

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**“ELABORACION DEL FORMIATO DE POTASIO A PARTIR DEL  
ACIDO FORMICO”**

INFORME  
PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTADO POR  
FLORES LEIVA EVARISTO

ASESOR  
ING° JUAN MEDINA COLLANA

CALLAO NOVIEMBRE 2015

PERÚ

**DICTAMEN**

**A :DR. LUIS CARRASCO VENEGAS**  
**DECANO FIQ**

**DE :ING HUGO AVALOS JACOBO**

Presidente de Jurado

**ASUNTO : INFORME COLEGIADO SOBRE LEVANTAMIENTO DE**  
**OBSERVACIONES A INFORME POR EXPERIENCIA LABORAL**

**FECHA :Callao 14 de Enero del 2016**

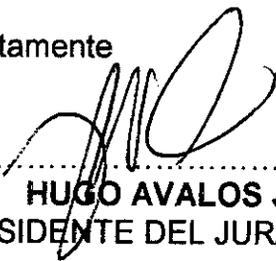
---

Por el presente me dirijo a Ud. en relación al Informe por experiencia laboral del Bachiller Evaristo Flores Leiva titulado: ELABORACION DEL FORMIATO A PARTIR DEL ACIDO FORMICO. Al respecto:

Luego de las reiteradas observaciones y teniendo en cuenta que los diversos miembros del jurado han alcanzado su informe los mismos que se anexan, en los cuales expresan que el Sr. Evaristo Flores Leiva ha cumplido con el levantamiento de las observaciones del jurado a su informe.

El jurado declara favorable el levantamiento de las observaciones y propone que se continúen con los trámites consiguientes.

Atentamente

  
.....  
**ING° HUGO AVALOS JACOBO**  
**PRESIDENTE DEL JURADO**



Hugo  
Avalos

## **DEDICATORIA**

A mi padre póstumamente, madre  
y para mi hermano Pedro quienes  
sumaron de manera trascendental  
en mi formación.

## **AGRADECIMIENTO**

Agradezco a todos mis profesores de la UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO de la facultad de ingeniería química, por la enseñanza impartida y permitirme lograr uno de mis objetivos tan anhelados.

Agradezco a mis padres, que con sus sabios consejos y su inagotable, apoyo han contribuidos en mi formación profesional.

A mis hermanos, familiares y amigos que han contribuidos en el logro de este objetivo.

A mi asesor, jurados y colegas de mi universidad

## INDICE

|   |    |
|---|----|
| I INTRODUCCIÓN.....   | 01 |
| II RESEÑA DE LA EMPRESA .....   | 03 |
| 2.1 Política de la empresa.....   | 04 |
| 2.2 Plan estratégico.....   | 04 |
| III OBJETIVOS.....  | 06 |
| 3.1 Objetivo general.....   | 06 |
| 3.2 Objetivos específicos.....  | 06 |
| IV RESUMEN.....   | 07 |
| <br>  |    |
| ABSTRACT.....   | 08 |
| V FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....   | 09 |
| 5.1 Conceptos generales.....  | 09 |
| 5.1.1 Definición de reacción química.....                                     | 09 |
| 5.1.2 Clasificación de reacciones químicas.....                               | 10 |
| 5.1.3 Reactor químico.....  | 11 |
| 5.1.4 Balance estequiométrico para fase líquida.....                          | 12 |
| 5.2 Tipo de reactores químicos.....   | 12 |
| 5.3 Efecto del ion común.....   | 17 |
| 5.3.1 Disolución reguladora Tampón – Buffer.....                              | 18 |
| 5.3.2 Tipos de disoluciones reguladoras y mecanismos de<br>amortiguación..... | 19 |
| 5.4 Conceptos termodinámicos.....   | 24 |
| 5.4.1 Entropía.....   | 24 |

|  |    |
|--|----|
| 5.4.2 Entalpía.....                                      | 27 |
| 5.4.3 Energía libre de GIBBS.....                        | 32 |
| 5.4.4 Velocidad cinética para formiato de potasio.....   | 33 |
| 5.5 Propiedades físicas, químicas y termodinámicas ..... | 35 |
| 5.5.1 Ácido fórmico.....                                 | 35 |
| 5.5.2 Hidróxido de potasio.....                          | 37 |
| 5.5.3 Características principales del formiato.....      | 38 |
| 5.5.4 Aplicaciones de las salmueras de formiato.....     | 41 |
| VI ACTIVIDADES REALIZADAS EN LA EMPRESA.....             | 47 |
| 6.1 Actividades cotidianas.....                          | 47 |
| 6.2 Aportes realizados en beneficio de la empresa.....   | 50 |
| 6.3 Cálculos.....  | 52 |
| VII RESULTADOS .....                                     | 60 |
| 7.1 Discusión de resultados .....                        | 60 |
| VIII CONCLUSIONES.....                                   | 75 |
| IX RECOMENDACIONES.....                                  | 76 |
| X BIBLIOGRAFÍA.....                                      | 77 |
| XI ANEXOS.....   | 78 |

## INDICE DE TABLAS

|                    |    |
|--------------------|----|
| Tabla N° 5.1.....  | 32 |
| Tabla N° 5.2.....  | 36 |
| Tabla N° 5.3.....  | 37 |
| Tabla N° 5.4.....  | 39 |
| Tabla N° 6.5.....  | 57 |
| Tabla N° 6.6.....  | 57 |
| Tabla N° 7.7.....  | 61 |
| Tabla N° 7.8.....  | 63 |
| Tabla N° 7.9.....  | 63 |
| Tabla N° 7.10..... | 64 |
| Tabla N° 7.11..... | 65 |
| Tabla N° 7.12..... | 74 |

## INDICE DE GRAFICOS

|                     |    |
|---------------------|----|
| Gráfico N° 5.1..... | 40 |
| Gráfico N° 5.2..... | 40 |
| Gráfico N° 5.3..... | 45 |
| Gráfico N° 5.4..... | 46 |
| Gráfico N° 7.5..... | 65 |
| Gráfico N° 7.6..... | 74 |

## INDICE DE FIGURAS

|                    |    |
|--------------------|----|
| Figura N° 5.1..... | 11 |
| Figura N° 5.2..... | 17 |
| Figura N° 5.3..... | 38 |
| Figura N° 6.4..... | 48 |
| Figura N° 6.5..... | 49 |
| Figura N° 7.6..... | 66 |

## INDICE DE DIAGRAMAS

|                      |    |
|----------------------|----|
| Diagrama N° 6.1..... | 55 |
| Diagrama N° 6.2..... | 56 |

## I. INTRODUCCION

Los Productos Químicos empleados en el sector hidrocarburo desde la perforación, extracción y refinación del petróleo crudo son diversos, el presente informe detalla la elaboración del formiato de potasio de una densidad y pH estándar existente; como producto densificante en la etapa de perforación de pozos para el crudo del petróleo en la amazonia y alta mar del país como Ecuador y Perú. Dentro del marco en el manejo responsable del medio ambiente en cuanto a la extracción de los recursos no renovables como los hidrocarburos es una mística para los profesionales involucrados, aplicar, emplear productos Químicos amigables para la flora y fauna en el medio donde se desarrolla esta actividad extractiva. La elaboración del formiato de potasio es por la imperiosa demanda existente en el mercado Ecuatoriano para sector mencionado anteriormente y existen los siguientes métodos para la elaboración:

- a. Método de reacción sulfato de potasio con carbonato de calcio. Este proceso requiere un reactor heterogéneo (S-L), clarificador, evaporador para concentrar a la densidad requerida.
- b. Método de reacción por oxidación de metanol vía formaldehído. Este método es por previa oxidación de metanol con bicromato de potasio para convertirlo al formaldehído, y el formaldehído a la temperatura de 20 grados Celsius se encuentra en estado gaseoso.
- c. Método de reacción ácido fórmico con hidróxido de potasio. Este proceso es la reacción acido-base, y requiere un reactor CSTR - BATCH con agitación.

El método C desde la perspectiva tecnológica, económica, legal y ambiental es la más viable además desde el punto de vista de materia prima y procesos.

El presente informe plantea la elaboración de formiato de potasio por método de reacción con ácido fórmico.

## II RESEÑA DE LA EMPRESA

La empresa EMPREVENECU S.A, es una empresa ubicada en Quito - Ecuador en el cual el suscrito ha venido desarrollando asesorías e investigaciones aplicando los conocimientos de ingeniería química. La empresa se fundó 26 de diciembre del 2010 en sus inicios la actividad principal fue la comercialización de productos químicos y actualmente se mantiene comercializando varios productos químicos inorgánicos, orgánicos y también se dedica a la elaboración de algunos productos del mismo rubro para satisfacer las necesidades de sus clientes para sector extractivo de hidrocarburos.

Dentro del mundo globalizado, la gerente de la empresa incorpora un departamento de calidad, investigación e innovación que deben ser desempeñado por un profesional de ingeniero químico y dentro de las actividades empresariales comercializa productos químicos como KCl, HCOONa, HCOOK, surfactantes, secuestrantes de hierro, reductores de fricción, solventes mutuales para PETROAMAZONAS como cliente principal; EMPREVENECU S.A está en etapa de diversificar la comercialización de los productos para sector de la minería, tratamiento de aguas y, el departamento de calidad comprometido con la necesidad de la empresa está en proceso de implementar un sistema de gestión de la calidad en mejora continua; rigiéndose a los principios de la norma ISO 9001 – 2008, Gestión medio ambiental rigiéndose a los principios de la norma ISO 14001-2004, OHSAS 18001 – 2007.

## **2.1. Política de la Empresa**

La Empresa EMPREVENECU S.A es una empresa ecuatoriana dedicada a la comercialización, elaboración, asesoría en rubro de productos químicos para empresas petroleras, mineras, y tratamiento de aguas. Tiene una política constante de innovación, investigación y desarrollo de productos químicos en función de la demanda del mercado nacional, comprometidos con la política del sistema integrado de gestión. Gestión de la calidad en sus procesos, servicios, gestión medio ambiental, gestión de salud y seguridad ocupacional como una filosofía intrínseca corporativa.

## **2.2. El plan estratégico**

### **a. Visión**

Ser líderes en la comercialización de insumos y elaboración de productos químicos para el sector extractivo de hidrocarburos a nivel nacional de manera sostenida y eficaz.

### **b. Misión**

Somos una empresa que brinda comodidad en la comercialización de productos químicos para el sector hidrocarburo; respondiendo oportunamente a las necesidades de nuestros clientes, colaboradores, accionistas y proveedores.

### **c. Valores**

La empresa considera como valores claves a los siguientes:

- La honradez a nivel personal y profesional, que será desarrollada al máximo en las relaciones exteriores con los clientes y en las relaciones internas con los miembros de la organización.
- La innovación constante de productos y de equipos, conseguido mediante la I+D+I+A (Investigación, desarrollo, innovación, aplicación).
- El entusiasmo colectivo, mediante la implantación de una sincera política de relaciones basadas en la pertenencia y contribución, que ha conseguido la mejora de las condiciones físicas y psicológicas de todos los puestos de trabajo.
- La capacitación del personal, mediante la preparación conjunta de programas intensivos de adiestramiento y la formación de equipos auto-responsables para la consecución de objetivos negociados con la dirección.

### **III. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo General**

Establecer el método para la elaboración del formiato de potasio en solución acuosa a partir de ácido fórmico.

#### **3.2. Objetivos Específicos**

- a. Especificar los procesos de operación del reactor y materiales reactivos para la elaboración del formiato.
- b. Analizar las variables de operación como temperatura, flujo molar, densidad del formiato en el proceso para la elaboración.
- c. Determinar la degradación del formiato y su toxicidad.
- d. Evaluar el impacto ambiental del formiato en su aplicación.

#### IV. RESUMEN

El informe presentado describe “elaboración del formiato de potasio a partir del ácido fórmico” es una de las actividades desempeñadas dentro de las siguientes labores como:

Investigación de los patentes para la formulación, elaboración de productos químicos para sector hidrocarburo y estudiar la viabilidad económica, tecnológica e ingenieril. El procesos para elaboración de formiato por vía acido-base es una reacción instantánea irreversible de tipo CSTR – BATCH exotérmica y de conversión a 100%, el formiato de potasio es un producto densificante. Los materiales, instrumentos empleados son resistentes a la corrosión y de acero inoxidable AISI 316L, Además se requieren equipos de protección personal antiácidos y un ambiente ventilado con buena circulación de aire en zona de trabajo.

## **ABSTRACT**

The presented report describes "production of potassium formate from the formic acid" it is one of the activities recovered inside the following labors as:

Investigation of the clear ones for the formulation, production of chemical products for sector hydrocarbon and to study the economic, technological viability and engineer. The process for production of formate for route acid - base, which is an instantaneous irreversible reaction of type CSTR - exothermic BACHT and of conversion to 100 %, formate of potassium is a thickening product. The materials, instruments are resistant to the corrosion and of stainless steel AISI 316L. In addition there are needed antacid equipment of personal protection and an environment ventilated with good traffic of air in the zone of work.

## V. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 5.1. Conceptos generales

#### 5.1.1. Definición de reacción química

Se conoce como reacción química a aquella operación unitaria que tiene por objeto distribuir de forma distinta los átomos de ciertas moléculas para formar nuevos productos. El lugar físico donde se llevan a cabo las reacciones químicas se denominan reactor químico. Según Fogler S, los factores para tener en cuenta a la hora de llevar a cabo o desarrollar una reacción química son:

- a. Condiciones de presión, temperatura, composición necesarias para que los materiales entren en estado de reacción.
- b. Las características termodinámicas y cinéticas de la reacción.
- c. Las fases (sólido, líquido, gaseoso) que se encuentran presentes en la reacción

#### Formas de cambios químicos

- Descomposición, consiste en que una molécula se divide en moléculas más pequeñas, átomos o radicales.
- Combinación, ésta se realiza cuando una molécula o átomo se une con otra especie para formar un compuesto nuevo.
- Isomerización, en este caso la molécula no efectúa ninguna descomposición externa o adición a otra, es simplemente un cambio de configuración estructural interna.

### 5.1.2. Clasificación de las reacciones químicas

A continuación se muestra la clasificación de las reacciones químicas según Levenspiel.

a. Reacciones homogéneas

Cuando se afecta solamente una fase, ya sea gaseosa, sólida, líquida.

b. Reacciones heterogéneas

Cuando se requiere la presencia de al menos dos fases para que tenga lugar la reacción a una velocidad deseada.

c. Reacciones enzimáticas

Utilizan catalizadores biológicos (proteínas con alto peso molecular, con centros activos, y que trabajan a bajas temperaturas)

d. Reacciones catalíticas

Son aquellas reacciones que requieren de una sustancia adicional para modificar la velocidad de reacción; esta sustancia por su mera presencia provoca la reacción química, reacción que de otro modo no ocurriría.

e. Reacciones no catalíticas

Los materiales reactantes no necesitan ninguna sustancia adicional para dar lugar a la reacción química.

f. Reacciones auto catalíticas

En esta reacción, uno de los productos formados actúa como catalizador participando en otra etapa del proceso donde la velocidad de reacción es más rápido que en la primera.

g. Reacciones exotérmicas

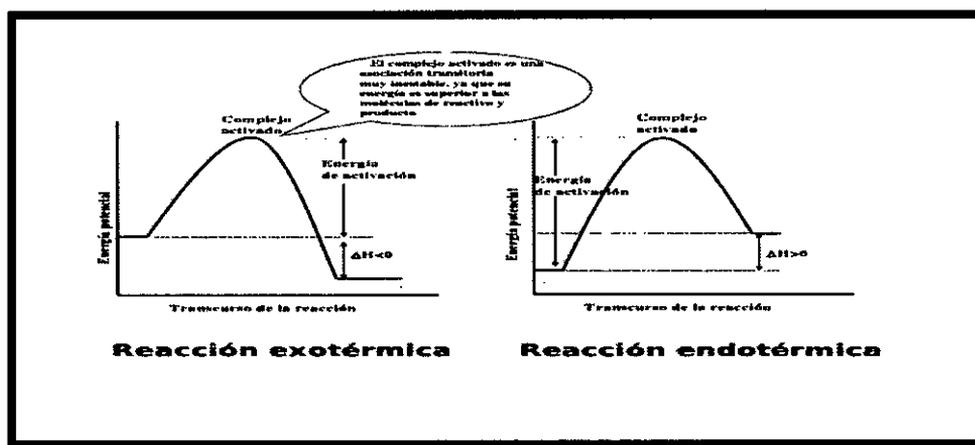
Son aquellas reacciones químicas, en el cual donde genera calor de reacción llamado entalpia de reacción y de signo negativo.

## h. Reacciones endotérmicas

Son aquellas reacciones químicas que requieren adicionar calor para existencia de dicha reacción y es de signo positivo.

FIGURA Nº 5.1

### CALOR DE REACCION EN EL TRANCURSO DEL PROCESO



Fuente: Fundamentos termodinámicas de reacción J.M. SMITH

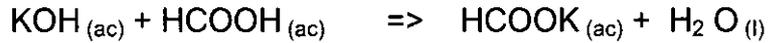
### 5.1.3. Reactor químico

Un reactor químico es una unidad procesadora diseñada para que en su interior se lleve a cabo una o varias reacciones químicas. Dicha unidad procesadora está constituida por un recipiente cerrado, el cual cuenta con líneas de entrada y salida para sustancias químicas, y está gobernado por un algoritmo de control. Los reactores químicos tienen como funciones principales:

- Asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactantes en el interior del tanque, para conseguir una mezcla deseada con los materiales reactantes.
- Proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador, para conseguir la extensión deseada de la reacción.

- Permitir condiciones de presión, PH, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar en el grado y a la velocidad deseada, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción.

#### 5.1.4 Balance Estequiométrico para fase líquida



|          |             |             |             |             |  |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|--|
| $t=0,$   | $C_{A0}$    | $C_{B0}$    | -           | -           |  |
| $t>0,$   | $C_{A0}X_A$ | $C_{A0}X_A$ | $C_{A0}X_A$ | $C_{A0}X_A$ |  |
| $t = t,$ | $C_A$       | $C_B$       | $C_C$       | $C_D$       |  |

En el equilibrio:

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A)$$

$$C_B = C_{A0} (\theta_B - X_A)$$

$$C_C = C_D = C_{A0} X_A$$

$$\theta_B = C_{B0}/C_{A0}$$

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (\text{Conversión})$$

## 5.2. Tipos de reactores químicos

Según H. SCOTT FOGLER, existen infinidad de los tipos de reactores químicos, y cada uno responde a las necesidades de una situación en particular, entre los tipos más importantes, más conocidos y mayormente utilizados en las industrias se puede mencionar los siguientes:

### a. Reactor discontinuo

Es aquel reactor donde no entra ni sale material durante la reacción, al inicio del proceso se introduce los materiales, se lleva a las condiciones de presión

y temperatura requeridas, y se deja reaccionar por un tiempo preestablecido, luego se descargan los productos de la reacción y los reactantes no convertidos. También es conocido como reactor tipo Batch

#### **b. Reactor continuo**

Mientras tiene lugar la reacción química al interior del reactor, éste se alimenta constantemente de material reactante, y también se retira ininterrumpidamente los productos de la reacción.

#### **c. Reactor semi – continuo**

Es aquel en el cual inicialmente se carga de material todo el reactor, y a medida que tiene lugar la reacción, se va retirando productos y también incorporando más material de manera casi continuo.

#### **d. Reactor tubular**

Es un reactor de operación continua, con movimiento constante de uno o todos los reactivos en una dirección espacial seleccionada, y en el cual no se hace ningún intento por inducir al mezclado. Tienen forma de tubos, los reactivos entran por un extremo y salen por el otro.

#### **e. Tanque con agitación continua**

Este reactor consiste en un tanque donde hay un flujo continuo de material reaccionante y desde el cual sale continuamente el material que ha reaccionado. La agitación del contenido es esencial, debido a que el flujo interior debe estar en constante circulación y así producir una mezcla uniforme.

#### **f. Reactor de lecho fluidizado**

Se utiliza para reacciones donde intervengan un sólido y un fluido. En estos reactores la corriente se hace pasar a través de las partículas sólidas, a una

velocidad suficiente para suspenderlas, con el movimiento rápido de partículas se obtiene una alta uniformidad en la temperatura evitando la formación de zonas calientes.

#### **g. Reactor de lecho fijo**

Los reactores de lecho fijo consisten en uno o más tubos empacados con partículas de catalizador, que operan en posición vertical. Las partículas catalíticas pueden variar de tamaño y forma: granulares, cilíndricas, esféricas. En algunos casos, especialmente con catalizadores metálicos como el platino, no se emplean partículas de metal, sino que éste se presenta en forma de mallas de alambre. El lecho está constituido por un conjunto de capas de este material.

#### **h. Reactor de lecho con escurrimiento**

En estos reactores el catalizador sólido está presente como en el lecho fijo. Los reactivos se hacen pasar en corrientes paralelas o a contracorriente a través del lecho.

#### **i. Reactor de lecho de carga móvil**

Una fase fluida pasa hacia arriba a través de un lecho formado por sólidos. El sólido se alimenta por la parte superior del lecho, se mueve hacia abajo de la columna y se saca por la parte inferior.

#### **j. Reactor de burbujas**

Permiten hacer burbujear un reactivo gaseoso a través de un líquido con el que puede reaccionar, porque el líquido contiene un catalizador disuelto, no volátil u otro reactivo. El producto se puede sacar del reactor en la corriente gaseosa.

#### **k. Reactor con combustible en suspensión**

Son similar a los reactores de burbujeo, pero la fase "líquida" está formada por una suspensión de líquidos y partículas finas del catalizador sólido.

#### **l. Reactor de mezcla perfecta**

En este reactor las propiedades no se modifican ni con el tiempo ni con la posición, y que suponemos que estamos trabajando en estado de flujo estacionario y la mezcla de reacciones uniformes. El tiempo de mezcla tiene que ser muy pequeño en comparación con el tiempo de permanencia en el reactor. En la práctica se puede llevar a cabo siempre que la mezcla fluida sea poco viscosa y esté bien agitada.

#### **m. Reactores de recirculación**

Pueden ser con dispositivo separador, cuando se toma parte de la corriente de salida y se llevan directamente a la entrada del reactor. Sin dispositivo separador, cuando en la salida del reactor colocamos un dispositivo separador que hace que se separen reactivos y productos, luego los reactivos se recirculan de nuevo al reactor.

#### **n. Reactores de membrana**

Son aquellos que combinan la reacción y la separación en una sola unidad; la membrana selectivamente remueve una de las especies reactantes o productos. Estos reactores han sido comúnmente usados para aplicaciones en las cuales los rendimientos de la reacción están limitados por el equilibrio. También han sido propuestos y usados para otras aplicaciones; para incrementar el rendimiento y la selectividad de reacciones enzimáticas y catalíticas influyendo a través de la membrana sobre la concentración de una

o más especies intermedias, removiendo las selectivamente (o ayudando a mantenerlas en una concentración baja), y para proveer una interfase controlada entre dos o más reactantes.

#### **o. Fermentadores**

Este tipo de reactores utilizan hongos, los cuales forman un cultivo, el cual a su vez se transforma en una "sopa" espesa que contiene crecimientos filamentosos.

#### **p. Reactor trickle bed**

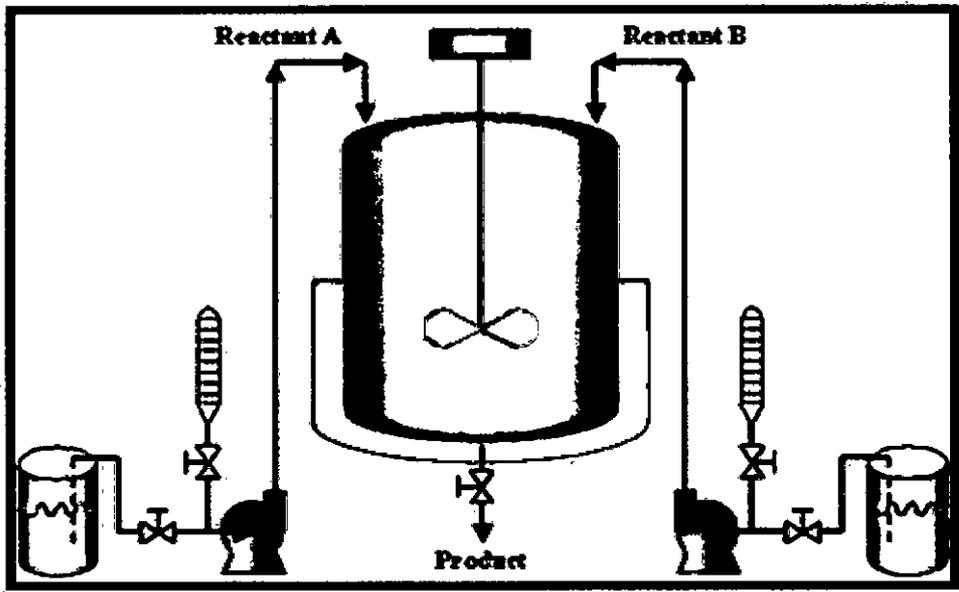
Este tipo de reactor supone la existencia de un flujo continuo de gas y otro de líquido hacia abajo sobre un lecho fijo de partículas sólidas catalíticas. También se pueden mencionar los reactores Isotérmicos, que son aquellos que trabajan u operan a una misma temperatura del flujo de alimentación y del proceso de reacción; y también los reactores Isobáricos, que son aquellos que trabajan u operan a una presión constante. A continuación se elige a un tipo de reactor que se utiliza para elaborar formiato de potasio de aplicación para industria química (densificante para la perforación del crudo de petróleo)

#### **q. Reactor tanque agitado continuo (CSTR)**

Según Levenspiel, este tipo de reactor consta de un tanque con una agitación casi perfecta, en el que hay un flujo continuo de material reaccionante y desde el cual sale continuamente el material que ha reaccionado. La agitación no está difícil de alcanzar siempre y cuando la fase líquida no sea demasiada viscosa. El propósito de lograr una buena agitación es lograr que en el interior del tanque se produzca una buena mezcla de los materiales, Se puede considerar que la mezcla es buena o casi perfecta, si el tiempo de circulación de un elemento reactante dentro del tanque es alrededor de una centésima del

tiempo promedio que le toma al mismo elemento para entrar y salir del reactor. Este reactor también es conocido por sus siglas en inglés CSTR que significa Continuous Stirred Tank Reactor

FIGURA N° 5.2  
REACTOR CSTR



Fuente: TRALLERO AND SCHLEE, clasificación reactores CSTR

### 5.3. Efecto del ion común

El efecto del ion común es el desplazamiento del equilibrio causado por la adición de un compuesto que tiene un ion común con la sustancia disuelta. Este efecto tiene una función importante en la determinación del PH de una disolución y en la solubilidad de una sal poco soluble. El efecto del ion común y su relación con el pH de una disolución es solo un caso especial del principio de Le chatelier.



O simplemente:  $HA_{(ac)} \rightleftharpoons H^+(ac) + A^-_{(ac)}$

La constante de ionización  $K_a$  está dado por.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{Ec. (2)}$$

Reordenando:

$$[H^+] = \frac{[K_a][HA]}{[A^-]} \quad \text{Ec. (3)}$$

Y aplicando logaritmo negativo a ambos lados de la ecuación anterior se tiene:

$$\log [H^+] = \frac{-\log K_a + \log [A^-]}{[HA]} \quad \text{Ec. (4)}$$

Finalmente la ecuación Henderson – Hasselbalch

$$pH = \frac{pKa + \log [A^-]}{[HA]} \quad \text{Ec. (5)}$$

Pero  $pKa = -\log Ka$

$$pH = pKa + \log \frac{[base\ conjugada]}{[acido]} \quad \text{Ec. (6)}$$

Donde:

**[HA]** = Concentración del ácido [HCOOH]

**[A<sup>-</sup>]** = Concentración de la base conjugada [HCOO<sup>-</sup>]

### 5.3.1 Disolución reguladora TAMPON – BUFFER

Se denominan soluciones reguladoras, amortiguadora, tampón o buffer a ciertas disoluciones que por su composición, admiten adición de pequeñas cantidades de ácidos y de bases sin modificar de forma apreciable el valor de

su PH. Estas disoluciones tienen una gran importancia en procesos químicos industriales para mantener el PH de las disoluciones en unos márgenes de fluctuación.

### 5.3.2 Tipos de disoluciones reguladoras y mecanismos de amortiguación

Existen tres tipos de soluciones reguladoras:

- a. **Ácidos o bases fuertes moderadamente concentradas.** - En el primer caso el ácido fuerte o la base fuerte actúa como regulador del pH debido a su concentración, la introducción de una pequeña cantidad de ácido o base modifica muy poco la concentración total del ácido o base presente. Supongamos que se tiene una solución reguladora constituida por el ácido HA en elevada concentración, la adición de la base MOH en pequeña concentración disminuye muy poco la acidez.

En las disoluciones reguladoras constituidas por un ácido débil y su base conjugada (o viceversa) el mecanismo de regulación se basa en que la adición de una pequeña cantidad de ácido o de base modifica muy poco la relación ácido/base del sistema regulador, relación de la que depende el pH del sistema. Recordemos que cuando se tiene la mezcla de un ácido HA y una base A<sup>-</sup> de un mismo sistema el pH de la disolución se puede calcular, en la mayoría de los casos mediante la ecuación.

$$pH = \frac{pKa + pCa}{C_b} \quad \text{Ec. (7)}$$

Si se introduce un ácido fuerte HX en una concentración pequeña Cx, reacciones con la base A<sup>-</sup> disminuyendo su concentración y aumentando la del ácido HA. El valor del pH será modificado.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{p} \frac{C_a + C_x}{C_b - C_x} \quad \text{Ec. (8)}$$

En el caso de añadir una base fuerte MOH en concentraciones Cm, la expresión final del pH sería.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{p} \frac{C_a - C_m}{C_b + C_m} \quad \text{Ec. (9)}$$

Si la variación de la relación  $\frac{[HA]}{[A^-]}$  es pequeña también lo será la variación del pH.

Las formas ácida y básica de la mezcla reguladora se denominan reserva ácida y reserva básica, y son las responsables de neutralizar la adición de bases y ácidos respectivamente.

#### **b. Dilución de las mezclas reguladoras**

Teniendo en cuenta que el pH de una mezcla reguladora se puede calcular mediante la expresión.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \text{p} \frac{C_a}{C_b} \quad \text{Ec. (10)}$$

Se deduce que mientras no se modifique la relación Ca/Cb no se modifica el pH; por consiguiente la dilución de una mezcla reguladora, afectado por igual a Ca y Cb, no debe modificar la acidez de la misma, aunque si su capacidad reguladora ya que disminuyen las concentraciones de las reservas ácidas y alcalinas. Sin embargo, la ecuación utilizada es una simplificación de la ecuación general (para sistemas mono próticos)

$$pH = pKa + p \frac{C_{a-(H^+)+(OH^-)}}{C_{b+(H^+)-(OH^-)}} \quad \text{Ec. (11)}$$

Y solo puede utilizarse cuando  $C_a$  y  $C_b$  son suficientes elevadas respecto a  $[H^+]$  y  $[OH^-]$ . Si la disolución reguladora tiene un PH relativamente bajo (ácido fuerte) o alto (base fuerte) o las concentraciones  $C_a$  o  $C_b$  son bajas, entonces la dilución si afecta al pH de la mezcla e incluso puede hacer que la disolución reguladora deje de serlo por disminución brusca del ácido (ácido reserva) o de base reserva (reserva alcalina)

### c. Capacidad de amortiguación

Desde un punto de vista cualitativo puede conocerse que una disolución reguladora tendrá mayor capacidad de amortiguación cuanto mayor sea las concentraciones de ácido y de base que contiene, ya que las reservas acidas y alcalinas, encargadas de neutralizar la adición de base y ácidos son mayores.

Esta capacidad de amortiguación puede también evaluarse de forma cuantitativa mediante el parámetro  $\beta$  propuesto por van Slyke y que viene expresado por las ecuaciones.

$$\beta = \frac{d C_b}{d pH} \quad (\text{Para adición de base})$$

$$\beta = - \frac{d C_a}{d pH} \quad (\text{Para adición de ácido})$$

Siendo  $C_b$  y  $C_a$  los equivalentes por litro de base o de ácido fuerte necesarios para modificar en una unidad del valor del PH de la disolución amortiguadora. Cuando mayor sea al valor del parámetro  $\beta$  mayor será la capacidad amortiguadora de una disolución.

Se calcula el valor del parámetro  $\beta$  para el caso de adición de una base fuerte a una disolución amortiguadora que contiene el ácido HCOOH y la base KOH en concentraciones  $C_a$  y  $C_b$  respectivamente

$$(C_a + C_b = C_i)$$

En la disolución se cumplirá el balance de cargas.

$$[K^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

Donde:

$$[A^-] = [HCOO^-]$$

Pero como  $[K^+]$  es la concentración de la base puesta queda:

$$C_b = [A^-] - [H^+] + [OH^-] \quad \text{Ec. (12)}$$

Y sustituyendo  $[A^-]$  y  $[OH^-]$  en función de  $[H^+]$

$$C_b = \frac{C_i \cdot K_a}{K_a + [H^+]} - [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]}$$

Al añadir un ácido o una base fuerte se alteran las concentraciones de HCOOH y de HCOO<sup>-</sup>. En este caso de añadir una base en una cantidad infinitesimal se producirá un incremento semejante en  $C_b$ .

$$dC_b = d \frac{C_i \cdot K_a}{K_a + [H^+]} - d[H^+] + d \frac{K_w}{[H^+]} \quad \text{Ec. (13)}$$

La variación de  $C_b$  respecto a  $[H^+]$  se obtiene diferenciando la ecuación anterior.

$$\frac{dC_b}{d[H^+]} = - \frac{C_i \cdot K_a}{[K_a + [H^+]]^2} - 1 - \frac{K_w}{[H^+]^2} \quad \text{Ec. (14)}$$

Por otra parte se tiene que:

$$dpH = - \frac{1}{2.3} d * \ln [H^+] = - \frac{d [H^+]}{2.3 [H^+]} \quad \text{Ec. (15)}$$

Sustituyendo  $d [H^+]$  en la expresión anterior se llega a la fórmula de van Slyke:

$$\beta = \frac{dCb}{dpH} = 2,3 \left[ \frac{Ci \cdot Ka \cdot [H^+]}{[Ka + [H^+]]^2} + [H^+] + \frac{Kw}{[H^+]} \right] \quad \text{Ec. (16)}$$

Esta ecuación consta de tres sumando que corresponden a la capacidad de amortiguación del sistema  $\frac{HA}{A^-}$ , de los protones del agua y de los iones OH<sup>-</sup> del agua.

$$\beta = \beta_{HA-A^-} + \beta_{H^+} + \beta_{OH^-} \quad \text{Ec. (17)}$$

Los últimos sumandos corresponden a la capacidad amortiguadora del disolvente y también de los ácidos y bases fuertes. El primer sumando, correspondiente a la capacidad amortiguadora del sistema HA–A<sup>-</sup> presenta un valor máximo para [H<sup>+</sup>] = Ka, es decir cuando la disolución reguladora contiene al ácido HA y a la base A<sup>-</sup> en iguales concentraciones, igual cantidad de reserva ácida y de reserva alcalina.

## 5.4. Conceptos termodinámicos

### 5.4.1. Entropía

Veremos el concepto de entropía y su utilidad en el análisis de procesos que interesan al ingeniero químico.

#### a. Concepto de entropía – desigualdad de Clausius

La desigualdad de Clausius es una relación entre las temperaturas de un número arbitrario de fuentes térmicas y las cantidades de calor entregadas o absorbidas por ellas, cuando a una sustancia se le hace recorrer un proceso cíclico arbitrario durante el cual intercambia calor con las fuentes, esta desigualdad viene dada por:

$$\frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{Ec. (18)}$$

En el caso de una cantidad infinita de fuentes, usamos para recorrer el proceso un cambio de calor  $dQ$ .

$$\frac{dQ}{T} = 0 \quad \text{Ec. (19)}$$

Como estamos imponiendo esta diferencial es una diferencial exacta y diremos que representa a una función de estado  $S$  que puede representarse por  $dS$ . Esta cantidad  $S$  recibe el nombre de Entropía del sistema y la ecuación.

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad \text{Ec. (20)}$$

Establece que la variación de entropía de un sistema entre dos estados de equilibrio cualquiera se obtiene llevando el sistema a lo largo de cualquier camino reversible.

En la práctica generalmente los procesos no son del todo reversible por lo que la entropía aumenta, no es conservativa y es en gran parte el misterio de este concepto.

#### **b. Características asociadas a la entropía**

La entropía se define como un estado de equilibrio. Solamente pueden calcularse variaciones de entropía; La entropía de un sistema en estado de equilibrio es únicamente función del estado del sistema y es independiente de su historia pasada, la entropía puede calcularse como una función de las variables termodinámicas del sistema, tales como “la presión y la temperatura” o “la presión y el volumen”.

#### **c. Transferencia de entropía**

La entropía está relacionada con la aleatoriedad del movimiento molecular (energía térmica) por esto la entropía de un sistema no decrece si no hay cierta interacción externa, ocurre que la única manera que el hombre puede reducir la energía térmica es transfiriendo en forma de calor a otro cuerpo, aumentando así la energía térmica del segundo cuerpo y por ende su entropía. Por otro lado transfiriendo energía térmica es posible reducir la entropía de un cuerpo si esta transferencia de energía es reversible la energía total permanece constante y si es irreversible la entropía aumenta; de lo anterior se concluye que el calor es un flujo de entropía.

#### **d. Irreversibilidad y entropía**

Es imposible extraer calor de una única fuente y hacer funcionar una máquina cíclica; en cambio podríamos hacer funcionar una máquina entre dos fuentes, una caliente y otra fría, extrayendo calor de una y entregándosela a la otra y disponiendo de una parte de este calor para producir trabajo mecánico.

Una vez que las fuentes han alcanzado la misma temperatura, esta oportunidad está irremediablemente perdida. Por lo tanto cualquier proceso irreversible en una máquina térmica disminuye su rendimiento reduce la cantidad de trabajo mecánico que puede obtenerse con una cierta cantidad de calor absorbido por la sustancia que evoluciona.

#### **e. Principio de aumento de entropía**

Todos los procesos reales son irreversibles. Se producen a una velocidad con diferencias finitas de temperatura y de presión entre las diferentes partes de un sistema o entre un sistema y el medio ambiente.

La entropía no se conserva, sin embargo excepto en los procesos reversibles o falta de propiedad de la función entropía, el calor generado por la reacción exotérmica es igual al calor recibido por el agua fría del refrigerante, sin embargo la entropía de la salmuera del formiato caliente disminuye y la del agua fría aumenta para el proceso BATCH; pero el aumento es mayor que la disminución por lo que la entropía del refrigerante aumenta.

¿De dónde ha salido esta entropía adicional? La respuesta es que ha sido creada durante el proceso de reacción. Por otra parte una vez que fue creada la entropía no puede ser destruida, el universo debe cargar con este

aumento de entropía "la energía no puede ser creada ni destruida" nos dice el primer principio de la termodinámica.

#### **5.4.2. Entalpía**

Entalpía "calor agregado" o formado por una magnitud termodinámica, simbolizada con la letra H mayúscula cuya variación expresa una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico, es decir la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno.

En la historia de la termodinámica se han utilizado distintos términos para denotar lo que hoy conocemos como entalpía de un sistema. Originalmente se pensó que la palabra «entalpía» fue creada por Émile Clapeyron y Rudolf Clausius a través de la publicación de la relación de Clausius - Clapeyron en The Mollier Steam Tables and Diagrams de 1827, pero el primero que definió y utilizó el término entalpía fue el holandés Heike Kamerlingh Onnes, a principios del siglo XX. Usualmente la entalpía se mide, dentro del Sistema Internacional de Unidades, en joule. El caso más típico de entalpía es la llamada entalpía termodinámica de esta cabe distinguir la función de Gibbs que corresponde con la energía libre, mientras que la entalpía molar es aquella que representa un mol de la sustancia constituyente del sistema. La entalpía (simbolizada como H, también llamada contenido de calor, y calculada en Julios en el S.I de unidades o también en kcal, sistema anglo BTU), es una función de estado extensiva que se define como la transformada de Legendre de la energía interna con respecto del volumen.

##### **a. Derivación**

El principio de estado que establece la ecuación fundamental de un sistema termodinámico puede expresarse en su representación energética, como:

$$U = U(S, V, \{N_i\}) \quad \text{Ec. (21)}$$

Donde  $S$  es la entropía,  $V$  el volumen y  $N_i$  la composición química del sistema. Para aquellos casos sin perder información sobre el sistema expresar la ecuación fundamental en términos de la entropía, la composición y la presión en vez del volumen, se aplica la siguiente transformada de Legendre a la ecuación fundamental.

$$U(S, P, \{N_i\}) = U(S, V, \{N_i\}) - V \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N_i\}} = H(S, P, \{N_i\}) \quad \text{Ec. (22)}$$

Y como:

$$P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \{N_i\}} \quad \text{Ec. (23)}$$

Es la presión del sistema, se define la entalpía como:

$$H = U + PV \quad \text{Ec. (24)}$$

### **b. Principio de mínima entalpía**

El segundo principio de la termodinámica que afirma que todo estado de equilibrio es un estado de entropía máxima, se convierte en el principio de mínima energía en la representación energética del sistema. Este principio se traslada a la representación entálpica invariable, el sistema alcanzará el estado de equilibrio para una presión dada, los parámetros termodinámicos varían de tal forma que la entalpía del sistema sea la mínima posible.

Sea un sistema que se deja evolucionar a presión constante sin variar su composición. Diferenciando la entalpía:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad \text{Ec. (25)}$$

y como:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i * dN_i \quad \text{Ec. (26)}$$

Se tiene que:

$$dH = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i * dN_i + PdV + VdP \quad \text{Ec. (27)}$$

Ahora si la transformación es a presión constante ( $dP = 0$ ) y la composición no varía ( $dN = 0$ ), se tiene:

$$dH = TdS \quad \text{Ec. (28)}$$

La variación de entalpía para un proceso reversible se puede identificar  $TdS$  con el calor intercambiado en este caso se puede interpretar la entalpía que es el calor intercambiado por el sistema a presión constante. Es importante recalcar que la definición  $dH = T * dS$  es estrictamente exacta para  $P = \text{cte}$  y  $N = \text{cte}$ ; su identificación como calor intercambiado depende de que el proceso sea reversible, si no lo es  $dH = TdS$  seguirá siendo cierto, pero no es que  $TdS$  sea calor. Como muchas reacciones químicas se producen a presión constante y la materia se conserva, la entalpía es comúnmente empleada como marcador energético en las reacciones químicas, el calor liberado o absorbido por la reacción se interpreta como una variación de entalpía. La presencia de presión también permite emplear la entalpía como marcador energético en aquellos ramos en los que las diferencias de presión a volumen constante sean relevantes.

### **c. Entalpía química**

Para una reacción exotérmica presión constante la variación de entalpía del sistema es igual a la energía liberada en la reacción incluyendo la energía conservada por el sistema y la que se pierde a través de la expansión contra

el entorno (es decir que cuando la reacción es exotérmica la variación de entalpía del sistema es negativa)

Análogamente para una reacción endotérmica la variación de entalpía del sistema es igual a la energía absorbida durante la reacción incluyendo la energía perdida por el sistema y ganado a través de la expansión contra el entorno (en las reacciones endotérmicas el cambio de entalpía es positivo para el sistema, porque gana calor), la entalpía total de un sistema no puede ser medida directamente; la variación de entalpía de un sistema sí puede ser medida, la variación de entalpía se define mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta H = H_{final} - H_{inicial} \quad \text{Ec. (29)}$$

- $\Delta H$  es la variación de entalpía.
- $H_{final}$  es la entalpía de reacción química de los productos.
- $H_{inicial}$  es la entalpía de reacción química de los reactivos.

La entalpía de reacción es la energía asociada a una reacción, y viene dada por la suma de las entalpías de formación de los productos menos de los reactivos según sus coeficientes estequiométricos ( $n$ ), siendo las entalpías de formación de los elementos en su estado natural iguales a cero.

$$\Delta H_R = \sum \eta_P \Delta H_{fp} - \sum \eta_R \Delta H_{fR} \quad \text{Ec. (30)}$$

#### **d. Entalpía estándar o normal**

La variación de la entalpía estándar (denotada como  $H^0$ ) es la variación que ocurre en un sistema cuando una unidad equivalente de materia se transforma mediante una reacción química bajo condiciones normales, Sus unidades son los kJ/mol en el sistema internacional; Obteniéndose la variación de entalpía de formación de todos los reactivos y productos. Otras

reacciones con variaciones de entalpía estándar son la combustión y la neutralización.

#### **e. Entalpía de disolución**

La entalpía de disolución o calor de disolución es el cambio de entalpía asociado a la disolución de una sustancia en un solvente a presión constante.

El calor de disolución es una de las tres dimensiones del análisis de solubilidad, Se expresa más frecuentemente en kJ/mol a temperatura constante. El calor de disolución de una sustancia está definido como la suma de la energía absorbida o energía endotérmica (+ kJ/mol "positivos"), y la energía liberada o energía exotérmica (– kJ/mol "negativos") El proceso de disolución puede verse, termodinámicamente, como si consistiera en tres etapas:

- Ruptura de las atracciones soluto-soluto (endotérmica), la energía reticular en el caso de las sales.
- Ruptura de las atracciones solvente-solvente (endotérmica) el enlace de hidrógeno en el agua.
- Formación de atracciones solvente – soluto (exotérmica), en la solvatación.
- El valor del cambio de entalpía global es la suma de los cambios de entalpía individuales de cada paso.

**TABLA (N° 5.1)**

**CALOR DE DISOLUCIÓN POTÁSICA EN AGUA.**

| <b>Calor de solución para hidróxido de potasio</b>    |       |
|---|-------|
| Hidróxido de potasio                                  | 57,61 |
| Cambio en entalpía $\Delta H^\circ$ en kJ/mol en agua |       |

**Fuente:** procesos químicos industriales Richard M Stephenson

### 5.4.3 Energía libre de GIBBS

En termodinámica, la energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico, es decir una función de estado extensiva con unidades de energía que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes)

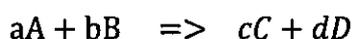
$$G = H - TS \quad \text{Ec. (31)}$$

Donde H es la entalpía o contenido de calor; T es la temperatura y S es la entropía del sistema. Fue desarrollada en los años 1870 por el físico – matemático estadounidense Williard Gibbs.

#### a. Cambios de energía libre estándar

La energía libre de reacción, se denota  $\Delta G_{\text{reacción}}$  es el cambio de energía en una reacción a condiciones estándares. En esta reacción los reactivos en su estado estándar se convierten en productos en su estado estándar.

Dada la siguiente ecuación química:



La energía libre se calcula como:

$$\Delta G_{\text{reaccion}} = (c * \Delta G_{f(C)} + d * \Delta G_{f(D)}) - (a * \Delta G_{f(A)} + b * \Delta G_{f(B)})$$

Ec. (32)

Donde A y B son los reactivos en estado estándar y C; D son los productos en su estado estándar. Además a, b, c y d son sus respectivos coeficientes estequiométricos, en general:

$$\Delta G_{reaccion} = \sum_i n_i * \Delta G_{f(prod)} - \sum_j m_j * \Delta G_{f(react)} \quad \text{Ec. (33)}$$

Donde  $n_i$  y  $m_j$  son la multiplicación de los coeficientes estequiométricos. Así como en el cálculo de la entalpía, en la energía libre estándar de formación para cualquier elemento en su forma estable (1 atm y 25°C) es 0. La variación de energía libre de GIBBS para un proceso a temperatura y presión constantes viene dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad \text{Ec. (34)}$$

La temperatura puede ser un factor determinante a la hora de hacer que un proceso sea espontáneo o no lo sea.

Significado de:  $\Delta G$

- La condición de equilibrio es:  $\Delta G = 0$
- La condición de espontaneidad es:  $\Delta G < 0$
- El proceso no es espontáneo cuando:  $\Delta G > 0$

#### 5.4.4. Velocidad Cinética para Formiato de Potasio

##### a. Aspecto cinético

La reactividad depende de la diferencia de entalpías libres entre los estados iniciales y activado (barrera de energía,  $\Delta G_r = -RT \cdot \ln K$ ), e indica la velocidad con que el sistema avanza hacia el equilibrio.

##### b. Reacciones en fase líquida

Para una reacción que ocurre en la fase líquida se expresa de la siguiente forma.

$$\prod \frac{(f^{\wedge}_i)^{\nu_i}}{f^{o_i}} = k \quad \text{Ec. (35)}$$

Para el estado estándar acostumbrado para líquidos  $f^o_i$  es la fugacidad de un líquido puro  $i$  a la temperatura del sistema y a 1 bar. Y el coeficiente de actividad se define como:

$$f^{\wedge}_i = \gamma_i \cdot x_i \cdot f_i \quad \text{Ec. (36)}$$

Donde  $f_i$  es la fugacidad del líquido puro  $i$  a la temperatura y presión de la mezcla en equilibrio. La relación de fugacidad se puede expresar ahora:

$$\left( \frac{f^{\wedge}_i}{f^{o_i}} \right) = \left[ \frac{(\gamma_i \cdot x_i \cdot f_i)}{f^{o_i}} \right] = \gamma_i \cdot x_i \cdot \left( \frac{f_i}{f^{o_i}} \right) \quad \text{Ec. (37)}$$

Puesto que la fugacidad de los líquidos son Funciones débiles de la presión, la relación  $\frac{f_i}{f^{o_i}}$  se toma con frecuencia como la unidad; la ecuación se evalúa primero para líquido puro  $i$  a temperatura  $T$  y presión  $P$ , y segundo para el líquido puro  $i$  a la misma temperatura pero a la presión del estado estándar  $P^o$  la diferencia entre ambas ecuaciones es .

$$G_i - G^{o_i} = R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{f_i}{f^{o_i}} \right) \quad \text{Ec. (38)}$$

Donde la expresión fundamental para evaluación; de una propiedad termodinámica, que es una ecuación general para un fluido homogéneo de composición contante como la siguiente denotación.

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT \quad \text{Ec. (39)}$$

Al integrar la ec - 5, a presión constante para el cambio de estado de líquido puro  $i$  de  $T^o$  a  $T$  es la siguiente.

$$G_i - G_i^o = - \int_{T^o}^T S_i \cdot dT \quad \text{Ec. (40)}$$

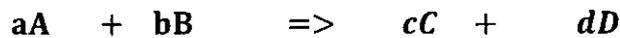
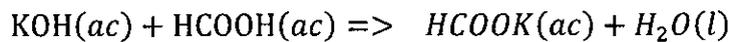
Relacionando con la Ec - 4.

$$R \times T \times \ln \left( \frac{f_i}{f_i^o} \right) = - S_i \times (T - T^o)$$

$$\ln \left( \frac{f_i}{f_i^o} \right) = - S_i \times \frac{(T - T^o)}{(R \times T)} \quad \text{Ec. (41)}$$

$$\prod_i (x_i \cdot \gamma_i)^{v_i} = K \cdot e^{\left[ \frac{(T^o - T)}{R \cdot T} \cdot \sum_i^n (v_i \cdot V_i) \right]} \quad \text{Ec. (42)}$$

Dada la ecuación de reacción:



### Ecuación cinética

Si  $a = b$  con  $C_{A,0} \neq C_{B,0}$ , la ecuación diferencial de la velocidad es :

$$-r_A = -\frac{dCA}{dt} = -\frac{dCB}{dt} = K \cdot CA \cdot CB \quad \text{Ec. (43)}$$

### Ecuación de Diseño

$$\frac{V}{FA_0} = \frac{XA}{-r_A} \quad \text{Ec. (44)}$$

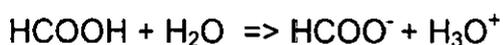
### Tiempo Espacial

$$t = (CA_0 - CA) / (k \cdot CA) \quad \text{Ec. (45)}$$

## 5.5 Propiedades Físicas, Químicas y Termodinámica

### 5.5.1 Ácido fórmico

También llamado ácido metanoico, es un ácido orgánico de un solo átomo de carbono. Su fórmula es H-COOH (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), el grupo carboxilo es el que le confiere las propiedades ácidas a la molécula. El pk del ácido fórmico es de 3,75. Teniendo en cuenta que el PH varía generalmente entre 0 y 14 podríamos decir que el ácido fórmico, pese a ser un ácido de origen natural es relativamente fuerte, el ácido metanoico es un ácido líquido, incoloro, de olor irritante, con punto de ebullición de 100,7°C y de congelación de 8,6°C . En el agua el ácido metanoico se disocia, reaccionando de la siguiente manera:



Solubilidad en el agua del ácido metanoico mayor o igual a 100 mg/mL de agua a 70°F, pKa del ácido metanoico: 3,75.

**TABLA N° 5.2**

#### PROPIEDADES QUÍMICAS DEL ÁCIDO FÓRMICO

|                           |                                |
|---------------------------|--------------------------------|
| Estado de agregación      | Líquido                        |
| Apariencia                | Incoloro                       |
| Densidad                  | 1218,3 Kg/m <sup>3</sup> .     |
| Masa molar                | 46,03 g/mol                    |
| Punto de fusión           | 282,1 o K (8,6°C)              |
| Punto de ebullición       | 373,8 K (101°C)                |
| Viscosidad                | 1,789 cP (20°C)                |
| Fórmula semi-desarrollada | CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |

**Fuente:** manual de Ingen ero Químico Perry, 9va edición, Tomo I.

### Propiedades termodinámicas de ácido fórmico

$$\Delta H_f^\circ = -98 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ = -80 \text{ Kcal/mol}$$

$$S^\circ = 21,9 \text{ Kcal/mol}$$

$$CP^\circ = 106,79 \text{ J/mol}$$

### 5.5.2 Hidróxido de potasio (en escamas)

#### a. Propiedades físicas:

|                               |   |                               |
|-------------------------------|---|-------------------------------|
| Fórmula                       | : | KOH                           |
| Masa molar                    | : | 56,1056 g/mol                 |
| Densidad                      | : | 2,04 g/cm <sup>3</sup>        |
| Punto de fusión               | : | 406°C                         |
| Denominación de la IUPAC      | : | hidróxido Potasio             |
| Punto de ebullición           | : | 1 327°C                       |
| Presión de vapor, kPa a 714°C | : | 0,13                          |
| Soluble en alcohol, glicerol  | : | 119°C a 25°C                  |
| Insoluble en éter y acetona   | : | 178°C a 100°C                 |
| Solubilidad de                | : | 110g/100g de H <sub>2</sub> O |

#### b. Propiedades termoquímicas

TABLA Nº 5.3

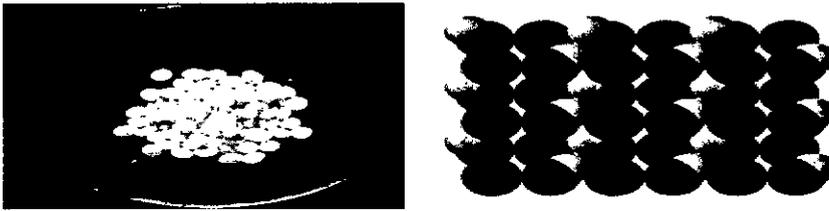
PROPIEDADES TERMOQUÍMICAS DE HIDRÓXIDO DE POTASIO.

|                                     |                       |
|-------------------------------------|-----------------------|
| $\Delta_f H_{\text{gas}}^\circ$     | = - 232 kJ/mol        |
| $\Delta_f H_{\text{liquido}}^\circ$ | = - 415,6 kJ/mol      |
| $\Delta_f H_{\text{sólido}}^\circ$  | = - 425 <u>kJ/mol</u> |
| $\Delta H_{f(\text{ac})}^\circ$     | = - 482,4 kJ/mol      |
| $\Delta G_{\text{of}}^\circ$        | = - 440,5 kJ/mol      |
| $S_{\text{CPo(s)}}^\circ$           | = 91,6 kJ/mol         |
|                                     | = 64,6 kJ/mol         |

Fuente: EIQ, BUI, TQ Fabio German Borgogno P.T Potásica.

## FIGURA N° 5.3

### HIDRÓXIDO DE POTASIO EN LENTEJAS



Fuente: EIQ, BUI, TQ Fabio Germán Borgogno.

#### 5.5.3. Características principales del formiato

Los formiatos son tipos de sales que provienen del ácido fórmico y hay tres tipos de formiatos que son de cesio, potasio y sodio usados para fluidos de perforación, completación, reacondicionamiento y fracturación. Son comunes en la industria de hidrocarburos, con aplicaciones tan diversas como fluidos para deshelar y hasta para alimentos balanceados, cosméticos.

Comencemos con un breve resumen de las diez razones más atractivas para reemplazar sus fluidos actuales por salmueras de formiato de alto desempeño.

- a. Al no haber material densificante no hay escurrimiento, mejoran las densidades circulantes equivalentes (ECD por sus siglas en inglés y hay mejores tasas de circulación global.
- b. La alta compatibilidad con los fluidos y minerales del reservorio
- c. Maximiza la protección del reservorio y mejora la productividad del pozo.
- d. Usar fluidos extremadamente versátiles en todas las fases de Perforación y completación de pozos elimina los costos de cambio de fluido.

- e. El flujo hidráulico optimizado maximiza la transmisión de potencia, facilita la limpieza del hoyo y aumenta la velocidad de penetración
- f. Sus propiedades alcalinas entregan sobresaliente protección contra la corrosión.
- g. Mejora el control del pozo y permite a cada tubería más rápida el desplazamiento.
- h. Excelente compatibilidad con elastómeros y polímeros.
- i. Facilita un registro de datos más rápido y preciso incluso con perforación de alcance extendido.
- j. Tienen el mejor perfil medio ambiental y de seguridad de todos los fluidos de perforación y completación.

#### TABLA N° 5.4

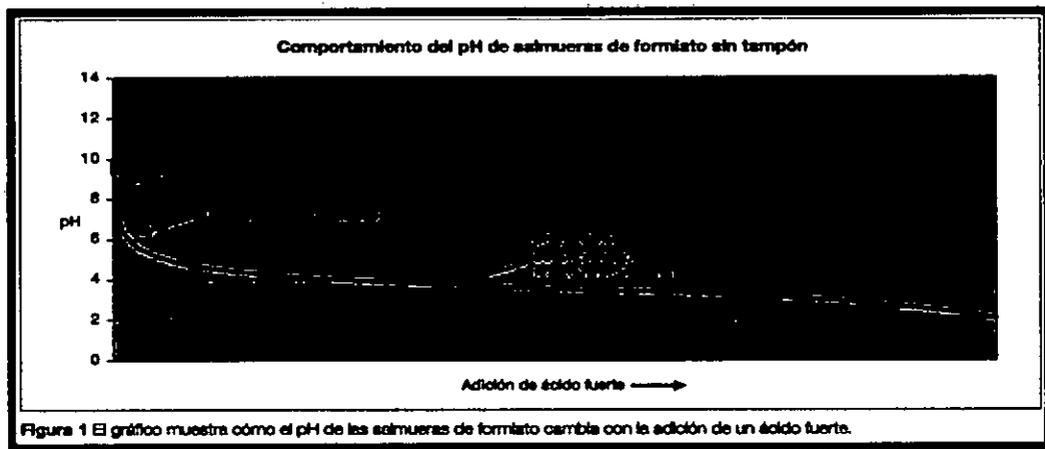
#### EL PH Y DISOCIACIÓN MOLAR EN PROPORCIÓN AL ÁCIDO FÓRMICO

| Relación molar teórica formiato / ácido fórmico en función de PH |  |
|--|--|
| PH   | Relación molar aproximada formiato / ácido fórmico |
| 10,75  | $10 \times 10^6$                                   |
| 9,75   | $10^6$   |
| 8,75   | $10^5$   |
| 7,75   | $10^4$   |
| 6,75   | $10^3$   |
| 5,75   | $10^2$   |
| 4,75   | 10   |
| 3,75   | 1  |
| 2,75   | $10^{-1}$  |
| 1,75   | $10^{-2}$  |
| 0,75   | $10^{-3}$  |

Fuente: Cabot Speciality Fluids Sección A6, pág. 3

### GRÁFICO (Nº 5.1)

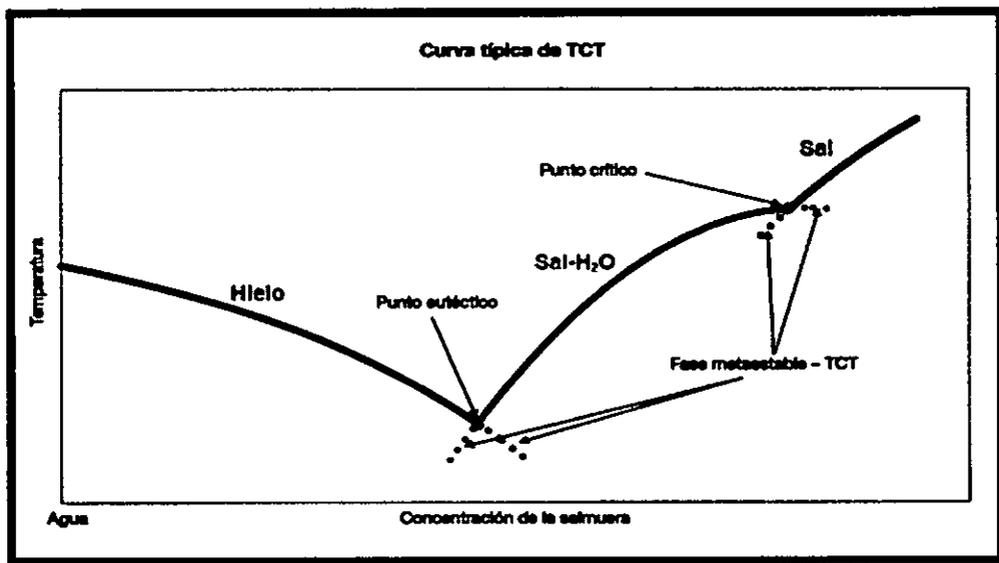
#### PH DE FORMIATO VS ADICIÓN DEL ÁCIDO EN PROCESO



Fuente: Cabot Speciality Fluids Sección A6, pág. 2

### GRÁFICO Nº 5.2

#### MECANISMO DE CRISTALIZACIÓN DEL FORMIATO



Fuente: Cabot Speciality Fluids Sección A5 pág. 3

(Grafico N° 5.2, pág. 40) es la Curva típica de TCT (o diagrama de fase) de salmuera, que consta de tres líneas de equilibrio de fases, un punto eutéctico y un punto crítico. Las líneas de equilibrio de fases representan condiciones en las que hay tres cristales sólidos diferentes en equilibrio de la salmuera. El punto eutéctico representa la concentración de la salmuera con la menor TCT, y el punto crítico es el punto donde las líneas de equilibrio de fases de las dos estructuras de sales diferentes se unen.

#### **5.5.4. Aplicaciones de las salmueras del formiato**

##### **a. Fluidos de perforación y completación**

Las salmueras de formiato son preparadas principalmente de potasio, que son los elementos metálicos más abundantes en el mar. Cuando es requerido para aumentar aún más la densidad del fluido, un sistema de salmuera - formiato de potasio que es un metal alcalino, combinada con la pronta biodegradabilidad del anión formiato, minimiza la posibilidad de impactos ambientales significativos o persistentes, asociados con la descarga de fluidos de perforación y completación basados en salmueras de formiato.

##### **b. Química**

- Altamente soluble en ambiente acuoso
- Cationes metálicos alcalinos naturalmente abundantes en agua de mar
- Iones hidratados estables en solución
- Adsorción potencial a los sedimentos
- Cantidad insignificante hidrolizada a ácido fórmico

### **c. Eco toxicología**

- Baja toxicidad para organismos marinos pelágicos
- Baja toxicidad a reprocesadores del sedimento marino
- Sin gen toxicidad significativa
- Alta tasa de biodegradación
- Bajo acumulación / biomagnificación.

Los hallazgos claves de un extensivo estudio de evaluación de impacto ambiental conducido por departamento de calidad e ingeniería de la empresa. El uso de salmueras de formiato puede disminuirla carga tóxica total en el ambiente que la recibe las salmueras de formiato tienen un alto potencial para recuperación y re – uso, reduciendo de este modo el volumen total de descargas químicas. Cualquier efecto tóxico es probable sea de corto plazo. La toxicidad crónica en el medio ambiente marino no es significativa y no se espera mortalidad significativa, aunque algunos organismos pueden exhibir comportamiento esquivo temporal.

Las evaluaciones cuantitativas de riesgo, siguiendo los enfoques recomendados por centro de investigación de PETROAMAZONAS, indican que el uso y descarga de salmueras de formiato, en una manera similar a muchos casos de estudio, no representa un riesgo significativo para el ambiente. El uso de fluidos de perforación y completación presenta a los operadores oportunidades de minimizar el impacto de la operación de construcción de un pozo. Estas oportunidades pueden ser descritas mejor en términos de las 5 R, asociadas a lograr la mejor opción medio ambiental practicable.

- Re-uso en muchas secciones del mismo pozo y reduce la necesidad de diferentes fluidos de perforación, espaciadores y químicos de limpieza.
- Recuperar las salmueras de formiato para uso en el próximo pozo y ahorrar en uso total de fluidos.
- Reducir el volumen de desperdicio total y toxicidad al eliminar el agente densificante y minimizar los aditivos químicos.
- Reciclar fácil y eficientemente sin el uso de químicos adicionales o tratamiento térmico productor de emisiones.
- Residuos de desperdicio minimizados a través de pérdidas relativamente bajas en los recortes y ausencia de aceite, surfactantes, haluros o materiales densificantes sólidos en el desperdicio.

#### **d. Optimiza la hidráulica de fluidos**

Mantener un flujo hidráulico óptimo es esencial para asegurar el mejor desempeño de perforación posible. Los fluidos tradicionales que contienen sólidos tienen más alta viscosidad que las salmueras de formiato y consecuentemente tienden a comprometer la eficiencia hidráulica, particularmente en fluidos de alta densidad. Los fluidos de formiato son más delgados y son formulados para minimizar pérdidas de presión circulante y maximizar la transmisión de potencia al motor de lodos y barrena de perforación. Por haber menores pérdidas de presión en el sistema también permite el uso de turbinas donde otros fluidos pueden impedirlo. Estas son excelentes propiedades para tomar cualquier

ambiente de perforación, pero son esenciales en perforación horizontal y de alcance extendido, donde una ventana de poro/fractura estrecha crea un conflicto difícil entre optimizar el caudal y prevenir fractura de rocas. Las ventajas de los fluidos de formiato fueron ilustrados al perforar. Después de dificultades con la sedimentación de barita en la sección original del reservorio, el lodo base aceite fue cambiado por un fluido de formiato en el lateral. La tabla abajo muestra las densidades circulantes equivalentes relativas.

#### **e. Baja fuerza de los geles**

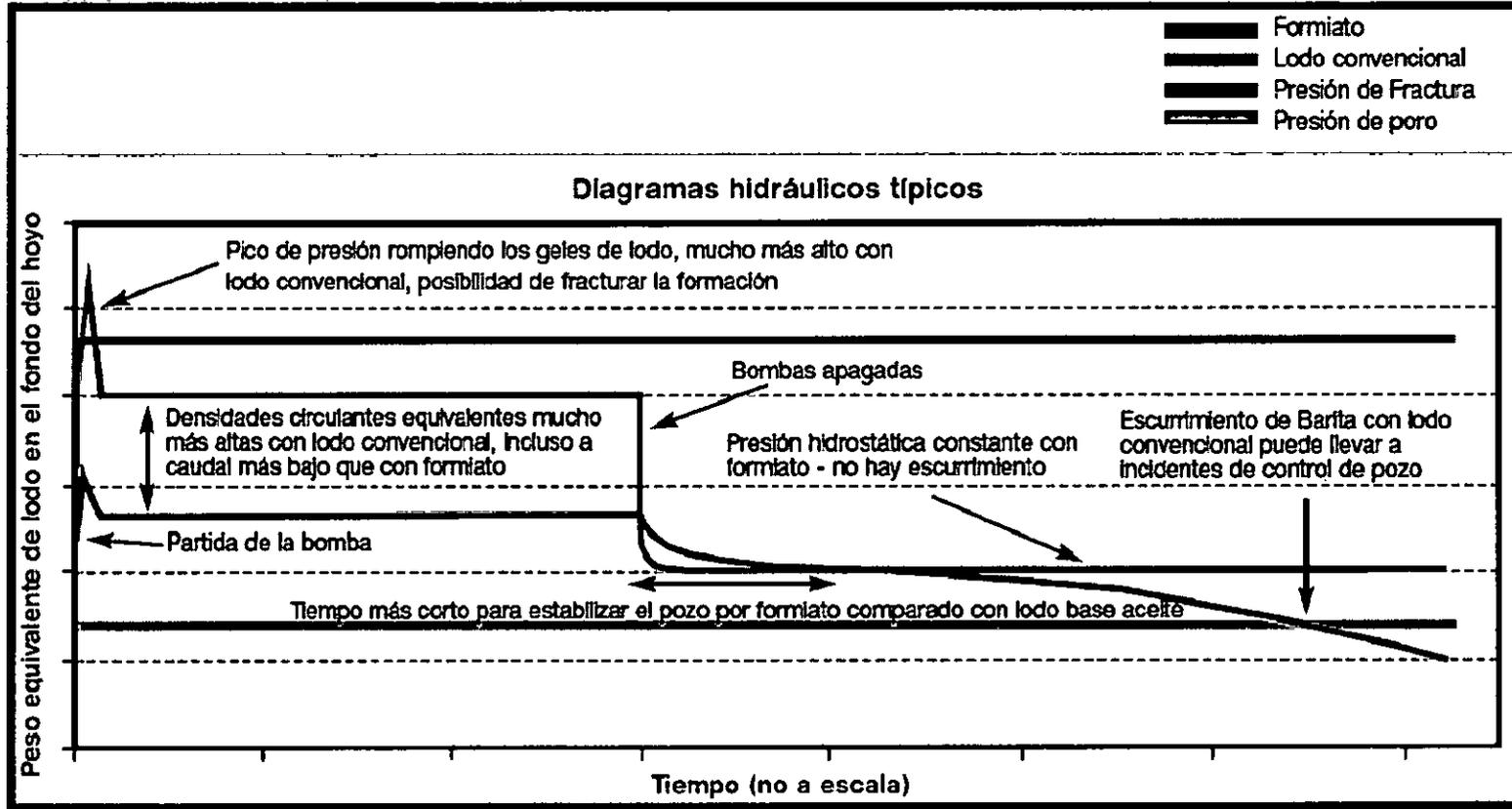
Los fluidos que contienen agentes densificantes tienen alta fuerza de gel. Estos pueden fácilmente llevar a achiques y presiones de salida innecesariamente altas con los riesgos asociados de arremetidas y pérdida de circulación. Sin agentes densificantes y contenido de sólidos mínimo, las salmueras de formiato trabajan efectivamente con baja fuerza de gel.

Esta característica de las salmueras de formiato también minimiza los picos de presión al romper la circulación. Los fluidos tradicionales a menudo se gelifican o se vuelven semi – sólidos después de estar inactivos, requiriendo presiones de bombeo particularmente altas para reiniciar las operaciones.

Con las salmueras de formiato, más delgadas y bajas en sólidos este proceso resulta más fácil y el riesgo se reduce. Esto está apoyado por los resultados de perforación de un pozo horizontal basado en este caso de estudio de campo establece: "Los resultados de registros MDT mostraron que la sección horizontal del yacimiento había sido perforada exitosamente con un sobre balance de sólo 200 psi.

# GRÁFICO N° 5.3

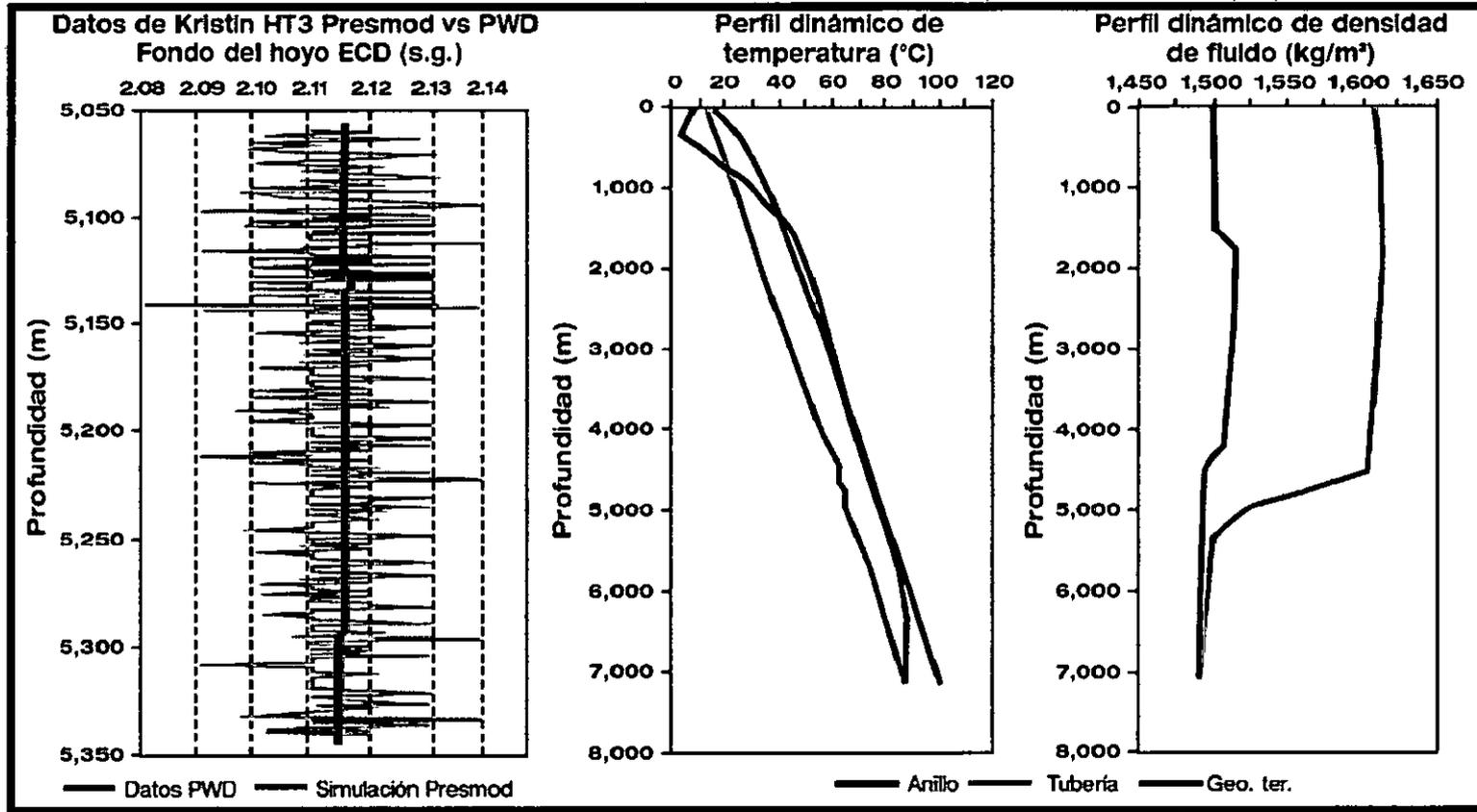
## SIMULACIÓN DEL DESEMPEÑO EN LA PERFORACIÓN



Fuente: Cabot Specialty Fluids sección A6

### GRÁFICO N° 5.4

#### EFFECTO DE PROFUNDIDAD VS TEMPERATURA PARA LA SALMUERA



Fuente: Datos simulados Cabot Specialty Fluids

## **VI. ACTIVIDADES REALIZADAS EN LA EMPRESA**

### **6.1. Actividades cotidianas**

Investigación de patentes, buscar informaciones sobre los productos a formular, desarrollar los procesos formulados, estudiar la viabilidad de las investigaciones dentro de los patentes, análisis y control de calidad para los productos que se elaboran en la empresa (grado de alcohol, densidad requerida, pH, miscibilidad, compatibilidad), reingeniería de los procesos enfocados con el sistema integrados de gestión, las actividades desarrolladas a través del departamento de calidad y proyectos son las siguientes:

- a. Investigar patentes, analizar viabilidad de los proyectos
- b. Formular los productos químicos investigados dentro de los patentes como formiato de potasio, cloruro de calcio, solventes mutuales, inhibidores de corrosión.
- c. Control de calidad para los parámetros de densidad, grado de alcohol (solvente mutual) y compatibilidad de los densificantes (formiatos).
- d. Determinar las pruebas para la dosificación de inhibidores de arcillas como cloruro de potasio.
- e. Puesta en marcha-producción industrial para los productos formulados
- f. Asesorar a los técnicos de perforación en los usos de los productos químicos.
- g. Asesorar a los técnicos de petroamazonas en la dosificación de los productos para la estimulación química en la extracción de crudos, vía inyección de los productos químicos.

FIGURA N° 6.4

PRODUCTION OF POTASSIUM FORMIATE FROM POTASSIUM SULFATE

**United States Patent** [19]

[11]

**4,327,070**

**Meyers**

[45]

**Apr. 27, 1982**

[54] **PRODUCTION OF POTASSIUM FORMATE FROM POTASSIUM SULFATE**

50-83313 7/1975 Japan ..... 562/609

[75] Inventor: **Robert A. Meyers, Tarzana, Calif.**

*Primary Examiner*—G. O. Peters  
*Attorney, Agent, or Firm*—Robert W. Keller; Patrick F. Bright

[73] Assignee: **TRW Inc., Redondo Beach, Calif.**

[21] Appl. No.: **176,601**

[22] Filed: **Aug. 8, 1980**

[51] Int. Cl.<sup>3</sup> ..... **H02K 44/00; C07C 53/06**

[52] U.S. Cl. .... **423/555; 310/11; 562/609**

[58] Field of Search ..... **423/343, 555; 562/609; 310/11**

[57] **ABSTRACT**

A method for making water-soluble potassium formate substantially free of water-insoluble salts selectively and in high yield at temperatures at or below about 100° C., includes contacting potassium sulfate, potassium carbonate or a mixture of potassium and sodium carbonate and potassium and sodium sulfate with calcium formate, forming water-soluble potassium formate and water-insoluble calcium sulfate, calcium carbonate, or mixtures thereof, thus permitting recovery of substantially potassium-free calcium sulfate, calcium carbonate or both, and substantially calcium sulfate-free calcium carbonate-free potassium formate from the aqueous media.

[56] **References Cited**

**U.S. PATENT DOCUMENTS**

3,303,364 2/1967 Hals ..... 310/11  
3,928,537 12/1975 Saitoh et al. .... 423/243  
4,239,996 12/1980 Bhada et al. .... 423/244 A X

Fuente: www.uspto.gov, No: 4 327 070 - 27/04/1982

FIGURA Nº 6. 5

PRODUCTION OF POTASSIUM FORMATE FROM FORMALDEHYDE

|   |  |
|---|--|
| (12) <b>United States Patent</b><br><b>Gurkaynak et al.</b>   | (10) <b>Patent No.:</b> <b>US 6,849,764 B2</b><br>(45) <b>Date of Patent:</b> <b>Feb. 1, 2005</b>  |
| (54) <b>PRODUCTION OF POTASSIUM FORMATE</b>   | WO WO 96/01248 1/1996  |
| (75) <b>Inventors:</b> <b>Mehmet Ali Gurkaynak,</b><br><b>Bostanci-Istanbul (TR); Isa Uzun,</b><br><b>Gemlik-Bursa (TR)</b>                   | * cited by examiner  |
| (73) <b>Assignee:</b> <b>MKS Marmara Entegre Kimya San</b><br><b>A.S. (TR)</b>  | <i>Primary Examiner—Paul A. Zucker</i><br>(74) <i>Attorney, Agent, or Firm—Duke W. Yee; Gerald H. Glanzman</i>   |
| (*) <b>Notice:</b> Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.               | (57) <b>ABSTRACT</b>   |
| (21) <b>Appl. No.:</b> <b>10/331,426</b>  | This invention relates to a process for the continuous production of potassium formate by the reaction of formaldehyde present in the reactor outlet gas in formaldehyde production plants with an aqueous solution of potassium hydroxide, wherein the formaldehyde is in gaseous monomeric form, the formaldehyde being fed to the reaction column at a temperature of 100° C. and above. By this invention, a straightforward method of potassium formate production and removal of excess reactant(s) are realized very efficiently. Pure potassium formate solution at any strength is produced. The strength of the product solution depends on where it will be used. Potassium Formate solution is used mainly as deicer, drilling mud, and/or in the production of flaked or granular Potassium Formate by appropriate methods. The flaked and granular Potassium Formate in turn is used in the fields mentioned above and also as an additive to animal feed. |
| (22) <b>Filed:</b> <b>Dec. 30, 2002</b>   |  |
| (65) <b>Prior Publication Data</b><br>US 2004/0127745 A1 Jul. 1, 2004   |  |
| (51) <b>Int. Cl.<sup>7</sup></b> ..... <b>C07C 53/06</b>  |  |
| (52) <b>U.S. Cl.</b> ..... <b>562/609</b>   |  |
| (58) <b>Field of Search</b> ..... <b>562/609</b>  |  |
| (56) <b>References Cited</b><br><b>U.S. PATENT DOCUMENTS</b><br>4,301,310 A * 11/1981 Wagner ..... 568/863<br><b>FOREIGN PATENT DOCUMENTS</b> |  |

Fuente: www.uspto.gov, No: 6 849 764 B2 - 01/02/2005

## 6.2. Aportes realizados en beneficios de la empresa

Formulación y puesta en marcha de la planta para producción de cuatro productos nuevos como:

- **solvente mutual.**- rediseño para un proceso continuo con un sistema de flujo y bombeo constante en la alimentación de metanol y butilglicol (80% - 20%) para elaboración del solvente mutual (aumenta la permeabilidad relativa del crudo frente al agua y refrigerante).
- **cloruro de calcio.**- diseño y puesta en marcha para la producción del cloruro de calcio acuoso a la concentración de 34% a partir de óxido de calcio y ácido clorhídrico.
- **formiato de potasio.**- estudio de factibilidad, diseño, instalación y puesta en marcha a la planta para la producción de formiato de potasio, mediante el proceso de reacción ácido - base a partir de ácido fórmico.
- **inhibidor de corrosión.**- son sales de ácido imidazolinas laurico hidroxietil sustituidos y ácidos mono-dicarboxílicos alifáticos saturados, este producto Químico inhibe o neutraliza las reacciones ferrosas en presencia de ácido sulfhídrico, ácido carbónico, en rango de PH = 3 y temperaturas promedio de 220 grados Celsius.

Las dosificaciones de este producto en medio salino al 5% y rangos de 5 - 25ppm en el ducto continuo en las tuberías del crudo.

Elaboración de un manual de procedimientos y procesos enfocados con los sistemas integrados de gestión, desarrollo de la reingeniería de los procesos para optimizar los costos con enfoque de mejora continua:

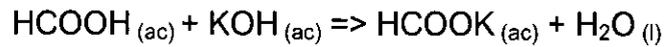
- **procesos productivos.**- incremento del volumen de producción por horas hombre, mayor especialización de los colaboradores para cada

proceso productivo, máximo control de riesgos ocupacionales (uso de los EPP), mínimos productos no conformes, mínimo contacto del reactivo con los operarios.

- **servicio al cliente.**- mayor volumen de venta en menor tiempo, mejor presentación y seguridad de los productos entregados, mínimos reclamos en el tiempo de entrega.
- **asesoría técnica.**- pleno conocimiento de los productos (dosificación, propiedades, efectos dañinos, impacto ambiental, seguridad ocupacional) en los clientes relacionado a los productos ofertados por la empresa.
- **logística.**- planificación y coordinación oportuna para transportar (materia prima, producto terminado), identificación total de los peligros y riesgos para los procesos de transporte, entrega, manipulación y recepción de las materias primas y productos terminados referidos a la actividad empresarial.
- **adquisición de materia prima.**- registro y control óptimo de stock para materia prima, insumos, equipos, instrumentos y otras adquisiciones para la producción, adquisición de las materias primas en prioridad a los planes de producción programada.

### 6.3 Cálculos

Dada la ecuación:



**Datos para los cálculos:**

$$C_{\text{HCOOH}} = 26,5 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{KOH}} = 26 \text{ mol/L}$$

$$V_o = 20 \text{ L/min (caudal de alimentación)}$$

$$U = 1035 \text{ J/m}^2 \cdot \text{min} \cdot ^\circ\text{K (para acero 316L)}$$

$$\text{Área de transferencia} = 3,22 \text{ m}^2 \text{ (reactor)}$$

$$V_{\text{reactor}} = 354 \text{ L} = 0,354 \text{ m}^3$$

$$X_A = 0,99 \text{ (conversión de reactivo limitante dato experimental con un artificio)}$$

$$T_{\text{salmuera}} = 70^\circ\text{C}, T_o = 20^\circ\text{C}, T_B = 40^\circ\text{C}.$$

Flujo molar de reactantes:

$$F_{A_0} = F_{\text{KOH}} = 520 \text{ mol/min}, \quad F_{B_0} = F_{\text{HCOOH}} = 530 \text{ mol/min}$$

Capacidades caloríficas:

$$C_{p_{\text{HCOOH}}} = 106,79 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \quad C_{p_{\text{HCOOK}}} = 0,1848 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$C_{p_{\text{KOH}}} = 64,9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}, \quad C_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = 75,25 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

**Cálculos previos a partir de:**

**a. Ecuación cinética:**

$$r_A = k \cdot C_A \cdot C_B = 0,196 \cdot k$$

**b. Ecuación de diseño:**

$$\frac{V}{FA_0} = \frac{X_A}{-r_A}$$

$$k = 7,42 \cdot \text{min}^{-1}$$

Calculo de entalpia de reacción considerando un estado estacionario:

$$-\Delta H_R \cdot (X_A \cdot F_{A0}) - [F_{A0} \cdot C_{pA} \cdot (T - T_0) + F_B \cdot C_{pB} \cdot (T - T_B)] +$$

$$A \cdot U \cdot (T - T_0) = 0$$

$$-\Delta H_R \cdot (0,99 \cdot 520) - [(520 \cdot 64,9) \cdot (70-20) + 530 \cdot 106,79 \cdot (70-40)] + 3,22 \cdot 1035 \cdot (70-20) = 0$$

$$\Delta H_R = -6252 \text{ J/mol}$$

Flujo del calor transferido hacia el agua refrigerante desde la solución del formiato:

$$Q = U \cdot A_{\text{ext}} \cdot (T_0 - T_{\text{salmuera}}) \quad \text{Ec. } (\alpha)$$

$$Q = 1035 \cdot 3,25 \cdot (20-45)$$

$$Q = -84,1 \text{ KJ/mol}$$

Determinación de la temperatura del refrigerante (agua) a la salida del intercambiador carcasa, mediante la temperatura media logarítmica.

**c. Determinación del tiempo espacial**

$$t = (C_{A0} - C_A) / (k \cdot C_A)$$

$$t = (C_{A0} \cdot X_A) / (k \cdot C_{A0} \cdot 0,01)$$

**Dónde:**

$$X_A = 0,99 \quad ; \quad k = 7,42 \text{ min}^{-1}$$

$$C_{A0} = 26 \text{ Mol/L}$$

Tiempo espacial = 13,34 minutos.

**d. Calor transferido:**

$$Q = U \cdot A_{\text{ext}} \cdot \Delta T_m = U \cdot A \cdot \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln\left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}\right)} \quad \text{Ec. } (\beta)$$

$$A_{\text{ext}} = 3,26 \text{ m}^2$$

$U = 1035 \text{ J/m}^2 \cdot \text{min} \cdot ^\circ \text{K}$  (para acero 316L) parte de la carcasa

$$\Delta T_1 = 70 - 20$$

$$\Delta T_2 = 45 - T_s$$

Reemplazando en la ecuación  $\alpha$  y  $\beta$

$T_s = 22^\circ \text{C}$  (Temperatura de la salida del agua refrigerante).

#### **e. Determinación del flujo para agua refrigerante en un estado estacionario**

Calor transferido del formiato = calor absorbido por agua refrigerante.

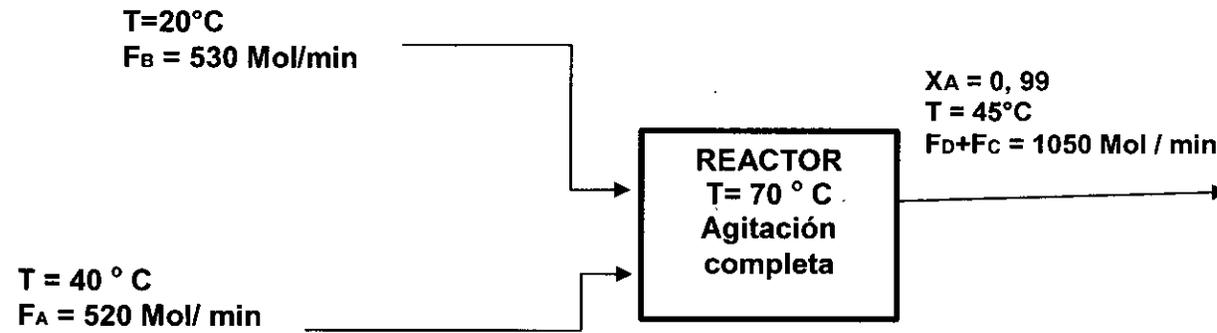
$$Q_T (\text{salmuera}) = Q_A (\text{agua})$$

$$84001 \text{ J/Mol} = \hat{m} \times 4200 \frac{\text{J}}{\text{Kg} \cdot ^\circ \text{C}} (22 - 20)$$

Flujo de agua refrigerante:  $\hat{m} = 10 \text{ L / s}$ .

# DIAGRAMA N° 6.1

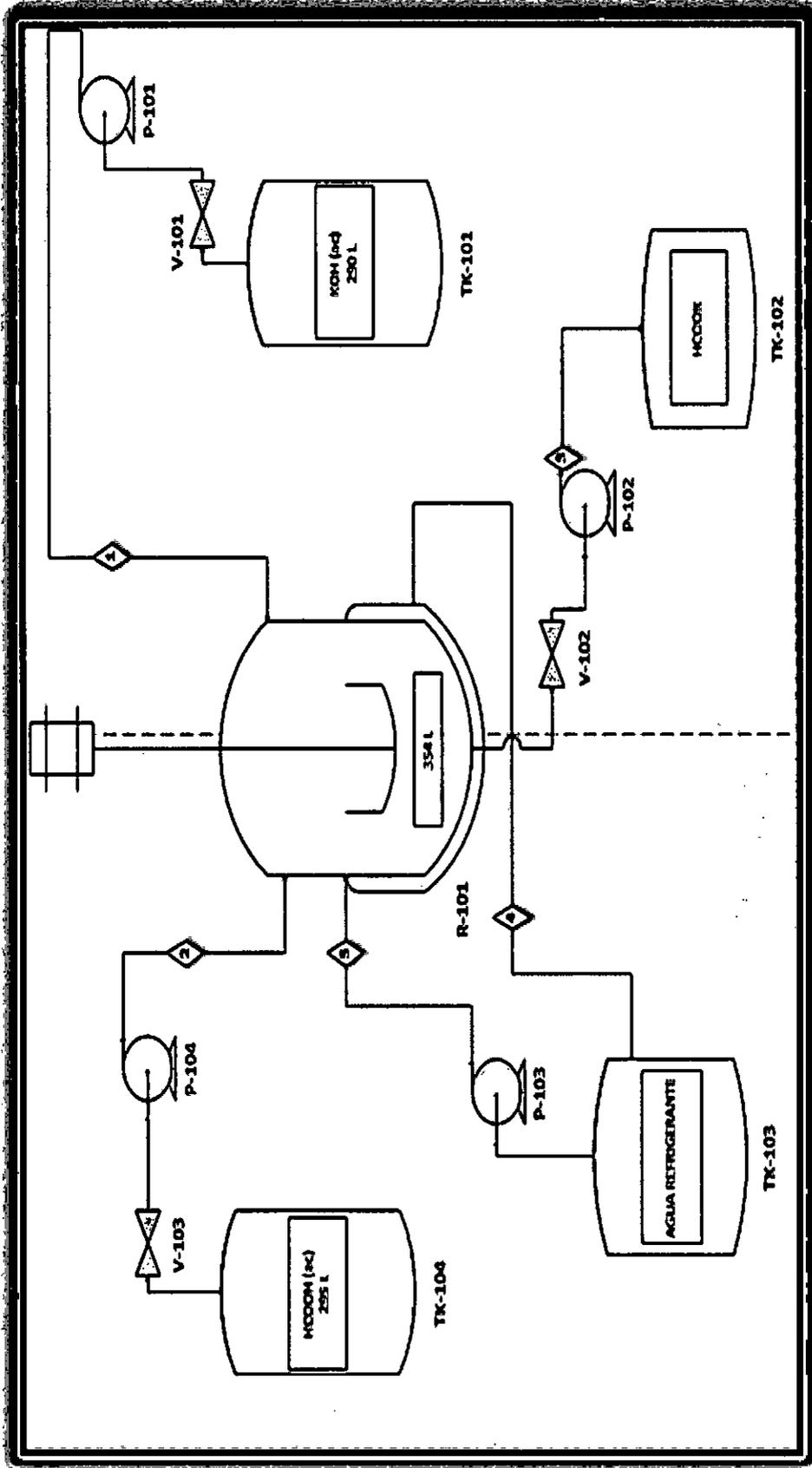
## FLUJO PARA FORMIATO



Fuente: Diseño propio, Dpto. de calidad e ingeniería – EMPREVENECU S.A

# DIAGRAMA N° 6.2

DIAGRAMA DEL FLUJO DE PROCESOS PARA LA ELABORACION DEL FORMIATO DE POTASIO



Fuente: Diseño Propio, Dpto. de calidad e ingeniería - EMPREVENECU S.A

**TABLA N° 6.5**

CÁLCULOS ECONÓMICOS PARA EQUIPOS Y  
ACCESORIOS DEL PROCESO

| Equipos/accesorios                            | Cantidad | Precio (\$) |
|---|----------|-------------|
| Reactor/Agitación                             | 1        | 6000        |
| Tanques                                       | 2        | 7000        |
| Bombas  | 4        | 1300        |
| Válvulas                                      | 3        | 240         |
| Tuberías (Metros)                             | 30       | 650         |
| Carcasa para intercambiador (m <sup>2</sup> ) | 4        | 300         |
| IBCs  | 1        | 200         |
| Precio total                                  |          | 15 690      |

Fuente: Datos propios, Dpto. de calidad e ingeniería  
EMPREVENECU S.A

**TABLA N° 6. 6**

CÁLCULOS ECONÓMICOS PARA  
PRODUCIR 1 000 Kg DE FORMIATO

| Materia prima    | Cantidad (Kg) | Precio· Kg (\$) + incluidos IGV | Precio (\$) |
|------------------|---------------|---------------------------------|-------------|
| KOH              | 1350          | 1,7                             | 2295        |
| HCOOH            | 1180          | 1,2                             | 1416        |
| H <sub>2</sub> O | 560           | 1                               | 560         |
| Precio total     |               |                                 | 4 271       |

Fuente: Datos propios, Dpto. de calidad e ingeniería

EMPREVENECU S.A

## **EQUIPOS PARA ELABORACIÓN:**

### **a. Tanque de dilución :**

Material: Acero inoxidable AISI 316L

Dimensiones: Diámetro 0,5 [m]

Altura : 1,5 [m]

Volumen: 290 L

$\epsilon$ : 6mm (espesor)

Función: Dilución de la potasa cáustica.

### **b. Intercambiador de calor :**

Tipo: Carcasa

Material: Acero inoxidable AISI 316L

Área de la carcasa  $4[m]^2$

Función: Retirar el calor generado, pasando el agua de enfriamiento por la carcasa, adaptando un juego de válvulas y tuberías en la línea de agua de enfriamiento.

### **c. Reactor con agitación.**

Material: Acero inoxidable AISI 316L

Diámetro: 0,5 [m]

Altura: 1,8 [m]

Volumen: 354 L

$\epsilon$ : 6mm (espesor)

Función: Mezclado y reacción del producto.

### **d. Bomba de Proceso**

Tipo: Centrífuga

Material: Acero inoxidable AISI 316L

Potencia del Motor: 2HP y 1HP

Revoluciones: 1410 rpm

Función: mantener la circulación del agua en el intercambiador de calor,

Alimentación de ácido fórmico e hidróxido de potasio acuoso.

Cantidad: 3 bombas de 2HP y 1 de 1HP

**e. Agitador :**

Tipo: Paletas

Material: Acero inoxidable AISI 316L

Potencia del Motor: 0,8 [kW]

Revoluciones: 57 – 1300 rpm

Cantidad: 1

Función: Facilitar dilución de la potasa y homogenizar la reacción del producto.

**f. Tuberías**

Material: Acero inoxidable AISI 316L

Dimensiones: Diámetro 1/2"

Función: Línea de alimentación de reactivos y salida para el producto.

**g. Tanques de acero**

Material: Acero inoxidable AISI 316L

Dimensiones: Diámetro 0,5[m]

Altura: 1,4 m

V: 296 Litros

Función: Almacén del ácido fórmico previo para el flujo de reacción.

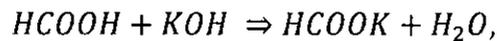
**h. Tanque de pvc :**

Dimensiones: 1 metro de alto y 0,5 de diámetro

Función: Almacén de agua tratada

## VII. RESULTADOS

### 7.1. Discusión de resultados



$$\Delta H_R = - \frac{6252 J}{Mol}$$

(Véase tabla N° - 7.7, páginas 61, 62), representan 10 ensayos realizados con diferentes proporciones estequiométricos para cada reactante; el objetivo de estas pruebas es lograr mayor conversión de formiato de potasio como producto. Dentro de estas pruebas el ensayo N° - 10 es la mayor conversión lograda con un 74,551% de producto objetivo.

En base a estas proporciones dadas se desarrollan los demás cálculos, es decir balance de masa y balance de transferencia de calor, tiempo espacial donde se lleva a cabo la reacción total en el reactor de tipo CSTR-BATCH y esto corrobora (véase tabla N° - 7.10, pág. 64) de los cálculos teóricos con los resultados experimentales.

En (véase tabla N° - 7.11, pág. 65) detalla las cantidades másicas en kilogramos, PH, densidades y porcentaje en peso de formiato como producto, tiempo del proceso productivo, temperatura a la salida del reactor y representación (véase gráfico N°- 7.5, pág. 65) muestra las temperaturas del proceso en el reactor CSTR-BATCH, (véase diagrama N° - 6.2, pág. 56) representa el proceso de elaboración del formiato de potasio. La (véase tabla N°-7.8, pág. 63) indica las presentaciones de cada uno de los reactantes.

**TABLA N° 7.7**

**BALANCE DE MATERIA**

| Ensayos | Cantidades iniciales |                | Cantidades que reaccionan y/o Forman |                | Cantidades finales |                |              |            |
|---------|----------------------|----------------|--------------------------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------|------------|
|         | Gramos               | Moles          | Gramos                               | Moles          | Gramos             | Moles          | % en peso    |            |
| 1       | HCOOH                | 19,801         | 0,430                                | 18,605         | 0,404              | 1,196          | 0,026        | 1,812      |
|         | KOH                  | 22,602         | 0,404                                | 22,602         | 0,404              | 0              | 0            | 0          |
|         | H <sub>2</sub> O     | 23,609         | 1,312                                | 7,299          | 0,406              | 30,908         | 1,717        | 46,830     |
|         | HCOOK                | 0              | 0                                    | 0              | 0                  | 33,901         | 0,404        | 51,365     |
|         | <b>Total</b>         | <b>66,012</b>  | <b>2,146</b>                         | <b>48,506</b>  | <b>1,214</b>       | <b>66,005</b>  | <b>2,147</b> | <b>100</b> |
| 2       | HCOOH                | 18,908         | 0,411                                | 18,608         | 0,405              | 0,300          | 0,007        | 0,462      |
|         | KOH                  | 22,618         | 0,404                                | 22,618         | 0,404              | 0              | 0            | 0          |
|         | H <sub>2</sub> O     | 23,508         | 1,306                                | 7,393          | 0,411              | 30,901         | 1,717        | 47,540     |
|         | HCOOK                | 0              | 0                                    | 0              | 0                  | 33,805         | 0,402        | 52,008     |
|         | <b>Total</b>         | <b>65,034</b>  | <b>2,121</b>                         | <b>48,619</b>  | <b>1,220</b>       | <b>65,006</b>  | <b>2,126</b> | <b>100</b> |
| 3       | HCOOH                | 18,912         | 0,411                                | 18,715         | 0,406              | 0,197          | 0,004        | 0,303      |
|         | KOH                  | 22,625         | 0,404                                | 22,625         | 0,404              | 0              | 0            | 0          |
|         | H <sub>2</sub> O     | 23,581         | 1,310                                | 6,918          | 0,384              | 30,499         | 1,694        | 47,912     |
|         | HCOOK                | 0              | 0                                    | 0              | 0                  | 34,309         | 0,408        | 52,785     |
|         | <b>Total</b>         | <b>65,118</b>  | <b>2,125</b>                         | <b>48,258</b>  | <b>1,194</b>       | <b>65,005</b>  | <b>2,107</b> | <b>100</b> |
| 4       | HCOOH                | 37,712         | 0,819                                | 37,611         | 0,817              | 0,101          | 0,002        | 0,098      |
|         | KOH                  | 50,115         | 0,894                                | 50,115         | 0,895              | 0              | 0            | 0          |
|         | H <sub>2</sub> O     | 15,008         | 0,834                                | 13,113         | 0,729              | 32,116         | 1,784        | 31,272     |
|         | HCOOK                | 0              | 0                                    | 0              | 0                  | 70,488         | 0,839        | 68,630     |
|         | <b>Total</b>         | <b>102,835</b> | <b>2,547</b>                         | <b>100,839</b> | <b>2,441</b>       | <b>102,705</b> | <b>2,625</b> | <b>100</b> |

CONTINUACION DE LA TABLA N° 7.7

| Ensayos |                  | Cantidades iniciales |              | Cantidades que reaccionan y/o Forman |              | Cantidades finales |              |            |
|---------|------------------|----------------------|--------------|--------------------------------------|--------------|--------------------|--------------|------------|
|         |                  | Gramos               | Moles        | Gramos                               | Moles        | Gramos             | Moles        | % en peso  |
| 5       | HCOOH            | 18,901               | 0,411        | 18,709                               | 0,407        | 0,192              | 0,004        | 0,392      |
|         | KOH              | 22,679               | 0,405        | 22,679                               | 0,405        | 0                  | 0            | 0          |
|         | H <sub>2</sub> O | 7,517                | 0,418        | 7,287                                | 0,405        | 14,804             | 0,822        | 30,212     |
|         | HCOOK            | 0                    | 0            | 0                                    | 0            | 34,004             | 0,405        | 69,396     |
|         | <b>Total</b>     | <b>49,097</b>        | <b>1,234</b> | <b>48,675</b>                        | <b>1,217</b> | <b>49,000</b>      | <b>1,231</b> | <b>100</b> |
| 6       | HCOOH            | 18,988               | 0,412        | 18,568                               | 0,404        | 0,42               | 0,009        | 0,621      |
|         | KOH              | 22,688               | 0,405        | 22,688                               | 0,405        | 0                  | 0            | 0          |
|         | H <sub>2</sub> O | 23,508               | 1,306        | 18,501                               | 1,028        | 30,799             | 1,711        | 47,381     |
|         | HCOOK            | 0                    | 0            | 0                                    | 0            | 33,799             | 0,402        | 51,998     |
|         | <b>Total</b>     | <b>65,184</b>        | <b>2,123</b> | <b>59,757</b>                        | <b>1,837</b> | <b>65,018</b>      | <b>2,122</b> | <b>100</b> |
| 7       | HCOOH            | 19,801               | 0,431        | 18,711                               | 0,407        | 1,191              | 0,026        | 2,426      |
|         | KOH              | 22,701               | 0,405        | 22,701                               | 0,405        | 0                  | 0            | 0          |
|         | H <sub>2</sub> O | 7,589                | 0,422        | 7,224                                | 0,401        | 14,101             | 0,783        | 28,722     |
|         | HCOOK            | 0                    | 0            | 0                                    | 0            | 33,802             | 0,402        | 68,852     |
|         | <b>Total</b>     | <b>50,091</b>        | <b>1,257</b> | <b>48,636</b>                        | <b>1,213</b> | <b>49,094</b>      | <b>1,212</b> | <b>100</b> |
| 8       | HCOOH            | 19,989               | 0,435        | 19,822                               | 0,431        | 0,167              | 0,004        | 0,257      |
|         | KOH              | 22,811               | 0,407        | 22,811                               | 0,407        | 0                  | 0            | 0          |
|         | H <sub>2</sub> O | 23,522               | 1,307        | 14,231                               | 0,791        | 30,709             | 1,706        | 47,245     |
|         | HCOOK            | 0                    | 0            | 0                                    | 0            | 34,124             | 0,406        | 52,498     |
|         | <b>Total</b>     | <b>66,322</b>        | <b>2,149</b> | <b>56,864</b>                        | <b>1,629</b> | <b>65,000</b>      | <b>2,116</b> | <b>100</b> |
| 9       | HCOOH            | 23,999               | 0,522        | 21,128                               | 0,459        | 2,871              | 0,062        | 3,584      |
|         | KOH              | 23,999               | 0,429        | 23,999                               | 0,428        | 0                  | 0            | 0          |
|         | H <sub>2</sub> O | 23,999               | 1,333        | 13,322                               | 0,740        | 23,224             | 1,290        | 28,995     |
|         | HCOOK            | 8,101                | 0,096        | 19,122                               | 0,227        | 54,001             | 0,643        | 67,420     |
|         | <b>Total</b>     | <b>80,098</b>        | <b>2,380</b> | <b>77,571</b>                        | <b>1,854</b> | <b>80,096</b>      | <b>1,995</b> | <b>100</b> |
| 10      | HCOOH            | 23,999               | 0,522        | 22,911                               | 0,498        | 1,088              | 0,024        | 1,384      |
|         | KOH              | 23,796               | 0,425        | 22,796                               | 0,407        | 0                  | 0            | 0          |
|         | H <sub>2</sub> O | 23,022               | 1,279        | 15,023                               | 0,835        | 18,919             | 1,051        | 24,065     |
|         | HCOOK            | 7,704                | 0,092        | 15,561                               | 0,185        | 58,61              | 0,698        | 74,551     |
|         | <b>Total</b>     | <b>78,521</b>        | <b>2,317</b> | <b>76,291</b>                        | <b>1,925</b> | <b>78,317</b>      | <b>1,772</b> | <b>100</b> |

Fuente: Datos propios, Dpto. de calidad e ingeniería  
EMPREENECU S.A

**TABLA N° 7.8****REACTIVOS PARA ELABORACION**

| Ensayos | Ácido Fórmico      |                     |        | Hidróxido de Potasio |                     |        |
|---------|--------------------|---------------------|--------|----------------------|---------------------|--------|
|         | Presentación<br>Kg | Pureza<br>% en peso | Estado | Presentación<br>Kg   | Pureza<br>% en peso | Estado |
| 1       | 35,0               | 95%                 | acuoso | 25,0                 | 90%                 | Sólido |
| 2       | 35,0               | 95%                 | acuoso | 25,0                 | 90%                 | Sólido |
| 3       | 35,0               | 95%                 | acuoso | 25,0                 | 90%                 | Sólido |
| 4       | 35,0               | 95%                 | acuoso | 50,0                 | 90%                 | Sólido |
| 5       | 35,0               | 95%                 | acuoso | 25,0                 | 90%                 | Sólido |
| 6       | 35,0               | 95%                 | acuoso | 25,0                 | 90%                 | Sólido |
| 7       | 35,0               | 95%                 | acuoso | 25,0                 | 90%                 | Sólido |
| 8       | 35,0               | 95%                 | acuoso | 25,0                 | 90%                 | Sólido |
| 9       | 35,0               | 95%                 | acuoso | 25,0                 | 90%                 | Sólido |
| 10      | 35,0               | 95%                 | acuoso | 25,0                 | 90%                 | Sólido |

Fuente: Datos propios, Dpto. de calidad e ingeniería  
EMPREVENECU S.A

**TABLA N° 7.9****CÁLCULO DE MOLES DEL HIDRÓXIDO DE POTASIO**

| Ensayos | Presentación<br>Kg | Pureza<br>% en peso | KOH 90%<br>Kg | KOH 90%<br>K – mol |
|---------|--------------------|---------------------|---------------|--------------------|
| 1       | 25,0               | 90 %                | 22,6          | 0,45               |
| 2       | 25,0               | 90 %                | 22,6          | 0,45               |
| 3       | 25,0               | 90 %                | 22,6          | 0,45               |
| 4       | 50,0               | 90 %                | 50,0          | 0,89               |
| 5       | 25,0               | 90 %                | 22,6          | 0,45               |
| 6       | 25,0               | 90 %                | 22,6          | 0,45               |
| 7       | 25,0               | 90 %                | 22,6          | 0,45               |
| 8       | 25,0               | 90 %                | 22,6          | 0,45               |
| 9       | 25,0               | 90 %                | 22,6          | 0,45               |
| 10      | 25,0               | 90 %                | 22,6          | 0,45               |

Fuente: Datos propios, Dpto. de calidad e ingeniería  
EMPREVENECU S.A

**TABLA N° 7. 10**

| PROPORCIÓN ESTEQUIOMETRICA DE LOS REACTIVOS |                    |                       |                  |                        |                |                     |
|---|--------------------|-----------------------|------------------|------------------------|----------------|---------------------|
| Ensayos                                     | Moles              |                       |                  |                        |                |                     |
|   | HCOOH              |                       |                  | KOH                    |                |                     |
| 1   | 0,430              |                       |                  | 0,404                  |                |                     |
| 2   | 0,411              |                       |                  | 0,404                  |                |                     |
| 3   | 0,411              |                       |                  | 0,404                  |                |                     |
| 4   | 0,819              |                       |                  | 0,894                  |                |                     |
| 5   | 0,411              |                       |                  | 0,405                  |                |                     |
| 6   | 0,412              |                       |                  | 0,405                  |                |                     |
| 7   | 0,431              |                       |                  | 0,405                  |                |                     |
| 8   | 0,435              |                       |                  | 0,407                  |                |                     |
| 9   | 0,522              |                       |                  | 0,429                  |                |                     |
| 10  | 0,522              |                       |                  | 0,425                  |                |                     |
| CONTRASTACIÓN BALANCE DE MATERIA            |                    |                       |                  |                        |                |                     |
| Ensayos                                     | Resultado Empírico |                       | Cálculos Teórico |                        | Error          |                     |
|   | Masa Total en Kg   | % de Formiato formado | Masa Total en Kg | % de Formiato a formar | % error Másico | % error en Formiato |
| 1   | 66,005             | 51,365%               | 67,006           | 51,406%                | 1,494%         | 0,079%              |
| 2   | 65,006             | 52,008%               | 66,008           | 52,198%                | 1,518%         | 0,364%              |
| 3   | 65,005             | 52,785%               | 66,007           | 52,799%                | 1,518%         | 0,027%              |
| 4   | 102,705            | 68,630%               | 104,909          | 69,985 %               | 2,101%         | 1,936%              |
| 5   | 49,000             | 69,396%               | 51,006           | 69,446%                | 3,933%         | 0,072%              |
| 6   | 65,018             | 52,998%               | 67,029           | 52,999%                | 3,000%         | 0,001%              |
| 7   | 49,094             | 68,852%               | 52,099           | 69,242%                | 5,767%         | 0,563%              |
| 8   | 65,000             | 52,498%               | 67,004           | 52,692%                | 2,991%         | 0,368%              |
| 9   | 80,096             | 67,420%               | 82,201           | 68,281%                | 2,561%         | 1,261%              |
| 10  | 78,317             | 74,551%               | 79,559           | 74,94%                 | 1,561%         | 0,519%              |

Fuente: Datos propios, Dpto. de calidad e ingeniería  
EMPREVENECU S.A

**TABLA N° 7.11**

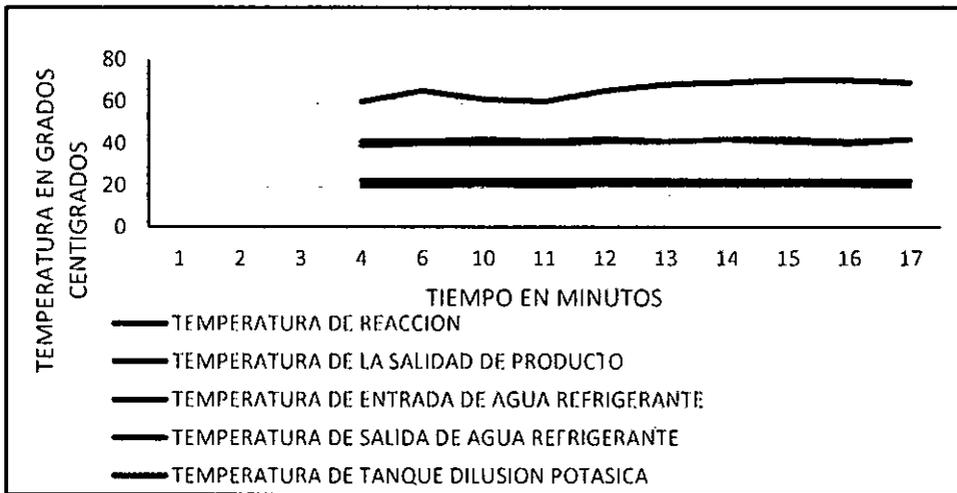
**REACTIVOS TOTALES, PH, DENSIDADES, CONCENTRACIONES DE FORMIATO Y TEMPERATURA**

| <b>Resultados por prueba experimental a la salida del reactor</b> |                                 |           |                      |  |                       |                         |
|---|---------------------------------|-----------|----------------------|--|-----------------------|-------------------------|
| <b>Ensayos</b>  | <b>Cantidad Masa total (Kg)</b> | <b>pH</b> | <b>Densidad g/mL</b> | <b>Concentración % en peso de Formiato</b> | <b>Tiempo minutos</b> | <b>Temperatura ±5°C</b> |
| 1   | 66,005                          | 6,70      | 1,472                | 51,365%                                    | 15                    | 28°C                    |
| 2   | 65,006                          | 6,50      | 1,45                 | 52,008%                                    | 25                    | 37°C                    |
| 3   | 65,005                          | 7,75      | 1,51                 | 52,785%                                    | 30                    | 41°C                    |
| 4   | 102,707                         | 8,40      | 1,52                 | 68,630%                                    | 38                    | 38°C                    |
| 5   | 49,000                          | 6,50      | 1,45                 | 69,396%                                    | 39                    | 40°C                    |
| 6   | 65,018                          | 7,35      | 1,49                 | 51,998%                                    | 40                    | 40°C                    |
| 7   | 49,094                          | 8,73      | 1,51                 | 68,852%                                    | 41                    | 40°C                    |
| 8   | 65,000                          | 7,72      | 1,5                  | 52,498%                                    | 40                    | 40°C                    |
| 9   | 80,096                          | 8,71      | 1,52                 | 67,420%                                    | 50                    | 42°C                    |
| 10  | 78,317                          | 8,40      | 1,53                 | 74,551%                                    | 45                    | 45°C                    |

**Fuente:** Datos experimental, Dpto. de calidad e ingeniería EMPREVENECU S.A

**GRÁFICO N° 7.5**

**TEMPERATURAS DEL PROCESO**



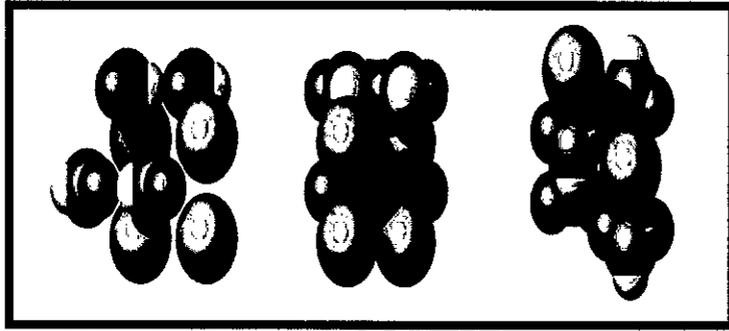
**Fuente:** Datos propios, Dpto. de calidad e ingeniería EMPREVENECU S.A

**a. Descripción del producto Formiato de Potasio**

La salmuera de formiato de potasio es una solución acuosa clara, libre de sólidos.

**FIGURA N° 7.6**

**ESTRUCTURA MOLECULAR DE FORMIATO**



**Fuente:** Cabot Specialty Fluids vista formiato de potasio

**b. Aplicaciones**

Esta solución es usada en todas las aplicaciones de fluidos de perforación, terminación y reparación de pozos de gas y petróleo. Esta salmuera abarca densidades de 1,0 – 1,57 g/L (8,4 – 13,1 lb/gal). Se pueden mezclar con soluciones de formiato de sodio, cesio para obtener soluciones de cualquier densidad y de óptimas propiedades al costo más bajo posible.

**c. Beneficios**

Sistema monovalente para máxima compatibilidad, Amplio rango de densidad libre de sólidos. Bajo índice de corrosividad, Minimizan el daño de las formaciones. Bajan el punto de cristalización de los fluidos. Biodegradables, no – tóxicas.

**d. Propiedades típicas**

Apariencia: Líquido claro, libre de sólidos

Concentración: Solución acuosa al 74%

PH:  $9,0 \pm 0,5$

Punto de cristalización:  $- 30^{\circ}\text{C}$  (gráfico N° 5.2)

**e. Forma de entrega**

Salmuera disponible a granel y en envases plásticos IBCs 1500 Kg netos.

**Hoja de datos de seguridad de productos**

**Sección 1: Composiciones**

Nombre químico (IUPAC) : Formiato de potasio

Fórmula química :  $\text{HCOOK}$

Sinónimos : Formiato de potasio

Familia química : Sal de ácido orgánico

Identificación toxicológica : No tiene, porque no es una sustancia peligrosa

**Sección 2: Identificación de los riesgos**

Clasificación de riesgos del producto químico.

Salud: 0

Inflamabilidad: 0

Reactividad : 0

**a. Peligros para la salud de las personas**

**Efectos de una sobre exposición aguda**

El contacto prolongado de la piel, reseca y puede llegar a causas extremas.

**Inhalación.**

Si se aspira los vapores pueden causar irritación de las vías respiratorias.

### **Contacto con la piel.**

El contacto prolongado puede reseca la piel.

### **Contacto con los ojos.**

El contacto directo con los ojos producirá conjuntivitis química.

### **Indigestión.**

Se producirán náuseas, vómitos y dolor de estómago.

### **Efectos de una sobre exposición crónica**

#### **a. Condiciones médicas que se verán agravadas con la exposición al producto.**

En contacto prolongado con el producto producirá dermatitis química.

#### **b. Peligros para el medio ambiente**

Su entrada en aguas naturales puede causar problemas a la vida animal acuática.

### **Sección 3: Medidas de primeros auxilios**

En caso de contacto accidental con el producto, prevención de acuerdo:

#### **a. Inhalación**

Lleve a la persona al aire libre y hágala respirar calmadamente

#### **b. Contacto con la piel**

Lave la parte afectada con abundante agua corriente. Si después del lavado persiste un enrojecimiento, consulte un médico.

#### **c. Contacto con los ojos.**

Lave los ojos con abundante agua corriente por lo menos por 15 minutos. Abra los párpados bajo el chorro de agua y lavar a conciencia el globo ocular, consulte un médico.

**d. Ingestión**

Induzca los vómitos y debe beber agua o leche en buena cantidad. Consulte un médico.

**e. Notas para el médico tratante**

No se conoce un antídoto específico. Trate según los síntomas presentes.

**Sección 4: Medidas contra el incendio**

**a. Agentes de extinción**

El producto no es combustible, ya que es una solución acuosa.

**b. Procedimientos especiales para combatir el fuego**

No exponga a los contenedores en fuego para evitar su calentamiento. El calentamiento excesivo de la solución puede producir gases peligrosos.

**c. Equipos de protección personal para atacar el fuego**

Si el producto se ha calentado, los bomberos deben usar protección respiratoria máscaras antigases.

**Sección 5: Medidas de derrames o fugas**

**a. Medidas de emergencia a tomar si hay derrame del material**

Haga diques para contener el derrame. Trate de recuperar al máximo posible el material derramado.

**b. Equipo de protección personal para atacar la emergencia.**

Proteja los pies con botas y las manos con guantes de neopreno.

**c. Precauciones a tomar para evitar daños al ambiente**

Evite la entrada en aguas naturales. La entrada en alcantarillas solo puede ser aceptada si hay dilución máxima del producto.

**d. Métodos de limpieza**

Absorba en tierra o arena neutra y recoja en tambores tapados. Los últimos restos pueden ser enviados a alcantarilla diluyendo con abundante agua.

**e. Método de eliminación de desechos**

Los desechos deben ser enviados a una instalación Especialmente diseñada para el tratamiento de residuos.

**Sección 6: Manipulación y almacenamiento**

**a. Recomendaciones técnicas**

Use el producto en áreas que tengan buena ventilación, sea natural o forzada.

**b. Precauciones a tomar**

Abra los contenedores con el debido cuidado, Use siempre su equipo de protección personal

**c. Recomendaciones sobre manipulación segura, específicas**

Al dejar de usarlos, mantenga los contenedores cerrados.

**d. Condiciones de almacenamiento**

Almacene en lugar fresco y seco. No exponga los contenedores a la luz directa del sol.

**e. Embalajes recomendados y no adecuados**

Tanto los contenedores metálicos como Plásticos son adecuados para el producto.

## **Sección 7: Control de exposición y protección ambiental**

### **a. Medidas para reducir la posibilidad de exposición.**

Use siempre el equipo de protección personal recomendado para la manipulación.

### **b. Parámetros de control**

No se han fijado Límites permisibles por ser considerado como una sustancia no peligrosa.

### **c. Protección respiratoria**

Si las condiciones del local lo hacen necesario use trampa respiratoria con filtros para vapores orgánicos.

### **d. Guantes de protección**

Use guantes de protección química, por ejemplo de neopreno, de puño largo.

### **e. Protección de la vista**

Use lentes de protección química.

### **f. Otros equipos de protección**

Use delantal de plástico si existe la posibilidad de salpicaduras del producto.

### **g. Ventilación**

En el lugar de manipulación del producto debe existir buena ventilación y es suficiente ventilación natural.

## **Sección 8: Propiedades físicas y químicas**

### **a. Estado físico.**

Solución acuosa.

**b. Apariencia y olor.**

Incolora e inodora.

**c. Concentración.**

Aproximada 74 %

**d. PH =  $9,0 \pm 0,5$**

**e. Temperatura de descomposición.**

Mayor  $>167^{\circ}\text{C}$

**f. Punto de inflamación.**

No es combustible

**g. Temperatura de auto ignición.**

No es combustible

**h. Presión de vapor a  $20^{\circ}\text{C}$ .**

Similar a la del agua

**i. Densidad a  $20^{\circ}\text{C}$ .**

Aproximada. 1,57g/L

**j. Solubilidad en agua y otros solventes.**

Totalmente soluble en agua.

**Sección 9: Estabilidad y reactividad**

**a. Condiciones que se deben evitar.**

Evite calentar el producto en forma descontrolada.

**b. Incompatibilidad.**

Evite el contacto Con ácidos fuertes.

**Sección 10: Información toxicológica**

**a. Toxicidad aguda.**

Oral en ratas: LD50 = 5500 mg/Kg

**b. Toxicidad crónica o de largo plazo.**

Puede causar enrojecimiento de la piel, Sequedad de la misma y dermatitis.

**c. Efectos locales.**

Puede causar irritación local, si el contacto se mantiene por un periodo prolongado.

**Sección 11: Información ecológica**

**a. Inestabilidad.**

Degradable en forma rápida (>90% en 28 días.)

**b. Persistencia / degradabilidad.**

Demanda teórica de oxígeno: = 0,19 g/g, DBO5 = 0,114 g/g.

**c. Efectos sobre el ambiente.**

LC50 para truchas: = 3 500 mg/L en 96 horas. LC50 para camarones: = 1 300 mg/L en 96 horas.

**TABLA N° 7.12**

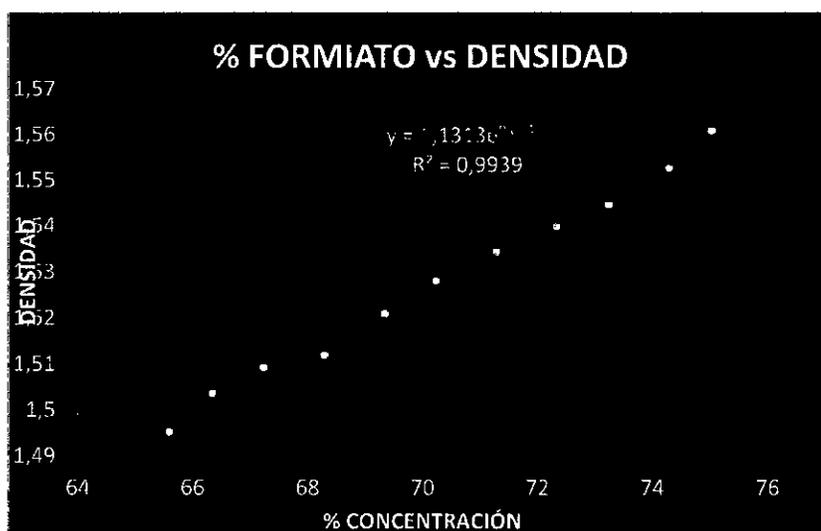
CONCENTRACIÓN DE FORMIATO DE POTASIO vs DENSIDAD A 20°C

| Concentración % | Densidad (20°C) |
|-----------------|-----------------|
| 65,59           | 1,4952          |
| 66,34           | 1,5035          |
| 67,24           | 1,5092          |
| 68,29           | 1,5119          |
| 69,34           | 1,5209          |
| 70,24           | 1,5279          |
| 71,29           | 1,5343          |
| 72,34           | 1,5398          |
| 73,25           | 1,5446          |
| 74,2            | 1,5526          |

**Fuente:** Datos experimentales Dpto. de calidad e Ingeniería – EMPREVENECU S.A

**GRÁFICO N° 7.6**

DENSIDAD DE SALMUERAS DE FORMIATO DE POTASIO vs DENSIDAD



**Fuente:** Datos experimentales Dpto. de calidad e Ingeniería – EMPREVENECU S.A

## VIII. CONCLUSIONES

1. Para iniciar el proceso de reacción se añade formiato de potasio al reactor al 10% v / v como semillas preparados con anterioridad en laboratorio que actúa como catalizador.
2. El proceso para elaboración de formiato de potasio es reacción ácido-base, para una densidad del producto de 1.53 g/L y un proceso exotérmico para relación de flujo molar HCOOH/KOH igual a 1.02.
3. La elaboración de formiato de potasio se llevó a cabo a presión atmosférica y Temperatura inferior a 70 °C.
4. Para el proceso de elaboración del formiato de potasio por este método, se requiere equipos y materiales de acero inoxidable tipo AISI 316 L debido a su alta corrosividad.
5. La elaboración del formiato de potasio por el método ácido-base (neutralización) es viable tecnológicamente, ambiental, legal, comercialmente es \$ 20 por galón.
6. El producto formiato de potasio es amigable para el medio ambiente y presenta una degradación de 94% en 28 días (ver anexo N°- 8) a condiciones ambientales y no presenta toxicidad en la vida acuática (ver anexo N°- 9)

## IX. RECOMENDACIONES

1. Emplear materiales y equipos (tanques, Válvulas) de alta resistencia a la corrosión. Debido a los reactantes de carácter corrosivo.
2. Usar protección personal obligatoriamente incluido mamelucos de cuerpo entero, para el manejo de ácido fórmico.
3. Tener mucha precaución de no estar en contacto con los reactivos puesto que generaría ampollas y quemaduras en la piel.
4. Manejar con mucho cuidado la preparación de las soluciones acuosas (ácido fórmico, hidróxido de potasio) por el desprendimiento de calor.
5. Mantener ventilación libre con circulación de aire; el ambiente para elaboración de formiato de potasio debido a la evaporación de ácido fórmico es muy sofocante.

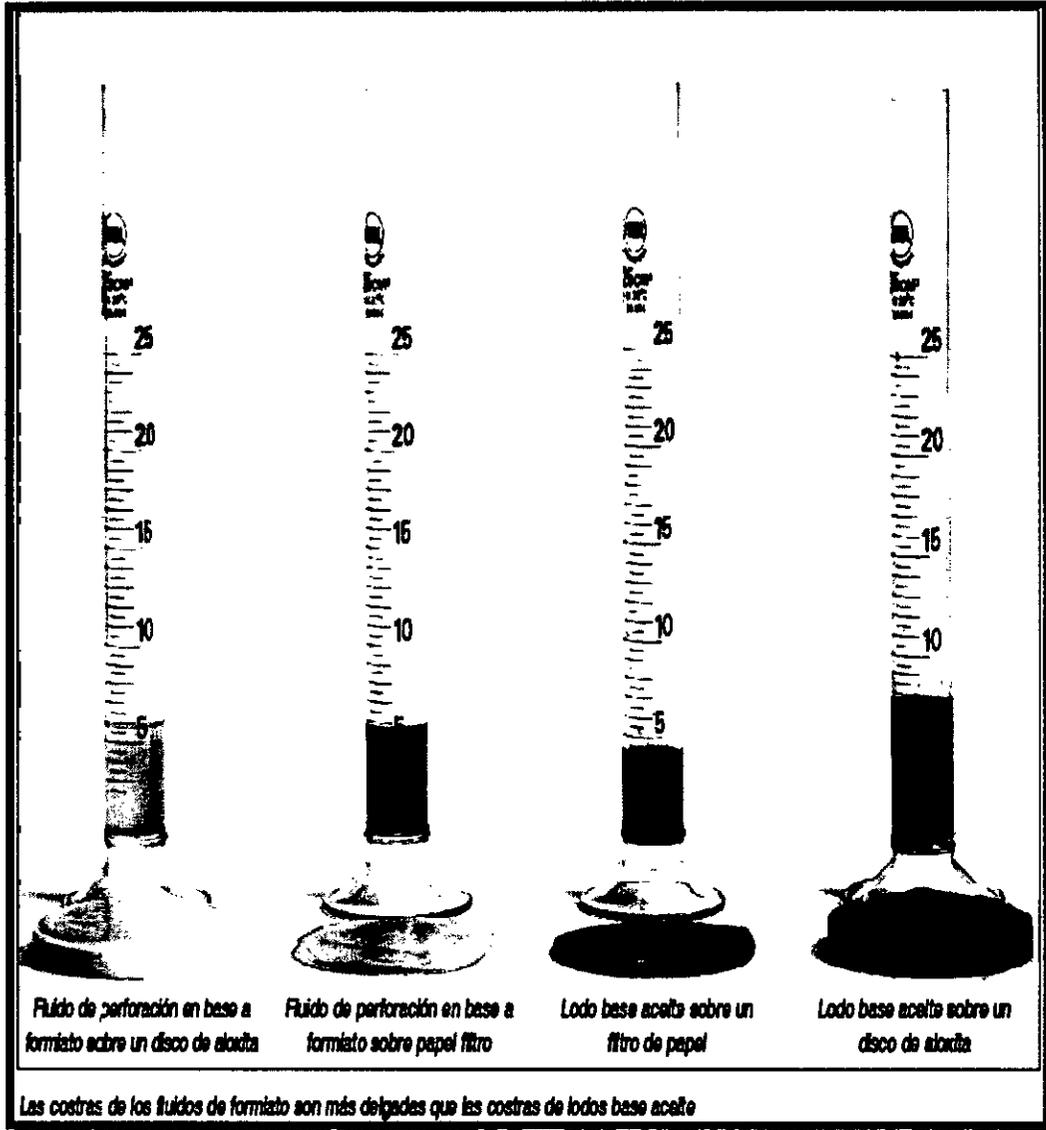
## X. BIBLIOGRAFIA

1. BURRIEL. **Química analítica cualitativa**, Madrid España. editorial THOMSON, 18 Edición – 2<sup>da</sup> reimpresión, 1985
2. CLYDE R.METZ. **Fisicoquímica**, Colombia. editorial Mc Graw Hill Interamericana S.A. Segunda edición, 1992
3. VAN NESS H.C. **Introducción a la Termodinámica para ingeniería Química**, México. Editorial Mc Graw Hill Interamericana editores S.A de c.v, quinta edición, 2003
4. FOGLER H.SCOTT. **Elementos de ingeniería de las reacciones Químicas**, México. Prentice Hall. Tercera edición, 2001
5. IZQUIERDO J.F y otros. **Cinética de las reacciones Químicas**, España. Editorial EDICIONS E, 2004
6. IZQUIERDO J.F, y otros. **Reactores Químicos**, España. Editorial ERQ, 2010
7. LEVINE, IRAN. **Fisicoquímica**, España. Editorial Mc Graw Hill, Quinta edición – volumen I, 2004
8. LEVENPIEL OCTAVE. **Ingeniería de las reacciones Químicas**, Barcelona. editorial REVERTE, 1984
9. PERRY. **Manual de ingeniero Químico**, México, séptima edición - volumen I, 2009.
10. MEYERS, ROBERT. [www.uspto.gov/invento](http://www.uspto.gov/invento) **Production of potassium formate from potassium sulfate**, EE.UU April.27, 1982.
11. GURKAYNAK, MEHMET. [www.uspto.gov/invento](http://www.uspto.gov/invento) **Production of potassium formate from formaldehyde**. EE.UU Febrero.01, 2005.

# XI. ANEXOS

## ANEXO N° 1

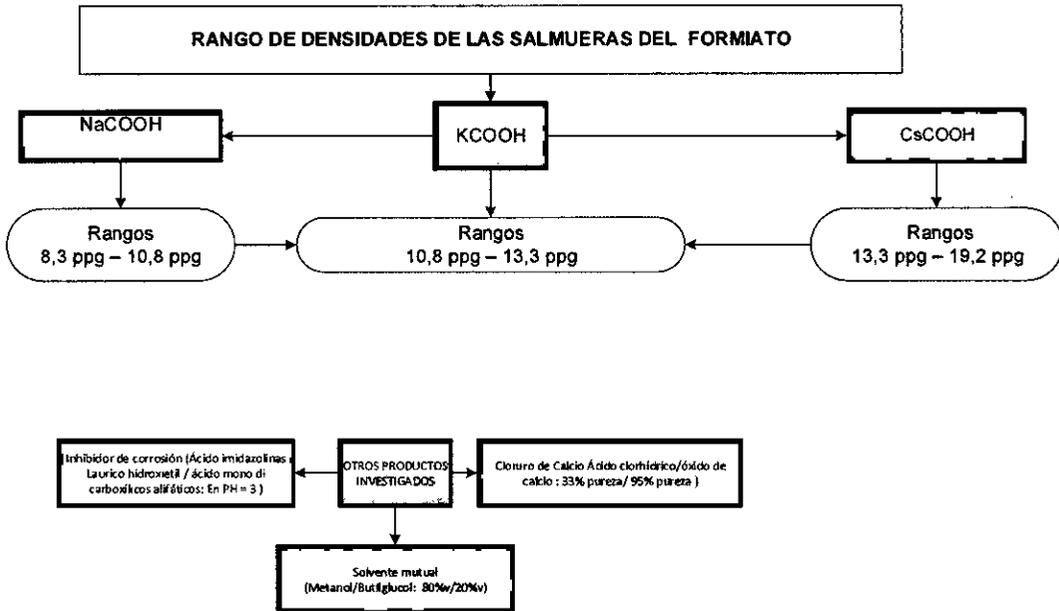
### COSTRAS DE FLUIDOS DE FORMIATOS EN LODOS DE ACEITE



Fuente: Laboratorios de Petroamazonas y Cabot Specialty Fluids

## ANEXO N° 2

### RANGO DE DENSIDADES PARA SALMUERAS ALCALINAS Y OTRA INVESTIGACION



Fuente: Cabot Speciality Fluids, Sección A1, Pág. 2

## Ecuaciones para automatización con sensores

### Ecuación de balance general de masa

$$V \frac{dC_x}{dt} = F_{ix} * C_{ix} - F * C_x \pm G_x \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde:

V: Volumen del reactor [m<sup>3</sup>]

C<sub>ix</sub> : Concentración del reactante X a la entrada [mol/L]

C<sub>x</sub> : Concentración del reactante X a la salida [mol/L]

F<sub>ix</sub> : Velocidad del flujo molar de X a la entrada [L/s]

F: Velocidad de flujo molar a la salida [L/s]

G<sub>x</sub>: Velocidad de generación o transformación [mol/s]

Considerando la temperatura, concentración, agitación es uniforme y constante

$$G_x = r_x \cdot V \quad \text{Ec. (2)}$$

La velocidad de reacción ( $r_x$ ) se define como la velocidad de formación o desaparición de moles de reactante X, transformados por cada unidad de tiempo y por unidad de volumen.

La reacción sigue la ecuación de segundo orden:

$$- r_x = K \cdot C_x \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde por ecuación de ARRHENIUS

$$K = p * z * e^{(-E_x / R * T)} \quad \text{Ec. (4)}$$

Donde:

$r_x$ : Velocidad de reacción [mol/(s·m<sup>3</sup>)]

K: Constante de velocidad [mol<sup>n</sup>/(s·m<sup>3</sup>)]

p: Factor esférico [mol<sup>n+1</sup>/m<sup>3</sup>]

Z: Frecuencia de colisiones [1/(s·mol)]

Ex: Energía de activación [°K·KJ/(Kmol)]

R: Constante de botzmann [°k·KJ/(Kmol)]

T: Temperatura [°K]

Consideramos que el volumen reaccionante al interior del reactor es constante, entonces el flujo de entrada como el flujo de salida son iguales por lo tanto el balance global de masa es:

$$2 \cdot F = F_{iA} + F_{iB} \quad \text{Ec. (5)}$$

El balance de masa para Hidróxido de potasio (A) es la siguiente:

$$V * \frac{dCA}{dt} = F_{iA} * C_{iA} - F * CA - K * CA * CB * V$$

Ec.(6)

El balance de masa para ácido fórmico (B) es la siguiente:

$$V * \frac{dCB}{dt} = F_{iB} * C_{iB} - F * CB - K * CA * CB * V \quad \text{Ec. (7)}$$

El balance de masa para formiato de potasio (C) es la siguiente:

$$V * \frac{dC_C}{dt} = -F * C_C + K * C_A * C_B * V \quad \text{Ec. (8)}$$

El balance de masa para el agua (D) es la siguiente:

$$V * \frac{dC_D}{dt} = F * C_D + K * C_A * C_B * V \quad \text{Ec. (9)}$$

### Balance de energía

Balance de energía para un reactor elegido CSTR, según FOGLER; y de volumen constante están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$Q - W_s + \sum(F_{ix} * C_i * H_{ix}) - \sum(F * C_x * H_x) = \sum(C_x * V * C_{px}) * \frac{dT}{dt} + \sum(H_x * V) \frac{dC_x}{dt} \quad \text{Ec. (10)}$$

Reordenando cada término:

$$\sum(F_{ix} * C_{ix} * H_{ix}) = F_{iA} * C_{iA} * H_{iA} + F_{iB} * C_{iB} * H_{iB} + F_{iA} * C_r * H_r + F_{iB} * C_r * H_r \quad \text{Ec. (11)}$$

$$\sum(F * C_x * H_x) = F * C_A * H_A + F * C_B * H_B + F * C_c * H_c + F * C_D * H_D + F * C_r * H_r \quad \text{Ec. (12)}$$

$$\sum(C_x * V * C_{px}) * \frac{dT}{dt} = V (C_A * C_{pA} + C_B * C_{pB} + C_c * C_{pc} + C_D * C_{pD} + C_r * C_{pr}) * \frac{dT}{dt} \quad \text{Ec. (13)}$$

$$\sum(Hx \cdot V) \cdot \frac{dCx}{dt} = V \cdot (H_A \cdot \frac{dCA}{dt} + H_B \cdot \frac{dCB}{dt} + H_C \cdot \frac{dCc}{dt} + H_D \cdot \frac{dCD}{dt} +$$

$$H_r \cdot \frac{dCr}{dt}) \quad \text{Ec. (14)}$$

Los términos de las derivadas de la forma  $\frac{dCx}{dt}$  se relacionan con las ecuaciones (7), (8), (9), (10)

Los cálculos para Q se expresa de la siguiente manera:

$$Q = U \cdot A \cdot (Tr - T) \quad \text{Ec. (15)}$$

U = es coeficiente global de transferencia de calor y según Hernández y Borregales se puede asumir constante.

$$U = \frac{19.19}{A} \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde la capacidad calorífica Generalizada:

$$CpX = \alpha X_1 T^3 + \alpha X_2 T^2 + \alpha X_3 T + \alpha X_4 \quad \text{Ec. (17)}$$

Las entalpias agrupadas en un solo término:

$$\Delta H_R = \Delta H^{\circ}_{(298)} + \int_{298}^T (CpC + CpD - CpA - CpB) dt \quad \text{Ec. (18)}$$

La capacidad calorífica de reactantes y productos en una sola ecuación:

$$\Delta Cp = C_C \cdot Cp_C + C_D \cdot Cp_D - C_A \cdot Cp_A - C_B \cdot Cp_B \quad \text{Ec. (19)}$$

Simplificando el balance de energía para un reactor CSTR.

$$V \cdot C_p \frac{dT}{dt} = \frac{UA}{V\rho L} (T_r - T) - F_{iA} \cdot C_{iA} \cdot C_{pA} \cdot (T - T_A) - F_{iB} \cdot C_{iB} \cdot C_{pB} \cdot (T - T_B) +$$

$$\Delta H \cdot (K \cdot C_A \cdot C_B) \cdot V$$

Ec. (20)

Donde:

$H^0_{(298)}$ : Entalpia estándar a condiciones normales

U: Coeficiente de transferencia de calor [ $J/(^{\circ}K \cdot s \cdot m^2)$ ]

A: Superficie o área de transferencia de calor [ $m^2$ ]

T: Temperatura a la salida del reactor [ $^{\circ}K$ ]

$T_{iA}$ : Temperatura del reactante A en la entrada [ $^{\circ}K$ ]

$T_{iB}$ : Temperatura del reactante B en la entrada [ $^{\circ}K$ ]

$T_r$ : Temperatura a la salida del refrigerante [ $^{\circ}K$ ]

$C_p$ : Capacidad calorífica general [ $KJ/(Kg \cdot ^{\circ}C)$ ]

$C_{px}$ : Capacidad calorífica del material X [ $KJ/(Kg \cdot ^{\circ}C)$ ]

$\rho L$ : Densidad del líquido en el reactor [ $Kg/m^3$ ]

$H_x$ : Entalpia de formación del material [ $Kj/^{\circ}C$ ]

$\Delta H_R$ : Calor desarrollado en la reacción [ $Kj/^{\circ}C$ ]

$W_s$ : Trabajo realizado por el agitador

La ecuación dinámica para la temperatura de la camisa de refrigeración es la siguiente:

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{F_r \cdot \rho_r \cdot C_{pr} \cdot (T_{ir} - T_r) + U \cdot A \cdot (T - T_r)}{V_r \cdot \rho_r \cdot C_{pr}} \quad \text{Ec. (21)}$$

Donde:

$T_r$ : Temperatura del refrigerante a la salida [ $^{\circ}K$ ]

$T_{ir}$ : Temperatura del refrigerante a la entrada [ $^{\circ}K$ ]

$F_r$ : Flujo del líquido refrigerante [Lit/min]

$C_{pr}$ : Calor específico del refrigerante [ $KJ/(^{\circ}K \cdot Kg)$ ]

$V_r$  : Volumen de la camisa de refrigeración [ $m^3$ ]

$\rho_r$  : Densidad del refrigerante [ $Kg/m^3$ ]

Una de las variables del proceso a parte de temperatura es:

pH ( $pH = -\log [H^+]$ ), y este valor también puede ser expresado con una aproximación muy certera con la siguiente ecuación:

$$\dot{p}h = \frac{(F_iA \cdot pHA + F_iB \cdot pHB - 2F \cdot Ph - K \cdot CA \cdot CB)}{V} \quad \text{Ec. (22)}$$

$$pH = 11 + \log_{10} (pH) \quad \text{Ec. (23)}$$

Donde:

pH : Valor de pH dentro del reactor

pha : pH del reactante hidróxido de potasio

pHB : pH del reactante ácido fórmico

pH : variable auxiliar para determinar el pH

El resumen de la expresión matemática para un reactor CSTR en el tiempo continuo son las siguientes:

$$\dot{C}_A = \frac{F_iA \cdot C_iA - F \cdot CA - K \cdot CA \cdot CB \cdot V}{V}$$

$$\dot{C}_D = \frac{-F \cdot CD + K \cdot CA \cdot CB \cdot V}{V}$$

$$\dot{C}_B = \frac{F_iB \cdot C_iB - F \cdot CB - K \cdot CA \cdot CB \cdot V}{V}$$

$$pH = \frac{(F_iA \cdot pHA + F_iB \cdot pHB - 2F \cdot Ph - K \cdot CA \cdot CB)}{V}$$

$$\dot{C}_C = \frac{-F \cdot Cc + K \cdot CA \cdot CB \cdot V}{V}$$

$$\dot{T} = \frac{\frac{U \cdot A(T_r - T)}{V \cdot \rho L} - F_iA \cdot C_iA \cdot C_pA(T - T_iA) - F_iB \cdot C_iB \cdot C_pB \cdot (T - T_iB) + \Delta H(K \cdot CA \cdot CB) \cdot V}{V C_p}$$

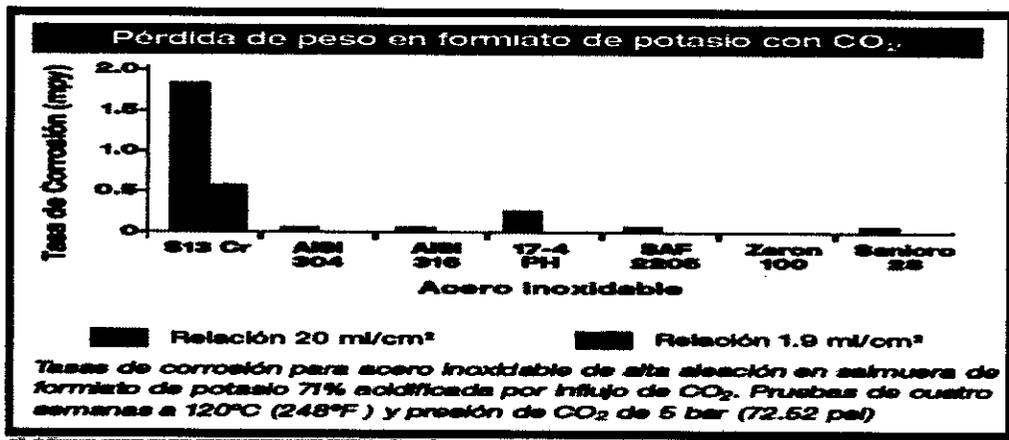
$$\dot{T}_r = \frac{F_r \cdot \rho_l \cdot C_{pr}(T_{ri} - T_r) + UA(T - T_r)}{V_r \cdot \rho_r \cdot C_{pr}}$$

## Acero inoxidable de alta aleación

Los aceros inoxidables de alta aleación son de gran resistencia a la Corrosión por  $\text{CO}_2$  en formiato de potasio. El gráfico de Barras muestra la corrosión de los aceros inoxidables de más alta Aleación en salmuera de formiato de potasio al 71% a  $120^\circ\text{C}$  ( $248^\circ\text{F}$ ), donde se permitió que el pH cayera durante exposición a  $\text{CO}_2$ . Cuando se mantiene el pH la corrosión es despreciable.

### ANEXO N° 3

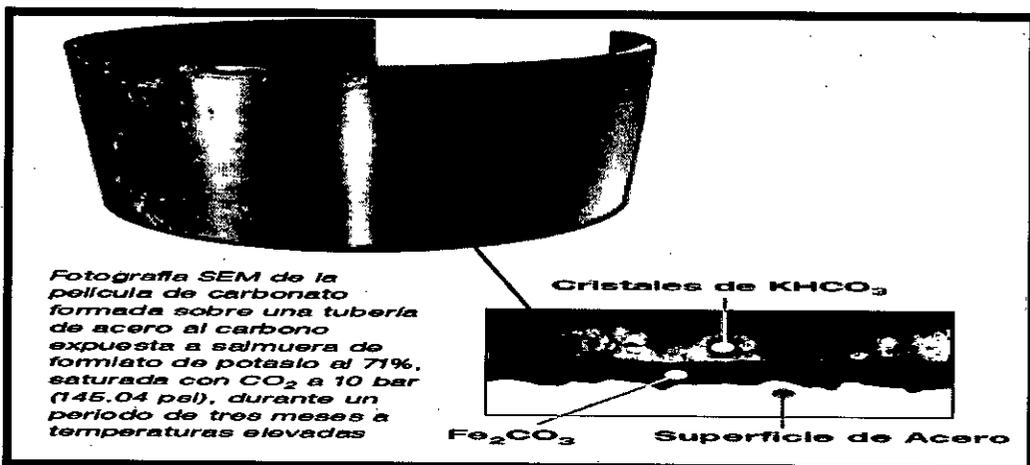
#### CORROSION DE FORMIATO EN OPERACIÓN CON $\text{CO}_2$ PARA ACERO



Fuente: Cabot Specialty Fluids Compatibilidad Universal pág. 16

### ANEXO N° 4

#### EFFECTOS DE FORMIATO AL HACER EN PRESENCIA DE $\text{CO}_2$



Fuente: Cabot Specialty Fluids Compatibilidad Universal pág. 16

## ANEXO N° 5

### PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE FORMIATO DE POTASIO

| POTASSIUM FORMATE   |  |
|---|--|
|  | <b>CHEMICAL PROPERTIES</b>   |
|   | Chemical formula <span style="float: right;">HCOOK</span>  |
|   | Chemical structure <span style="float: right;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{O}^- \text{K}^+ \\   \\ \text{H} - \text{C} \\   \\ \text{O} \end{array}</math> </span> |
| Molecular weight (g/mol) <span style="float: right;">84.12</span>                 |  |
| <b>PHYSICAL PROPERTIES 1.57 G/CM<sup>3</sup> BRINE</b>                            |  |
| Appearance <span style="float: right;">Clear liquid</span>                        |  |
| Colour <span style="float: right;">Colourless</span>                              |  |
| Viscosity (CP)  |  |
| at 0°C <span style="float: right;">43</span>                                      |  |
| at 25°C <span style="float: right;">15</span>                                     |  |
| at 50°C <span style="float: right;">7.7</span>                                    |  |
| pH (buffered) <span style="float: right;">10.0 - 11.0</span>                      |  |
| Dissociation constant (pKa) <span style="float: right;">3.75</span>               |  |
| Vapour pressure (Pa)  |  |
| at 20°C <span style="float: right;">576</span>                                    |  |
| at 30°C <span style="float: right;">1,096</span>                                  |  |
| at 40°C <span style="float: right;">1,992</span>                                  |  |
| Boiling point (°C) <span style="float: right;">138</span>                         |  |
| Coefficient of thermal conductivity (W/m/K)                                       |  |
| at 10°C <span style="float: right;">0.417</span>                                  |  |
| at 70°C <span style="float: right;">0.461</span>                                  |  |
| Heat capacity (J/g/K) at 10 - 70°C <span style="float: right;">2.10</span>        |  |
| Coefficient of friction at 93°C   |  |
| metal-to-metal <span style="float: right;">0.196</span>                           |  |
| metal-to-sandstone <span style="float: right;">0.172</span>                       |  |
| Turbidity (NTUs) <span style="float: right;">&lt; 5</span>                        |  |

Fuente: Cabot Specialty Fluids

### Capacidad calorífica como una función de la densidad para la salmuera formiato de potasio

Para salmueras de formiato. Los datos están basados en los datos de capacidad calorífica medidos en formiato de sal simple diluida en el intervalo de baja densidad, mezclas de salmueras de formiatos de sodio y potasio concentradas en el intervalo de media densidad y mezclas de salmueras de formiatos de cesio y potasio concentradas en el intervalo de alta densidad. La dependencia de la temperatura es insignificante en el intervalo de temperaturas en el que se realizaron las mediciones, es decir, de 10°C a 70°C / 50°F – 160°F.

## ANEXO N° 6

### CAPACIDAD CALORIFICA PARA LAS SALMUERAS DE FORMIATO DE POTASIO

| UNIDADES MÉTRICAS          |            | UNIDADES DE CAMPO |                |
|----------------------------|------------|-------------------|----------------|
| Gravedad específica (g.e.) | Cp [J/g/K] | Densidad [ppg]    | Cp [BTU/lb/°F] |
| 1.0                        | 4.18       | 8.34              | 0.999          |
| 1.1                        | 3.84       | 8.50              | 0.985          |
| 1.2                        | 3.42       | 9.00              | 0.936          |
| 1.3                        | 2.99       | 9.50              | 0.879          |
| 1.4                        | 2.60       | 10.00             | 0.818          |
| 1.5                        | 2.27       | 10.50             | 0.755          |
| 1.6                        | 2.02       | 11.00             | 0.695          |
| 1.7                        | 1.82       | 11.50             | 0.638          |
| 1.8                        | 1.68       | 12.00             | 0.588          |
| 1.9                        | 1.57       | 12.50             | 0.543          |
| 2.0                        | 1.49       | 13.00             | 0.505          |
| 2.1                        | 1.43       | 13.50             | 0.472          |
| 2.2                        | 1.38       | 14.00             | 0.444          |
|                            |            | 14.50             | 0.421          |
|                            |            | 15.00             | 0.401          |
|                            |            | 15.50             | 0.385          |
|                            |            | 16.00             | 0.371          |
|                            |            | 16.50             | 0.360          |
|                            |            | 17.00             | 0.350          |
|                            |            | 17.50             | 0.342          |
|                            |            | 18.00             | 0.335          |
|                            |            | 18.35             | 0.331          |

Fuente: Cabot Specialty Fluids, Sección A pág. 5

## ANEXO N° 7

### COMPARACION DE FORMIATOS (SODIO, POTASIO, CESIO)

**Tabla 1** Propiedades básicas de las sales de formiato de sodio, potasio y cesio.

| Salmuera                         | Fórmula                   | Peso                 | Solubilidad a 20°C / 68°F |             | Densidad de la solución |        |
|----------------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|-------------|-------------------------|--------|
|                                  |                           | molecular<br>[g/mol] | [mol/l]                   | [% en peso] | g/cm³                   | lb/gal |
| Formiato de sodio                | NaCHOO                    | 68.01                | 9.1                       | 46.8        | 1.33                    | 11.1   |
| Formiato de potasio              | KCHOO                     | 84.12                | 14.5                      | 76.8        | 1.59                    | 13.2   |
| Formiato de cesio                | CsCHOO                    | 177.92               | -                         | -           | 2.30                    | 19.2   |
| Monohidrato de formiato de cesio | CsCHOO · H <sub>2</sub> O | 195.94               | 10.7                      | 83          | 2.30                    | 19.2   |
| Iones de formiato                | CHOO <sup>-</sup>         | 45.02                | -                         | -           | -                       | -      |

Fuente: Cabot Specialty Fluids formate drilling and completion.

## ANEXO N° 8

### BIODEGRADACION DE FORMIATO

| PRUEBAS                      | FORMIATO DE POTASIO |            |
|------------------------------|---------------------|------------|
|                              | 11,7 mg/L           | 30,4 mg /L |
| Biodegradación (7 días) [%]  | 17                  | 6          |
| Biodegradación (14 días) [%] | 84                  | 89         |
| Biodegradación (21 días) [%] | 90                  | 92         |
| Biodegradación (27 días) [%] | 91                  | 93         |
| Biodegradación (28 días) [%] | 92                  | 94         |

Fuente: Cabot Specialty Fluids, Sección A pág.3

## ANEXO N° 9

### DEMANDA BIOQUIMICA Y QUIMICA DE OXIGENO PARA FORMIATO

|  |          |          |
|--|----------|----------|
| DBO <sub>28</sub><br>[mg O <sub>2</sub> /L]                  | 3.15     | 3.35     |
| Demanda teórica de oxígeno<br>(DTe O) [mg O <sub>2</sub> /L] | 3.42     | 4.05     |
| Porcentaje de biodegradación (28 días) [%]                   | 92       | 83       |
| "Criterio de ventana de tiempo" <sup>2</sup>                 | Aprobado | Aprobado |

|  |      |
|--|------|
| DQO [mg/L]                                   | 93 % |
| DBO <sub>5</sub> [mg/g] (muestra de 50 mg/L) | 8%   |

Fuente: Cabot Specialty Fluids, Sección A pág.3

## ANEXO N° 10

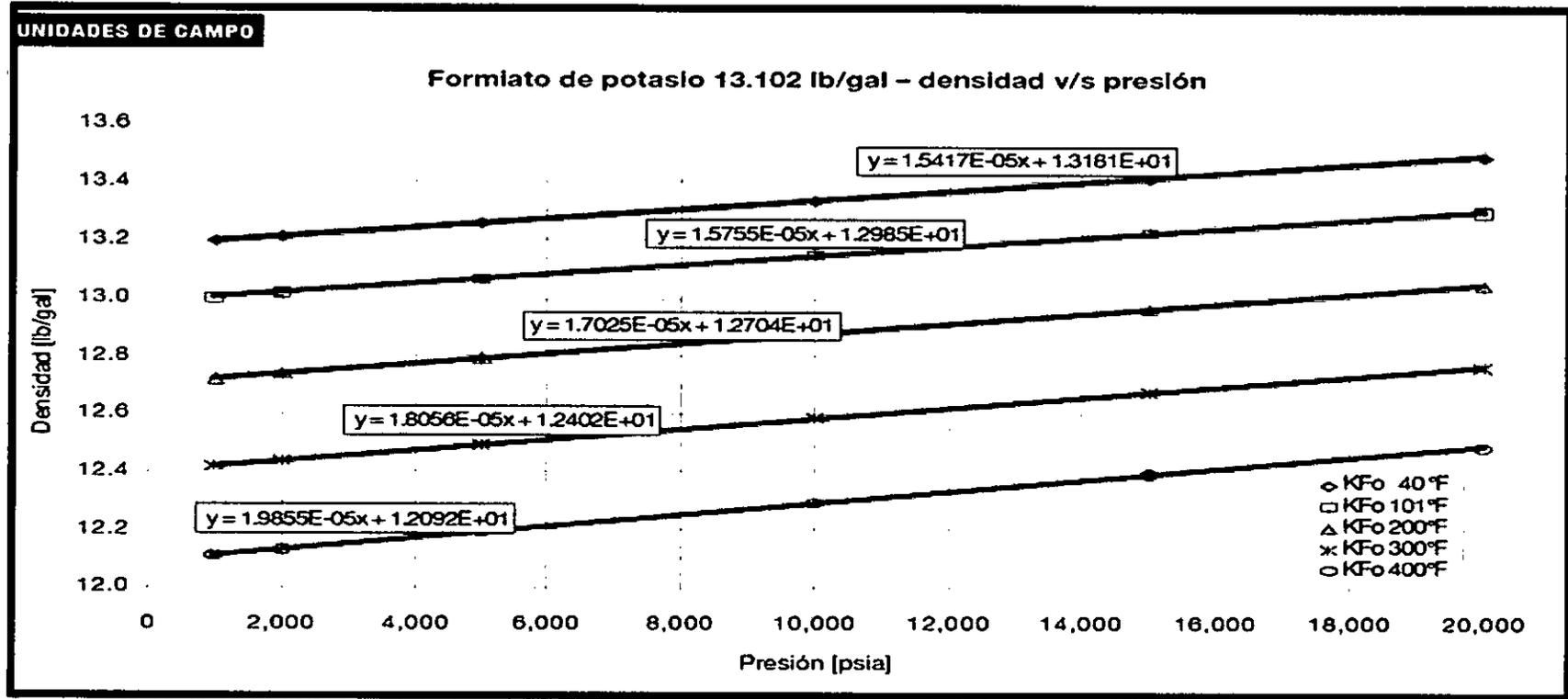
### VISCOSIDAD PARA FORMIATO DE POTASIO EN FUNCION DE DENSIDAD VS TEMPERATURA

| Viscosidad [cP] | 0°C | 5°C | 10°C | 15°C | 20°C | 25°C | 30°C | 35°C | 40°C | 45°C | 50°C | 55°C | 60°C | 65°C | 70°C | 75°C | 80°C | 90°C | 100°C |
|-----------------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 1.05 g/cm³      | 2.1 | 1.8 | 1.6  | 1.4  | 1.3  | 1.2  | 1.1  | 1.0  | 1.0  | 0.90 | 0.85 | 0.80 | 0.76 | 0.72 | 0.69 | 0.66 | 0.63 | 0.59 | 0.56  |
| 1.10 g/cm³      | 2.2 | 2.0 | 1.8  | 1.6  | 1.4  | 1.3  | 1.2  | 1.1  | 1.1  | 1.0  | 1.0  | 0.91 | 0.86 | 0.82 | 0.79 | 0.75 | 0.73 | 0.68 | 0.65  |
| 1.15 g/cm³      | 2.4 | 2.1 | 1.9  | 1.7  | 1.6  | 1.4  | 1.3  | 1.2  | 1.1  | 1.1  | 1.0  | 0.95 | 0.90 | 0.86 | 0.82 | 0.78 | 0.75 | 0.70 | 0.66  |
| 1.20 g/cm³      | 2.7 | 2.4 | 2.1  | 1.9  | 1.7  | 1.5  | 1.4  | 1.3  | 1.2  | 1.1  | 1.1  | 1.0  | 0.94 | 0.89 | 0.85 | 0.81 | 0.77 | 0.71 | 0.67  |
| 1.25 g/cm³      | 3.2 | 2.8 | 2.5  | 2.2  | 2.0  | 1.8  | 1.6  | 1.5  | 1.4  | 1.3  | 1.2  | 1.1  | 1.0  | 1.0  | 0.93 | 0.88 | 0.83 | 0.76 | 0.71  |
| 1.30 g/cm³      | 4.0 | 3.5 | 3.1  | 2.7  | 2.4  | 2.2  | 2.0  | 1.8  | 1.7  | 1.5  | 1.4  | 1.3  | 1.2  | 1.2  | 1.1  | 1.0  | 1.0  | 0.89 | 0.83  |
| 1.35 g/cm³      | 5.3 | 4.6 | 4.0  | 3.5  | 3.1  | 2.8  | 2.5  | 2.3  | 2.1  | 2.0  | 1.8  | 1.7  | 1.6  | 1.5  | 1.4  | 1.3  | 1.2  | 1.1  | 1.0   |
| 1.40 g/cm³      | 7.3 | 6.3 | 5.5  | 4.8  | 4.3  | 3.8  | 3.4  | 3.1  | 2.8  | 2.6  | 2.4  | 2.2  | 2.1  | 2.0  | 1.8  | 1.7  | 1.6  | 1.5  | 1.3   |
| 1.42 g/cm³      | 8.5 | 7.3 | 6.3  | 5.5  | 4.9  | 4.3  | 3.9  | 3.5  | 3.2  | 3.0  | 2.7  | 2.5  | 2.4  | 2.2  | 2.1  | 1.9  | 1.8  | 1.6  | 1.5   |
| 1.44 g/cm³      | 9.9 | 8.4 | 7.3  | 6.3  | 5.6  | 5.0  | 4.4  | 4.0  | 3.7  | 3.3  | 3.1  | 2.8  | 2.6  | 2.5  | 2.3  | 2.2  | 2.0  | 1.8  | 1.7   |
| 1.46 g/cm³      | 12  | 9.9 | 8.5  | 7.4  | 6.4  | 5.7  | 5.1  | 4.6  | 4.2  | 3.8  | 3.5  | 3.2  | 3.0  | 2.8  | 2.6  | 2.4  | 2.3  | 2.0  | 1.8   |
| 1.48 g/cm³      | 14  | 12  | 10   | 8.6  | 7.5  | 6.6  | 5.9  | 5.2  | 4.7  | 4.3  | 3.9  | 3.6  | 3.3  | 3.1  | 2.9  | 2.7  | 2.5  | 2.2  | 2.0   |
| 1.50 g/cm³      | 17  | 14  | 12   | 10   | 8.8  | 7.7  | 6.8  | 6.0  | 5.4  | 4.9  | 4.5  | 4.1  | 3.8  | 3.5  | 3.2  | 3.0  | 2.8  | 2.5  | 2.2   |
| 1.52 g/cm³      | 21  | 17  | 15   | 12   | 11   | 9.1  | 8.0  | 7.0  | 6.3  | 5.7  | 5.1  | 4.7  | 4.3  | 3.9  | 3.6  | 3.4  | 3.1  | 2.8  | 2.5   |
| 1.54 g/cm³      | 27  | 22  | 18   | 15   | 13   | 11   | 9.5  | 8.3  | 7.4  | 6.6  | 6.0  | 5.4  | 4.9  | 4.5  | 4.2  | 3.8  | 3.6  | 3.1  | 2.7   |
| 1.56 g/cm³      | 36  | 29  | 23   | 19   | 16   | 14   | 12   | 10   | 8.8  | 7.9  | 7.0  | 6.4  | 5.8  | 5.3  | 4.8  | 4.4  | 4.1  | 3.5  | 3.1   |
| 1.57 g/cm³      | 43  | 34  | 27   | 22   | 18   | 15   | 13   | 11   | 9.8  | 8.7  | 7.7  | 7.0  | 6.3  | 5.7  | 5.2  | 4.8  | 4.4  | 3.8  | 3.3   |
| 1.58 g/cm³      | 54  | 42  | 33   | 26   | 21   | 18   | 15   | 13   | 11   | 9.7  | 8.6  | 7.7  | 6.9  | 6.3  | 5.8  | 5.3  | 4.9  | 4.2  | 3.6   |
| 1.60 g/cm³      | 102 | 72  | 52   | 39   | 30   | 24   | 20   | 17   | 14   | 12   | 11   | 9.7  | 8.7  | 7.9  | 7.2  | 6.5  | 6.0  | 5.1  | 4.4   |

Fuente: Cabot Specialty Fluids, sección A 8, pág. 8

# ANEXO N° 11

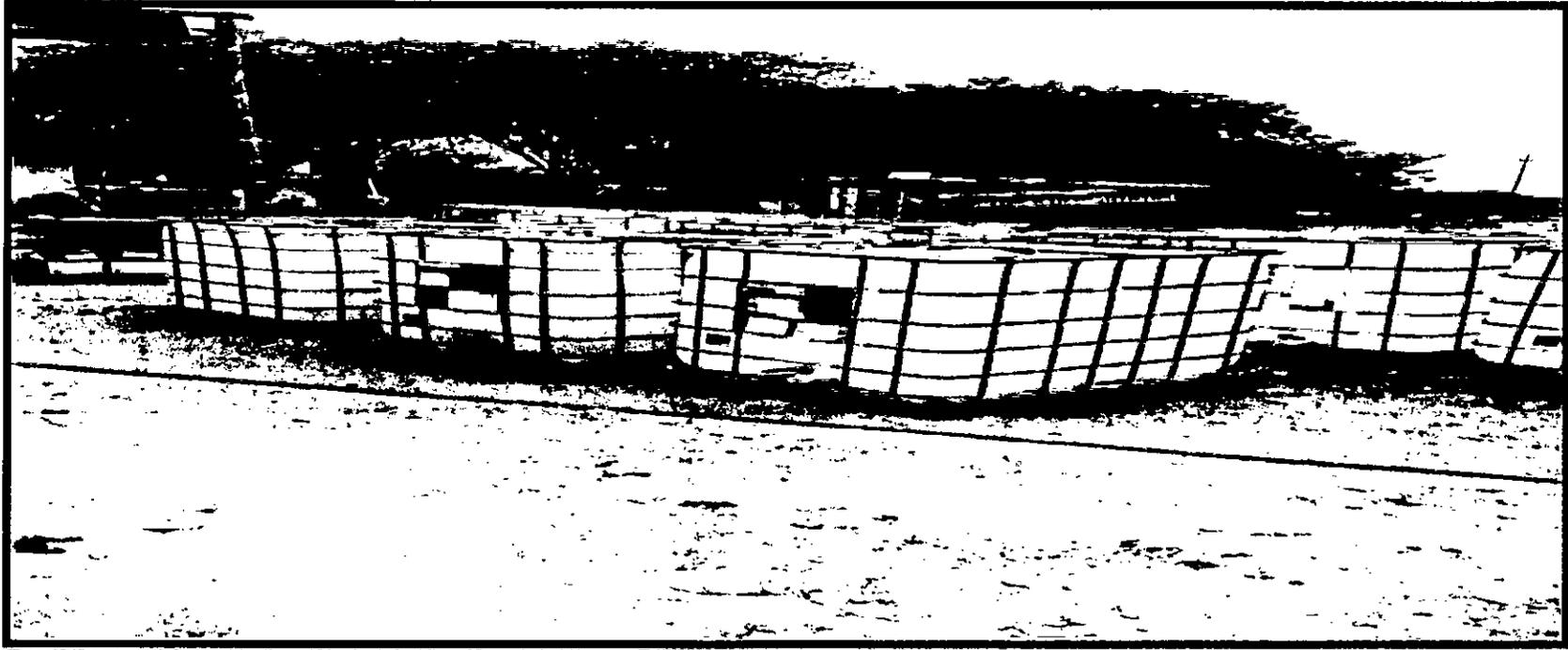
## DENSIDADES DEL FORMIATO EN DIFERENTES PRESIONES Y TEMPERATURAS



Fuente: Cabot Specialty Fluids sección A2, pág. 35, figura 8

**ANEXO N° 12**

**IBCS: TANQUES DE DEPÓSITO DE LA SALMUERA**



**Fuente:** Datos propios /Dpto. de calidad e ingeniería-EMPREENECU S.A

## ANEXO Nº 13

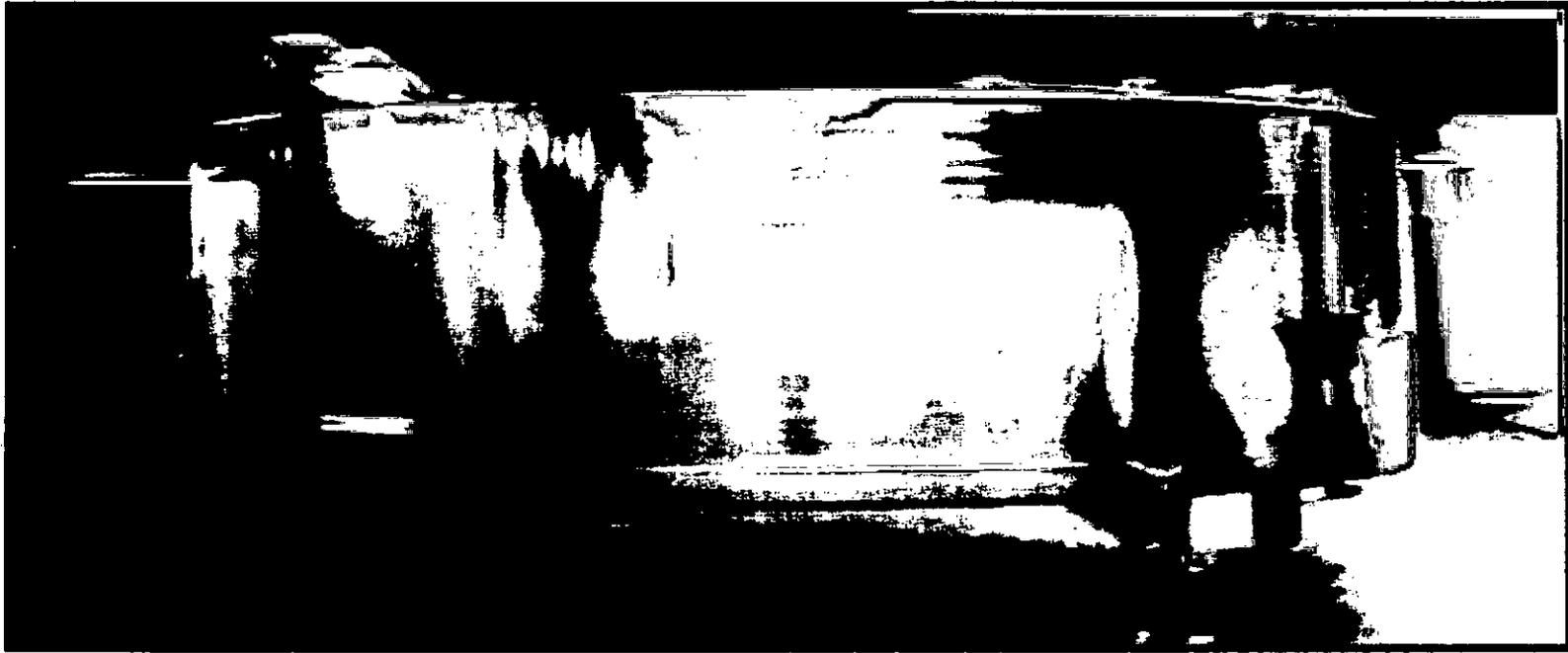
### PRESENTACIÓN DEL ÁCIDO FÓRMICO



Fuente: Datos propios /Dpto. de calidad e ingeniería-EMPREVENECU S.A

## ANEXO N° 14

### TANQUE DE ACERO 316L PARA DISOLUCIÓN DEL HIDRÓXIDO DE POTASIO



Fuente: Datos propios / Dpto. de calidad e ingeniería-EMPREENECU S.A

## ANEXO N° 15

### CUADRO DE COMPATIBILIDADES DE SALMUERA DE POTASIO CON OTRAS SOLUCIONES QUÍMICAS

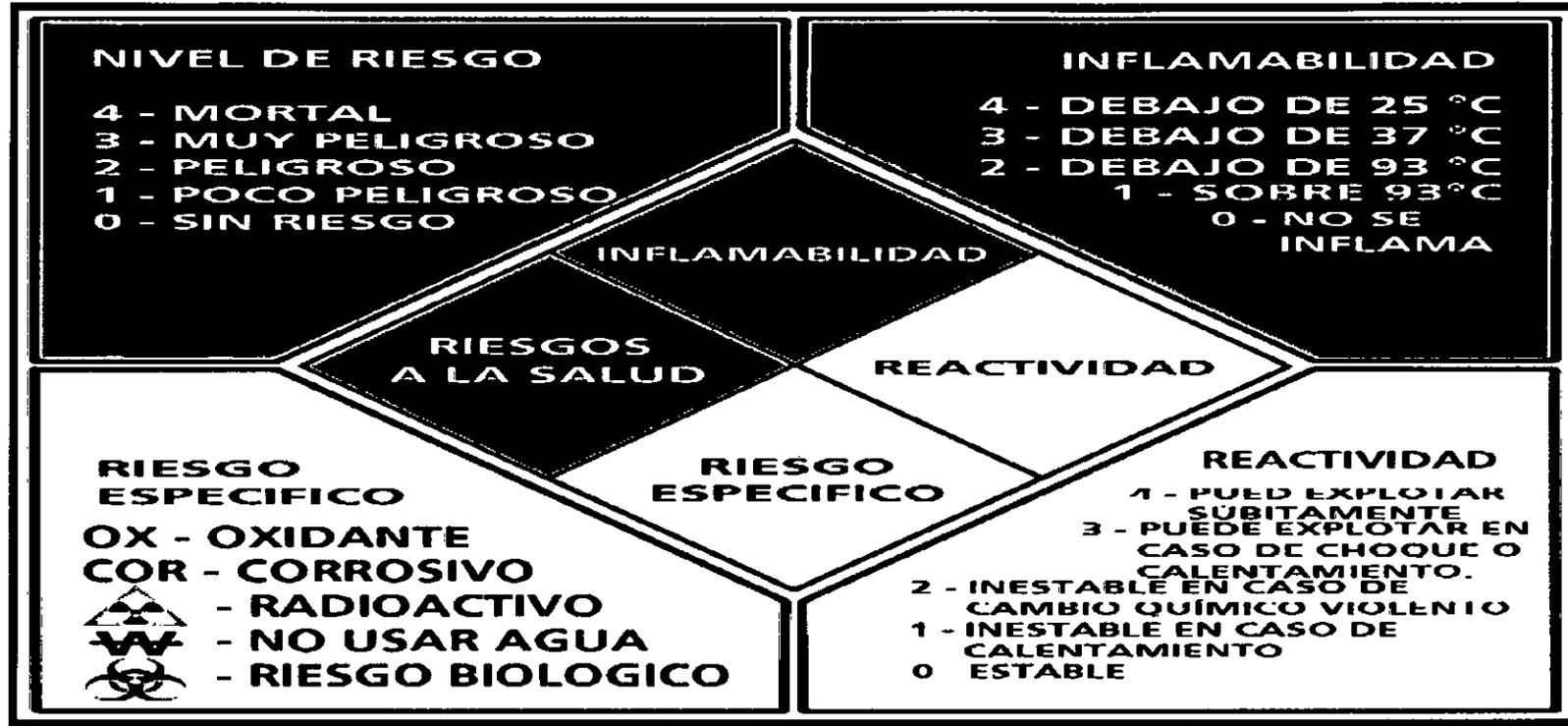
**Tabla 1** Compatibilidad entre las salmueras de formiato concentradas y las de haluros concentradas a la temperatura ambiental (20-25°C [68-77°F]). Las salmueras usadas para las pruebas son: *NaFo* 1.30 g.e. / 10.85 ppg, *KFo* 1.56 g.e. / 13.02 ppg, *CsFo* 2.20 g.e. / 18.36 ppg, *KCl* 1.16 g.e. / 9.68 ppg, *NaCl* 1.20 g.e. / 10.01 ppg, *NaBr* 1.53 g.e. / 12.77 ppg, *CaCl<sub>2</sub>* 1.39 g.e. / 11.60 ppg, *CaBr<sub>2</sub>* 1.71 g.e. / 14.27 ppg, y *ZnBr<sub>2</sub>* 2.30 g.e. / 19.19 ppg. La tabla muestra la cantidad de precipitado que se forma.

| Mezcla de salmueras<br>Temperatura ambiental | Proporción de formiato sobre haluro de la mezcla (vol/vol) |            |            |            |            |
|--|--|------------|------------|------------|------------|
|  | 90 : 10  | 75 : 25    | 50 : 50    | 25 : 75    | 10 : 90    |
| <b>NaFo + NaCl</b>                           | No   | No         | No         | No         | No         |
| <b>NaFo + KCl</b>                            | No   | No         | No         | No         | No         |
| <b>NaFo + NaBr</b>                           | No   | No         | No         | No         | No         |
| <b>NaFo + CaCl<sub>2</sub></b>               | Poca   | Intermedia | Mucha      | Intermedia | Poca       |
| <b>NaFo + CaBr<sub>2</sub></b>               | Poca   | Intermedia | Mucha      | Intermedia | Poca       |
| <b>NaFo + ZnBr<sub>2</sub></b>               | No   | Poca       | Intermedia | Poca       | No         |
| <b>KFo + NaCl</b>                            | Trazas   | Poca       | Intermedia | Poca       | Trazas     |
| <b>KFo + KCl</b>                             | Trazas   | Poca       | Intermedia | Poca       | Trazas     |
| <b>KFo + NaBr</b>                            | Trazas   | Intermedia | Mucha      | Intermedia | No         |
| <b>KFo + CaCl<sub>2</sub></b>                | Poca   | Intermedia | Mucha      | Intermedia | Poca       |
| <b>KFo + CaBr<sub>2</sub></b>                | Intermedia   | Mucha      | Mucha      | Mucha      | Poca       |
| <b>KFo + ZnBr<sub>2</sub></b>                | Intermedia   | Mucha      | Mucha      | Mucha      | Intermedia |
| <b>CsFo + NaCl</b>                           | No   | No         | No         | No         | No         |
| <b>CsFo + KCl</b>                            | No   | No         | No         | No         | No         |
| <b>CsFo + NaBr</b>                           | Trazas   | Intermedia | Intermedia | Poca       | No         |
| <b>CsFo + CaCl<sub>2</sub></b>               | Poca   | Intermedia | Intermedia | Intermedia | Trazas     |
| <b>CsFo + CaBr<sub>2</sub></b>               | Intermedia   | Mucha      | Mucha      | Mucha      | Intermedia |
| <b>CsFo + ZnBr<sub>2</sub></b>               | Intermedia   | Mucha      | Mucha      | Mucha      | Intermedia |

Fuente: Cabot Specialty Fluids, sección B4 pág. 3

**ANEXO Nº 16**

**SIMBOLOGIA DE RIESGOS**



Fuente: Datos propios /Dpto. de calidad e ingeniería-EMPREENECU S.A / NFPA

**ANEXO Nº 17**

VALORACION DEL SIMBOLO DE NFPA

| IDENTIFICACIÓN DE RIESGOS PARA LA SALUD, COLOR: AZUL |  | IDENTIFICACIÓN DE LA INFLAMABILIDAD, COLOR: ROJO |   | IDENTIFICACIÓN DE LA REACTIVIDAD (ESTABILIDAD) COLOR: AMARILLO |  |
|--|--|--|---|--|--|
| Señal  | Tipo de daño posible   | Señal  | Susceptibilidad de las materias para arder  | Señal  | Susceptibilidad para librar energía  |
| 4  | Materias que, con exposición corta, puede causar muerte o daño residual importante.  | 4  | Materias que vaporizaran rápida o completamente, a la presión atmosférica y temperatura normal, o que se dispersan fácilmente en el aire y que arderán con facilidad. | 4  | Materias que son capaces, por sí mismas de detonación, de descomposición explosiva o de reacción a presiones y temperaturas normales con facilidad.  |
| 3  | Materias que, con exposición corta, puede causar daño residual o temporal serio.   | 3  | Sólidos o líquidos que pueden ser inflamables bajo casi todas las condiciones de temperatura ambiente.  | 3  | Materiales que son, por sí mismos, fácilmente capaces de detonación, de descomposición explosiva o de reacción, pero que necesitan una fuente iniciadora fuerte o que debe calentarse bajo confinamiento antes de que se produzca la iniciación o finalmente, que puedan reaccionar explosivamente con agua. |
| 2  | Materias que, con exposición intensa o continuada pero no crónica, puedan causar incapacidad temporal o daño residual posible.         | 2  | Materias que se deben calentar moderadamente o ser expuestas a temperaturas ambientales relativamente elevadas antes que pueda ocurrir su inflamación.                | 2  | Materiales que sufren con facilidad cambio Químico violento a presiones y temperaturas elevadas, que pueden reaccionar violentamente con el agua o que pueden formar mezclas explosivas con agua.  |
| 1  | Materias que, con exposición pueden causar irritación pero solo daño residual menor.   | 1  | Materiales que requieren precalentamiento antes de que pueda ocurrir su inflamación.  | 1  | Materiales que son normalmente estables pero que pueden pasar a ser inestables a presiones y temperaturas elevadas.  |
| 0  | Materias que, con exposición bajo condiciones de incendio, no ofrece peligro más allá del propio de un material combustible ordinario. | 0  | Materiales incombustibles   | 0  | Materiales que son estables normalmente, incluso bajo condiciones explosivas al fuego y que no son reactivos con agua.   |

Fuente: Manual de Ingeniero Químico Perry, novena edición, tomo III