el tiempo, la reacción no instantánea va consumiendo el reactivo y desplaza el equilibrio.

Para el modelo planteado la Selectividad se calcula de la siguiente manera:

$$S = \frac{\left(\frac{H_2S}{CO_2}\right)_{líquido}}{\left(\frac{H_2S}{CO_2}\right)_{vapor}} = \frac{H_2S_{Tl}/CO_{2Tl}}{y_{H_2S_i}/y_{CO_{2i}}} \text{ ec 6.7}$$

Los términos H_2S_{Tl} y CO_{2Tl} se definen como el total de las especies gaseosas de H_2S y CO_2 presentes en el líquido y se calculan como:

$$H_2S_{Tl} = n_{abs}H_2S + nHS^- + nS^{2-} \text{ ec6.8}$$

$$CO_{2Tl} = n_{abs}CO_2 + nHCO_3^- + nCO_3^{2-} \text{ ec6.9}$$

El comportamiento de la Selectividad en función del tiempo espacial se aprecia en la Figura 40, se ha omitido mostrar el primer dato con tiempo espacial en el orden de 10^{-6} porque presenta un valor muy alto (3.75×10^6), lo que provocaría que la figura se distorsionara y los demás datos no se apreciaran de manera correcta.

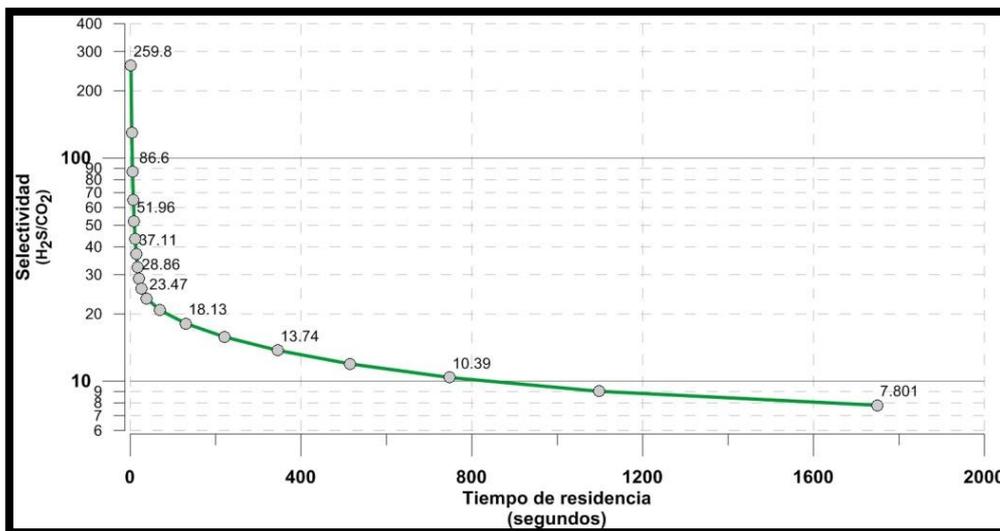


Figura 40: Selectividad respecto al tiempo espacial

Capítulo 7: Optimización del sistema de absorción

Habiendo simulado el modelo de mitigación se debe desarrollar la optimización del proceso, con base en los resultados y parámetros obtenidos previamente, teniendo en cuenta las restricciones que impone el modelo basado en el comportamiento del sistema en estudio, así como los rangos establecidos por medio de criterios de conveniencia operativa. En cuanto al sistema y su caracterización se tienen los siguientes factores o variables:

- Temperatura y presión del sistema
- Tiempo espacial
- Flujo de vapor
- Concentración de H_2S y CO_2 en el vapor previo a la mitigación
- Flujo de la solución de NaOH
- Concentración de NaOH en el líquido.

Como parte de los parámetros del modelo previamente diseñado cuyas razones han sido especificadas en el capítulo 5 de este trabajo se considera un sistema a T constante en condiciones de ELV a la P absoluta en un sistema donde ha ocurrido una expansión isoentálpica, por cual estos factores pueden considerarse fijos.

El tiempo espacial supeditado al V.C especificado en el modelamiento, es considerado constante siendo un factor no controlable, al igual que el flujo de vapor proveniente del pozo debido a que este no se puede disminuir por las características de los procedimientos durante las descargas de vapor.

Como ha sido mencionado ampliamente, el H_2S y CO_2 se encuentran presentes en el vapor geotérmico y su concentración es debido al aporte de diferentes orígenes ligados a los fenómenos geotérmicos tales como la interacción agua-roca, la pirólisis de diferentes minerales y fenómenos de desgasificación de magma asociado al fenómeno geotérmico, resultando obvia la incapacidad del control de estos factores previo a la mitigación.

Luego de establecer los parámetros intrínsecos del sistema modelado previamente, se determina que únicamente los factores controlables son aquellos que han sido

incorporados como parte del sistema de mitigación, es decir la solución de lavado en cuanto a su flujo y concentración respectiva.

Factores no controlables:

- Temperatura y presión del sistema
- Tiempo espacial
- Flujo de vapor
- Concentración de H₂S y CO₂ en el vapor previo a la mitigación

Factores controlables

- Flujo de la solución de lavado
- Concentración de NaOH en el líquido.

Teniendo establecidos los factores controlables se debe especificar las respuesta a optimizar siendo estas previamente establecidas en la simulación las cuales deben ir enfocadas en el cumplimiento de los objetivos del trabajo, las mejores condiciones de operatividad, mayor aprovechamiento de reactivo lo cual resulta beneficioso desde el punto de vista ambiental y económico.

En la búsqueda de rangos óptimos de operación del sistema, se realizaron diferentes procedimientos, primero un análisis preliminar para determinar la significancia de estos respecto a la variable respuesta utilizada, los factores utilizados fueron el flujo y la concentración, luego se identificó un rango de interés, la cual se determinó a partir la restricción de alcanzar el nivel de remoción fijado (80-90%), que la cantidad global de consumo de NaOH al 50%, con estos resultados se seleccionó una concentración específica y se estableció el rango de operación.

7.1 Análisis preliminar

Con el objetivo de determinar la respuesta del sistema a los diferentes factores de control y la significancia de los estos, se trabajó con un diseño experimental para los dos factores: el flujo de la solución de NaOH y su concentración, por lo que el diseño fue de tipo bifactorial, los rangos para cada uno de los factores se muestra a continuación:

- Flujo de la solución de NaOH (Factor A): 100, 200, 300 y 400 g/s
- Concentración de la solución de NaOH (Factor B): 10, 20, 30, 40 y 50 % p/p.

Al combinar los factores (4 x 5) se obtiene un total de 20 combinaciones las cuales se simularon a través del modelo descrito en el capítulo 6. La significancia de los factores se debe hacer para cada una de las variables respuesta que se están utilizando definidas previamente en función de los objetivos y desarrolladas en los capítulos 5 y 6. Se realizó un análisis para el porcentaje de remoción; para el porcentaje de aprovechamiento de NaOH; y para la selectividad, utilizando estadísticos como el p-valor para determinar la significancia de una variable o el porcentaje de correlación para determinar su ajuste a un modelo lineal.

7.1.1 Análisis preliminar para el porcentaje de remoción

Los resultados obtenidos para el porcentaje de remoción varían desde un 5.7 % hasta prácticamente 100% de remoción (ver Figura 38 o Anexo A.13), dado que el porcentaje de remoción aumenta a medida aumenta la concentración de NaOH, el nivel de remoción de 80% establecido en los objetivos, difícilmente se puede lograr con concentraciones de NaOH inferiores o iguales al 30%, únicamente con las concentraciones más altas (40 y 50%) es que se alcanza la remoción requerida. Como parte del análisis preliminar que se hizo para esta variable respuesta se determinó la significancia del flujo y de la concentración, encontrándose que ambos factores son significativos respecto al porcentaje de remoción. La Figura 41 ilustra el comportamiento del porcentaje de remoción de H₂S para los diferentes niveles de los factores controlables.

Los resultados estadísticos como el p-valor para el porcentaje de remoción muestran que el efecto de la concentración y el flujo son significativamente diferentes de cero, al igual que la interacción de estos, debido a que el p-valor de estos es menor que 0.05, además muestra una buena correlación de los datos (95.87%) con el modelo lineal, aunque parece tener cierto efecto de autocorrelación que no se está capturando debido al p-valor de Durbin-Watson (0.0465). Se puede concluir de este análisis previo que de acuerdo al modelo simulado y los objetivos propuestos la concentración de NaOH debe ser mayor o igual a 30% para cumplir con el nivel de remoción deseado. Limitando así los rangos de los factores para esta respuesta en particular a una región de interés.

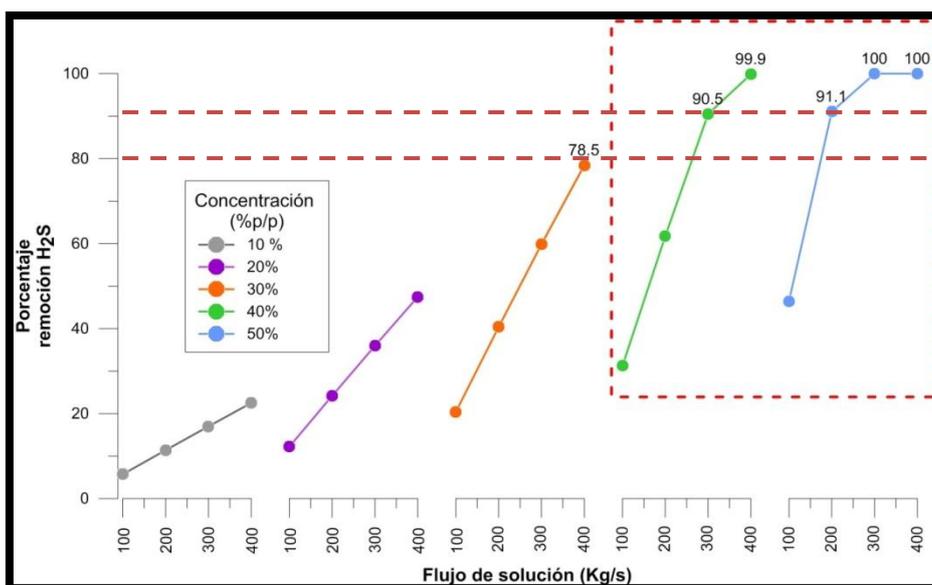


Figura 41: Análisis preliminar del porcentaje de remoción de H₂S

Tabla 12: Valores estadísticos para el porcentaje de remoción

Estadístico	Valor
P-valor Concentración	0.0000
P-valor Flujo	0.0000
P-valor Interacción	0.0077
R ²	95.87 %
R ² ajustado	94.40 %
P-valor Durbin-Watson	0.0465

7.1.2 Análisis preliminar al para el porcentaje de aprovechamiento de NaOH

La segunda variable respuesta utilizada es el porcentaje de aprovechamiento, esta se mantiene en un nivel superior al 95% (ver Tabla 13 y Figura 42), excepto concentraciones de 40 y 50% y flujos altos donde se reportan datos de hasta 54.8%, la tendencia que se aprecia es que al aumentar la concentración aumenta el aprovechamiento y al aumentar el flujo la tendencia es a disminuir levemente. Este comportamiento permitirá limitar los rangos de operación para los factores controlables.

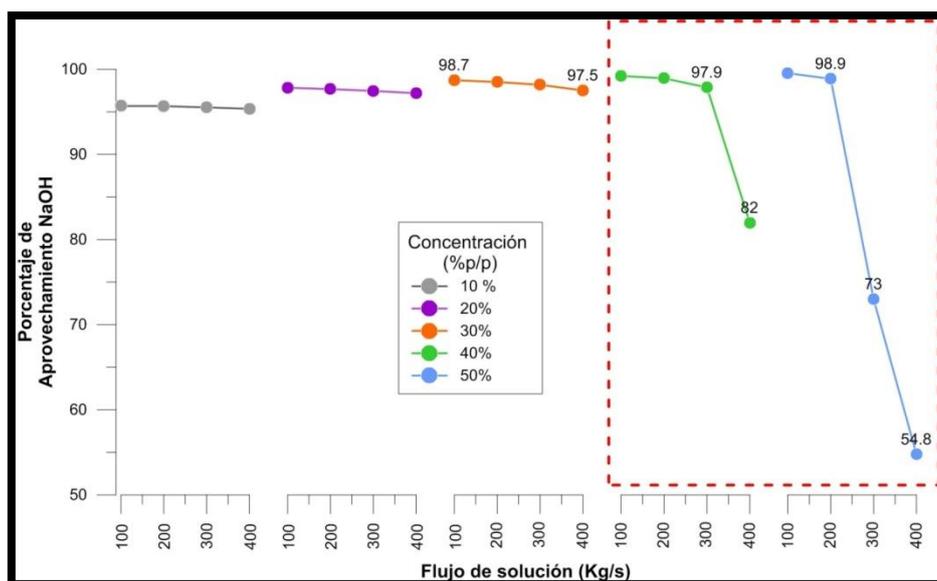


Figura 42: Análisis preliminar del porcentaje de aprovechamiento

Los estadísticos para el porcentaje de aprovechamiento de NaOH muestran (ver Tabla 13) que el efecto de la concentración, el flujo y su interacción son significativos al 5%, se muestra una correlación aceptable de los datos con el modelo lineal (81.90%).

Tabla 13: Valores estadísticos para el porcentaje de aprovechamiento

Estadístico	Valor
P-valor Concentración	0.0032
P-valor Flujo	0.0014
P-valor Interacción	0.0052
R ²	81.90 %
R ² ajustado	75.43 %
P-valor Durbin-Watson	0.0889

7.1.3 Análisis preliminar para la selectividad

La selectividad para el H₂S presenta valores muy altos (10⁴-10⁶), esto se debe a que el tiempo espacial que se está utilizando es extremadamente pequeño (0.01 segundos), por lo que a este tiempo casi todo el H₂S reacciona (debido al equilibrio químico de las reacciones instantáneas) y prácticamente no existe CO₂ en la fase líquida, la tendencia mostrada en la Figura 43 es que para concentraciones de 30% e inferiores la selectividad se mantiene en valores de alrededor de 200,000, a concentraciones de 50% alcanza

valores extremadamente altos, arriba de 10^6 , como se vio en la sección 6.2.2.3 donde ya se apreciaba la tendencia a mostrar esos resultados.

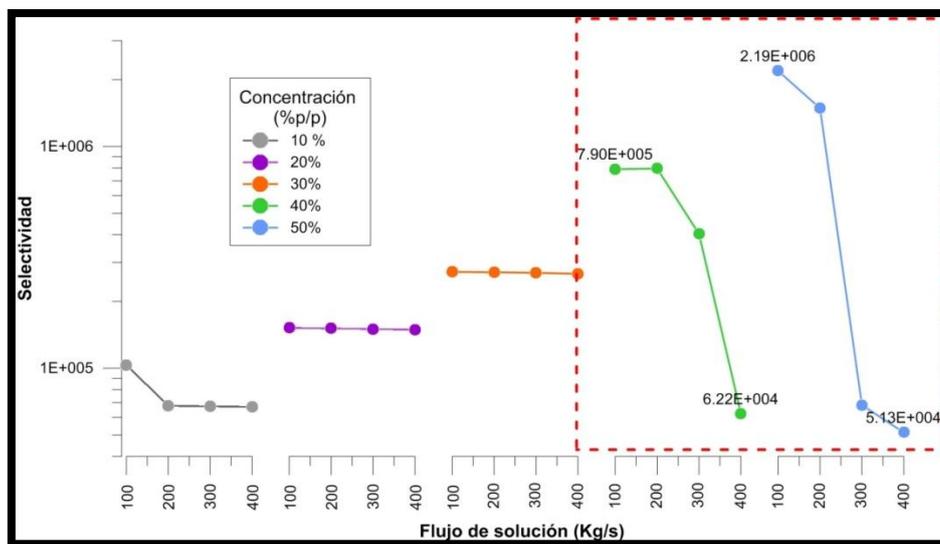


Figura 43: Análisis preliminar de la selectividad

Los resultados estadísticos para la selectividad muestran que el efecto de la concentración y el flujo son significativos al 5%, de igual manera la interacción de estos, al igual que las variables respuesta mostradas anteriormente tienen una buena correlación de los datos con el modelo lineal, sin efecto de autocorrelación de los datos.

Tabla 14: Valores estadísticos para la selectividad

Estadístico	Valor
P-valor Concentración	0.0002
P-valor Flujo	0.0018
P-valor Interacción	0.0004
R ²	81.81 %
R ² ajustado	75.31 %
P-valor Durbin-Watson	0.0534

Al observar los resultados obtenidos para la selectividad se concluye que no es una variable práctica para la optimización, aunque estadísticamente sí sea significativa, debido a los valores demasiado altos que presenta lo que no permitiría establecer un criterio claro de decisión acerca de las mejores tendencias, por lo tanto, no sería adecuado considerarla como variable respuesta, así que de acá en adelante únicamente

se trabajará con el porcentaje de remoción y con el de aprovechamiento de NaOH como variables respuesta del sistema.

7.2 Rango de interés

El rango de interés se determinó con base en la restricción de una remoción de H₂S de 80% como mínimo. A partir de los resultados del análisis preliminar, se establecieron los diferentes niveles de concentración en los que se observó mayor remoción (arriba del 30% de concentración), con la diferencia que ahora la simulación se hizo con una variación del 5% en la concentración, para tener una mejor resolución en los resultados (ver Tabla 15), entonces la concentración varía desde 30% hasta el 50% p/p, manteniendo los mismos flujos, utilizando la remoción con el aprovechamiento como variables respuesta.

En la Figura 44 se aprecia que el porcentaje de remoción de H₂S que cumple con los objetivos (80-90%), demarcado con línea negra, se encuentra en los flujos más elevados para cada concentración, a medida que aumenta la concentración es cada vez menor el flujo que se necesita para lograr la remoción establecida, de esta manera con una concentración del 30% se necesitarían entre 340 y 370 g/s de solución, mientras que con una concentración del 50% serían necesarios de 175 a 200 g/s. Debido a lo anterior se puede establecer que para obtener la remoción deseada el sistema debe operarse a concentraciones altas, que permitan manejar menores flujos.

Tabla 15: Datos de trabajo (rango de interés)

Concentración (%p/p)	Flujo (g/s)
30, 35, 40, 45 y 50	100, 200, 300 y 400

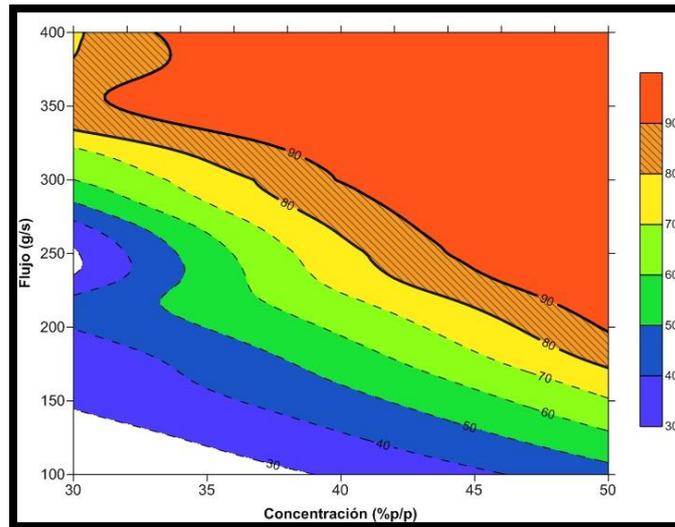


Figura 44: Porcentaje de remoción (rango de interés)

En el caso del aprovechamiento mostrado en figura 41 donde se aprecia que existen tres pequeñas zonas de muy alto aprovechamiento (color amarillo, alrededor del 100%) y zonas de alto aprovechamiento (verde claro) en las que se está aprovechando al menos el 90% de lo inyectado, estas son las zonas en las que para esta variable respuesta debe operarse el sistema, siempre y cuando se obtenga la remoción de al menos el 80%. En este caso al aumentar la concentración se nota una leve disminución en el aprovechamiento, así que será necesario de más información que permita seleccionar el rango óptimo de operación.

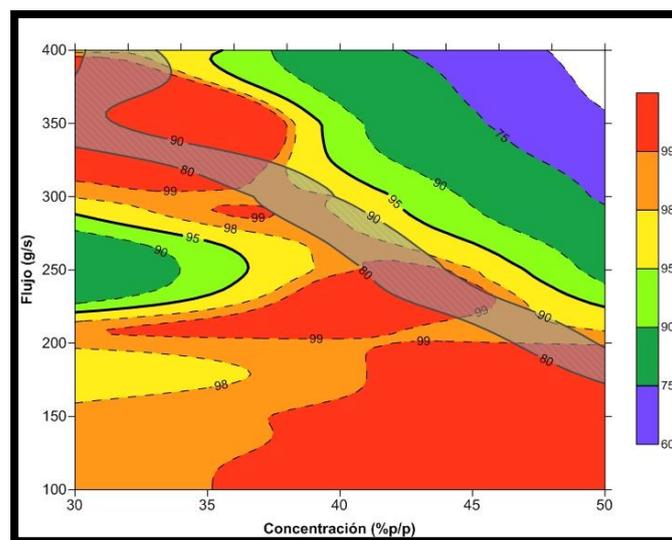


Figura 45: Porcentaje de aprovechamiento de NaOH (rango de interés)

Para poder realizar una comparación entre cada una de las condiciones de concentración y flujo será necesaria la utilización de una nueva variable respuesta la cual es el consumo total de NaOH que sería necesario, el cual se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Consumo} = \text{concentración} \times \text{flujo}$$

Debido a que en el mercado la mayor concentración a la que se encuentra el NaOH es al 50% se utilizará esto como referencia para calcular qué cantidad sería necesaria de NaOH al 50% para mantener los flujos anteriormente utilizados, en este caso debe multiplicarse por 2 ya que la concentración se reduce a la mitad, así se obtiene el NaOH al 50% que se necesita en g/s:

$$\text{Consumo} = \text{concentración} \times \text{flujo} \times 2 = \text{NaOH } 50\% \text{ g/s}$$

Al ver el porcentaje de remoción (análogo a lo mostrado en la Figura 44 paralelamente con el consumo de NaOH se puede ver claramente que a mayor concentración se reduce el consumo, para el mismo nivel de remoción.

Los resultados anteriores permiten establecer que el rango de óptimo de operación se obtiene a la mayor concentración posible, es decir al 50% p/p de NaOH, con flujos entre 175 a 200 g/s.

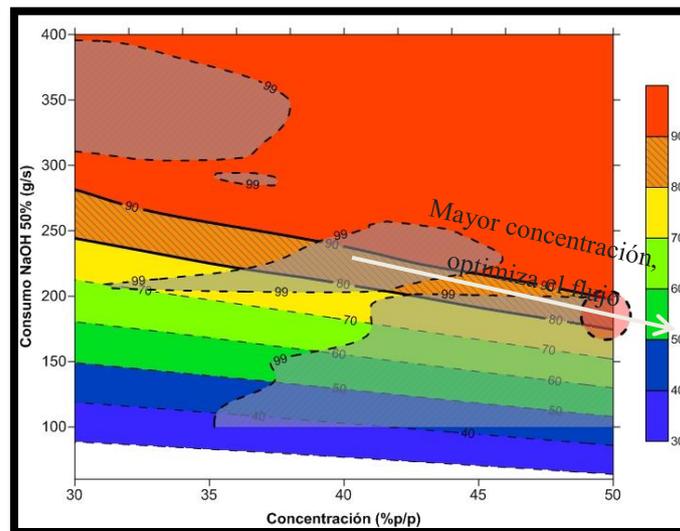


Figura 46: Porcentaje de remoción en función del consumo de NaOH al 50% (rango de interés)

7.3 Rango de operación

En el análisis previo y en el análisis del rango de interés se determinó que para cumplir con los objetivos de remoción entre el 80-90% la concentración que se debe utilizar es del 50% p/p, permitiendo además altos valores de aprovechamiento de NaOH y evitando la incorporación de una operación unitaria adicional (dilución), en caso que el sistema operase a menores concentraciones. Para esto se hizo una simulación con flujos de 175 hasta 200 g/s (con intervalo de 5 g/s) de solución de NaOH al 50 % con la mayoría de los cuales se logró la remoción deseada y un alto aprovechamiento de NaOH.

Tabla 16: Datos simulados (rango de operación)

Flujo de NaOH (g/s)	Porcentaje de remoción de H₂S (%)	Porcentaje de aprovechamiento de NaOH (%)	Porcentaje de NaOH no aprovechado (%)
175	80.33	99.24	0.76
180	82.53	99.20	0.80
185	84.70	99.14	0.86
190	86.86	99.07	0.93
195	88.99	98.99	1.01
200	91.08	98.88	1.12

En la Tabla 16 se puede apreciar cómo aumenta el nivel de remoción de H₂S respecto al flujo de NaOH al 50%, cuando se tiene un flujo de 175 g/s el nivel de remoción es del 80% aproximadamente, hasta llegar al 91% para el flujo máximo de 200 g/s. Cabe mencionar que en este rango de operación la relación entre flujo y remoción tiene un comportamiento lineal, fuera de este rango, la tendencia será diferente. Para el aprovechamiento de NaOH la tendencia no es lineal ya que hay una pequeña disminución conforme aumenta el flujo, se puede apreciar que se mantiene en niveles satisfactorios, ya que a lo largo de todo el rango de operación, el aprovechamiento se mantiene arriba del 98.8%, lográndose los valores más altos con los flujos más bajos.

7.3.1 Estimación de las concentraciones

Las estimaciones de las concentraciones que se tendrían en las peores condiciones se han hecho por medio de un SCREEN 3, antiguamente ocupado por la EPA de los Estados Unidos (US-EPA, 1992) tomando en cuenta la distancia de cada punto respecto a la fuente de emisión y la altimetría del terreno, con lo que se obtuvo diferentes perfiles de concentración. Los resultados evaluados de acuerdo a las emisiones de H₂S calculadas en el Anexo A.3 muestran que la mayoría de las casas se encontrarían a concentraciones inferiores a los 40 µg/m³ (en color azul y morado) menos de lo que sugiere la norma de la US-EPA (California) mostrada en la sección 2.3.3, en esa misma sección se estableció un límite de 150 µg/m³ como límite para evitar riesgos a la salud, lo cual quedaría cubierto ya que únicamente hay una pequeña zona con concentraciones entre 120 y 140 µg/m³ (rojo), la cual, como se aprecia está deshabitada.

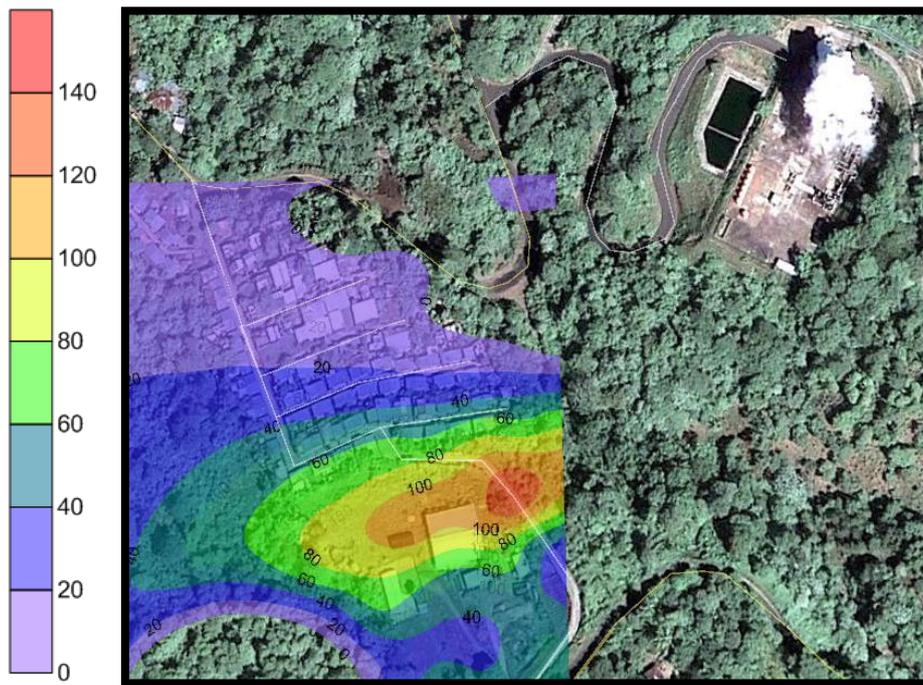


Figura 47: Estimación de las concentraciones de H₂S en la comunidad (µg/m³)

Capítulo 8: Diseño del sistema de mitigación

Luego de haber desarrollado en el capítulo 7 la optimización del modelo que se ha simulado previamente, con base a estos resultados óptimos se deben definir los parámetros de operación para el proceso de mitigación. En este capítulo, se establecen los parámetros de los factores controlables del fenómeno fisicoquímico de mitigación de H_2S presente en el vapor como el flujo de NaOH a una concentración del 50% p/p, los factores no controlables se consideran fijos y definidos en el capítulo correspondiente al modelamiento. En la Figura 48 se muestra el esquema del sistema propuesto para la mitigación de H_2S el cual se detalla en la sección 8.2.

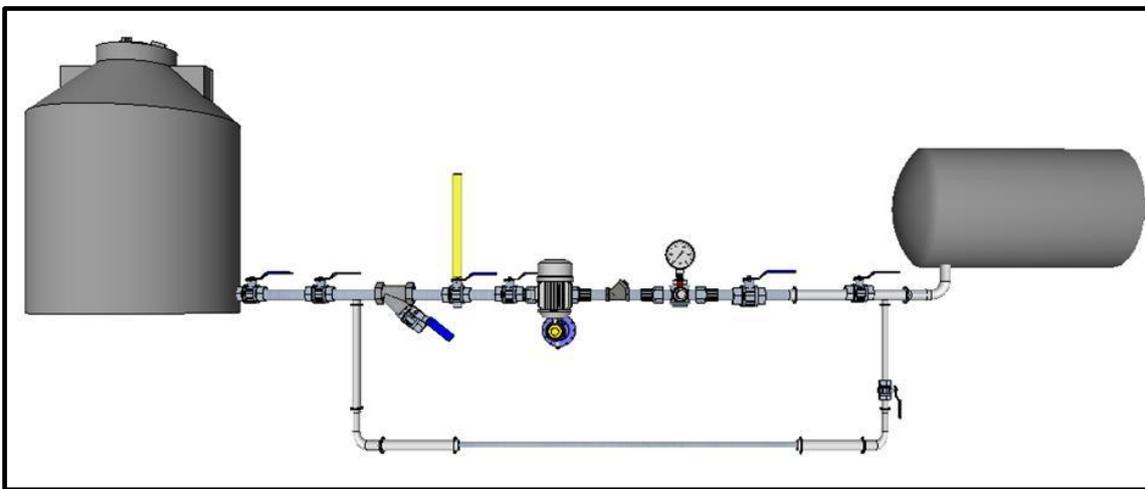


Figura 48: Esquema de inyección de NaOH

8.1 Parámetros fisicoquímicos del sistema de mitigación

Los factores controlables desarrollados en el capítulo 7 arrojaron los resultados para el diseño del sistema el cual debe operar a un flujo de 175 a 200 g/s, a una concentración de NaOH constante y con el máximo disponible comercialmente (50%), no sólo por factores de eficiencia, sino que además se evita agregar una operación unitaria adicional (dilución).

La Tabla 17 resume los parámetros del sistema fisicoquímico a concentración de 50% de NaOH, que permiten obtener los resultados esperados para la mitigación de H_2S durante la apertura de un pozo productor de vapor, considerando aperturas de pozo durante 1, 2, 4 y 8 horas de duración, considerando la densidad de la solución a 30 °C igual a 1.518 Kg/L, valor tomado de la Tabla 4 de (Dow, 1998). Tal como se muestra

los valores de flujo son relativamente cercanos entre sí, desde 109.6 hasta 125.3 GPH en el rango de flujo considerado como óptimo. Estos valores de caudal permitirían el dimensionamiento de la bomba para el flujo de la solución, así como los valores respectivos de volúmenes necesarios en función de las horas de operación requeridas.

Tabla 17 : Parámetros de flujo y volúmenes para distintas horas de operación

Flujo de NaOH (g/s)	Flujo de NaOH (L/s)	Flujo NaOH ⁸ (GPH)	Volumen de solución requerido			
			1h (m ³)	2 h(m ³)	4 h (m ³)	8 h (m ³)
175	0.115	109.6	0.415	0.830	1.660	3.320
180	0.119	112.8	0.427	0.854	1.708	3.415
185	0.122	115.9	0.439	0.878	1.756	3.510
190	0.125	119.0	0.450	0.890	1.780	3.605
195	0.128	122.2	0.462	0.924	1.848	3.700
200	0.132	125.3	0.474	0.948	1.996	3.794

En la Tabla 18 se detallan las características de la bomba requerida para el manejo de flujo, asumiendo un nivel de carga de 80%, es decir, sobredimensionada en cuanto al manejo del fluido en un 20% de manejo de caudal.

Tabla 18: Flujo de bomba en función del flujo requerido de solución de NaOH

Flujo solución (GPH)	Flujo de la bomba (GPH)
109.6	131.58
112.8	135.34
115.9	139.09
119.0	142.86
122.2	146.62
125.3	150.38

8.2 Sistema de dosificación

Para el proceso se requiere que el fluido esté en contacto mínimo con la estructura interna de la bomba, dadas las características altamente corrosivas del NaOH

⁸ Galones por hora

concentrado, resulta más práctico y operativamente conveniente el uso de una bomba dosificadora para productos químicos, la cual es una bomba de potencia reciprocante, para los caudales mostrados la potencia eléctrica requerida es de ½ HP., Estas bombas presentan la característica que el flujo promedio permanece constante cuando la presión en el sistema es alterada, presentando un cambio de 0.01 gpm (Kenneth, 1981).

8.2.2 Componentes hidráulicos del sistema de mitigación

Los componentes del sistema hidráulico que se requieren para el manejo y operación del sistema de dosificación de la solución de NaOH al 50% se describen a continuación:

- Bomba dosificadora: Utilizada para hacer fluir la solución y tal como su nombre lo indica dosificar los caudales requeridos. Rango de caudales entre 130-150 GPH, para esto niveles de caudal la potencia requerida es de ½ HP.
- Tanque: Deberá contener la solución alcalina el volumen de este será función del tiempo de apertura en el pozo. Tomando como mínimo 3 horas y como máximo 8 horas de apertura se recomienda un tanque de entre 1.5 y 4 m³. Este tanque deberá ser fabricado en materiales apropiados para contener una solución alcalina concentrada altamente corrosiva puede ser de acero inoxidable o materiales poliméricos apropiados.
- El sistema hidráulico secundario tiene como función hacer operativo el sistema de bombeo contribuye al control, limpieza, protección de todos los componentes del sistema, etc.
 - Válvulas de corte: Se requiere de una válvula de corte en el sistema de acople tanque-tubería, en la entrada de la línea de succión, en el filtro en “y” utilizado para limpieza del sistema, en la línea del cilindro de aforo y a la salida de la línea de descarga.
 - Válvula check: Se sitúa al inicio de la línea de descarga de la bomba y tiene la función de evitar el retorno del fluido.
 - Válvulas de alivio : Sirve para controlar a la salida de la línea de descarga cualquier exceso de presión, debe conectarse directamente a un colector de admisión (“manifold”), en donde se encuentra montado, otro colector de admisión que a su vez,

contiene dos válvulas una lateral que sirve para ubicar el manómetro y una de purga total del sistema. El sistema de tubería sobre lo que se deberá ubicar estos accesorios debe de ser de acero inoxidable.

- Tuberías o mangueras de succión y descarga: Por las características del sistema de dosificación debe previo a la válvula de corte en la línea de succión y posterior a la válvula de corte en la línea de descarga colocarse mangueras flexibles resistentes a productos químicos como el NaOH, estas puede ser para este sistema específico desde 0.19 hasta 0.381 cm de diámetro interno para la descarga y desde 0.381 hasta 0.76 cm para la succión.
- Manómetro: Utilizados para medir la presión en la descarga.
- Filtros tipo “y” : Deben de ubicarse posterior a la válvula de corte en la succión, útil para prevenir cualquier entrada de sólido que pueda dañar el sistema
- Cilindro de aforo: Es un instrumento utilizado para verificar la exactitud en la entrega del caudal de la bomba.
- Boquillas de dosificación: Ideales para aplicaciones a alta presión, son utilizadas para la dosificación directa en la parte final del proceso, poseen válvulas que eliminan el reflujo.

En la Figura 49 se muestra el diagrama de flujo con los principales componentes del sistema de mitigación y el volumen de control numerados de acuerdo a la posición de recorrido de este de izquierda a derecha. Es preciso mencionar que los componentes que se especifican son los mínimos necesarios para la puesta en marcha del sistema, la Tabla 19 muestra el código y detalle de estos componentes.

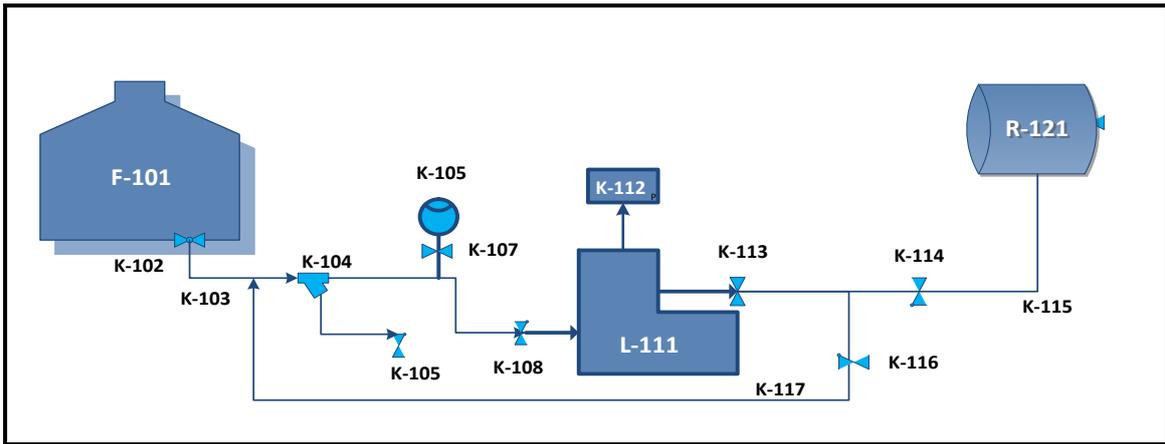


Figura 49: Diagrama de flujo del sistema hidráulico de mitigación de H₂S

Tabla 19: Especificaciones para la Figura 49

Código	Componentes	Características adicionales
F-101	Tanque contenedor de solución de NaOH	Materiales de fabricación resistentes a la corrosión, hierro dulce, acero inoxidable, polímeros diversos
K-102	Acople Tanque –tubería/manguera de succión- válvula de control	Elementos resistentes a fluidos altamente corrosivos
K-103	Tubería/manguera previo a la succión- válvula de control entrada al sistema de tuberías del circuito de la bomba.	Tuberías o mangueras resistentes a la corrosión. Materiales aceros inoxidables o mangueras con recubrimiento interno de Teflón o Neopreno u otros polímeros
K-104	Filtro en “y” válvula de control para limpieza de filtro	Materiales de fabricación acero inoxidable
K-105	Cilindro de aforo- válvula de control para el llenado de cilindro- válvula de entrada a la cabeza húmeda de la bomba	Materiales construidos en acero inoxidable para tubería y policarbonato para cilindro
L-111	Bomba dosificadora, tipo reciprocante	Caudales de operación especificados previamente
K-112	Manómetro	
K-113	Válvula de contrapresión	
K-114	Válvula de control salida principal tubería de descarga	
K-115	Tubería o manguera de descarga- válvula de eliminación de reflujo- boquillas de aspersion	
K-116	Válvula de alivio-purga	
K-117	Tubería de purga	
R-121	Volumen de control	Difusor parte de la tubería de acarreo de vapor geotérmico

Capítulo 9: Conclusiones y Recomendaciones

9.1 Conclusiones

La simulación por medio de ordenadores permite generar una gran cantidad de escenarios de comportamiento (más de 700 datos por cada simulación), lo cual requiere mayor uso de recursos en pruebas experimentales, de tal manera que se puede analizar con detalle el comportamiento de cada una de las partes de un sistema o proceso y concluir acerca de esto.

El sistema $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ (vapor geotérmico-solución NaOH), está fundamentado en un modelo termodinámico compuesto por la Ley de Henry para el equilibrio de fases y coeficientes de fugacidad ideales debido a bajas presiones (menores a 0.1 MPa), coeficientes de actividad según el modelo EM que considera sustancias electrolíticas. Así mismo el modelo cinético del sistema considera que las reacciones instantáneas pueden ser descritas por el equilibrio químico, con excepción de la primera disociación del CO_2 , que es dependiente del tiempo. Este modelo desarrollado permite conocer y predecir el comportamiento del sistema a través de la simulación.

La simulación del modelo desarrollado para el sistema $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ (vapor geotérmico-solución NaOH) permite conocer los niveles de aprovechamiento de NaOH, remoción y selectividad del H_2S . Esta información es indispensable para evaluar las mejores condiciones de operación del sistema y el dimensionamiento de equipos.

El sistema $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ (vapor geotérmico-solución NaOH) será selectivo al H_2S para tiempos espaciales menores a 100 segundos debido a sus reacciones instantáneas, para tiempos superiores, este sistema se acercará a las concentraciones determinadas por el equilibrio químico, favoreciendo las reacciones del CO_2 , el cual compite por el consumo de NaOH, reduciendo la eficiencia del sistema.

Los valores de los coeficientes de actividad simulados de acuerdo al modelo de EMNP, presentan valores muy distantes de la idealidad ($\neq 1$) para especies iónicas, confirmando la presencia de un sistema altamente electrolítico en la fase líquida.

Los resultados de la simulación del modelo de absorbedor cáustico muestran que es posible la remoción del 80 al 90% H_2S , al inyectar una solución de NaOH con concentraciones que varían entre 30% al 50% y flujos entre 175 y 400 g/s.

La optimización del modelo permitió reducir el consumo de NaOH de 400 g/s a valores entre 175-200 g/s, lo que significa un ahorro entre el 44 y 50% de NaOH . Además plantea nuevos valores para la relación $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{S}$ en un rango de 1.60 para una remoción del 80% a 1.82 para el 90% de remoción de H_2S presente en el vapor, para tiempos espaciales menores a 0.01 segundos considerando únicamente flujo de vapor seco, muy por debajo de los valores planteados por otros autores 4-8 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{S}$ los cuales consideran flujo bifásico (Bontozoglou, y otros, 1993) (Hirtz, y otros, 1989).

9.2 Recomendaciones

A fin de obtener una mayor eficiencia del sistema se recomienda la separación del líquido previo al lavado de gases e inyectar NaOH al 50% en relación de 1.8 NaOH/H₂S, esta información puede ser retomada en futuros trabajos con el objetivo de comprobar los resultados del modelamiento y concluir acerca del ajuste de los datos generados.

Para simulación de sistemas o procesos químicos se recomienda que la programación sea modular, ya que esto permite controlar, evaluar, corregir y validar el funcionamiento del modelo a simular.

Para tiempos espaciales bajos se recomienda considerar el coeficiente de difusión debido a que puede limitar la cantidad de gases transferidos a la fase líquida, lo cual necesitaría de pruebas experimentales.

Incluir en la carga curricular de la carrera de Ingeniería Química la utilización de herramientas informáticas para potenciar las habilidades desarrolladas por el estudiante.

Referencias

Abutayeh Mohammad // Thermodynamic Analisis of Electrolite Systems. - Tampa : Departament of Chemical Engineering, University of South Florida, N.D..

Agar David Gas - Liquid reaction engineering (short course) [Conference] // Gas - Liquid reaction engineering (short course). - Dortmund, Alemania : Chemical Engineerind Department, University of Dortmund, 2003.

Arévalo Ana Silvia and Padilla Endy Kevin An innovative environmental impact assessment applied to the Chinameca deep exploration project [Report]. - Reykjavik, Iceland : Geothermal Training Programme, 2008.

AspenTech [Online]. - Octubre 2012, 07. - <http://www.aspentech.com/>.

Bontozoglou Vasilis and Karabelas A.J. Numerical calculation of simultaneous absorption of H₂S and CO₂ in aqueous hydroxide solutions [Journal]. - [s.l.] : Ind. Eng. Chem., 1991.

Bontozoglou Vasilis and Karabelas Anastasios Simultaneous absorption of H₂S and CO₂ in NaOH solutions: experimental and numerical study of the performance of a short-time contactor [Journal] // Industrial and Engineering Chemistry. - 1993. - pp. 165-172.

Brettschneider O [et al.] Experimental investigation and simulation of the chemical absorption in a packed column for the system NH₃-CO₂-H₂S-NaOH-H₂O [Report]. - Berlin : Elsevier, 2004.

Caroll John and Mather Alan // The solubility of hidrogen sulphide in water from 0 to 90 °C and pressures to 1 MPa. - Edmonton : Maxwell Pergamon Macmillan, march 13, 1989.

CEC Assessment of H₂S control technologies for geothermal power plants [Report]. - California : California Energy Comission, 1980.

CEPAL Centroamérica: estadísticas de producción del subsector eléctrico, 2011 [Report]. - México D.F. : [s.n.], 2012.

Chemstations [Online]. - Octubre 2012, 07. - <http://www.chemstations.com/>.

CISPROQUIM Hoja de datos de seguridad Peróxido de Hidrógeno [Report]. - 2005.

CONACYT Emisiones atmosféricas: fuentes fijas puntuales [Report]. - San Salvador : Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, 2007.

D'Amore Franco Gas geochemistry as a link between geothermal exploration and exploitation [Book]. - [s.l.] : UNITAR, 1992.

Dickson Mary and Fanelli Mario What is geothermal energy? [Online]// International Geothermal Association. - Marzo 29, 2012. - Marzo 29, 2012. - www.geothermal-energy.org.

Dow Manual de solución de soda cáustica [Report]. - 1998.

dowcaustic www.dowcaustic.com [Online]. - mayo 22, 2012.

Ecoenergía Ecoenergía [Online]. - Septiembre 28, 2012. - Septiembre 28, 2012. - http://www.grupoecoenergia.com/ecoenergia/noticias_ecoenergia.php?notid=50.

Franco Luis Hydrogen sulfide abatement during discharge of geothermal steam from well pads: a case of study of well pad TR-18, El Salvador [Report]. - Reykjavík, Iceland : United Nations University, 2010.

Franco Luis Protocolo para elaboración del diseño de un prototipo de lavador de H₂S para la corriente de vapor de un pozo descargado a la atmósfera [Journal]. - 2011.

GEA Tendencias actuales de la gestión ambiental (Parte II) [Online] // <http://www.gea.com.uy>. - GEA Consultores Ambientales, 2004. - Enero 12, 2012. - http://www.gea.com.uy/boletin/002_1004.htm#tendencia.

Giamberini Mariasilvia La evaluación de impacto ambiental de las explotaciones geotérmicas: análisis de los aspectos ambientales [Report]. - San Salvador : [s.n.], 2011.

Gutiérrez Pulido Humberto and de la Vara Salazar Román Diseño y análisis de experimentos [Book]. - México D.F : McGraw-Hill, 2007.

Haraldson Ingimar Environmental monitoring in geothermal power plants in operation [Report]. - Santa Tecla, El Salvador : United Nations University, 2011.

Hirtz Paul and Mac Phee Tom Development of a safer and more efficient method for abatement of H₂S during geothermal well drilling [Report]. - Santa Rosa, California : Geothermal Resources Council, 1989.

Hochstein M P Classification an assessment of geothermal resources: A guide to development and utilization [Report]. - New York : UNITAR, 1990.

ICE Grupo ICE [Online]. - Septiembre 28, 2012. - septiembre 28, 2012. - <http://proicecr.blogspot.com/2011/07/planta-geotermica-las-pailas-inicia.html>.

Kenneth J. Bombas selección , uso y mantenimiento [Book]. - [s.l.] : McGraw Hill, 1981.

La Geo La Geo [Online]. - Abril 10, 2012. - Abril 10, 2012. - <http://www.lageo.com.sv/>.

Levenspiel Octave Ingeniería de las reacciones químicas [Book]. - Oregon : Limusa , 1987. - Vol. I.

Levenspiel Octave Ingeniería de las reacciones químicas [Book]. - Oregon : Limusa, 2004. - Vol. III.

Maron H and Pruton F.C. Fundamentos de Fisicoquímica [Book]. - México D.F. : Limusa, 1998.

Mathworks Mathworks [Online]. - Octubre 2012, 07. - <http://www.mathworks.com/>.

Missen Ronald, Mims Charles and Saville Bradley Chemical reactions engineering and kinetics [Book]. - New York : John Wiley & Sons, Inc., 1999.

Montalvo Francisco E. CURRENT STATUS OF GEOTHERMAL RESOURCES. - Santa Tecla : [s.n.], January 16-22, 2011.

Montalvo Francisco Estado actual de los recursos geotérmicos en El Salvador y Centroamérica [Report]. - San Salvador, El Salvador : La Geo, 2012.

Montalvo Francisco Generación de electricidad - otros usos y ambiente. - San Salvador : [s.n.], Mayo 14, 2012.

Montalvo Francisco Técnicas de exploración geoquímica: muestreo, análisis y monitoreo de fluidos. - San Salvador, El Salvador : [s.n.], 2012.

O.Brettschneider R. Thiele, R.Faber, H. Thielert, G.Wozny Separation and Purification Technology // Experimental investigation and simulation of the chemical absorption in a packed column for the system NH₃-CO₂-H₂S-NaOH-H₂O. - [s.l.] : ELSEVIER, May 9, 2003.

Padilla Endy K. Preliminary study on emission abatement and use of gas from geothermal power plants in El Salvador [Journal]. - Nueva San Salvador : Geothermal Training Programme, 2007. - 18.

Padilla Endy Kevin and Franco Luis Alberto Management of significant environmental aspects of geothermal projects [Report]. - Santa Tecla, El Salvador : [s.n.], 2009.

Perry Robert, Green Don and Maloney James PERRY CHEMICAL ENGINEERS [Book]. - [s.l.] : McGraw-Hill, 1999. - Vol. VII.

Prausnitz John, Liechtenthaler Rüdinger and Gómez de Azevedo Edmundo Termodinámica molecular de los equilibrios de fases [Book]. - Madrid, España : Prentice Hall, 2000.

Romero Raul Ingeniería de reservorios // Pruebas de descarga y reinyección de pozos. - San Salvador : [s.n.], 2012.

Sanopoulos Dimitrios and Karabelas Anastasios H₂S Abatement in Geothermal Plants: Evaluation of Process Alternatives [Report]. - Thessaloniki, Greece : Energy Resources, 1997.

Scenna Nicolás José Modelado, simulación y optimización de procesos químicos [Book]. - [s.l.] : Universidad Tecnológica Nacional , 1999.

ScienceLab sciencelab.com [Online]. - 10 10, 2012. - 10 10, 2012. - <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924299>.

SIGET Boletín de estadísticas eléctricas N° 12, 2010 [Report]. - San Salvador : [s.n.], 2010.

Smith J M, Van Ness H C and Abbott M M Introducción a la termodinámica en ingeniería química [Book]. - México : McGraw-Hill Interamericana, 2008.

Tarifa Enrique Eduardo Optimización y simulación de procesos. - Buenos Aires, Argentina : [s.n.], N.D..

Torres Tania INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS // DISEÑO DE REACTORES PARA REACCIONES MULTIPLES Y AUTOCATALITICAS. - SAN SALVADOR : [s.n.], 2009.

US-EPA Screening procedures for estimating the air quality impact of stationary sources [Report]. - North Carolina : U.S. Environmental Protection Agency, 1992.

Wark Keneth Contaminación del aire: origen y control [Book]. - México : Limusa, 2005.

WEC Technical assessment on H₂S gas abatement systems at California energy's COSO geothermal power plants [Report]. - Philippines : World Environment Center, 1994.

WHO Air Quality Guidelines for Europe [Report]. - [s.l.] : WHO Regional Publications, 2000.

WHO Hydrogen sulfide: human health aspects [Report]. - [s.l.] : World Health Organization, 2003.

Anexos

A.1 Factores de conversión para concentraciones de gases

$$1 \text{ mg/m}^3 = 0.71 \text{ ppm}$$

$$1 \text{ ppm} = 1.4 \text{ mg/m}^3$$

$$1 \text{ ppm} = 1,000 \text{ ppb}$$

$$1 \text{ ppb} = 1.4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$$

A.2 Efectos a la salud del Sulfuro de Hidrógeno

Tabla A 1: Riesgos por exposición a H₂S

Exposición (mg/m³)	Efectos/Observaciones
0.011	Umbral de olor
2.8	Constricción bronquial en personas asmáticas
5	Incrementan molestias en ojos, incrementa la concentración de lactato en sangre, disminuye citrato en los músculos esqueléticos
7-14	Disminuye la absorción de oxígeno y la actividad
5-29	Irritación ocular
28	Fatiga, pérdida de apetito, dolor de cabeza, irritabilidad, baja memoria, vértigo
>140	Parálisis olfativa
>560	Dolor al respirar
>700	Muerte

Fuente: (Franco, 2010) (WHO, 2003)

A.3 Sulfuro de Hidrógeno presente en el vapor

H_2S en el vapor

$$= 47.2 \frac{Kg \text{ vapor}}{s} \times \frac{1 \text{ Kmol}}{18 \text{ Kg vapor}} \times \frac{1000 \text{ moles vapor}}{1 \text{ Kmol}} \\ \times \frac{5.22558 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2S}{1 \text{ mol vapor}} \times \frac{34.08 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2S} = 46.70 \frac{g}{s}$$

H_2S después de remover el 80% = $46.70 \text{ g/s} \times 0.2 = 9.34 \text{ g/s}$

H_2S después de remover el 90% = 4.67 g/s

A.4 Cálculo de la relación NaOH/ H_2S

Partiendo de una relación 8 moles NaOH/ H_2S :

$$47.2 \frac{Kg \text{ vapor}}{s} \times \frac{1 \text{ Kmol}}{18 \text{ Kg vapor}} \times \frac{1000 \text{ moles vapor}}{1 \text{ Kmol}} \times \frac{5.22558 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2S}{1 \text{ mol vapor}} \\ \times \frac{8 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } H_2S} \times \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} = 438.48 \text{ g NaOH/s}$$

Como la solución es al 50% p/p:

$$438.48 \frac{g \text{ NaOH}}{s} \times \frac{100 \text{ g solución}}{50 \text{ g NaOH}} = 876.97 \frac{g \text{ sln NaOH } 50\%}{s}$$

Entonces si se inyectó 400 g al 50% en la simulación, se trabajó con una relación de 3.65 mol NaOH/ H_2S y en el rango de operación fue de 1.60-1.82 mol NaOH/ H_2S .

A.5 Diferentes regulaciones ambientales para exposición a H₂S

Tabla A 2: Diferentes normas de exposición a H₂S

País/Agencia	Nivel	Tiempo promedio	Notas	Referencia
OMS	7 ug/m ³	30 min	Para evitar la molestia por mal olor este parámetro ha sido obtenido dividiendo el umbral para la irritación de ojos 15,000 ug/m ³ , entre 100	a
	150 ug/m ³	24 h		
Islandia	50 ug/m ³	24 h	Este límite puede ser excedido para 5 exposiciones por año. Para el 1 de julio de 2014, este ya no puede ser excedido.	b
Nueva Zelanda	7 ug/m ³	1 h	El valor de H ₂ S está basado en las molestias por mal olor y puede ser inapropiado para uso en áreas geotérmicas	c
	43 ug/m ³	1 h		
USEPA California	-	-	En 1969 la Air Resources Board adopta el estándar, en 1984 el estándar se mantiene Para cualquier pozo geotérmico	d
	100 g/MW-h	-	Para cualquier suministro de vapor	
	1 kg/h	-		
Área de la Bahía	2.5 kg/h	-	Para cualquier pozo geotérmico	e
	35% flujo total	1 h	Para un paro programado	
	35% flujo total	4 h	Para un paro no programado	

Fuente: (WHO, 2003)

A.6 Constantes para Ley de Henry

La tabla (A₂) de (O.Brettschneider, 2003) muestra los valores de las constantes correspondientes a las especies involucradas. Estas se extraen y se muestran en la siguiente tabla.

Tabla A 3: Parámetros para el cálculo de la constante de Henry, para CO₂ y H₂S

Especie	A	B	C	D	Rango de T (°C)
CO ₂	94.4914	-6789.04	-11.4519	-0.010454	0-250
H ₂ S	342.595	-13236.8	-55.0551	0.0595651	0-150

Fuente: (Brettschneider, y otros, 2004)

Para la T de ELV del sistema a la que se calcula la solubilidad los cálculos para la constante de Henry para CO₂ y H₂S son los siguientes

Para el CO₂:

A	B	C	D
94.4914	-6789.04	-11.4519	-0.010454

$$T=100 \text{ } ^\circ \text{C} = 373.15 \text{ k}$$

$$\ln(H_{eCO_2}) = a + b/Tk + c \ln(Tk) + d * Tk$$

Sustituyendo las constantes y la Tk se tiene

$$\ln(H_{eCO_2}) = 94.4914 - \left(\frac{6789.04}{373.15}\right) - (11.4519 * \ln(373.15)) - 0.010454 * 373.15$$

$$H_{eCO_2} = 97.3876 \frac{atm * kgH_2O}{mol CO_2} * \frac{0.101325 MPa}{0.986923 atm} = 9.8678 \frac{MPa * kgH_2O}{mol CO_2}$$

Para el H₂S se tiene el cálculo correspondiente para la constante de la ley de Henry

A	B	C	D
342.595	-13236.8	-55.0551	0.0595651

$$\ln(H_{e_{H_2S}}) = 342.595 - \left(\frac{13236.8}{373.15}\right) - (55.0551 * \ln(373.15)) + 0.0595651 * 373.15$$

$$H_{e_{H_2S}} = 27.4769 \frac{atm * kgH_2O}{mol H_2S} * \frac{0.101325 MPa}{0.986923 atm} = 2.7841 \frac{MPa * kgH_2O}{mol H_2S}$$

A.7 Valores de las constantes para el cálculo de la K de equilibrio químico

Tomado de (Brettschneider, y otros, 2004)

Tabla A 4: Valores para el cálculo de constantes de equilibrio químico

Reacción	A	B	C	D	Rango de T (°C)
$H_2O \xrightleftharpoons{K_1} OH^- + H^+$	140.932	-13 445.9	-22.4773	0	0-225
$CO_2 + H_2O \xrightleftharpoons{K_2} HCO_3^- + H^+$	235.482	-12 092.1	-36.7816	0	0-225
$H_2S \xrightleftharpoons{K_3} HS^- + H^+$	218.482	-12 995.4	-33.5471	0	0 - 150
$HCO_3^- \xrightleftharpoons{K_4} CO_3^{2-} + H^+$	220.067	-12 431.7	-35.4819	0	0-225
$HS^- \xrightleftharpoons{K_5} S^{2-} + H^+$	-7.489	-7211.2	0	0	0-240
$NaOH \xrightarrow{K_6} Na^+ + OH^-$	10,000	0	0	0	-

A.8 Cálculo de la constante de disociación del NaOH

Sustituyendo valores tomados de la tabla A2 y evaluando la K_{eq} para el NaOH se tiene:

$$\ln(K) = a + b/Tk + c \ln(Tk) + d * Tk$$

$$\ln(K) = 10000$$

$$K = e^{(10000)}$$

$$K = \infty$$

A.9 Valores del coeficiente de fugacidad por medio de la ecuación de Redlich-Kwong

Valores para los coeficientes de fugacidad de las diferentes especies en la fase vapor, por medio de la ecuación de Redlich-Kwong

Tabla A 5: Coeficiente de fugacidad por medio Redlich-Kwong para el agua, H₂S y CO₂

P (MPa)	Agua	H ₂ S	CO ₂
0.01	1.0001	0.9998	0.9998
0.02	1.0001	0.9996	0.9996
0.03	1.0001	0.9993	0.9994
0.04	1.0002	0.9991	0.9992
0.05	1.0002	0.9989	0.999
0.06	1.0002	0.9986	0.9988
0.07	1.0001	0.9984	0.9986
0.08	1.0001	0.9982	0.9984
0.09	1	0.9979	0.9982
0.1	1	0.9977	0.998

A.10 Modelo de Edwards-Newman-Mauer-Prausnitz para el coeficiente de actividad

El modelo fue tomado de (Abutayeh, N.D.) donde los coeficientes de actividad para todas las especies (iones y moléculas) en solución vienen dado por:

$$\ln \gamma_i = z_i^2 * f + 2 * X_i + z_i^2 * Y$$

La cual es la expresión general para el cálculo de los coeficientes de actividad de todas y cada una de las especies presentes en el sistema. Asimismo la expresión para el cálculo de la actividad del agua en solución electrolítica multicomponente es:

$$\ln a_{H_2O} = M * W_{H_2O} * \left[\frac{2 * A * I^{\frac{3}{2}}}{1 + 1.2 * \sqrt{I}} - Z - \sum_{i \neq H_2O} m_i \right]$$

Resulta evidente la importancia del cálculo de la fuerza Iónica definida como

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2$$

Las funciones electrostáticas requeridas en el cálculo de los coeficientes de actividad se definen como:

$$A = \frac{1}{3} * \sqrt{2000 * \pi * N_A * \rho_{H_2O}} * \left[\frac{e^2}{4 * \pi * \epsilon_0 * D' * k * T} \right]^{\frac{3}{2}}$$

Los valores requeridos para el cálculo de la función A son valores constantes, excepto el valor de D' el cual se calcula por medio de la siguiente expresión como función de la T.

$$D' = 305.7 e \left(-e(-12.741 + 0.01875 * T) - \frac{T}{219} \right)$$

Asimismo la densidad de la solución líquida como función de la T expresada como

$$\rho_{H_2O} = 1 - \frac{(T+16)(T-277)^2}{508929(T-205)}$$

La función A es requerida para el cálculo de la actividad del agua y en la función electrostática f la cual se expresa como

$$f = -A \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.2\sqrt{I}} + \frac{2}{1.2} * \ln(1 + 1.2 * \sqrt{I}) I \right]$$

Además de ser función de A la expresión para f también es función de la fuerza iónica (I)

Las siguientes expresiones forman parte de las funciones electrostáticas y su cálculo se ilustra cómo sigue

$$Y = \sum_{i \neq H_2O} Y_i$$

$$Z = \sum_{i \neq H_2O} Z_i$$

Las propiedades coligativas del coeficiente de actividad vienen dadas por

$$X_i = \sum_{j \neq H_2O} B_{i-j} * m_j$$

$$Y_i = \sum_{j \neq H_2O} C_{i-j} * m_i * m_j$$

$$Z_i = \sum_{j \neq H_2O} D_{i-j} * m_i * m_j$$

Los términos de interacción para el modelo de coeficientes de actividad necesarios en el cálculo de las propiedades coligativas son:

$$B_{i-j} = \beta_{i-j}^0 + \frac{\beta_{i-j}^1}{2 * I} * [1 - (1 + 2 * \sqrt{I})e(-2 * \sqrt{I})]$$

$$C_{i-j} = + \frac{\beta_{i-j}^1}{4 * I^2} * [-1 + (1 + 2 * \sqrt{I} + 2 * I)e(-2 * \sqrt{I})]$$

$$D_{i-j} = \beta_{i-j}^0 + \beta_{i-j}^1 * e(-2 * \sqrt{I})$$

Los parámetros de interacción binaria $\beta_{i-j}^0, \beta_{i-j}^1$ son específicos para cada par de especies y se encuentran en la tabla A4 de (O.Brettschneider, 2003).

Parámetros de interacción binarios β_0 , para el coeficiente de actividad del modelo de Edwards-Newman-Mauer-Prausnitz (O.Brettschneider, 2003)

Tabla A 6: Valores del primer parámetro de interacción binaria del coeficiente de actividad

	H₂S	CO₂	HS⁻	S²⁻	(HCO₃)⁻	(CO₃)²⁻	Na⁺	OH⁻	H⁺
H₂S (ac)		-0.0351	0	0	-0.037	0.077	0	0.0277	0.017
CO₂ (ac)	-0.0351		0	0.053	0	0	0	0.0411	0.033
HS⁻	0	0		0	0	0	0	0	0.194
S²⁻	0	0.053	0		0	0	0	0	0.127
(HCO₃)⁻	-0.037	0	0	0		0	0.084	0	0.071
(CO₃)²⁻	0.077	0	0	0	0		0.18975	0	0.086
Na⁺	0	0	0	0	0.084	0.18975		0.0864	0.036
OH⁻	0.0277	0.0411	0	0	0	0	0.0864		0
H⁺	0.017	0.033	0.194	0.127	0.071	0.086	0.036	0	

Parámetros de interacción binarios β_1 , para el coeficiente de actividad del modelo de Edwards-Newman-Mauer-Prausnitz (O.Brettschneider, 2003)

Tabla A 7: Valores del segundo parámetro de interacción binaria del coeficiente de actividad

	H₂S	CO₂	HS⁻	S²⁻	(HCO₃)⁻	(CO₃)²⁻	Na⁺	OH⁻	H⁺
H₂S (ac)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO₂ (ac)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HS⁻	0	0	0	0	0	0	0.2831	0	0.613
S²⁻	0	0	0	0	0	0	0	0	0.408
(HCO₃)⁻	0	0	0	0	0	0	0.1284	0	0.236
(CO₃)²⁻	0	0	0	0	0	0	0.6001	0	0.282
Na⁺	0	0	0.2831	0	0.1284	0.6001	0	0.2831	0.1284
OH⁻	0	0	0	0	0	0	0.2831	0	0.656
H⁺	0	0	0.613	0.408	0.236	0.282	0.1284	0.656	0

A.11 Desarrollo para el cálculo de moles absorbidos de H₂S y CO₂ en la fase líquida.

Balance de masa sistema cerrado H₂S-CO₂-NaOH-H₂O.

Consideraciones iniciales:

Fracción molar \cong *Razón molar*

$$\frac{\text{moles de } i}{\text{moles totales}} \cong \frac{\text{moles de } i}{\text{moles de H}_2\text{O}} \cong \frac{\text{moles de } i}{n_{\text{vapor}}} \quad \text{ecA11.1}$$

Donde:

$$n_{\text{vapor}} = \frac{\text{mol de vapor}}{\text{Kg de H}_2\text{O}} \quad \text{ecA11.2}$$

a) Balance de masa Carbono

Balance de Carbono por especie atómica entrando al volumen de control, debido a que no hay nada disuelto de CO₂ en el líquido al inicio cada una de sus especies se considera cero, todo está en el vapor donde no hay presentes especies iónicas, únicamente CO₂.

$$C_{Li} = CO_{2Li} + HCO_{3Li}^- + CO_{3Li}^{2-} = 0 \quad \text{ecA11.3}$$

$$C_{vi} = CO_{2vi} + HCO_{3vi}^- + CO_{3vi}^{2-} = CO_{2vi} \quad \text{ecA11.4}$$

⁹Balance de Carbono saliendo del volumen de control

$$C_{Lf} = CO_{2Lf} + HCO_{3Lf}^- + CO_{3Lf}^{2-} \quad \text{ecA11.5}$$

$$C_{vf} = CO_{2vf} + HCO_{3vf}^- + CO_{3vf}^{2-} = CO_{2vf} \quad \text{ecA11.6}$$

⁹ La presencia de las especies químicas disociadas de CO₂ no se volatilizan a la fase vapor.

El carbono inicial presente en el sistema se encuentra en la fase vapor y se calcula de la siguiente manera:

$$C_{Ti} = C_{Li} + C_{vi} = yCO_{2i} * n_{vapor} = CO_{2vi} \quad ecA11.7$$

El carbono total se encuentra presente a las condiciones de salida en el sistema, tanto en la fase líquida y el vapor, el balance de materia correspondiente es el siguiente:

$$C_{Tf} = C_{Lf} + C_{vf} = CO_{2vf} + CO_{2Lf} + HCO_{3Lf}^- + CO_{3Lf}^{2-} \quad ecA11.8$$

Para determinar los componentes que se han formado en el líquido producto de la reacción de CO₂ con el NaOH, el balance de masa corresponde a las ecuaciones 5.16 y 5.18.

$$HCO_{3L}^- = n_i HCO_{3L}^- + \varepsilon_2 - \varepsilon_4$$

$$CO_{3L}^{2-} = n_i CO_{3L}^{2-} + \varepsilon_4$$

Siendo los valores iniciales de estos componentes iguales a cero, sustituyendo términos en la ecuación A11.8 y reordenado la expresión

$$C_{Lf} + C_{vf} = (yCO_{2f} * n_{vapor}) + CO_{2Lf} + (n_i \cancel{HCO_{3L}^-} + \varepsilon_2 - \varepsilon_4) + (n_i \cancel{CO_{3L}^{2-}} + \varepsilon_4)$$

$$C_{Lf} + C_{vf} = (yCO_{2f} * n_{vapor}) + CO_{2Lf} + \varepsilon_2 \quad ecA11.9$$

Debido a que existe continuidad lo que entra de Carbono debe ser igual a lo que sale:

$$C_{Lf} + C_{vf} = C_{Tf} = C_{Ti}$$

$$C_{Ti} = yCO_{2i} * n_{vapor} = (yCO_{2f} * n_{vapor}) + CO_{2Lf} + \varepsilon_2 \quad ecA11.10$$

Usando la Ley de Henry donde se tiene la actividad del CO₂:

$$a_{CO_2} = \frac{y_{CO_2} * P}{H_{eCO_2}} \quad ecA11.11$$

Para las condiciones finales la ecuación A11.11 se expresa como

$$\gamma_{CO_2f} * CO_{2Lf} = \frac{y_{CO_2f} * P * H_2O * 0.018}{H_{eCO_2}}$$

Despejando para y_{CO_2f}

$$y_{CO_2f} = \frac{\gamma_{CO_2f} * CO_{2Lf} * H_{eCO_2}}{P * H_2O * 0.018}$$

Sustituyendo en la expresión A11.10

$$y_{CO_{2i}} * n_{vapor} = \left(\frac{\gamma_{CO_2f} * CO_{2Lf} * H_{eCO_2}}{P * H_2O * 0.018} * n_{vapor} \right) + CO_{2Lf} + \varepsilon_2$$

$$y_{CO_{2i}} * n_{vapor} = CO_{2Lf} \left(\frac{\gamma_{CO_2f} * CO_{2Lf} * H_{eCO_2}}{P * H_2O * 0.018} * n_{vapor} + 1 \right) + \varepsilon_2$$

$$CO_{2Lf} = \frac{y_{CO_{2i}} * n_{vapor} - \varepsilon_2}{\left(\frac{\gamma_{CO_2f} * CO_{2Lf} * H_{eCO_2}}{P * H_2O * 0.018} * n_{vapor} + 1 \right)} \quad ecA11.12$$

Donde la molalidad del agua $H_2O * 0.018$ es aproximadamente 1.

b) Balance de masa Azufre

Análogamente al balance integrado realizado para el C, se realiza para el Azufre (S)

S en la fase vapor¹⁰

¹⁰ En el vapor al inicio y al final del proceso no existe presencia de las especies disociadas de H_2S

$$S_{vi} = H_2S_{vi} + HS_{vi}^- + S_{vi}^{2-} \text{ para las condiciones iniciales.}$$

$$S_{vi} = H_2S_{vi} \text{ ecA11.13}$$

$$S_{vf} = H_2S_{vf} + HS_{vf}^- + S_{vf}^{2-} \text{ para condiciones finales.}$$

$$S_{vf} = H_2S_{vf} \text{ ecA11.14}$$

Azufre en la fase líquida, para las condiciones iniciales:

$$S_{Li} = H_2S_{Li} + HS_{Li}^- + S_{Li}^{2-} = 0 \text{ ecA11.15}$$

Condiciones finales

$$S_{Lf} = H_2S_{Lf} + HS_{Lf}^- + S_{Lf}^{2-} \text{ ecA11.16}$$

Para las condiciones iniciales tomando en cuenta la fase líquida y vapor el balance de masa para el Azufre es el siguiente:

$$S_{vi} + S_{Li} = H_2S_{vi} = yH_2S_i * n_{vapor} \text{ ecA11.17}$$

Y para el estado final del sistema el balance de Azufre es

$$S_{vf} + S_{Lf} = H_2S_{vf} + H_2S_{Lf} + HS_{Lf}^- + S_{Lf}^{2-} \text{ ecA11.18}$$

Sustituyendo las expresiones correspondientes de $H_2S_{vf} + HS_{Lf}^- + S_{Lf}^{2-}$ en la ecuación A11.18 siendo

$$HS_{Lf}^- = HS_{Li}^- + \varepsilon_3 - \varepsilon_5$$

$$S_{Lf}^{2-} = S_{Li}^{2-} + \varepsilon_5$$

Y

$$HS_{Li}^- = S_{Li}^{2-} = 0$$

$$S_{Tf} = S_{vf} + S_{Lf} = yH_2S_f * n_{vapor} + H_2S_{Lf} + (+\varepsilon_3 - \varepsilon_5) + \varepsilon_5 \quad ecA11.19$$

$$S_{vf} + S_{Lf} = yH_2S_i * n_{vapor} = yH_2S_f * n_{vapor} + H_2S_{Lf} + \varepsilon_3 \quad ecA11.20$$

$$yH_2S_i * n_{vapor} = yH_2S_f * n_{vapor} + H_2S_{Lf} + \varepsilon_3 \quad ecA11.21$$

Si se asume como válida la ley de Henry

$$a_{H_2S} = \frac{yH_2S_f * P}{H_{e_{H_2S}}} \quad ecA11.22$$

$$\gamma_{H_2S} * H_2S_{Lf} = \frac{yH_2S_f * P * H_2O * 0.018}{H_{e_{H_2S}}}$$

$$yH_2S_f = \frac{\gamma_{H_2S} * H_2S_{Lf} * H_{e_{H_2S}}}{P * H_2O * 0.018}$$

Sustituyendo en la ecuación yH_2S_f en la ecuación A11.21

$$yH_2S_i * n_{vapor} = \left(\frac{\gamma_{H_2S} * H_2S_{Lf} * H_{e_{H_2S}}}{P * H_2O * 0.018} \right) * n_{vapor} + H_2S_{Lf} + \varepsilon_3$$

$$yH_2S_i * n_{vapor} = H_2S_{Lf} \left(\left(\frac{\gamma_{H_2S} * H_{e_{H_2S}}}{P * H_2O * 0.018} \right) * n_{vapor} + 1 \right) + \varepsilon_3$$

$$H_2S_{Lf} = \frac{yH_2S_i * n_{vapor} - \varepsilon_3}{\left(\left(\frac{\gamma_{H_2S} * H_{e_{H_2S}}}{P * H_2O * 0.018} \right) * n_{vapor} + 1 \right)} \quad ecA11.22$$

Las ecuaciones A11.12 y A11.22, son análogas a las ecuaciones 5.28 y 5.29 expresadas en moles y se utiliza para calcular los moles disueltos/absorbidos en la fase líquida de las especies involucradas en cada estado de pseudoequilibrio.

A.12 Datos de simulación

Grados de avance de las diferentes reacciones químicas y tiempo espacial de acuerdo al orden indicado en la sección 5.1.1.2 desde el inicio de la reacción hasta el equilibrio, dependiendo del grado de avance de la reacción no instantánea (reacción 2).

Tabla A 8: Datos de la simulación: grados de avance las reacciones 1-5

Avance 1	Avance 2	Avance 3	Avance 4	Avance 5	Tiempo (segundos)
1.33E-15	1E-06	6.85	9.99E-07	6.84	0
2.26E-15	0.5	6.845	0.499	6.844	1.76
3.72E-15	1.0	6.845	0.999	6.843	3.55
6.01E-15	1.5	6.845	1.498	6.843	5.40
9.67E-15	2.0	6.845	1.997	6.843	7.33
1.57E-14	2.5	6.845	2.496	6.842	9.40
2.57E-14	3.0	6.845	2.995	6.841	11.64
4.34E-14	3.5	6.845	3.493	6.840	14.17
7.68E-14	4.0	6.844	3.989	6.838	17.16
1.48E-13	4.5	6.843	4.484	6.835	20.97
3.37E-13	5.0	6.839	4.971	6.824	26.61
1.13E-12	5.5	6.803	5.418	6.763	38.73
3.20E-12	6.0	6.569	5.771	6.468	70.17
5.07E-12	6.5	6.209	6.113	6.061	130.50
6.68E-12	7.0	5.822	6.451	5.641	221.14
8.17E-12	7.5	5.430	6.778	5.225	345.99
9.59E-12	8.0	5.038	7.090	4.817	514.76
1.10E-11	8.5	4.652	7.383	4.420	748.32
1.24E-11	9.0	4.273	7.654	4.034	1097.58
1.38E-11	9.5	3.905	7.901	3.662	1749.54

Valores de los moles de cada especie de acuerdo al tiempo de reacción hasta alcanzar el equilibrio químico.

Tabla A 9: Datos de la simulación: moles producidos de cada especie

Tiempo (segundos)	CO₂	H₂S	H	OH	HCO₃	HS	S	CO₃	NaOH	Na	H₂O
0	3.36E-05	2.33E-10	1.73E-15	11.313	0.000	0.002	6.844	0.000	0	25	69.198
1.76	3.64E-05	2.72E-10	2.67E-15	10.313	0.001	0.002	6.844	0.499	0	25	69.697
3.55	3.93E-05	3.24E-10	4.12E-15	9.314	0.001	0.002	6.843	0.999	0	25	70.196
5.40	4.24E-05	3.96E-10	6.41E-15	8.315	0.002	0.002	6.843	1.498	0	25	70.695
7.33	4.57E-05	4.98E-10	1.01E-14	7.317	0.003	0.003	6.843	1.997	0	25	71.193
9.40	4.92E-05	6.51E-10	1.61E-14	6.318	0.004	0.003	6.842	2.496	0	25	71.692
11.64	5.29E-05	8.97E-10	2.61E-14	5.321	0.005	0.004	6.841	2.995	0	25	72.189
14.17	5.68E-05	1.33E-09	4.38E-14	4.324	0.007	0.005	6.840	3.493	0	25	72.686
17.16	6.10E-05	2.19E-09	7.72E-14	3.330	0.011	0.006	6.838	3.989	0	25	73.181
20.97	6.54E-05	4.34E-09	1.48E-13	2.340	0.016	0.009	6.835	4.484	0	25	73.670
26.61	6.99E-05	1.24E-08	3.38E-13	1.368	0.029	0.015	6.824	4.971	0	25	74.142
38.73	7.43E-05	8.38E-08	1.13E-12	0.518	0.082	0.040	6.763	5.418	0	25	74.492
70.17	7.69E-05	5.33E-07	3.20E-12	0.194	0.229	0.101	6.468	5.771	0	25	74.317
130.50	7.88E-05	1.18E-06	5.07E-12	0.119	0.387	0.149	6.061	6.113	0	25	73.891
221.14	8.05E-05	1.83E-06	6.68E-12	0.087	0.549	0.181	5.641	6.451	0	25	73.423
345.99	8.23E-05	2.44E-06	8.17E-12	0.069	0.722	0.204	5.225	6.778	0	25	72.942
514.76	8.39E-05	3.00E-06	9.59E-12	0.056	0.910	0.221	4.817	7.090	0	25	72.454
748.32	8.56E-05	3.51E-06	1.10E-11	0.047	1.117	0.232	4.420	7.383	0	25	71.963
1097.58	8.72E-05	3.99E-06	1.24E-11	0.040	1.346	0.239	4.034	7.654	0	25	71.471
1749.54	8.88E-05	4.43E-06	1.38E-11	0.034	1.599	0.243	3.662	7.901	0	25	70.976

Coeficientes de actividad de las diferentes especies junto con la actividad del agua a 100°C, según tiempo de reacción, hasta alcanzar el equilibrio químico.

Tabla A 10: Datos de la simulación: coeficientes de actividad

Tiempo (segundos)	CO ₂	H ₂ S	H	OH	HCO ₃	HS	S	CO ₃	Na	H ₂ O
0	3.773	1.653	161.705	0.157	5.571	0.271	6.14E-04	1.988	1	0.835
1.76	3.501	1.676	115.673	0.157	5.403	0.260	6.04E-04	1.837	1	0.833
3.55	3.251	1.698	83.180	0.156	5.243	0.250	5.94E-04	1.701	1	0.830
5.40	3.023	1.721	60.123	0.156	5.091	0.241	5.85E-04	1.577	1	0.828
7.33	2.814	1.743	43.676	0.155	4.946	0.232	5.76E-04	1.465	1	0.826
9.40	2.621	1.765	31.886	0.154	4.807	0.224	5.68E-04	1.362	1	0.824
11.64	2.445	1.788	23.395	0.154	4.674	0.216	5.60E-04	1.269	1	0.822
14.17	2.282	1.810	17.250	0.153	4.548	0.209	5.52E-04	1.184	1	0.820
17.16	2.133	1.832	12.787	0.153	4.427	0.202	5.45E-04	1.106	1	0.818
20.97	1.995	1.853	9.537	0.152	4.313	0.196	5.38E-04	1.035	1	0.817
26.61	1.870	1.874	7.187	0.152	4.207	0.190	5.31E-04	0.972	1	0.815
38.73	1.761	1.892	5.658	0.151	4.127	0.185	5.25E-04	0.925	1	0.819
70.17	1.690	1.928	5.236	0.151	4.146	0.183	5.19E-04	0.929	1	0.869
130.50	1.634	1.987	5.183	0.150	4.211	0.183	5.13E-04	0.956	1	0.958
221.14	1.582	2.054	5.174	0.150	4.285	0.182	5.05E-04	0.987	1	1.064
345.99	1.533	2.121	5.178	0.149	4.363	0.181	4.98E-04	1.021	1	1.183
514.76	1.486	2.188	5.189	0.149	4.446	0.181	4.91E-04	1.058	1	1.313
748.32	1.441	2.250	5.208	0.148	4.534	0.180	4.85E-04	1.099	1	1.453
1097.58	1.399	2.308	5.235	0.148	4.625	0.180	4.78E-04	1.142	1	1.600
1749.54	1.359	2.358	5.272	0.147	4.721	0.179	4.72E-04	1.189	1	1.752

A.13 Datos del análisis preliminar

Tabla A 11: Porcentaje de remoción de H₂S (análisis preliminar)

		Concentración de NaOH (%p/p)				
		10	20	30	40	50
Flujo (g/s)	100	5.7	12.2	20.4	31.2	46.4
	200	11.4	24.2	40.4	61.8	69.2
	300	17.0	36.0	59.9	90.5	91.1
	400	22.5	47.5	78.5	99.9	99.9

Tabla A 12: Datos de Porcentaje de aprovechamiento de NaOH (análisis preliminar)

		Concentración de NaOH (%p/p)				
		10	20	30	40	50
Flujo (g/s)	100	95.7	97.8	98.7	99.2	99.5
	200	95.7	97.7	98.5	98.9	98.9
	300	95.5	97.5	98.2	97.9	73.0
	400	95.4	97.2	97.5	82.0	54.8

Tabla A 13: Datos de selectividad para el H₂S (análisis preliminar)

		Concentración de NaOH (%p/p)				
		10	20	30	40	50
Flujo (g/s)	100	103371	151897	271976	790181	2191780
	200	67623	151038	270800	795272	1488782
	300	67240	150083	269217	402813	68110
	400	66843	148994	266581	62196	51275