



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

---

REGENERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE AMINAS  
SATURADAS CON GASES ÁCIDOS

# Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

Maestro en Ciencia y Tecnología  
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental

PRESENTA:

**Monserrat Altamirano Pavón**

DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Federico Castañeda Zaldívar**



Santiago de Querétaro, Querétaro. Febrero del 2019

## RESUMEN

En el presente trabajo se investiga el uso de electrodiálisis como un proceso de regeneración electroquímica de Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) y Metildietanolamina (MDEA) utilizadas en la absorción química de  $H_2S$ . Las investigaciones se centran en el comportamiento de absorción y regeneración, incluidas las tasas de absorción, las eficiencias de regeneración y el consumo de energía del proceso electroquímico. Para ello se empleó una celda electroquímica de dos compartimentos separados con una membrana de intercambio catiónico, se utilizaron soluciones de aminas contaminadas con sulfuros (relación 1:0.5 mol amina/mol sulfuro) y una solución alcalina para la recuperación de las aminas, las cuales se caracterizaron mediante espectroscopía Raman para identificar picos y bandas característicos. Además, se estudiaron perfiles electroquímicos obtenidos en ausencia y presencia de sulfuros. Los resultados experimentales indican que los sulfuros pueden oxidarse a diferentes compuestos electroactivos y los modelos predicen que la eficiencia de regeneración de aminas fue superior al 60%, en los procesos electrolíticos analizados.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN .....   | 6  |
| 2. FUNDAMENTOS .....  | 7  |
| 2.1 Gas natural .....   | 7  |
| 2.1.1 Remoción de gases ácidos.....   | 7  |
| 2.1.2 Procesos empleados para la separación del gas natural .....             | 8  |
| 2.1.3 Absorción química .....   | 9  |
| 2.2 Sulfuro de hidrógeno .....  | 10 |
| 2.3 Aminas.....   | 12 |
| 2.3.1 Propiedades químicas.....   | 13 |
| 2.3.2 Capacidad de absorción de gases ácidos.....                             | 17 |
| 2.3.3 Reacciones químicas en la absorción de H <sub>2</sub> S con aminas..... | 18 |
| 2.4 Tecnologías de regeneración de aminas .....                               | 19 |
| 2.4.1 Electrodialisis.....  | 20 |
| 2.4.2 Membranas .....   | 23 |
| 2.5 Técnicas empleadas en la regeneración electroquímica de aminas .....      | 23 |
| 2.5.1 Voltamperometría cíclica .....  | 23 |
| 2.5.2 Cronoamperometría .....   | 25 |
| 2.5.3 Espectroscopía Raman .....  | 26 |
| 3. ANTECEDENTES .....   | 28 |
| 4. JUSTIFICACIÓN.....   | 30 |
| 5. HIPÓTESIS .....  | 30 |
| 6. OBJETIVO GENERAL .....   | 30 |
| 7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 30 |
| 8. METODOLOGÍA.....   | 31 |
| 8.1 Reactivos .....   | 31 |
| 8.2 Instrumentación .....   | 31 |
| 8.3 Materiales.....   | 32 |
| 8.4 Procedimiento experimental .....  | 33 |
| 8.4.1 Análisis electroquímico.....  | 33 |
| 8.4.1.1 Voltamperometría cíclica .....  | 33 |
| 8.4.2 Análisis espectroscópico.....   | 34 |
| 8.4.2.1 Espectroscopía Raman .....  | 34 |
| 8.4.3 Regeneración electroquímica de aminas .....                             | 35 |
| 9. RESULTADOS.....  | 36 |
| 9.1 Caracterización Electroquímica.....                                       | 36 |
| 9.1.1 Aminas en solución acuosa .....   | 36 |
| 9.1.2 Sulfuros.....   | 37 |
| 9.1.3 Aminas contaminadas con sulfuros .....                                  | 38 |
| 9.2 Caracterización mediante Espectroscopía Raman.....                        | 41 |
| 9.2.1 Aminas en solución acuosa .....   | 41 |
| 9.2.1.1 MEA .....   | 41 |
| 9.2.1.2 DEA .....   | 42 |

|  |           |
|--|-----------|
| 9.2.1.3 MDEA.....                                      | 42        |
| 9.2.2 Aminas a diferente pH .....                      | 44        |
| 9.2.3 Aminas contaminadas con sulfuros .....           | 45        |
| <b>9.3 Regeneración electroquímica de aminas .....</b> | <b>46</b> |
| 9.3.1 Análisis electroquímico.....                     | 46        |
| 9.3.2 Espectroscopía Raman.....                        | 53        |
| 9.3.2.1 Sulfuros .....                                 | 53        |
| 9.3.2.2 MEA .....                                      | 55        |
| 9.3.2.3 DEA .....                                      | 58        |
| 9.3.2.4 MDEA.....                                      | 59        |
| <b>10. CONCLUSIONES .....</b>                          | <b>62</b> |
| <b>11. PERSPECTIVAS .....</b>                          | <b>63</b> |
| <b>12. ANEXOS .....</b>                                | <b>64</b> |
| 12.1 Espectros de aminas a diferente pH .....          | 64        |
| 12.2 Espectros de aminas en presencia de sulfuros..... | 65        |
| <b>13. BIBLIOGRAFÍA.....</b>                           | <b>67</b> |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 2.1. Composición del gas natural .....   | 7  |
| Tabla 2.2. Estructura molecular de las aminas .....  | 14 |
| Tabla 8.1. Propiedades de la membrana de intercambio iónico.....                                       | 33 |
| Tabla 9.1. Potenciales de oxidación de sulfuros en aminas .....  | 40 |
| Tabla 9.2 Asignaciones vibracionales de especies en aminas acuosas cargadas con H <sub>2</sub> S ..... | 46 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 2.1 Procesos de endulzamiento de gas natural .....  | 8  |
| Figura 2.2 Proceso convencional de absorción química con aminas [9] .....  | 9  |
| Figura 2.3 Diagrama de zonas de predominio del H <sub>2</sub> S.....   | 12 |
| Figura 2.4 Reacción de una amina como base.....  | 14 |
| Figura 2.5 Reacción de una amina como nucleófilo .....   | 14 |
| Figura 2.6 Reacción de amina con agua.....   | 15 |
| Figura 2.7 Diagrama de zonas de predominio de la monoetanolamina [20] .....  | 16 |
| Figura 2.8 Diagrama de zonas de predominio de la dietanolamina [20] .....  | 16 |
| Figura 2.9 Diagrama de zonas de predominio de la metildietanolamina [20] .....   | 17 |
| Figura 2.10 Distribución de iones de H <sub>2</sub> S y MDEA en función del pH [23] .....  | 19 |
| Figura 2.11 Esquema del proceso de electrodiálisis [27] .....  | 20 |
| Figura 2.12 Esquema de una unidad de electrodiálisis utilizada en la recuperación de aminas [24] .....                                   | 21 |
| Figura 2.13 Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica .....                                     | 24 |
| Figura 2.14 Voltamperograma cíclico para un proceso redox reversible $O + ne^- = R$ [35] .....   | 25 |
| Figura 2.15 a) forma de onda potencial-tiempo; b) cambio de perfiles de concentración con el tiempo; c) respuesta corriente-tiempo ..... | 25 |
| Figura 2.16 a) colisión inelástica; b) fotón de energía baja (izquierda) o alta (derecha) y c) difusión de Stokes y anti-stokes .....    | 26 |
| Figura 8.1 Celda electroquímica de tres electrodos .....   | 32 |
| Figura 8.2 Celda de electrodiálisis .....  | 32 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 9.1 Voltamperogramas cíclicos de aminas en solución acuosa a 10, 20 y 30 % v/v; a) MEA, b) DEA y c) MDEA .....   | 36 |
| Figura 9.2 a) Voltamperograma cíclico de soluciones de sulfuro a diferente concentración, b) Ajuste lineal de la dependencia de $i$ vs concentración de sulfuros.....                         | 37 |
| Figura 9.3 Voltamperogramas cíclicos de aminas a diferente concentración de sulfuros a pH 8; a) MEA, b) DEA y c) MDEA.....  | 39 |
| Figura 9.4 Ajuste lineal de sulfuros en aminas pH 8 .....   | 40 |
| Figura 9.5 Espectro Raman de MEA a diferente concentración .....  | 41 |
| Figura 9.6 Espectro Raman de DEA a diferente concentración .....  | 42 |
| Figura 9.7 Espectro Raman de MDEA a diferente concentración.....  | 43 |
| Figura 9.8 Relación lineal de la intensidad Raman con la concentración de amina.....  | 43 |
| Figura 9.9 Espectro Raman de aminas a diferente pH; a) MEA, b) DEA y c) MDEA .....  | 44 |
| Figura 9.10 Espectro Raman de sulfuros a diferente concentración en amina protonada; a) MEA, b) DEA y c) MDEA .....   | 45 |
| Figura 9.11 Celda electroquímica para la regeneración de amina.....   | 47 |
| Figura 9.12 Perfil de corriente ( $i$ ) / potencial ( $E$ ) de un electrodo de platino en NaOH 0.5 M a 50 mV/s.....   | 48 |
| Figura 9.13 Voltamperogramas de las soluciones de aminas contaminadas con sulfuros y del medio alcalino al inicio y final de la electrodiálisis, a) y b) MEA; c) y d) DEA; e) y f) MDEA ..... | 50 |
| Figura 9.14 Intensidad de corriente vs tiempo de pico de oxidación .....  | 50 |
| Figura 9.15 Espectro Raman de pico de sulfuros durante las electrólisis a, b, c) MEA; d, e, f) DEA; g, h, i) MDEA.....  | 54 |
| Figura 9.16 Disminución de la concentración de sulfuros durante la electrólisis; a) MEA b) DEA c) MDEA .....  | 55 |
| Figura 9.17 Espectro Raman de sulfuros a diferente pH en amina.....   | 55 |
| Figura 9.18 Espectro Raman de pico de MEA protonada después de la electrólisis; a) 1 hora, b) 2 horas y c) 3 horas .....  | 56 |
| Figura 9.19 Espectro Raman de MEA recuperada en celda electrolítica .....   | 57 |
| Figura 9.20 Recuperación de MEA durante la electrólisis; a) compartimento anódico y b) compartimento catódico .....   | 57 |
| Figura 9.21 Espectro Raman de pico de DEA protonada después de la electrólisis; a) 1 hora, b) 2 horas y c) 3 horas.....   | 58 |
| Figura 9.22 Espectro Raman de DEA recuperada en celda electrolítica .....   | 58 |
| Figura 9.23 Recuperación de DEA durante la electrólisis; a) compartimento anódico y b) compartimento catódico .....   | 59 |
| Figura 9.24 Espectro Raman de pico de MDEA protonada después de la electrólisis; a) 1 hora, b) 2 horas y c) 3 horas.....  | 59 |
| Figura 9.25 Espectro Raman de MDEA recuperada en celda electrolítica .....  | 60 |
| Figura 9.26 Recuperación de MDEA durante la electrólisis; a) compartimento anódico y b) compartimento catódico .....  | 60 |
| Figura 9.27 Recuperación de amina en compartimento catódico a) MEA b) DEA c) MDEA .....   | 61 |

## 1. INTRODUCCIÓN

La electrodiálisis como método de recuperación es una tecnología cada vez más popular para regenerar soluciones de aminas en plantas de refinería y gas natural [1]. Las soluciones acuosas de aminas tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y N-metil-dietanolamina (MDEA) se usan ampliamente para eliminar contaminantes de gases ácidos, generalmente  $H_2S$  y  $CO_2$ , de corrientes de gas y líquido a través de absorción química, debido a propiedades favorables como cinética rápida, alta capacidad de absorción, buena solubilidad en agua y bajo costo [2]. Sin embargo, la amina sufre degradación por efecto de impurezas y forma sales termoestables [3], las cuales causan corrosión y formación de espuma, lo que impacta en el rendimiento de la planta y en el aumento de costos operativos. Por consiguiente, esto provoca la reducción de la cantidad de amina disponible para el tratamiento del gas. Además, el requerimiento de energía de regeneración reportado para las soluciones de amina es relativamente alto (4,200,000 J/ton  $CO_2$ ), poniendo en peligro la viabilidad económica del proceso. Los procesos impulsados eléctricamente, están ganando una atención significativa debido a que evitan los desafíos asociados con los sistemas térmicos [4]. Los procesos electroquímicos son eficientes porque actúan directamente sobre las moléculas objetivo y no sobre el medio. Este trabajo describe y evalúa un proceso de regeneración electroquímico de aminas, ofreciendo varias ventajas sobre el proceso de recuperación térmica, ya que puede ser potencialmente más eficiente en el uso de energía.

## 2. FUNDAMENTOS

### 2.1 Gas natural

El gas natural es un combustible fósil que consiste principalmente en metano, pero a menudo se asocia con otros constituyentes de diversas composiciones, entre ellos se encuentran el dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, hidrocarburos pesados, compuestos de azufre como el sulfuro de hidrógeno, entre otros [5]. La Tabla 2.1 proporciona composiciones registradas de gas natural.

*Tabla 2.1. Composición del gas natural*

| Componentes          | Fracción  |
|----------------------|-----------|
| Metano               | 55-98%    |
| Etano                | 2-4%      |
| Propano              | 0.5-2%    |
| N-butano             | 0.15-0.3% |
| Iso-butano           | 0.1-0.2%  |
| N-pentano            | 0.02-1%   |
| Hexano               | 0.01-0.2  |
| Nitrógeno            | 1-5%      |
| Oxígeno              | 0.09-0.3% |
| Dióxido de carbono   | 0.3-1%    |
| Monóxido de carbono  | <0.01%    |
| Sulfuro de hidrógeno | 0.5-1.5 % |

Las sustancias mencionadas anteriormente se consideran contaminantes, por lo que deben eliminarse para cumplir con las especificaciones de calidad del consumidor y del transporte.

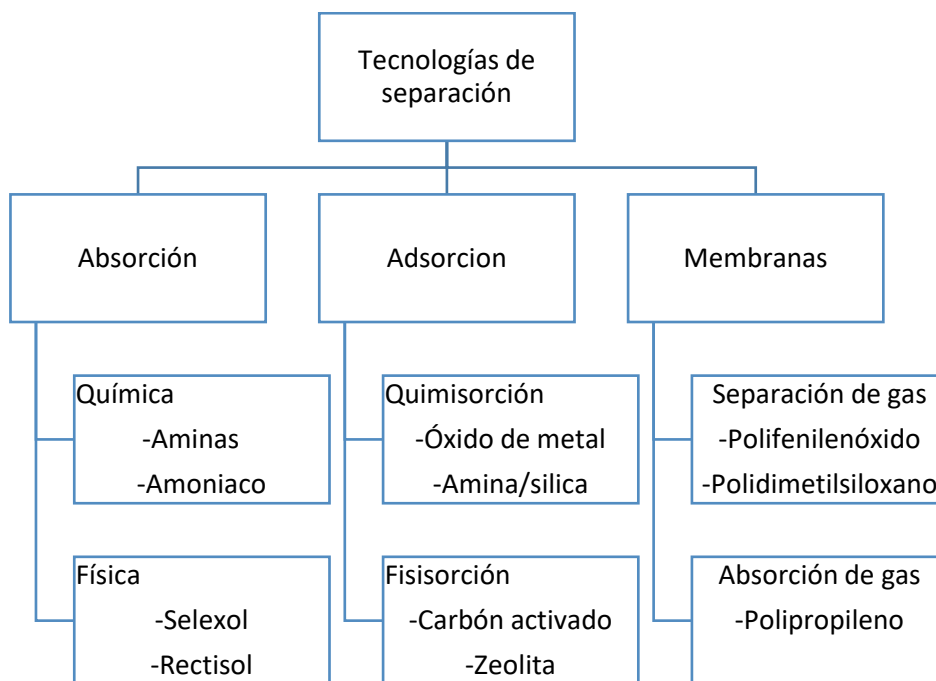
#### 2.1.1 Remoción de gases ácidos

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) son gases que se encuentran asociados al gas natural y que actúan como contaminantes. Se denominan gases ácidos debido a que en presencia de agua se disocian para formar ácidos débiles. La presencia de estos gases puede causar corrosión en equipos y sistemas de tuberías, condensación en la corriente del proceso, reducción del poder calorífico del gas natural y aumentar la emisión de carbono al quemar el gas natural mezclado con  $\text{CO}_2$ .

La mezcla de gases ácidos y gas natural se conoce como "gas amargo" y la eliminación de gases ácidos se conoce como endulzamiento del gas natural. El endulzamiento del gas natural involucra la reducción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, a niveles lo suficientemente bajos para permitir el tratamiento en planta sin problemas de corrosión y taponamiento. Para que el gas pueda ser transportado en una tubería para uso como combustible residencial o industrial, la concentración de H<sub>2</sub>S debe reducirse a 6 mg/m<sup>3</sup>, y la concentración de CO<sub>2</sub> debe reducirse a un máximo de 3 a 4% en mol [6], por lo que requiere un tratamiento para lograr estos niveles de concentración.

### 2.1.2 Procesos empleados para la separación del gas natural

Actualmente se han desarrollado varias tecnologías para el tratamiento del gas natural, éstas incluyen: absorción física, absorción química, adsorción y membranas, entre otras, [7], tal como se muestra en la Figura 2.1.:



*Figura 2.1 Procesos de endulzamiento de gas natural*

En este trabajo solo describiremos la absorción química, dado que el objetivo del trabajo está enfocado en este proceso.



### 2.1.3 Absorción química

En la industria petroquímica la tecnología de eliminación de gases ácidos más utilizada es la absorción química con aminas [3]. En un proceso típico, el gas natural se pone en contacto con una solución acuosa de amina (típicamente del 25 al 30% en peso) [8]. La corriente gaseosa que contiene  $H_2S$  y  $CO_2$  (*source gas*) se introduce en la parte inferior de una torre de absorción (*absorber*) a temperatura 40-60 °C y se eleva hasta la parte superior de la torre, mientras que la solución de amina (*lean amine*) se alimenta desde la parte superior, lo que conduce al contacto en contra-corriente de las especies. Después la solución de amina rica en gas ácido (*rich amine*) se calienta en un intercambiador de calor (*cross exchanger*) y luego se bombea a la parte superior de una torre de extracción (*stripper*), en la que la mezcla se calienta con vapor de alta temperatura (100–140 °C) y a una presión ligeramente más alta que la presión atmosférica (1.5–2 atm). En esta etapa se produce la desorción del  $H_2S$  (*condenser*), dando lugar a la regeneración de la amina (*amine treatment unit*). La solución de amina regenerada (*lean amine*) se bombea de nuevo al absorbedor a través del intercambiador de calor para iniciar el ciclo. El proceso convencional de absorción con aminas se muestra en la Figura 2.2:

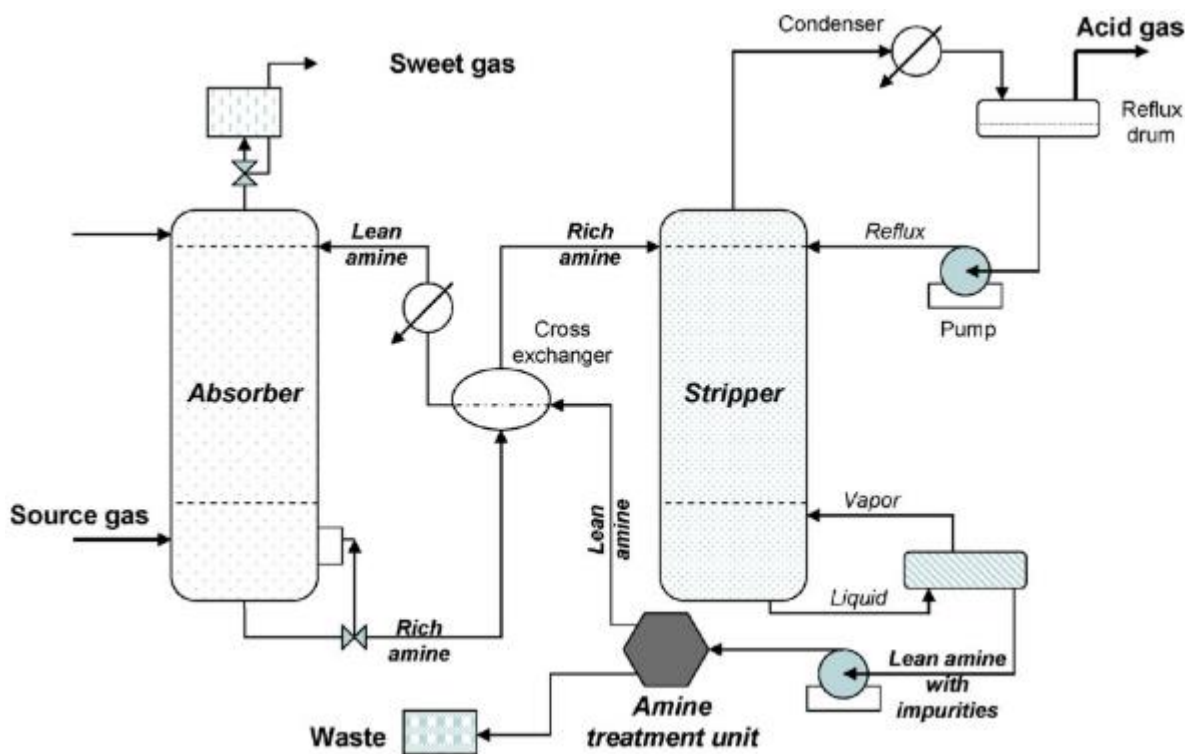


Figura 2.2 Proceso convencional de absorción química con aminas [9]

Sin embargo, este proceso presenta algunos inconvenientes, entre ellos el consumo de energía para la regeneración de la amina, de manera que se vuelve un proceso costoso; la degradación oxidativa de la amina, siendo formiato, glicolato, oxalato y acetato los principales productos de degradación [10], y la degradación química de la amina debido a la reacción irreversible con dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) u óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) presentes en el gas de combustión, formando sales resistentes a la regeneración por calor (HSS, *por sus siglas en inglés*) las cuales contribuyen a la corrosión. Por ejemplo, una reacción típica entre  $\text{SO}_2$  y aminas produce el anión sulfito [11], el cual es altamente reactivo y reacciona para formar sulfatos o tiosulfatos [12]. Las reacciones con  $\text{N}_2\text{O}$  pueden producir nitratos y nitritos, lo que puede resultar en la formación de nitrosaminas [13], que son carcinógenos potentes.

Lo descrito anteriormente causa una reducción de la eficiencia debido a la demanda energética del proceso y a la pérdida de capacidad de absorción de gas ácido, lo que implica que la solución de amina se tiene que reemplazar periódicamente en el proceso y, por ende, los ciclos de utilidad de la amina se ven limitados. Con certeza este enfoque es claramente costoso, tanto en términos de consumo de amina como de eliminación de desechos.

Comúnmente, los contaminantes ácidos se neutralizan mediante la adición de una base fuerte como una sal de carbonato, hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) o hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ ). Esto libera a las aminas para su reutilización, pero no elimina los aniones estables al calor ni las especies no cargadas presentes en la solución. Por lo tanto, son necesarios procesos posteriores para eliminar dichas especies. Además, la neutralización puede conducir a la precipitación de sales menos solubles que pueden agravar los problemas de ensuciamiento [3]. Sin embargo, estas prácticas son muy dañinas para el medio ambiente debido a las grandes cantidades de residuos de aminas que requieren su eliminación.

## **2.2 Sulfuro de hidrógeno**

El principal contaminante gaseoso en el gas natural es el sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), también llamado ácido sulfhídrico. Esta sustancia puede ocasionar problemas graves de corrosión durante el transporte y distribución del gas natural, ya que el  $\text{H}_2\text{S}$  se disocia en presencia de agua para formar un ácido débil que reacciona con el hierro para producir una película de sulfuro

de hierro. Otro problema es la emisión de óxidos de azufre durante la quema de combustibles fósiles. El sulfuro de hidrógeno es tóxico para los humanos y tiene efectos graves en los ecosistemas, incluso en concentraciones muy bajas [14]. Está catalogado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos como extremadamente peligroso. Cuando la concentración de sulfuro de hidrógeno alcanza 10 ppm, puede afectar la salud humana [15]. El valor límite para la exposición prolongada es de 10 ppmv y a concentraciones mayores a 1000 ppmv puede ocurrir la muerte en minutos. Por lo descrito anteriormente la eliminación del sulfuro de hidrógeno de las corrientes de gas es importante desde el punto de vista de la salud, la seguridad y el impacto ambiental.

Las especies de azufre ( $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ) son componentes electroquímicamente activos que pueden reaccionar en el electrodo anódico y donar electrones directamente al electrodo. Dependiendo de las condiciones experimentales, se pueden producir azufre elemental, polisulfuros, sulfato, ditionato o tiosulfato durante la oxidación del sulfuro, pero se ha encontrado que el azufre elemental es el principal producto electroquímico [16]. El  $H_2S$  presenta dos disociaciones dando como resultado iones sulfuro ( $HS^-$ ) y bisulfuro ( $S^{2-}$ ) [17]:



Donde  $[H^+]$  denota la concentración de protones, y  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio de las reacciones (1) y (2) respectivamente. Las constantes  $K_1$  y  $K_2$  se usaron para construir el diagrama de especiación de la Figura 2.3

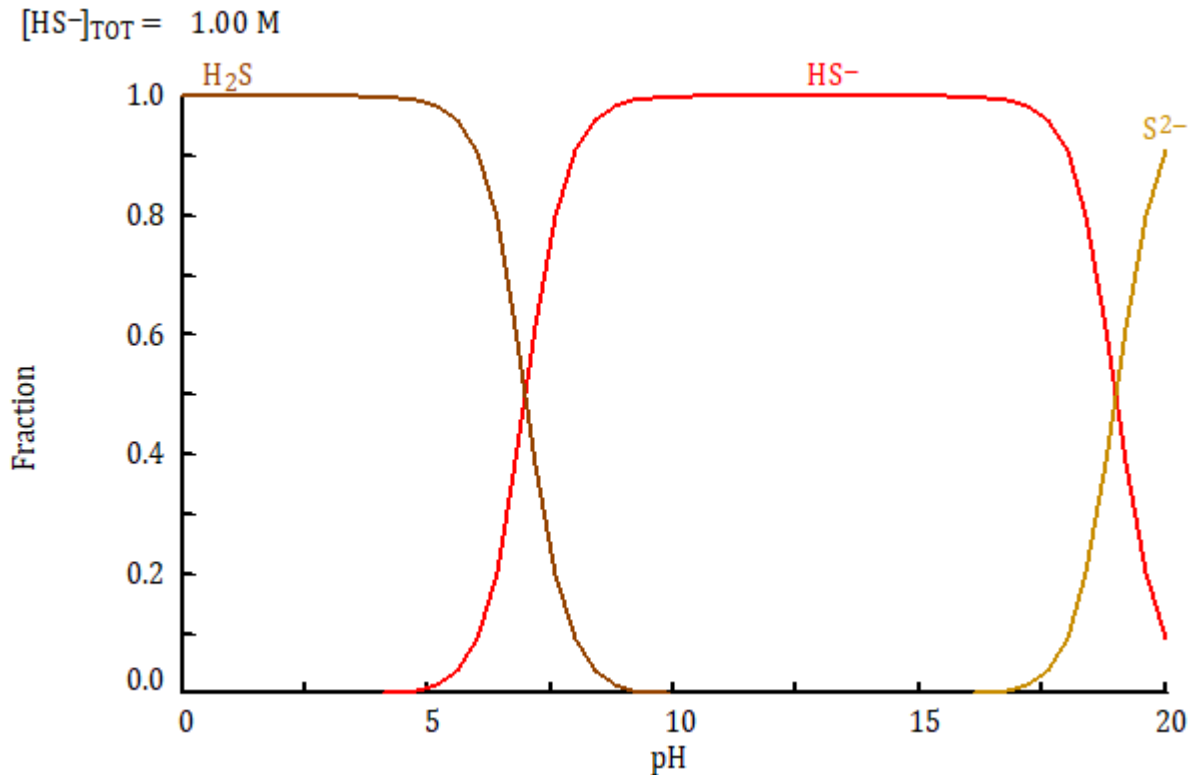


Figura 2.3 Diagrama de zonas de predominio del H<sub>2</sub>S

De acuerdo con el diagrama presentando en la Figura 2.3 se observa que, a diferente pH el H<sub>2</sub>S y el ion HS<sup>-</sup> están presentes en diferentes cantidades. A pH bajo (<6) predomina el H<sub>2</sub>S y a altos niveles de pH (>8) el mayor ion presente es el HS<sup>-</sup>. El hecho de que el ion S<sup>2-</sup> no tiene una región de predominio en el diagrama se debe a que el valor de K<sub>2</sub> es de casi 14, el cual es muy elevado, por lo que se requiere mucha energía para que se lleve a cabo este proceso, siendo que los iones s<sup>2-</sup> solo pueden obtenerse en condiciones bastante especiales, adicionalmente, el S<sup>2-</sup> es un ion monoatómico que resulta de haber ganado electrones completando su capa de valencia, lo que lo hace muy inestable y altamente reactivo.

### 2.3 Aminas

La remoción de gases ácidos por absorción química con aminas, es un proceso bien establecido y aplicado industrialmente para el tratamiento de corrientes de gas industrial [18]. Para este propósito se utilizan diferentes variedades de aminas, entre ellas la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), diglicolamina (DGA), di-isopropanolamina (DIPA) y metildietanolamina (MDEA). La elección de la amina depende de varios factores, ya


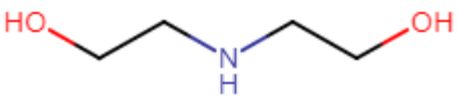
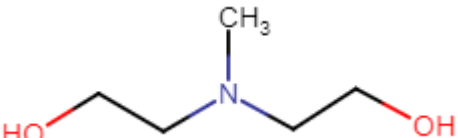
que cada una tiene limitaciones individuales que las hacen menos adecuadas para su uso industrial a gran escala, entre estos factores se encuentran el costo, la presión parcial (una alta presión de vapor da como resultado una mayor pérdida de amina), selectividad y reactividad hacia los gases ácidos, estabilidad térmica, potencial de corrosión, resistencia a la degradación y capacidad de recuperación. En este trabajo solo se analizarán la MEA, DEA y MDEA, con el objetivo hacer una comparación entre un tipo de amina primaria, secundaria y terciaria, además de que son ejemplos de aminas más comunes en la industria.

### **2.3.1 Propiedades químicas**

Las aminas son compuestos nitrogenados derivados del amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) con al menos un grupo hidroxilo y un grupo amino y se clasifican en primarias, secundarias y terciarias en función del número de átomos de hidrógeno sustituidos por grupos alquilo en la molécula. Se ha reportado que el grupo hidroxilo aumenta la solubilidad en agua y el grupo amino proporciona alcalinidad en soluciones acuosas [12].

La MEA consiste en una cadena de alcohol y dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de nitrógeno y, por lo tanto, se clasifica como una amina primaria con la fórmula molecular  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NH}_2$ . La DEA consta de dos cadenas de alcohol y un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno y es una amina secundaria con la fórmula molecular  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{NH}$ . La MDEA es una molécula completamente sustituida sin átomos de hidrógeno, en la cual un grupo metilo reemplaza a uno de los grupos etanol y se clasifica como amina terciaria con la fórmula molecular  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{N}(\text{CH}_3)$ . Generalmente, a este grupo de aminas se les denomina alcanolaminas, puesto que contienen uno o más grupos etanol en su cadena molecular. En la Tabla 2.2 se presentan las estructuras y formulas moleculares de las aminas:

Tabla 2.2. Estructura molecular de las aminas

| Amina              | Estructura  | Fórmula química      | P.M.    |
|--------------------|---|----------------------|---------|
| Monoetanolamina    |  | $(C_2H_4OH) NH_2$    | 61.084  |
| Dietanolamina      |  | $(C_2H_4OH)_2 NH$    | 105.37  |
| Metildietanolamina |  | $(C_2H_4OH)_2 NCH_3$ | 119.164 |

Una amina puede comportarse como una base de Lewis (Figura 2.4), o como un nucleófilo (Figura 2.5), debido al par de electrones no enlazantes del átomo de nitrógeno. Una amina puede actuar también como base de Bronsted-Lowry aceptando el protón de un ácido.

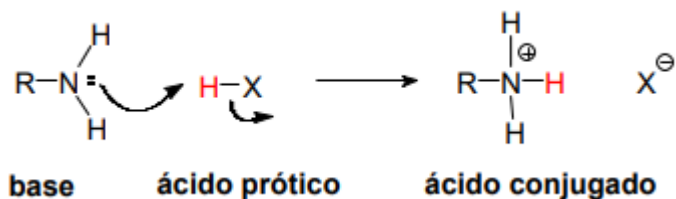
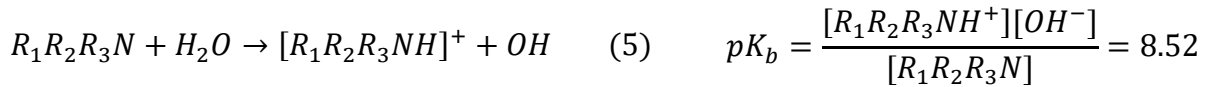
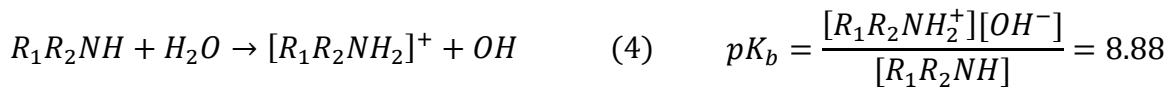


Figura 2.4 Reacción de una amina como base



Figura 2.5 Reacción de una amina como nucleófilo

Como las aminas son bases fuertes, sus disoluciones acuosas son básicas. Una amina puede sustraer un protón del agua, formando un ion amonio y un ion hidroxilo. A la constante de equilibrio de esta reacción se le llama constante de basicidad de la amina y se representa por  $K_b$ . Los valores de  $K_b$  para la mayoría de las aminas son del orden de  $10^{-3}$  y el equilibrio de la reacción de disociación se encuentra desplazado hacia la izquierda. Las aminas utilizadas en este trabajo presentan las siguientes ecuaciones de equilibrio [19]:



Donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representa un grupo alquilo, un grupo alcohol o un átomo de hidrógeno unidos al átomo de nitrógeno de la amina, y las reacciones (3), (4) y (5) corresponden a la MEA, DEA y MDEA respectivamente. Ahora se muestra la estructura de una reacción de una amina con agua (Figura 2.6):

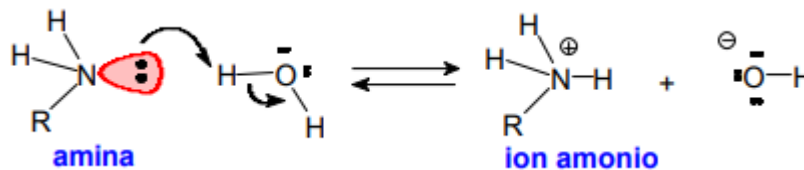


Figura 2.6 Reacción de amina con  $H_2O$

Cualquier característica estructural que estabilice al ion amonio, en relación con la amina libre, desplaza la reacción hacia la derecha haciendo que la amina sea una base más fuerte. Por el contrario, cualquier característica estructural que tienda a estabilizar a la amina libre, en relación con el ion amonio, desplaza la reacción hacia la izquierda, haciendo que la amina sea una base más débil.

Las aminas primarias son bases más fuertes que las secundarias y éstas a su vez más fuertes que las terciarias. El grado de reactividad hacia los gases ácidos está en función del número de hidrógenos en la molécula, es decir, las aminas primarias son las más reactivas, seguidas de las secundarias y terciarias. En otras palabras, cuanto mayor es la basicidad de la amina, más fuerte es la reacción con los gases ácidos. Entonces conviene que las aminas sean alcalinas (no protonada) para que al reaccionar con el ácido se forme la reacción acido-base. La protonación de la amina sucede al llevarse a cabo esta reacción, pero en este proyecto se modifica el pH de la solución de sulfuros para favorecer la presencia de iones bisulfuro. A partir de los valores de  $K_b$  se realizaron diagramas equilibrio para cada amina y se encontró que la protonación de las aminas predomina en intervalos de pH menores a 7.

## 1. Monoetanolamina

La MEA protonada predomina en pH más ácidos (<4) y la MEA no protonada predomina en pH más básicos (>6).

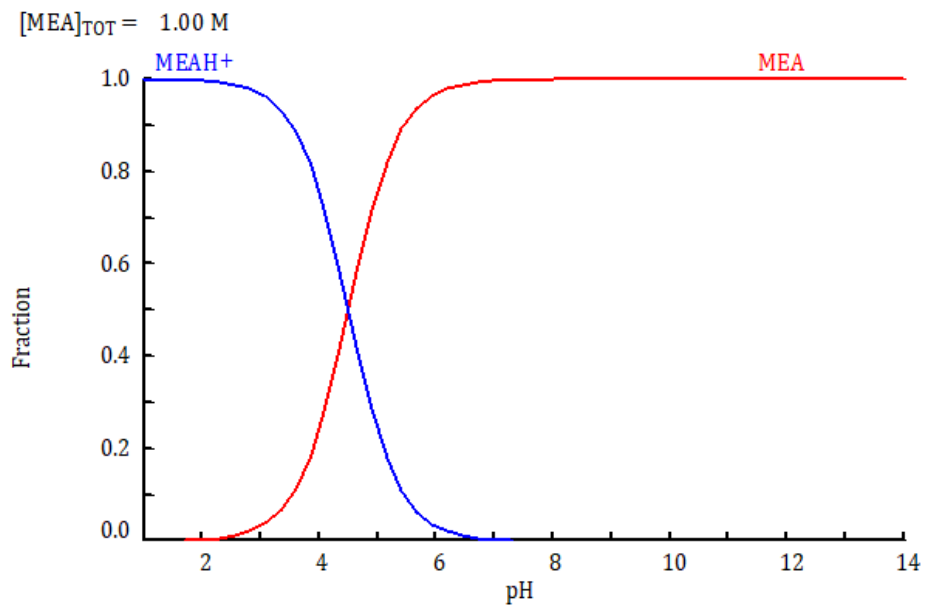


Figura 2.7 Diagrama de zonas de predominio de la monoetanolamina [20]

## 2. Dietanolamina

La DEA protonada predomina en pH menores a 4.5 y la DEA no protonada predomina en pH mayores a 6.

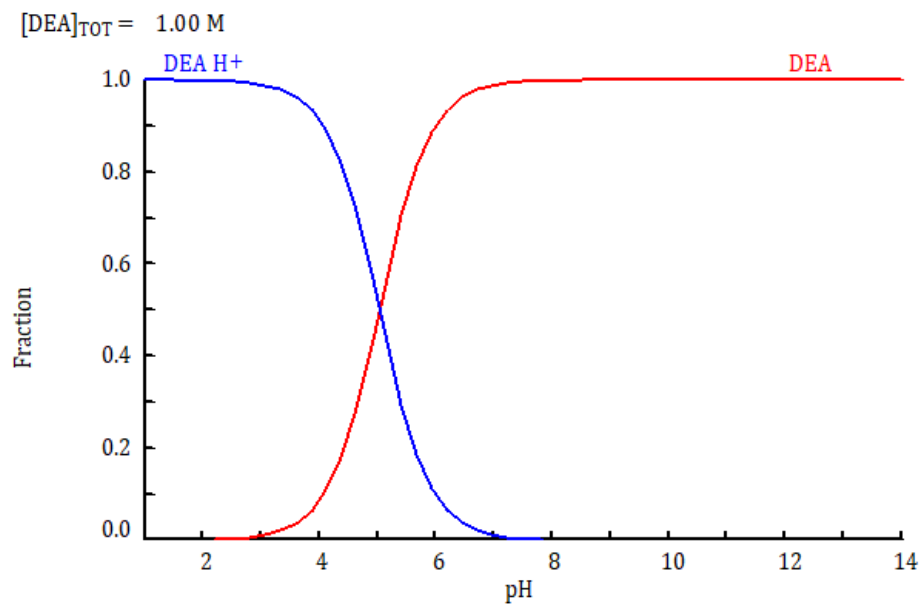


Figura 2.8 Diagrama de zonas de predominio de la dietanolamina [20]



### 3. Metildietanolamina

La MDEA protonada predomina en pH más ácidos (<4.5) y la MDEA no protonada predomina en pH más básicos (>7).

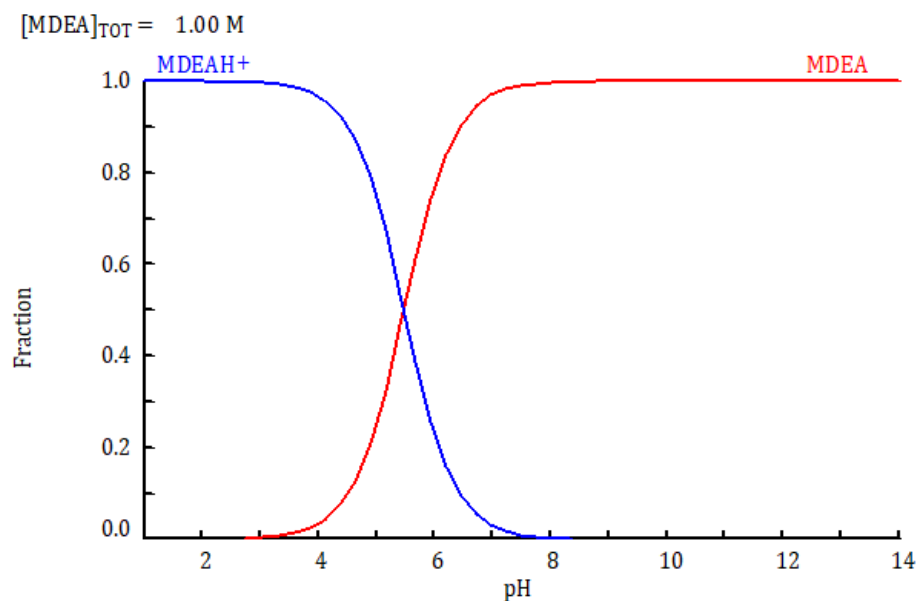


Figura 2.9 Diagrama de zonas de predominio de la metildietanolamina [20]

#### 2.3.2 Capacidad de absorción de gases ácidos

Las aminas se utilizan en soluciones acuosas en concentraciones que varían de 10 a 65% en peso. La capacidad de una solución de amina para eliminar gases ácidos se determina por la solubilidad del gas ácido, la velocidad de reacción y las propiedades de transferencia de masa [21]. En general, las capacidades de absorción dependen de varios factores incluyendo el pH de la solución, la basicidad, la concentración y las características estructurales de la amina.

Se ha reportado que la capacidad de carga de las aminas primarias o secundarias están en el rango de 0.5-1.0 mol gas ácido/mol de amina [8]. En el caso de las aminas terciarias como la MDEA, se ha observado que tiene una menor reactividad, pero reacciona a una velocidad estequiométrica más alta, esto es 1 mol de gas ácido/mol de amina, por lo que exhibe una menor degradación y, por lo tanto, un bajo consumo de energía para su regeneración.

La MEA es la más básica de las aminas utilizadas en el tratamiento del gas natural y, por lo tanto, la más reactiva para la eliminación de gases ácidos. Su bajo peso molecular resulta en una

alta capacidad de absorción. La DEA es menos básica y reactiva que la MEA y tiene una presión de vapor más baja y, por lo tanto, pérdidas de evaporación más bajas; puede funcionar con cargas de gas ácido de 0.35 a 0.8 mol de gas ácido/mol de amina. Los rangos de concentración para DEA son de 30 a 50% en peso. La MDEA elimina de forma selectiva el H<sub>2</sub>S mientras "desliza" parte del CO<sub>2</sub>. El deslizamiento de CO<sub>2</sub> ocurre porque la hidrólisis del H<sub>2</sub>S es mucho más rápida que la del CO<sub>2</sub>. La MDEA tiene una presión de vapor baja y, por lo tanto, se puede usar en concentraciones de hasta 60% en peso sin pérdidas apreciables de vaporización [14]. Es más resistente a la degradación térmica y química [12].

### 2.3.3 Reacciones químicas en la absorción de H<sub>2</sub>S con aminas

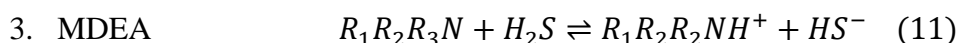
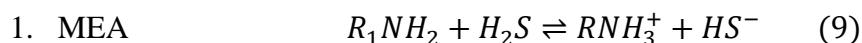
Las aminas eliminan el H<sub>2</sub>S en un proceso de dos pasos:

1. El gas se disuelve en el líquido.
2. El gas disuelto, que es un ácido débil, reacciona con las aminas débilmente básicas.

Cuando la corriente de gas ácido que contiene H<sub>2</sub>S se pone en contacto con la solución acuosa de amina, el gas ácido y la amina reaccionan formando un complejo ácido-base. Las principales reacciones que ocurren en un sistema H<sub>2</sub>S-amina-H<sub>2</sub>O son las siguientes:



Es importante mencionar la reacción de disociación del H<sub>2</sub>O ya que la amina se encuentra en solución acuosa para ser utilizada en la absorción de gases, además, el grupo hidroxilo contribuye a reducir la presión de vapor y aumentar la solubilidad en agua de la amina. La reacción de absorción de H<sub>2</sub>S es el siguiente para cada tipo de amina:



El catión que se forma de amina, se llama amina protonada, debido a la unión con el ion hidrógeno, y el producto formado se denomina hidrosulfuro de amina. La reacción con  $H_2S$  implica sólo una transferencia de protones, por lo que la velocidad de transferencia de masa es mucho más rápida, haciendo que la absorción sea el factor determinante de la velocidad [22]. La absorción en fase gaseosa se rige por la presión parcial del  $H_2S$ , mientras que las reacciones en fase líquida están controladas por la reactividad de las especies disueltas.

En la Figura 2.10 se muestra el diagrama de zonas de predominio de la mezcla de MDEA con  $H_2S$ :

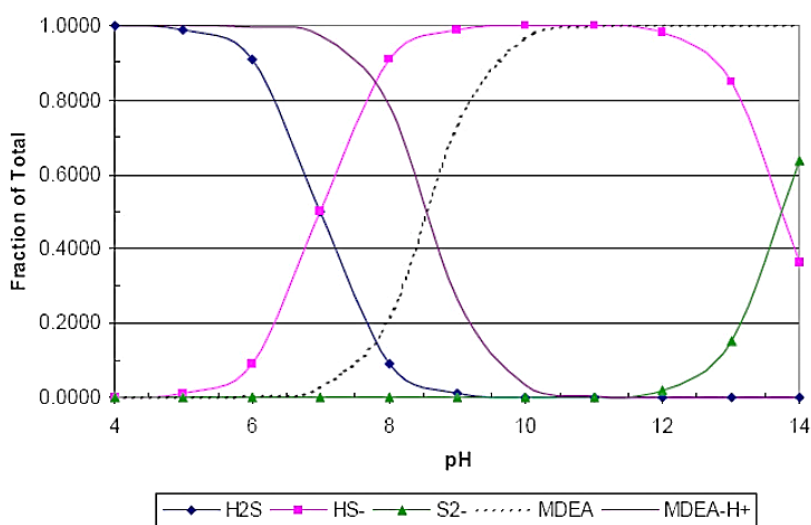


Figura 2.10 Distribución de iones de  $H_2S$  y MDEA en función del pH [23]

Cuando se eleva el pH de la solución acuosa, esto es, cuando la solución es más básica, la fracción total de  $H_2S$  cambia de  $H_2S$  libremente disuelto a iones bisulfuro ( $HS^-$ ) y finalmente a iones sulfuro ( $S^{2-}$ ). En el caso de las aminas, cuando la solución es menos básica ( $pH < 8$ ), la fracción de amina libre disuelta cambia a amina protonada  $[Amina]H^+$ .

## 2.4 Tecnologías de regeneración de aminas

Entre los procesos existentes para la regeneración de aminas se encuentran la recuperación térmica, el intercambio iónico, la electrodiálisis, la cristalización/precipitación, la nanofiltración y la destilación [24]; pero en esta sección únicamente se considerará la electrodiálisis, ya que fue la técnica seleccionada para el desarrollo del presente trabajo.

### 2.4.1 Electrodiálisis

La electrodiálisis (ED) es un proceso de separación electroquímica que utiliza una diferencia de potencial eléctrico para separar especies iónicas de soluciones acuosas a través de membranas de intercambio iónico semipermeables [25]. La configuración del proceso consiste en una serie de membranas aniónicas o catiónicas dispuestas en ciertos arreglos entre un ánodo y un cátodo [26]. Cuando se aplica una corriente a través de los dos electrodos, los cationes y los aniones se mueven a través de la membrana selectiva de iones hacia sus electrodos opuestos, permitiendo la eliminación de especies indeseables por deposición sobre los electrodos o por transformación en otras especies. En la Figura 2.11 se representa el proceso de ED, en la cual AM es membrana aniónica y CM es membrana catiónica. En este arreglo de membranas se observa que la alimentación (*feed*) entra por la parte inferior y la solución separada (*concentrate*) y la que contiene los compuestos indeseables (*diluate*) salen por la parte superior.

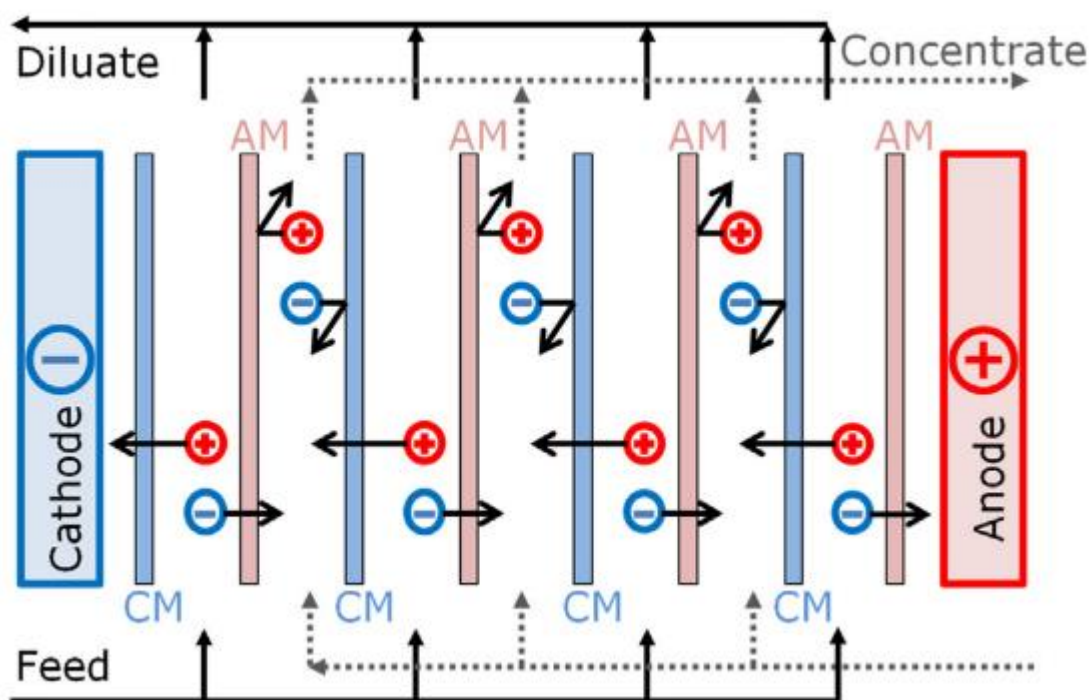


Figura 2.11 Esquema del proceso de electrodiálisis [27]

El proceso de electrodiálisis en la regeneración de aminas se ilustra en la Figura 2.12, donde las membranas de intercambio aniónico y catiónico están etiquetadas como "A" y "C" respectivamente:

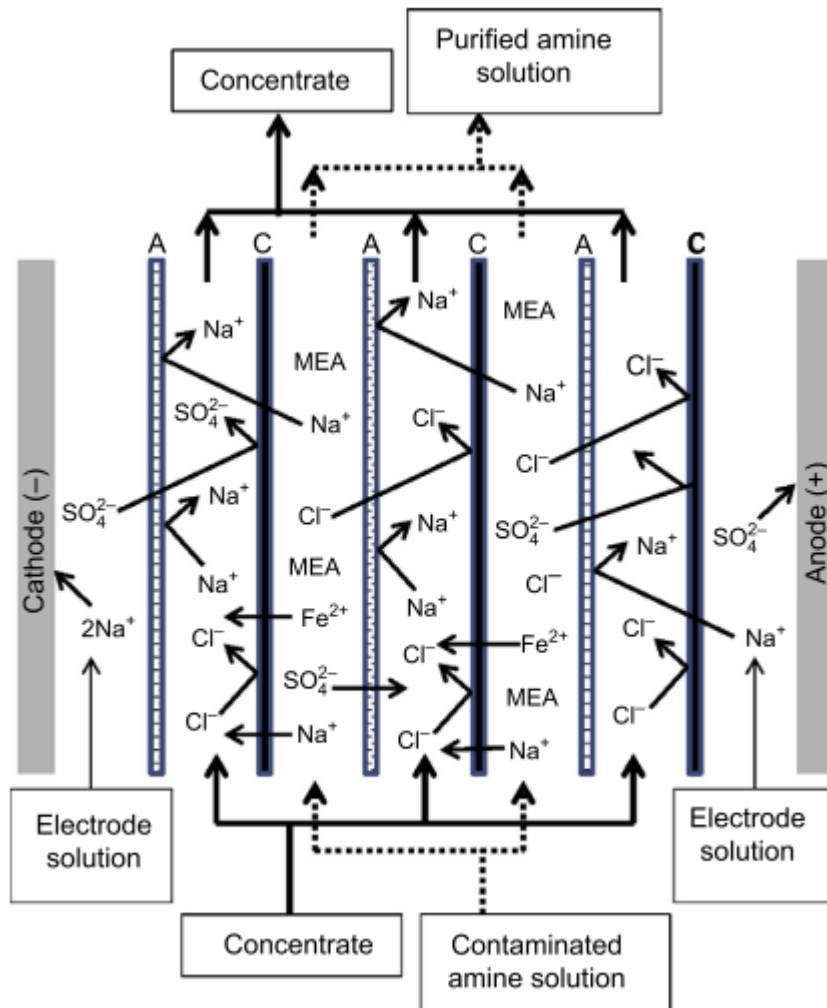


Figura 2.12 Esquema de una unidad de electrodiálisis utilizada en la recuperación de aminas [24]

De acuerdo con la Figura 2.12, la solución de amina contaminada (*contaminated amine solution*) fluye a través de cada compartimento formado por las membranas, mientras que la solución separada (*concentrate*) fluye a través de los otros canales. El potencial eléctrico aplicado hace que los contaminantes cargados en la solución de amina emigren a través de las membranas vecinas selectivas de iones hacia el ánodo (*anode*) y el cátodo (*cathode*). Sin embargo, estos contaminantes solo pueden moverse a través de la membrana de carga opuesta. Por lo tanto, habiendo migrado a un canal de concentrado, quedan atrapados, ya que encuentran una membrana de carga similar. Esto conduce a una acumulación general de estos iones en los canales de concentrado, mientras que la solución de alimentación está desionizada (*purified amine solution*) [24].

El tipo de membrana, el área superficial y la conductividad de la solución impactan en el rendimiento del proceso, ya que limitan la corriente aplicada. A voltajes aplicados bajos, existe una relación lineal entre este voltaje y la corriente, como lo establece la ley de Ohm. Sin embargo, a medida que aumenta el voltaje, se alcanza una densidad de corriente límite, que refleja las limitaciones de la difusión en el movimiento de los iones. Esta densidad de corriente limitante se alcanza más rápido en una solución de amina contaminada que en un sistema puramente acuoso, debido a que ésta tiene una menor resistencia. Si se aplica un voltaje demasiado alto, las moléculas de agua se dividen para formar iones hidróxido y protones. Esto reduce la eficiencia de la corriente, ya que la energía se desvía a este proceso, lo que conduce a una menor eficacia del proceso y un alto consumo de energía [28]. Este efecto ocurre primero en la capa límite de transferencia de masa adyacente a cada membrana, ya que en esta ubicación la concentración local de iones se agota. En cuanto al requerimiento de energía del proceso de electrodiálisis, éste se controla generalmente por el número de iones que se transfieren al compartimento concentrado [25], aunque este requerimiento de energía también puede variar con la resistencia de las membranas y de la solución.

Una ventaja del proceso de electrodiálisis es que consume menos energía comparada con otras tecnologías de recuperación y produce un menor volumen de residuos [29], pero a pesar de esto se tienen que considerar costos para el tratamiento posterior o eliminación de los residuos generados. Por otro lado, el diseño del proceso es flexible ya que pueden tener dos, tres o cuatro compartimentos. Una desventaja es que es inerte a productos de degradación no cargados iónicamente y, por lo tanto, en un proceso a gran escala tendría que estar acoplado con otra tecnología de eliminación.

Respecto al material de los electrodos a utilizar, existe evidencia del uso de cobre como ánodo y cátodo en la regeneración de aminas saturadas con  $\text{CO}_2$  [4], sin embargo el cobre actúa desplazando el  $\text{CO}_2$  pero forma complejos altamente estables con la amina [30]. Por lo que en el presente trabajo seleccionamos el platino como material conductor, debido a que es no selectivo y no interviene en las reacciones electroquímicas.

## 2.4.2 Membranas

Una membrana es una capa de material que sirve como barrera selectiva entre dos fases y permanece impermeable a partículas, moléculas o sustancias específicas cuando se expone a la acción de una fuerza motriz [31]. Existen membranas de intercambio aniónico y de intercambio catiónico, las cuales son utilizadas en la electrodiálisis. A continuación se describen [25]:

- Membranas de transferencia de cationes: son membranas eléctricamente conductoras que solo permiten el paso de iones cargados positivamente (cationes). Las membranas de cationes comerciales generalmente consisten en poliestireno reticulado sulfonado para producir grupos  $-SO_3H$  unidos al polímero, el cual se ioniza en agua y produce un contraión móvil ( $H^+$ ) y una carga fija ( $-SO_3^-$ ).
- Membranas de transferencia de aniones: son membranas eléctricamente conductoras que solo permiten el paso de iones cargados negativamente (aniones). Por lo general, la matriz de membrana tiene cargas positivas fijas de grupos de amonio cuaternario ( $-NR_3^+ OH^-$ ) que repelen los iones positivos.

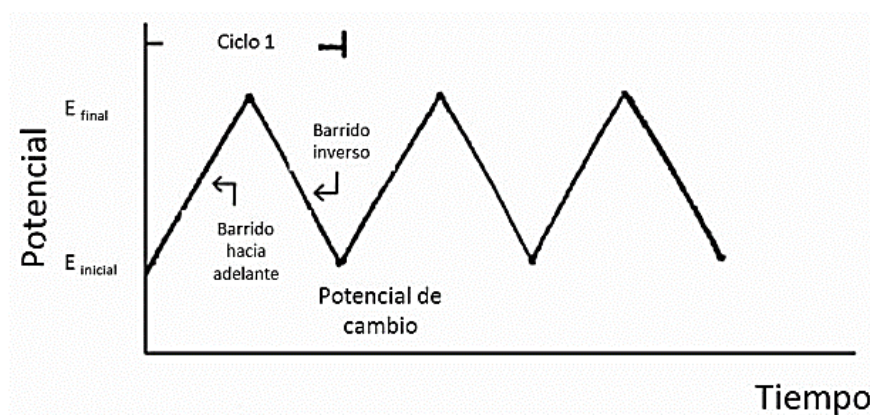
Las membranas de intercambio iónico muestran propiedades como baja resistencia eléctrica, son insolubles en soluciones acuosas, semirrígidas para una fácil manipulación, resistentes a cambios de pH, temperaturas de operación superiores a  $46^\circ C$  y resistentes a las incrustaciones. Generalmente cada membrana tiene un grosor de 0.1 a 0.6 mm, pero este parámetro depende del fabricante [32]. Algunas membranas comerciales se basan en estireno, divinilbenceno y polímeros alifáticos funcionalizados, ya que pueden ser más resistentes a la oxidación de incrustaciones y cloruros. La vida útil reportada de las membranas de intercambio aniónico es de hasta 10 años y la de las membranas de intercambio catiónico de hasta 15 años [33].

## 2.5 Técnicas empleadas en la regeneración electroquímica de aminas

### 2.5.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es la técnica más utilizada para adquirir información cualitativa sobre reacciones electroquímicas, ésta proporciona información sobre procesos redox, reacciones de transferencia de electrones heterogéneas y procesos de adsorción. ofreciendo una ubicación rápida de potenciales redox de las especies electroactivas [34].

La técnica consiste en aplicar un barrido lineal de potencial a un electrodo de trabajo, utilizando una forma de onda de potencial triangular (Figura 2.13). Durante el barrido potencial, el potenciostato mide la corriente que resulta de las reacciones electroquímicas que ocurren en la interfaz del electrodo y que concuerdan con el potencial aplicado. El voltamperograma cíclico es una respuesta de corriente representada en función del potencial aplicado.



*Figura 2.13 Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica*

La Figura 2.14 ilustra la respuesta esperada de un par redox reversible durante un solo ciclo de barrido de potencial. Se asume que solo la forma oxidada O está presente inicialmente. Entonces, un barrido de potencial negativo es seleccionado para la primera mitad del ciclo, empezando desde un valor donde no ocurre la reducción. Así como el potencial aplicado enfoca el potencial estándar ( $E^\circ$ ) característico para el proceso redox, la corriente catódica empieza a incrementar, hasta que se alcanza un pico. Después de cruzar la región de potencial en el cual el proceso de reducción se lleva a cabo, la dirección del barrido de potencial es invertido. Durante el barrido inverso, las moléculas R (generadas a la mitad del ciclo de ida, y acumuladas cerca de la superficie) son reoxidadas a O, resultando un pico anódico. Los picos característicos de un voltamperograma cíclico son ocasionados por la formación de una capa de difusión cerca de la superficie del electrodo.



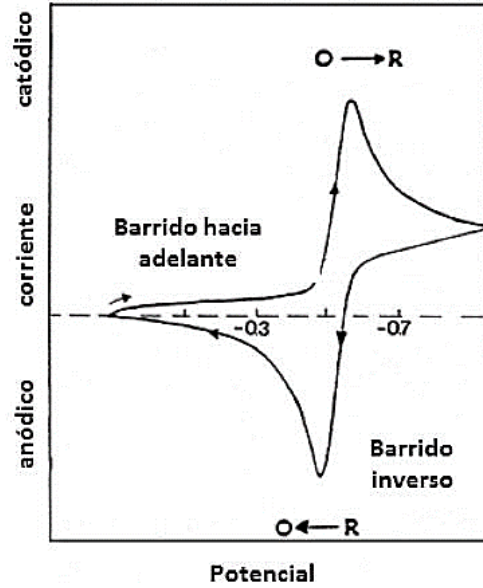


Figura 2.14 Voltamperograma cíclico para un proceso redox reversible  $O + ne^- = R$  [35]

## 2.5.2 Cronoamperometría

En la cronoamperometría se aplica un potencial constante al sistema para causar una reacción electroquímica y la respuesta es la variación de la corriente en función del tiempo [35]. La cronoamperometría es una técnica comúnmente utilizada para obtener coeficientes de difusión, parámetros cinéticos y mecanismos de procesos en el electrodo.

En esta técnica se utiliza un electrodo de trabajo estacionario y una solución no agitada. Cuando se aplica el potencial al electrodo de trabajo éste debe cumplir con una condición de corriente y concentración superficial de la especie electroactiva nulas (Figura 2.15a). Cuando se inicia el experimento, la concentración de la especie sobre la superficie del electrodo decrece a medida que avanza el tiempo (Figura 2.15b). En consecuencia, la corriente (en un electrodo plano) decae con el tiempo (Figura 2.15c).

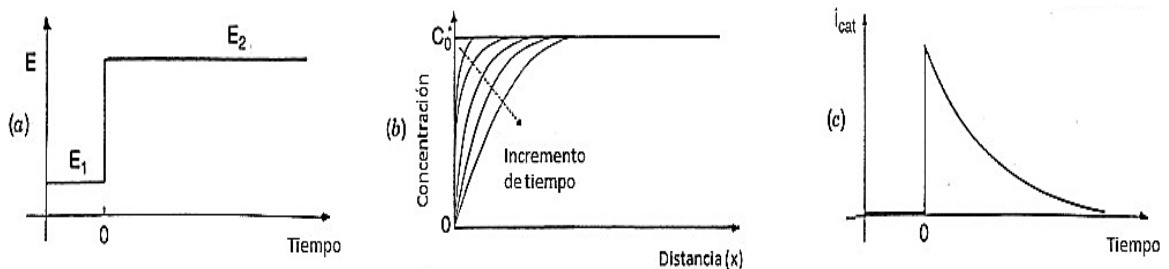


Figura 2.15 a) forma de onda potencial-tiempo; b) cambio de perfiles de concentración con el tiempo; c) respuesta corriente-tiempo

### 2.5.3 Espectroscopía Raman

Cuando la radiación electromagnética irradia una molécula, la energía se puede transmitir, absorber o dispersar. Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja que interactúa con las moléculas de la muestra y se origina una radiación dispersada (Figura 2.16 a). Una fracción de esta radiación dispersada tiene una frecuencia diferente a la frecuencia de la radiación incidente (dispersión inelástica), y es la que se registra mediante el espectrómetro. En síntesis, el efecto Raman se puede considerar como una colisión inelástica entre el fotón incidente y la molécula, donde, como resultado de la colisión, la energía vibratoria o rotacional de la molécula cambia por una cantidad de energía [36]. El espectro resultante de la radiación difundida en forma inelástica consiste en emisiones de baja frecuencia llamada difusión de Stokes y emisiones de frecuencia más alta denominadas difusión anti-stokes (Figura 2.16 b-c).

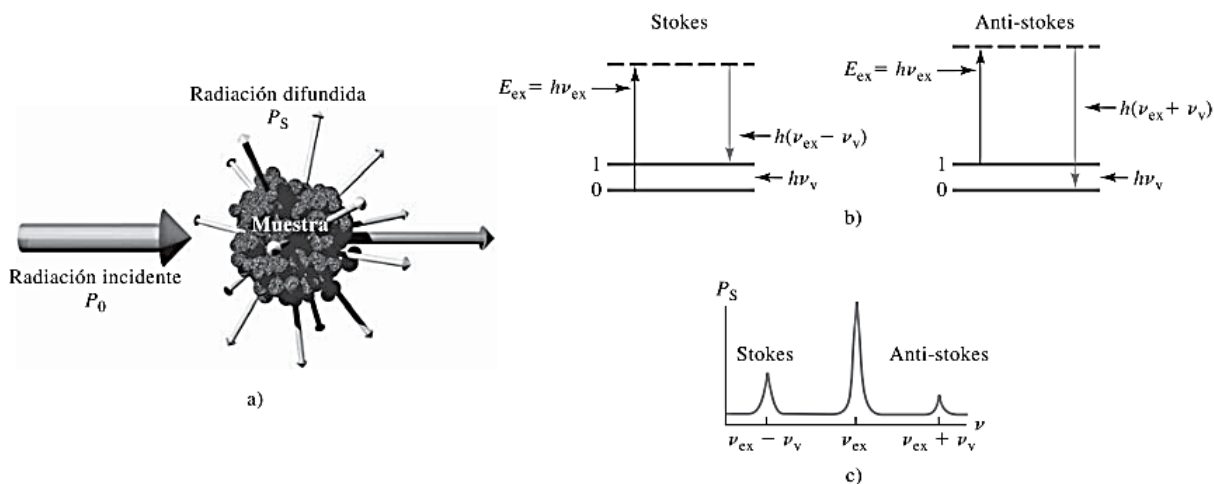


Figura 2.16 a) colisión inelástica; b) fotón de energía baja (izquierda) o alta (derecha) y c) difusión de Stokes y anti-stokes

La aparición de las emisiones de Stokes y anti-stokes se debe a las colisiones inelásticas con los átomos de la muestra en donde se presentan transferencias de energía que modifican la frecuencia de los fotones dispersados [37].

Un espectro Raman se presenta como un cambio de intensidad en función del número de onda y se pueden registrar en un intervalo de  $4000-10 \text{ cm}^{-1}$ . La espectroscopia Raman se puede emplear con propósitos cualitativos y cuantitativos. Las intensidades de las radiaciones

dispersas (picos Stokes y antiStokes) dan información cuantitativa, y la posición de los picos proporciona datos cualitativos respecto a la molécula de la muestra [38].

Con esta técnica se puede analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos y además se pueden analizar materiales en cualquier estado: sólido, líquido o gaseoso. La espectroscopía Raman se considera una técnica de análisis no destructiva debido a que se realiza directamente sobre el material sin necesidad de ningún tratamiento previo, además de que el uso de luz normalmente no causa daños en la muestra a menos que ésta sea fotosensible o se irradie con demasiada intensidad por periodos prolongados de tiempo. En este trabajo se analizaron muestras líquidas sobre una placa de aluminio, para que ésta reflejara la luz incidente.

### 3. ANTECEDENTES

A lo largo de los años, se han desarrollado y mejorado varios métodos para eliminar contaminantes de las soluciones de aminas, debido principalmente al interés por su recuperación. La regeneración de aminas ya se ha implementado a escala industrial y ha resultado en efectos positivos como reducción de pérdidas, consumo y de reemplazo de amina; reducción del uso de antiespumantes, de la formación de espuma, de incrustaciones en el intercambiador de calor, de los costos operativos y aumento de la producción de azufre.

Existen tres enfoques para recuperar aminas contaminadas: eliminar el contaminante de la solución de amina, eliminar la amina del contaminante o emplear aditivos. El primero incluye intercambio iónico, electrodiálisis, filtración y adsorción; el segundo incluye destilación y el tercero incluye la adición de agentes cáusticos, inhibidores de la corrosión o antiespumantes [39].

Debido a todas las limitaciones que presentan los procesos convencionales de recuperación de aminas, actualmente se buscan métodos de tratamiento avanzados, entre ellos la regeneración electroquímica. Esta tecnología de recuperación ofrece muchas ventajas en cuanto a costos, además de que el proceso se realiza a temperatura ambiente y conlleva una baja producción de desechos [40]. La eliminación de especies contaminantes se puede realizar directa o indirectamente mediante procesos electroquímicos de oxidación-reducción en una celda electroquímica. Un proceso electroquímico para la regeneración de aminas que ha sido objeto de estudio es la electrodiálisis, la cual se describe a continuación.

La electrodiálisis para la regeneración de soluciones acuosas de aminas fue desarrollado por The Dow Chemical Company en 1999 a escala piloto, este proceso y las membranas de intercambio iónico desarrolladas fueron patentadas [41] y posteriormente se comercializaron para refinerías con el nombre comercial de UCARSEP™ [42]. Otro proceso patentado es ElectroSep™ el cual fue adaptado de la tecnología de The Dow Chemical, ya que, en lugar de agregar la base alcalina directamente a la solución de aminas, ésta se agrega a las membranas. En este proceso se logró una recuperación de amina del 99.5 % [43].

En un estudio se llevó a cabo la eliminación de HSS de soluciones acuosas de MDEA, mediante electrodiálisis, usando una membrana de tres compartimentos, obteniendo una eficiencia del 90 % en 100 minutos, con un voltaje aplicado de 9 V y un flujo de 40 L/h [44]. Otros autores hicieron un estudio similar con soluciones sintéticas de MEA y se encontró que la transferencia de sales aumenta con la densidad de corriente, sin embargo, se observó que las altas densidades de corriente aumentan la hidrólisis del agua. Las membranas comerciales evaluadas demostraron ser estables en soluciones de MEA al 30% en peso durante al menos 4.5 meses [28]. En otra investigación se reporta un porcentaje de eliminación de HSS de 70 % en 30 minutos, con un consumo de energía de 7 W-h/g HSS, el cual aumentó linealmente con la carga de CO<sub>2</sub> [44].

También se ha reportado la recuperación de MEA extraída de una planta piloto, mediante electrodiálisis. La concentración de HSS que mostró mayor disminución fue la de nitrato, debido a que tiene un pKa más grande y, por lo tanto, fue el ion más disociado. La eliminación del sulfato se vio obstaculizada por el gran tamaño y la doble carga de la molécula. Las pérdidas de MEA fueron de 15-18%, y se cree que se debieron a la carga significativa de CO<sub>2</sub> de la amina (0.2 mol CO<sub>2</sub> / mol MEA) y la falta de adición de base para la neutralización [27].

En otro estudio de recuperación de aminas se mantuvieron concentraciones de HSS en el rango de 1-1.5% en peso durante 2 meses de operación. Para evaluar la eficiencia del proceso se permitió que las HSS se acumularan en el absorbente (amina) al 4.5% en peso. La unidad de electrodiálisis pudo revertir la concentración de HSS (1-1.5%) en 2 semanas [45].

Por último, en el grupo de investigación de CIDETEQ también se ha desarrollado estudio previo, utilizando una membrana aniónica para regeneración de una amina secundaria y dos aminas terciarias, utilizando potenciales de oxidación de sulfuros y relación mol sulfuro/mol amina diferentes a los utilizados en el presente trabajo. Se colocó una solución de sulfuros en el compartimento anódico y una solución de amina contaminada con sulfuros en el compartimento catódico, obteniendo porcentajes de remoción de sulfuros de 21.9% [46].

## **4. JUSTIFICACIÓN**

En la industria petroquímica se utilizan aminas para la absorción química de  $H_2S$ , gas ácido que se encuentra asociado al gas natural durante su extracción y el cual debe eliminarse debido a su carácter tóxico y corrosivo. El proceso más utilizado para la regeneración de aminas se lleva a cabo dentro de un separador con aplicación de calor; sin embargo, la presencia de ciertas impurezas en la corriente de gas provoca la degradación química de la amina formando complejos corrosivos muy estables. Por otro lado, la demanda energética para la recuperación térmica de la amina es elevada, lo cual impacta principalmente en costos de operación. En este trabajo se propone un método de regeneración de aminas mediante un proceso electroquímico a temperatura ambiente, evitando la degradación química de la amina y favoreciendo un menor consumo de energía en comparación con el proceso de recuperación térmica.

## **5. HIPÓTESIS**

La remoción de bisulfuros de una solución de aminas se llevará a cabo mediante un proceso electroquímico en una celda separada por una membrana de intercambio catiónico a temperatura ambiente, lo que permitirá la recuperación de las aminas.

## **6. OBJETIVO GENERAL**

Recuperar las aminas utilizadas en la absorción de iones de azufre mediante un proceso electroquímico a temperatura ambiente.

## **7. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Analizar soluciones acuosas de MEA, DEA y MDEA a diferente concentración, mediante voltamperometría cíclica para descartar procesos redox asociados con las aminas y mediante espectroscopía Raman para conocer las bandas de absorción típicas de los enlaces de amina.
- Analizar aminas mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía Raman, en presencia de sulfuros, a diferente concentración de sulfuros para conocer la región de absorción del enlace de azufre e identificar potenciales asociados con la oxidación de la especie de azufre.

- Analizar mediante espectroscopía Raman la influencia del pH en soluciones de MEA, DEA y MDEA con una concentración constante de amina y valores de pH variable.
- Establecer el sistema para la regeneración electroquímica de aminas, utilizando una celda de electrodiálisis de doble compartimento con una membrana de intercambio catiónico.
- Evaluar la remoción de iones de azufre en la amina con base en el tiempo de electrólisis
- Obtener las eficiencias de regeneración para cada amina.

## 8. METODOLOGÍA

### 8.1 Reactivos

Las soluciones de amina fueron preparadas con monoetanolamina ( $C_2H_7NO$ , 99%, Spectrum), dietanolamina  $[(HOCH_2CH_2)_2NH]$ , 99.8 %, J.T. Baker] y metildietanolamina  $[CH_3N(C_2H_4OH)_2]$ , 99%, MEYER]. Se utilizó sulfuro de sodio nona-hidratado ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ , 98%, MEYER) como fuente de sulfuros, ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , 95.5%, J.T. Baker) para ajuste de pH e hidróxido de sodio (NaOH, 97%, J.T. Baker) para la recuperación de amina. Para la limpieza de electrodos se utilizó alúmina  $0.05 \mu m$  ( $Al_2O_3$ , MicroPolish) y acetona ( $(CH_3)_2CO$ , J.T. Baker). Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada.

### 8.2 Instrumentación

Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato galvanostato marca BioLogic modelo VSP y la espectroscopía Raman en un equipo Raman marca Horiba Scientific modelo Xplora, acoplado a un microscopio Olympus. Para el control de pH se utilizó un pH Meter HANNA Instruments y para limpieza de electrodos un Ultrasonido marca Branson modelo 2510.

### 8.3 Materiales

#### a) Celda electroquímica para caracterización

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de vidrio usando una configuración convencional de tres electrodos, utilizando disco de platino como electrodo de trabajo (WE, 0.0615 cm<sup>2</sup>), alambre de platino como electrodo auxiliar (CE) y electrodo de Hg/HgSO<sub>4</sub> como electrodo de referencia (WR). En la Figura 8.1 se presenta el diagrama de la celda utilizada:

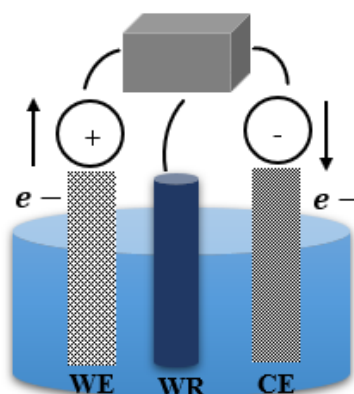


Figura 8.1 Celda electroquímica de tres electrodos

#### b) Celda electroquímica para recuperación de amina

Los experimentos para la recuperación de amina se llevaron a cabo en una celda de electrodiálisis tipo H, utilizando alambre de platino como ánodo (6.47 cm<sup>2</sup>), junto con un electrodo de referencia de Hg/HgSO<sub>4</sub> y alambre de platino como cátodo. En la Figura 8.2 se presenta el esquema de la celda utilizada:

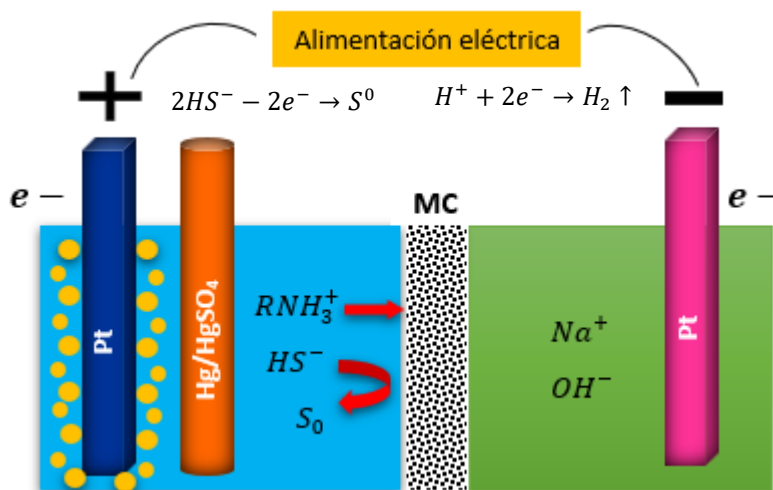


Figura 8.2 Celda de electrodiálisis



### c) Pre-tratamiento del electrodo de trabajo

Antes del comienzo de cada experimento, la superficie expuesta del electrodo de disco de platino se puso en un baño sónico durante 5 minutos, sumergido en una solución de acetona. Después se pulió con una suspensión acuosa de 0.05  $\mu\text{m}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sobre un paño de pulido. Luego de enjuagar el electrodo con agua de alta pureza, el electrodo se usó inmediatamente en el experimento electroquímico de interés. Después de cada experimento se sumergió la superficie expuesta del electrodo en una solución de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 70% v/v o concentrado si era requerido, aplicando una temperatura de 40 °C. En el caso del electrodo de alambre de platino se omitió el pulido y solo se hicieron lavados con acetona y agua desionizada en baño de ultrasonido.

### d) Membrana

La recuperación de las aminas se llevó a cabo con una membrana catiónica comercial marca Neosepta [47]. En la Tabla 8.1 se describen las características de la membrana utilizada.

*Tabla 8.1. Propiedades de la membrana de intercambio iónico*

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Tipo</b>                       | Permeable a cationes                   |
| <b>Resistencia eléctrica</b>      | 3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$           |
| <b>Resistencia al rompimiento</b> | $\geq 0.40$ MPa                        |
| <b>Espesor</b>                    | 0.17 mm                                |
| <b>Temperatura</b>                | $\leq 40$ °C                           |
| <b>pH</b>                         | 0-10                                   |
| <b>Polímero base</b>              | Estireno, copolímero de divinilbenceno |
| <b>Grupos funcionales</b>         | Ácido sulfónico (45-60%)               |

## 8.4 Procedimiento experimental

### 8.4.1 Análisis electroquímico

#### 8.4.1.1 Voltamperometría cíclica

Los perfiles electroquímicos se obtuvieron usando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica, empleando una velocidad de barrido de 50 mV/S con un mínimo de 5 barridos a partir de potencial de circuito abierto ( $E_{oc}$ ) en sentido anódico. Todos los voltamperogramas obtenidos se normalizaron respecto al área del electrodo de trabajo y los

potenciales de pico se analizaron con el Software EC-Lab® V10.44. Todos los potenciales se refieren al electrodo de mercurio/sulfato de mercurio (Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Con esta técnica se identificaron los potenciales de oxidación de las soluciones que se enumeran a continuación:

- Soluciones acuosas de MEA, DEA y MDEA al 10, 20 y 30% v/v, en una ventana de potencial de -1 a 0.6 V para la MEA, -1 a 0.5 V para la DEA y -1 a 0.1 V para la MDEA.
- Soluciones de sulfuros a diferente concentración (1000-6000 mg/L) en una ventana de potencial de -0.7 a 1.1 V.
- Soluciones de MEA, DEA y MDEA contaminadas con sulfuros a una concentración constante de amina (8 %) y concentración variable de sulfuros (1000-6000 mg/L) a pH a 8. La ventana de potencial se encontró en -0.5 a 0.5 V para la MEA, -1 a 0.4 V para la DEA y -1 a 0.2 V para la MDEA.

El rango de potenciales para los voltamperogramas fue elegido para evitar la evolución del hidrógeno y el oxígeno. La velocidad de barrido para los experimentos fue elegida de acuerdo con un estudio de oxidación electroquímica de iones de sulfuro en electrodo de platino [48].

## **8.4.2 Análisis espectroscópico**

### ***8.4.2.1 Espectroscopía Raman***

El análisis de picos y bandas de absorción típicos de las aminas y sulfuros se realizó utilizando un objetivo de microscopio 10X, con un láser de una longitud de onda de 638 nm y una potencia de 20 mW, en un tiempo de adquisición de 60 segundos con 3 acumulaciones. Todos los espectros se adquirieron en un intervalo de 300 a 3800 cm<sup>-1</sup> y estos fueron normalizados y suavizados utilizando el método de Savitzky-Golay con el Software LabSpec 6®. Con estas condiciones se analizaron las soluciones que se describen a continuación:

1. Soluciones acuosas de MEA, DEA y MDEA al 10, 20 y 30% v/v para identificar los picos y bandas de absorción características de las aminas.
2. Soluciones de MEA, DEA y MDEA a una concentración constante de amina (8 %) y valores de pH variable (2, 4 y 6) para identificar amina protonada.

**Estas páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2017, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2015.**

De igual forma, la disminución de la intensidad de pico de  $\text{DEAH}^+$  mostró una tendencia a ser constante en las electrólisis de 2 y 3 h (Figura 9.23 a). La recuperación de amina libre en el compartimento catódico llega a un máximo de 17.5 unidades en las electrólisis de 1 y 3 horas y a un valor de 12.5 unidades en 2 horas (Figura 9.23 b).

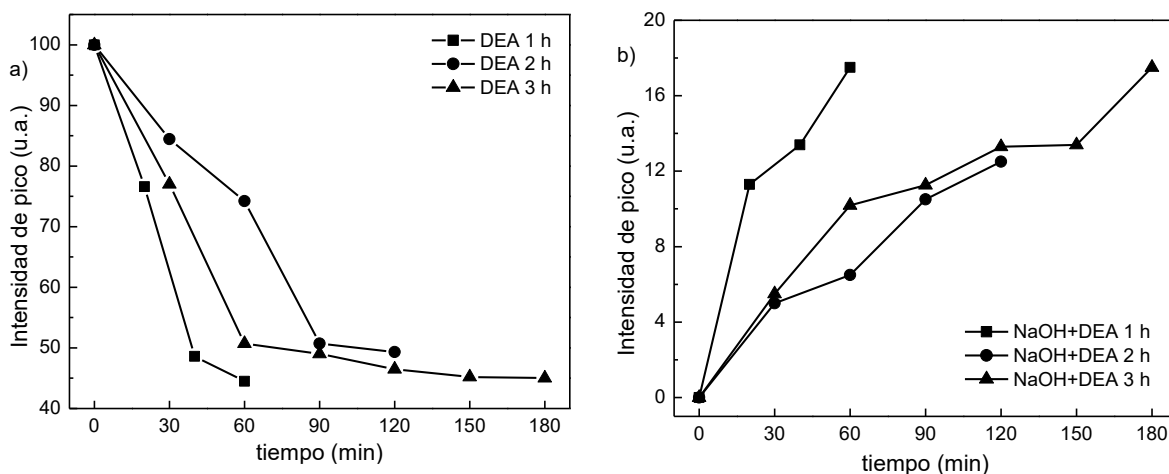


Figura 9.23 Recuperación de DEA durante la electrólisis; a) compartimento anódico y b) compartimento catódico

### 9.3.2.4 MDEA

La MDEA (Figura 9.24) presentó el mismo comportamiento que la MEA y la DEA. El pico de absorción correspondiente a la  $\text{MDEAH}^+$  se ubicó en  $967\text{-}970\text{ cm}^{-1}$  y la intensidad de éste también disminuye al aumentar el tiempo de electrólisis. La concentración de los iones de  $\text{MDEAH}^+$  disminuyen desde 100 hasta 40.1 unidades (Figura 9.24 a) en la electrólisis 1 hora, de 100 hasta 34.3 unidades en 2 horas (Figura 9.24 b) y de 100 hasta 32 unidades en 3 horas (Figura 9.24 c).

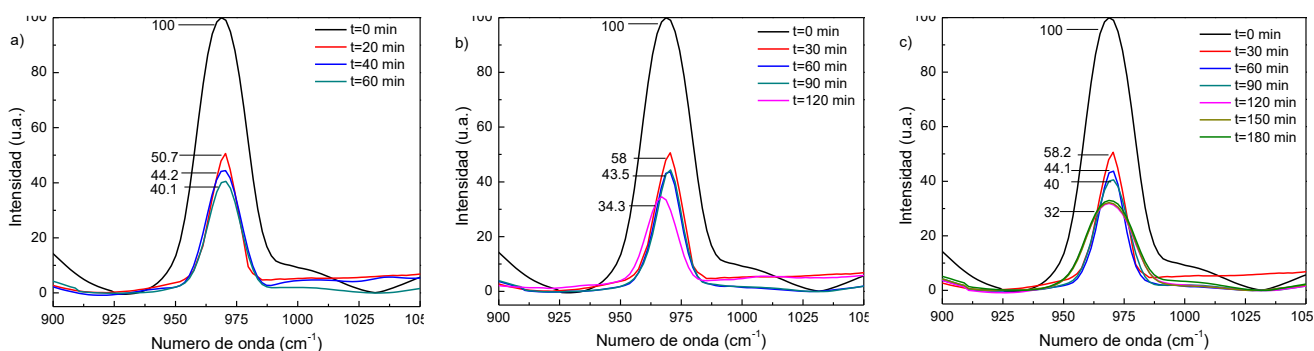


Figura 9.24 Espectro Raman de pico de MDEA protonada después de la electrólisis; a) 1 hora, b) 2 horas y c) 3 horas

En el compartimento catódico las señales de amina libre aparecieron en el intervalo de 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 9.25) donde se observa la banda de intensidad del grupo  $\text{CH}_3$  de la MDEA.

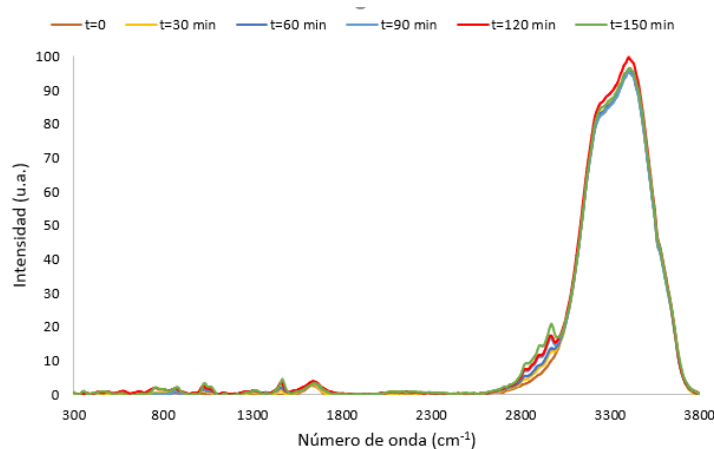


Figura 9.25 Espectro Raman de MDEA recuperada en celda electrolítica

La disminución de la intensidad de pico de  $\text{MDEAH}^+$  también muestra una tendencia a ser constante en la electrólisis de 3 h (Figura 9.26 a) pero no sucede lo mismo con las electrólisis de 1 y 2 horas. La recuperación de amina libre en el compartimento catódico llega a un máximo de 21 unidades en 1 hora, 13.65 unidades en 2 horas y 21.5 unidades en 3 horas de electrólisis (Figura 9.26 b).

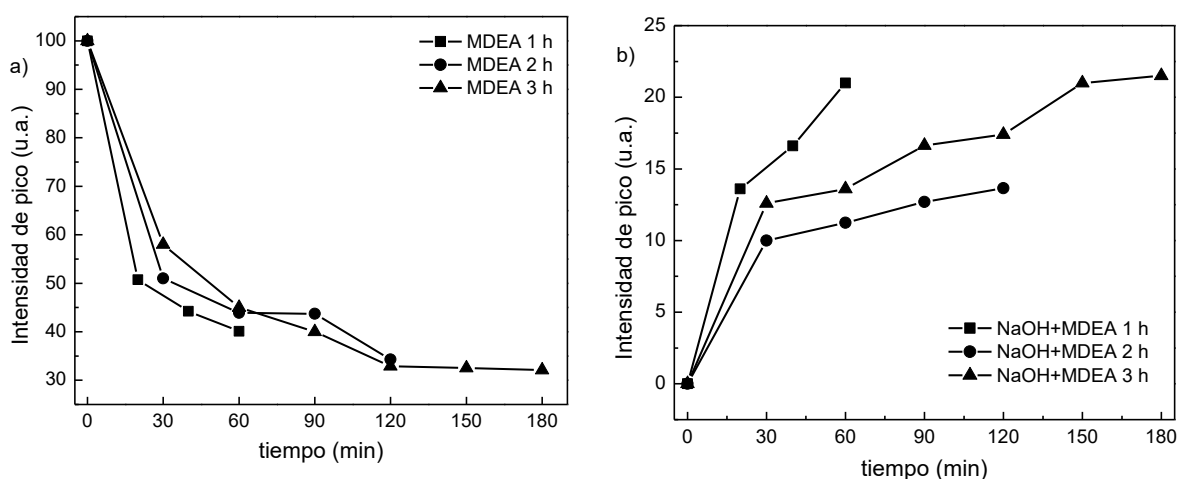


Figura 9.26 Recuperación de MDEA durante la electrólisis; a) compartimento anódico y b) compartimento catódico

La intensidad mínima registrada de los picos de amina protonada podría asociarse con la saturación de la membrana, sin embargo, esto requerirá un estudio de las condiciones óptimas

de operación de la membrana para saber el volumen de amina que puede operar. La intensidad máxima del pico de amina protonada es equivalente al 0% de amina recuperada y la intensidad máxima del pico de amina libre es equivalente a la resta entre el 100% y la intensidad inicial de la amina protonada, en otras palabras, la amina recuperada es equivalente a la disminución de la intensidad de pico de amina protonada. Sin embargo, como se observó en los espectros anteriores, solo la mitad de la intensidad del pico de amina protonada se refleja como amina libre, debido a una posible saturación de la membrana. Para tener una estimación de la cantidad de amina recuperada, se estableció como referencia la intensidad de pico de amina protonada (Figura 9.27). La recuperación de MEA muestra que, a mayor tiempo de electrólisis, menor eficiencia en la recuperación ya que la intensidad de amina recuperada disminuye de 49 a 43 unidades (Figura 9.27 a).

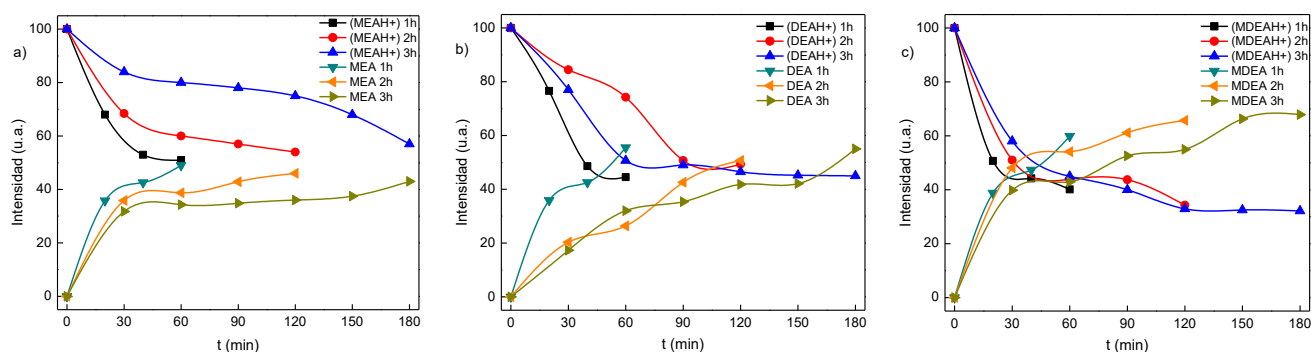
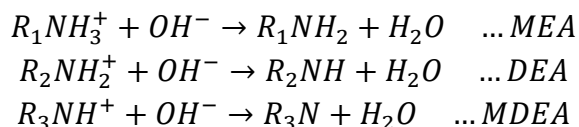


Figura 9.27 Recuperación de amina en compartimento catódico a) MEA b) DEA c) MDEA

En el caso de la DEA (Figura 9.27 b) la mayor recuperación ocurrió en la electrólisis de 1 hora (56 unidades). La MDEA (Figura 9.27 c) fue la amina con mayor eficiencia de regeneración al mostrar una intensidad mayor a 60 unidades (60 en 1 hora, 65 en 2 horas y 68 en 3 horas) cumpliendo el postulado que a mayor tiempo de electrólisis, mayor eficiencia de recuperación de amina.

Finalmente, la adición de la base fuerte eleva el pH del sistema y convierte la amina protonada en amina protonada o amina libre, de esta forma la amina está disponible de nuevo para la eliminación de gases ácidos. El efecto general se muestra en las siguientes ecuaciones para cada tipo de amina:



## 10.CONCLUSIONES

Mediante el análisis electroquímico se pudo asociar un pico anódico a la oxidación de especies de azufre, el cual no presentó reducción. La densidad de corriente después de las electrólisis indica el agotamiento de las especies de azufre a medida que aumenta el tiempo, pero de acuerdo con la literatura, podría estar asociado a la presencia de azufre metálico en un mecanismo de redisolución a iones polisulfuros. Esto está respaldado por la observación de una capa adherida al electrodo y el color amarillo de la solución durante la aplicación de la corriente. Sin embargo, el pico perteneciente a los sulfuros ( $438\text{ cm}^{-1}$ ) presenta un comportamiento diferente a lo observado en el análisis electroquímico, ya que la intensidad de pico no disminuye significativamente cuando aumenta el tiempo de electrólisis, esto supondría que en espectroscopía Raman se están midiendo todas las especies de azufre presentes en el sistema durante la electrodiálisis en la misma región de absorción.

También, se identificaron bandas de absorción en  $2800\text{-}3000$  y  $967\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a amina libre y amina protonada respectivamente. Las intensidades de pico de estas bandas se monitorearon durante el proceso electroquímico a diferentes tiempos (1, 2 y 3 h) y se observó que las bandas de amina protonada disminuyen desde 100 hasta 50 unidades y las bandas de amina libre aumentan en el compartimento catódico desde 0 hasta 25 unidades, esto representa porcentajes de recuperación de amina por encima del 60%, siendo la MDEA la amina con mayor recuperación. Esto comprueba que hay migración de iones de amina protonada a través de la membrana hasta el compartimento catódico, demostrando que el objetivo e hipótesis de este proyecto se cumplieron y los resultados fueron exitosos al lograr la regeneración de las aminas mediante una técnica electroquímica.

## 11. PERSPECTIVAS

Derivado de los resultados de eficiencia de regeneración, sería recomendable un estudio de las condiciones de operación de la membrana de intercambio iónico durante la exposición a las soluciones de amina ya que son altamente alcalinas. Investigar el impacto de aumentar las concentraciones de amina podría ofrecer información sobre el desempeño de la membrana en función del tiempo y con esto determinar el máximo volumen de amina que puede operar. Por otra parte, determinar los ciclos de vida útil de la membrana sería un buen complemento para este estudio, ya que de esto deriva la economía del proceso.

Otra parte importante sería analizar las soluciones con sulfuros variando velocidad de barrido y concentración de sulfuros, para poder identificar a cuál especie de sulfuro corresponden los picos de oxidación, es decir, si corresponde a azufre metálico o a polisulfuros y cuales son. Lo anterior se podría corroborar mediante cromatografía de intercambio iónico y las cantidades moleculares de estas especies podrían determinarse mediante métodos volumétricos o iodométricos.

Por la observación de formación de azufre elemental sobre el electrodo durante los experimentos, sería recomendable demostrar este efecto mediante espectroscopía de dispersión de rayos X para identificar el azufre elemental adherido al ánodo. En esta etapa también se podría realizar una medición espectroelectroquímica con uv-vis para corroborar el cambio de color de la solución durante la electrólisis.

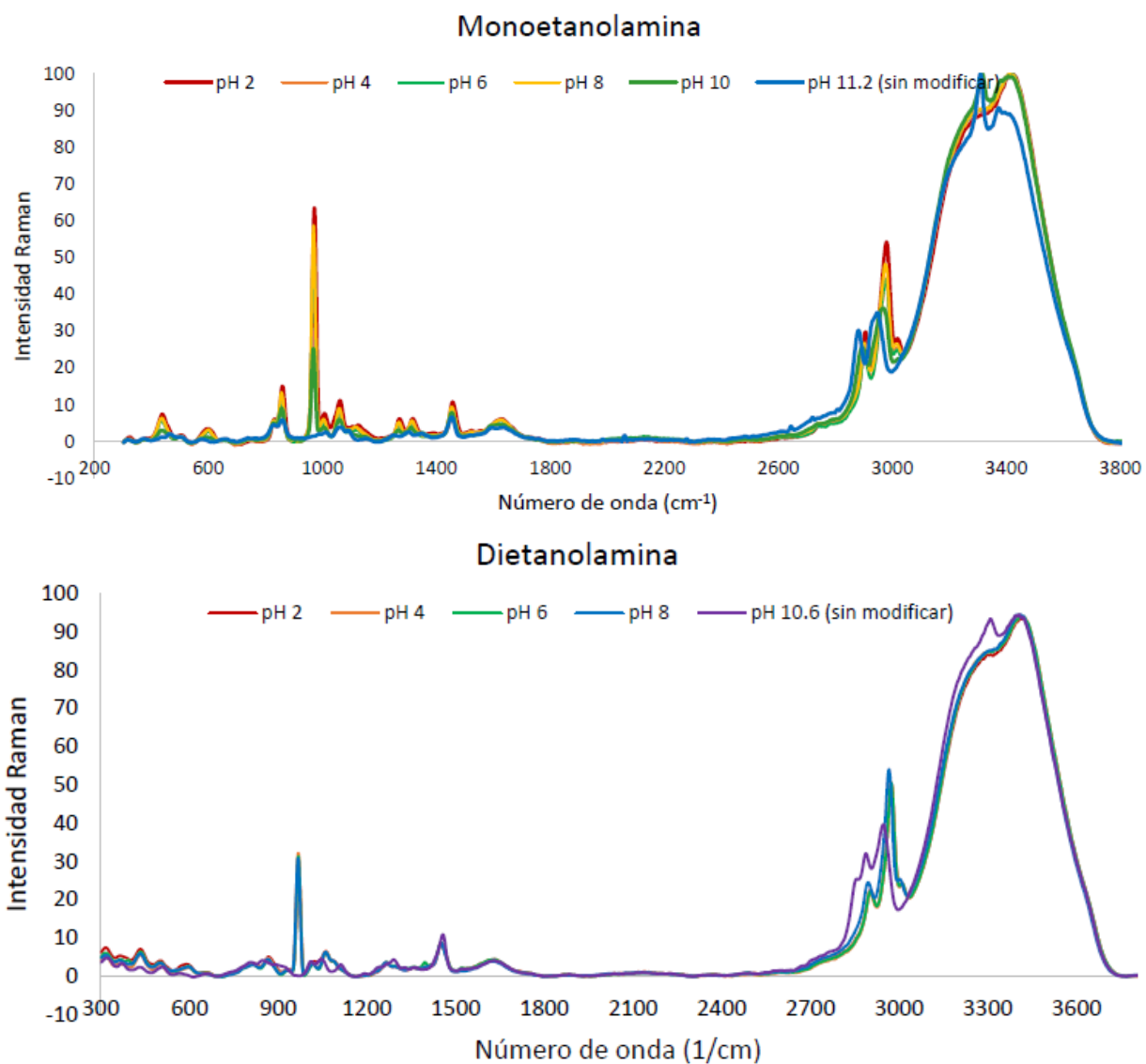
Para complementar los datos de eficiencia de regeneración de amina, también sería adecuado determinar la pérdida de amina durante el proceso electrolítico.

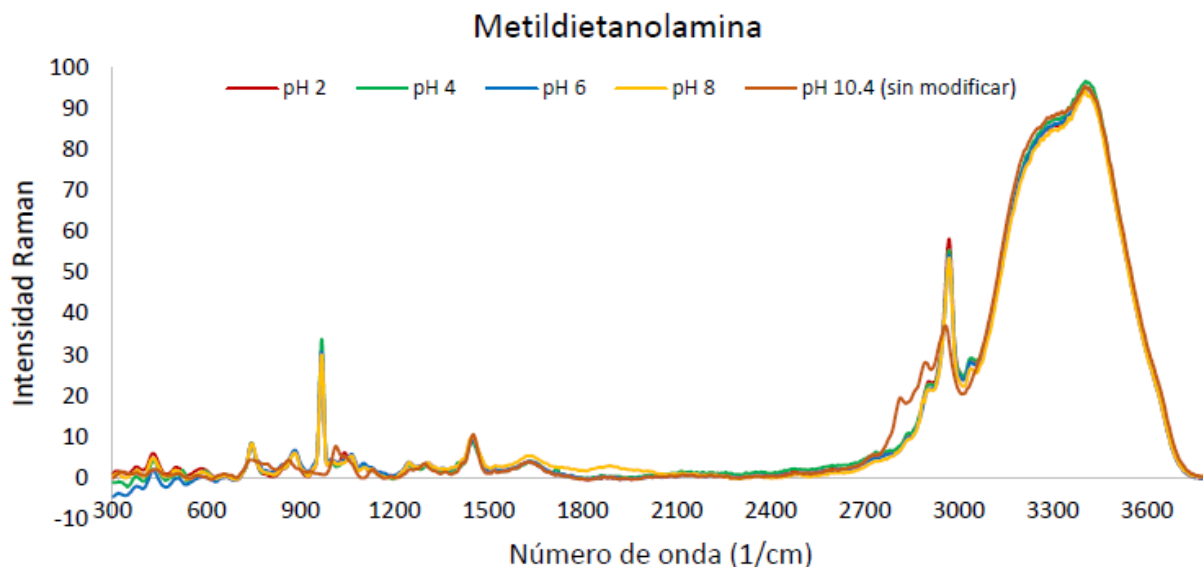


## 12.ANEXOS

### 12.1 Espectros de aminos a diferente pH

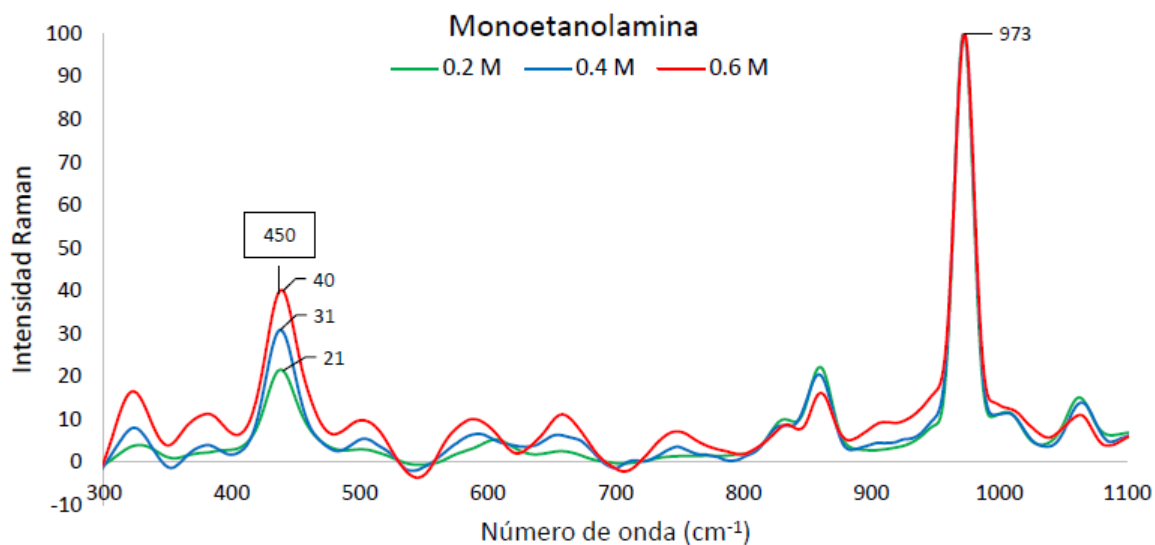
Se observa que las bandas de intensidad características de las aminos en solución acuosa se mantienen, excepto una nueva banda detectada en  $967\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la protonación de iones de amina.

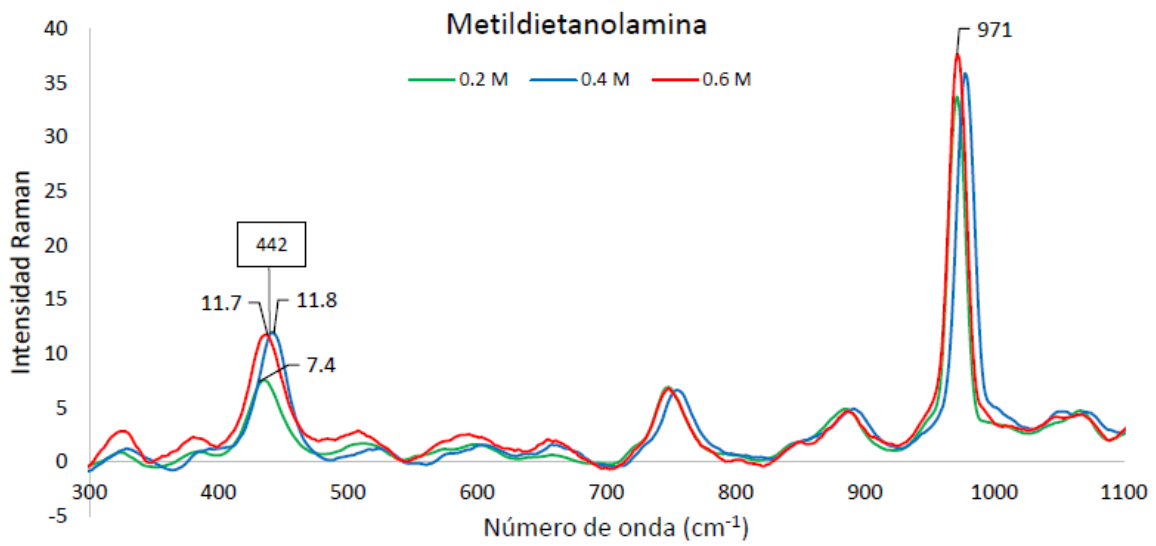
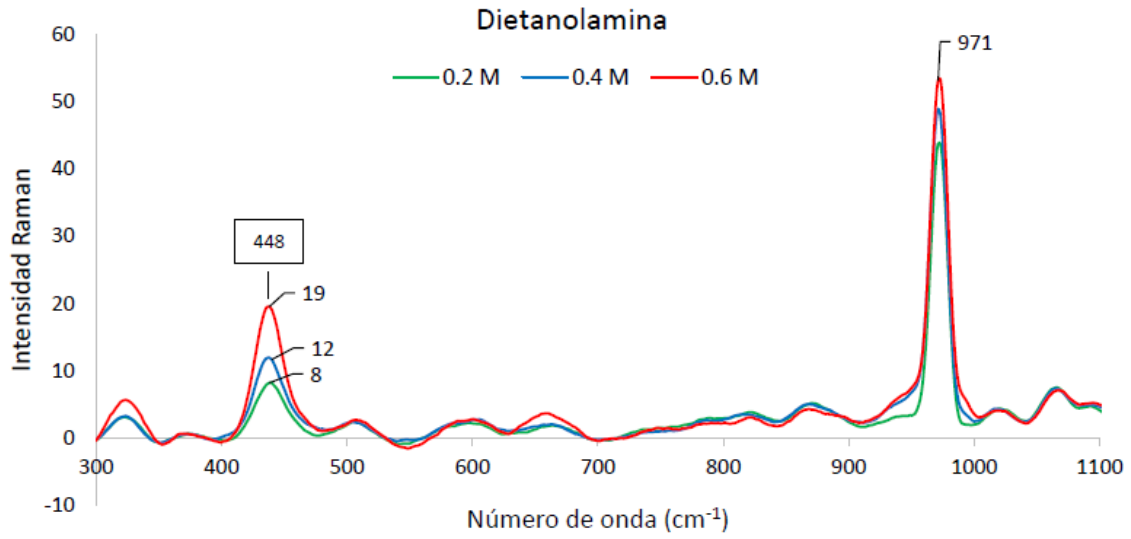




## 12.2 Espectros de aminas en presencia de sulfuros

Los experimentos se realizaron con concentraciones diferentes de sulfuro y valores de pH constante, esto se corrobora mediante los espectros mostrados a continuación, donde se observa que el enlace de amina protonada muestra una intensidad constante a pesar de la variación de la intensidad debida a la presencia de bisulfuros, mostrada en  $442\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ .





### 13.BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. J. Parisi and S. F. Bosen, "Amine reclamation with minimal operational impact through electrodialysis," in *Laurance Reid conference; Gas conditioning; Fundamentals: gas sweetening*, 2006, pp. 301–315.
- [2] J. Kemper, G. Ewert, and M. Grunewald, "Absorption and regeneration performance of novel reactive amine solvents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture," *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 232–239, 2011.
- [3] N. Verma and A. Verma, "Amine system problems arising from heat stable salts and solutions to improve system performance," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 4, pp. 483–489, 2009.
- [4] M. C. Stern, F. Simeon, H. Herzog, and T. A. Hatton, "Post-combustion carbon dioxide capture using electrochemically mediated amine regeneration," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 8, p. 2505, 2013.
- [5] D. Saha, H. A. Grappe, A. Chakraborty, and G. Orkoulas, "Postextraction Separation, On-Board Storage, and Catalytic Conversion of Methane in Natural Gas: A Review," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 19, pp. 11436–11499, 2016.
- [6] F. G. Russell, S. Adler, L. R. Albaugh, and G. J. Aldana, "GPSA Engineering Data Book," *Gas Process. Suppliers Assoc.*, p. 821, 2004.
- [7] A. S. Bhowan, "Status and analysis of next generation post-combustion CO<sub>2</sub> capture technologies," *Energy Procedia*, vol. 63, no. 650, pp. 542–549, 2014.
- [8] D. M. D'Alessandro, B. Smit, and J. R. Long, "Carbon dioxide capture: Prospects for new materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 35, pp. 6058–6082, 2010.
- [9] L. Dumée, C. Scholes, G. Stevens, and S. Kentish, "Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO<sub>2</sub> capture: A review," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 10, pp. 443–455, 2012.
- [10] J. Davison, "Performance and costs of power plants with capture and storage of CO<sub>2</sub>," *Energy*, vol. 32, pp. 1163–1176, 2007.
- [11] T. Supap, R. Idem, P. Tontiwachwuthikul, and C. Saiwan, "Kinetics of sulfur dioxide- and oxygen-induced degradation of aqueous monoethanolamine solution during CO<sub>2</sub> absorption from power plant flue gas streams," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 3, pp. 133–142, 2009.
- [12] L. Kohl and R. B. Nielsen, "Alkanolamines for Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Removal," in *Gas Purification*, 5th ed., Houston, Texas.: Gulf Publishing Company, 1997, pp. 40–186.
- [13] P. Jackson and M. Attalla, "Environmental Impacts of Post-Combustion Capture-New Insights," *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 2277–2284, 2011.
- [14] A. J. Kidnay and W. R. Parrish, "Gas Treating," in *Fundamentals of Natural Gas Processing*, 2006, pp. 91–130.
- [15] S. Potivichayanon, P. Pokethitiyook, and M. Kruatrachue, "Hydrogen sulfide removal by a novel fixed-film bioscrubber system," *Process Biochem.*, vol. 41, pp. 708–715, 2006.
- [16] B. G. Ateya, F. M. Alkharafi, and A. S. Al-Azab, "Electrodeposition of Sulfur from Sulfide Contaminated Brines," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, no. 9, p. C137, 2003.
- [17] E. Fuentes-Quezada, A. K. Cuentas-Gallegos, J. G. Rivera, F. Castañeda, and G. Orozco, "Feasibility of the redox sulfur recovery process using heteropoly

- molybdophosphate,” *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 19, no. 2, pp. 85–90, 2016.
- [18] M. Wang, A. Lawal, P. Stephenson, J. Sidders, and C. Ramshaw, “Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 89, no. 9, pp. 1609–1624, 2011.
- [19] T. L. Donaldson and Y. N. Nguyen, “Carbon Dioxide Reaction Kinetics and Transport in Aqueous Amine Membranes,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 19, no. 3, pp. 260–266, 1980.
- [20] J. A. Dean, “Química Analítica,” in *Lange Manual de Química*, 13th ed., N. A. Lange, Ed. Knoxville: McGraw-Hill, 1989, pp. 23–37.
- [21] P. J. G. Huttenhuis, N. J. Agrawal, J. A. Hogendoorn, and G. F. Versteeg, “Gas solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 55, no. 1–2, pp. 122–134, Jan. 2007.
- [22] Y. Matsuzaki, H. Yamada, F. A. Chowdhury, T. Higashii, and M. Onoda, “Ab Initio Study of CO<sub>2</sub> Capture Mechanisms in Aqueous Monoethanolamine: Reaction Pathways for the Direct Interconversion of Carbamate and Bicarbonate,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, no. 38, pp. 9274–9281, Sep. 2013.
- [23] S. Mitra, “A Technical Report On Gas Sweetening by Amines,” 2015.
- [24] S. E. Kentish, “Reclaiming of amine-based absorption liquids used in post-combustion capture,” in *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*, P. H. M. Feron, Ed. Australia: Elsevier Ltd, 2016, pp. 426–438.
- [25] F. Valero, A. Barcelo, and R. Arbos, “Electrodialysis Technology - Theory and Applications,” in *Desalination, Trends and Technologies*, M. Schorr, Ed. Spain: InTech, 2011, p. 334.
- [26] H. Meng, S. Zhang, C. Li, and L. Li, “Removal of heat stable salts from aqueous solutions of N-methyldiethanolamine using a specially designed three-compartment configuration electro dialyzer,” *J. Memb. Sci.*, vol. 322, pp. 436–440, 2008.
- [27] S. Bazhenov *et al.*, “Reclaiming of degraded MEA solutions by electrodialysis: Results of ED pilot campaign at post-combustion CO<sub>2</sub> capture pilot plant,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 42, pp. 593–601, 2015.
- [28] J. Lim, A. Aguiar, C. A. Scholes, L. F. Dumée, G. W. Stevens, and S. E. Kentish, “Monoethanolamine reclamation using electrodialysis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 49, pp. 19313–19321, 2014.
- [29] P. Parisi and S. Bosen, “Electrodialysis-Effective Amine Reclamation with Minimal Operational Impact,” in *85th Annual convention, Gas Processors Association; Gas processing’s role in the evolving energy market*, 2006, p. 43.
- [30] A. O. Eltayeb, M. C. Stern, H. Herzog, and T. A. Hatton, “Energetics of electrochemically-mediated amine regeneration,” *Energy Procedia*, vol. 63, pp. 595–604, 2014.
- [31] J. I. Huertas, N. Giraldo, and S. Izquierdo, “Removal of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from Biogas by Amine Absorption,” in *Mass Transfer in Chemical Engineering Processes*, J. Markos, Ed. InTech, 2011, pp. 133–150.
- [32] T. Xu, “Ion exchange membranes: State of their development and perspective,” *J. Memb. Sci.*, vol. 263, pp. 1–29, 2005.
- [33] T. Wang, J. Hovland, and K. J. Jens, “Amine reclaiming technologies in post-combustion carbon dioxide capture,” *J. Environ. Sci.*, vol. 27, pp. 276–289, 2015.
- [34] J. Wang, “Study of electrode reactions,” in *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed., Wiley-VCH, 1948, pp. 28–40.

- [35] A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Basic Potential Step Methods," in *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2nd ed., D. Harris and E. Swain, Eds. Austin, Texas: John Wiley & Sons, Inc., 2001, pp. 156–161.
- [36] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, "Vibrational and Rotational Spectra," in *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed., San Diego, California: Academic Press, 1990, pp. 60–62.
- [37] "Manual de operación del espectrómetro MICRO-RAMAN RENISHAW," San Luis Potosí, Mexico.
- [38] D. A. Skoog, J. F. Holler, and S. R. Crouch, "Espectroscopía Molecular," in *Principios de Análisis Instrumental*, 6ta ed., Cengage Learning Editores, Ed. Cengage Learning, 2008, pp. 481–495.
- [39] A. L. Cummings, G. D. Smith, and D. K. Nelsen, "Advances in amine reclaiming-why there's no excuse to operate a dirty amine system," in *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, 2007.
- [40] K. Jüttner, U. Galla, and H. Schmieder, "Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry," *Electrochim. Acta*, vol. 45, no. 15–16, pp. 2575–2594, 2000.
- [41] J. Gregory, "Aqueous alkanolamines using an electro dialysis cell with an ion exchange membrane," 5,910,611, 1999.
- [42] D. Burns and R. A. Gregory, "The UCARSEP® Process For On-Line Removal Of Non-Regenerable Salts From Amine Units," in *Laurence Reid Gas Conditioning Conference*, 1995.
- [43] L. Veronique Roy, L. E. Hakka, D. des Ormeaux, and J. I. Sarlis, "Process for converting heat stable amine salts to heat regenerable amine salts," 5,292,407, 1994.
- [44] A. Volkov *et al.*, "Reclaiming of monoethanolamine (MEA) used in post-combustion CO<sub>2</sub>-capture with electro dialysis," *Energy Procedia*, vol. 51, pp. 148–153, 2013.
- [45] F. Vitse, B. Baburao, R. Dugas, L. Czarnecki, and C. Schubert, "Technology and Pilot Plant Results of the Advanced Amine Process," *Energy Procedia*, vol. 4, pp. 5527–5533, 2011.
- [46] J. E. L. Teco, "Regeneración vía electroquímica de aminas utilizadas en el proceso de endulzamiento de gas amargo," Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., 2016.
- [47] Astom Corporation, "Comparison table for detailed specifications of Cation/Anion Exchange Membranes," 2013. [Online]. Available: [http://www.astom-corp.jp/en/product/images/astom\\_hyo.pdf](http://www.astom-corp.jp/en/product/images/astom_hyo.pdf).
- [48] F. M. Al Kharafi, a Y. Saad, B. G. Ateya, and I. M. G. Corresponding, "Electrochemical Oxidation of Sulfide Ions on Platinum Electrodes," *Mod. Appl. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 2–11, 2010.
- [49] M. Masui, H. Sayo, and Y. Tsuda, "Anodic oxidation of Amines," *Phys. Org.*, pp. 973–976, 1968.
- [50] W. A. Jackson, W. R. Lacourse, D. Dobberpuhl, and D. C. Johnson, "The voltammetric response of ethanolamine at gold electrodes in alkaline media," *Electroanalysis*, vol. 3, no. 7, pp. 607–616, 1991.
- [51] L. Wang, P. Lu, C. Liu, and L. Wang, "Electro-oxidation of Sulfide on Ti/RuO<sub>2</sub> Electrode in an Aqueous Alkaline Solution," *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 10, pp. 8374–8384, 2015.
- [52] J. Feng, Q. Gao, L. Xu, and J. Wang, "Nonlinear phenomena in the electrochemical

- oxidation of sulfide,” *Electrochem. commun.*, vol. 7, pp. 1471–1476, 2005.
- [53] D. L. Wu, L. L. Wu, Q. H. Hu, Q. Mahmood, and A. Khan, “The Sulfide Oxidation in an Electrolytic Sulfide Oxidizing Bioreactor using Graphite Anode,” *J. Chem. Soc. Pakistan*, vol. 33, no. 1, pp. 65–70, 2011.
- [54] K. Ohno, H. Matsuura, T. Iwaki, and T. Suda, “Remarkable Changes in the (N)CH<sub>3</sub> Stretching Wavenumbers of Amines on Protonation,” *Chem. Lett.*, vol. 27, no. 6, pp. 531–532, 1998.
- [55] O. El Jaroudi, E. Picquenard, N. Gobeltz, A. Demortier, and J. Corset, “Raman Spectroscopy Study of the Reaction between Sodium Sulfide or Disulfide and Sulfur: Identity of the Species Formed in Solid and Liquid Phases,” *Inorg. Chem.*, vol. 38, no. 12, pp. 2917–2923, 1999.
- [56] S. A. Khan, R. W. Hughes, and P. A. Reynolds, “Raman spectroscopic determination of oxoanions in aqueous polysulfide electrolyte solutions,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 56, no. 2, pp. 241–244, 2011.
- [57] D. A. J. Rand and R. Woods, “A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 35, no. 1, pp. 209–218, 1972.
- [58] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, and Y.-S. Park, “Surface-oxide growth at platinum electrodes in aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Reexamination of its mechanism through combined cyclic-voltammetry, electrochemical quartz-crystal nanobalance, and Auger electron spectroscopy measurements,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, pp. 1451–1459, 2004.
- [59] J. Szynekarczuk, P. G. Komorowski, and J. C. Donini, “Redox reactions of hydrosulphide ions on the platinum electrode-I. The presence of intermediate polysulphide ions and sulphur layers,” *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 15, pp. 2285–2289, 1994.
- [60] S. Kapusta, A. Viehbeck, S. M. Wilhelm, and N. Hackerman, “The anodic oxidation of sulfide on platinum electrodes,” *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 153, pp. 157–174, Sep. 1983.
- [61] H. Y. Qin Wen-qing, Qiu Guan-zhou, “Electrochemical oxidation of sodium sulfide on rotating ring-disc electrode,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 10, no. Special Issue, pp. 80–82, 2000.
- [62] A. A. Anani, Z. Mao, R. E. White, S. Srinivasan, and A. J. Appleby, “Electrochemical Production of Hydrogen and Sulfur by Low-Temperature Decomposition of Hydrogen Sulfide in an Aqueous Alkaline Solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 9, pp. 2703–2709, 1990.
- [63] W. Giggenbach, “Optical Spectra and Equilibrium Distribution of Polysulfide Ions in Aqueous Solution at 20°,” *Inorg. Chem.*, vol. 11, no. 6, pp. 1201–1207, 1972.
- [64] G. H. Kelsall and I. Thompson, “Redox chemistry of H<sub>2</sub>S oxidation by the British Gas Stretford Process Part. II: Electrochemical behaviour of aqueous hydrosulphide (HS-) solutions,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 23, pp. 287–295, 1993.
- [65] I. C. Hamilton and R. Woods, “An investigation of the deposition and reactions of sulphur on gold electrodes,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 13, pp. 783–794, 1983.