

REGENERACIÓN VÍA ELECTROQUÍMICA DE AMINAS UTILIZADAS
EN EL PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS AMARGO

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

I.Q. Jesús Erick Lira Teco



CIENCIA Y TECNOLOGIA

Dra. Erika Bustos Bustos
Subdirector de Posgrado
PICYT-CIDETEQ Querétaro
P r e s e n t e

Los abajo firmantes, miembros del **Jurado del Examen de Grado** del alumno JESÚS ERICK LIRA TECO, una vez leída y revisada la Tesis “**REGENERACIÓN VÍA ELECTROQUÍMICA DE AMINAS UTILIZADAS EN EL PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS AMARGO**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestría en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERÍA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente el 26 del mes de agosto del año dos mil dieciséis.

Dr. Víctor Pérez Moreno
Presidente

Dra. Julieta Torres González
Secretario

Dr. René Antaño López
Vocal



CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dra. Erika Bustos Bustos
Subdirector de Posgrado
PICYT-CIDETEQ Querétaro
P r e s e n t e

Los abajo firmantes, miembros del **Comité Tutorial** del alumno JESÚS ERICK LIRA TECO, una vez leída y revisada la Tesis “**REGENERACIÓN VÍA ELECTROQUÍMICA DE AMINAS UTILIZADAS EN EL PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL**”, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestría en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERÍA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente el 26 del mes de agosto del año dos mil dieciséis.

Dr. Federico Castañeda Zaldívar

Dra. Julieta Torres González

Dr. René Antaño López

RESUMEN

REGENERACIÓN VÍA ELECTROQUÍMICA DE AMINAS UTILIZADAS EN EL PROCESO DE ENDULZAMIENTO DE GAS AMARGO

El gas natural es el combustible fósil con menor impacto medioambiental de todos los utilizados, tanto en la etapa de extracción, elaboración y transporte, como en la fase de utilización. Inicialmente al gas natural se le conoce como gas amargo debido principalmente a la presencia de bióxido de carbono y ácido sulfhídrico (CO_2 y H_2S) dentro de su composición; estas sustancias son indeseables por lo que es necesario removerlas por medio de un proceso de endulzamiento para obtener las propiedades deseadas para su uso industrial o comercial. Este proceso consiste en la remoción de bióxido de carbono y ácido sulfhídrico; este último compuesto debe ser removido antes de su almacenamiento y distribución por ser un contaminante altamente toxico. Una vez libre de contaminantes se le denomina gas dulce.

El objetivo del proyecto es lograr la regeneración de las aminas vía electroquímica que se utilizan para la remoción de H_2S y CO_2 , que se encuentran en el gas natural. El H_2S se reemplaza con Na_2S , por la peligrosidad del ácido sulfhídrico. Se preparan soluciones de aminas con concentraciones de 2.89%, 3.3% y 93.81% en porcentaje mol de Na_2S , Amina y H_2O , respectivamente para simular las aminas contaminadas. En una celda de tres electrodos, mediante la técnica de voltamperometría se identifican los potenciales óxido-reducción de la solución contaminada. Una vez identificado el potencial, se realiza la electrolisis en una celda tipo "H" de dos electrodos con una membrana de intercambio aniónico. De este proceso se espera la separación de los sulfuros de la amina. La regeneración de las aminas por vía electroquímica, es un método que nos permite la eliminación de estos gases ácidos a temperatura ambiente y de una manera más sencilla, ya que a diferencia del proceso tradicional es más complejo y la demanda de temperatura que requiere el proceso para la regeneración de estas aminas es alta, una vez que están limpias se vuelven a integrar al proceso de endulzamiento de gas amargo.

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios por haberme acompañado a lo largo de este trayecto, por ser mi fortaleza en mis momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Al Dr. Federico Castañeda Zaldívar por la dirección del presente trabajo.

A los doctores René Antaño López, Federico Castañeda Zaldívar, Fabricio Espejel Ayala y la Dra. Julieta Torres por los comentarios, críticas y seminarios de evaluación realizados durante el desarrollo del presente trabajo.

A las personas que directa o indirectamente me brindaron el apoyo, mis compañeros de grupo de trabajo, mis amigos por alentarme y me acompañaron en mis múltiples etapas gracias por su amistad y cariño.

A la familia Reyes por su apoyo y ayuda durante el cierre de este ciclo de mi vida y por estar ahí siempre que tuve necesidad.

Y especialmente quiero agradecer a mi familia, mis Padres que siempre han estado en los momentos más importantes de mi vida. Me han alentado y sobre por depositar la confianza en mí y creer en que puedo realizar todo lo que me propongo y a mi hermana porque es mi motivo e inspiración para que me vea como un buen ejemplo y sea guía en su vida para superación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado al Proyecto, así como por la beca de Maestría otorgada dentro del Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología (PICyT) del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQU).

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	ANTECEDENTES.....	3
2.1	Proceso de endulzamiento del gas amargo.....	3
2.2	Características de las alcanolaminas.....	4
2.2.1	Propiedades físicas y químicas.....	4
2.2.2	Tipos de aminas.....	7
2.3	Proceso de regeneración de las aminas.....	8
2.3.1	Degradación de aminas.....	10
2.4	Gas amargo.....	11
2.4.1	Ácido sulfhídrico (H ₂ S).....	11
2.5	Métodos electroquímicos para la regeneración de aminas.....	12
2.5.1	Alcanolaminas acuosas usando una celda de electrodiálisis.....	13
2.5.2	Regeneración vía electroquímica de aminas saturadas con CO ₂	15
2.5.3	Proceso electroquímico para la descomposición de sulfuro de hidrógeno.....	16
2.5.4	Proceso de filtración por membranas.....	18
3.	JUSTIFICACIÓN.....	20
4.	HIPÓTESIS.....	20
5.	OBJETIVOS.....	21
5.1	Objetivo General.....	21
5.2	Objetivos específicos.....	21
6.	METODOLOGÍA.....	22
6.1	Preparación de la muestra de estudio.....	22
6.2	Caracterización de la solución por técnicas electroquímicas.....	22
6.2.1	Caracterización con voltamperometría cíclica.....	23

6.2.2	Caracterización con cronoamperometría de las soluciones de aminas	25
6.2.3	Determinación de la cantidad de sulfuros removidos.....	27
7.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	28
7.1	Identificación de las señales de oxidación de las soluciones.....	28
7.1.1	Estudio Voltamperométrico del agua	28
7.1.2	Estudio Voltamperométrico de la DEA.....	29
7.1.3	Estudio Voltamperométrico de la MDEA	31
7.1.4	Estudio Voltamperométrico de la TEA	33
7.2	Variación de la concentración de sulfuros.....	36
7.2.1	Variación de la concentración de sulfuros en la DEA	36
7.2.2	Variación de la concentración de sulfuros en la MDEA	38
7.2.3	Variación de la concentración de sulfuros en la TEA	40
7.3	Electrolisis para la separación de sulfuros.....	41
7.3.1	Remoción de sulfuros por electrolisis en la solución DEA	41
7.3.2	Remoción de sulfuros por electrolisis en la solución MDEA.....	47
7.3.3	Remoción de sulfuros por electrolisis en la solución TEA.....	51
8.	CONCLUSIONES.....	55
9.	PERSPECTIVAS	56
10.	BIBLIOGRAFÍA	57
	ANEXOS	62

1. INTRODUCCIÓN

El gas natural (GN) es un recurso energético de origen fósil extraído del subsuelo y considerado como el más amigable con el medio ambiente. Está formado principalmente por gas metano, aunque contiene cantidades significativas de ácido sulfhídrico (H_2S) de entre 1.5% a 2.7% en volumen [1-3]. Su composición varía de acuerdo al yacimiento de donde sea extraído [4]. Debido a la presencia de H_2S , el GN suele denominarse gas amargo (GA) y la eliminación de este compuesto de azufre se denomina endulzamiento del GN.

Actualmente, el endulzamiento del GN se realiza utilizando aminas del tipo alcanolaminas, que absorben H_2S . Existen varias patentes que proponen diferentes métodos para el tratamiento de estos gases contaminantes que son eliminados del gas amargo [5-11].

Se ha observado que las concentraciones de H_2S en las soluciones de aminas son sensibles al cambio de presión y temperatura lo que hace de los análisis cuantitativos por espectrofotometría o cromatografía no apropiados para esta aplicación [12].

El método analítico empleado actualmente para la determinación de H_2S en la solución de amina en la Refinería Estatal Esmeraldas (REE) en Ecuador, es una titulación de la muestra oxidada en medio ácido. Al emplear este método se tiene como resultado final la concentración de H_2S aparente en la amina. El análisis por titulación de la solución es a menudo complicado por la presencia de impurezas y productos de degradación. Un análisis más preciso se consigue por medio de cromatografía de gases de la solución de amina [13]. Actualmente existen otras técnicas de análisis para determinar directamente y por separado la concentración de amina libre y de amina protonada, que podrían usarse para mejorar la confiabilidad de los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio [14]. En el proceso de endulzamiento, el gas se hace pasar a través de procesos de absorción-desorción empleando las alcanolaminas más comunes como la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y trietanolamina (TEA). Después de varios ciclos de absorción y regeneración, la concentración y las características químicas de las alcanolaminas cambian por lo que deben ser reemplazadas por soluciones nuevas.

En el presente proyecto se pretende regenerar la amina mediante un método electroquímico para la eliminación de estos gases ácidos a temperatura ambiente. A diferencia del proceso termoquímico, la demanda de temperatura requerida en el método electroquímico es menor lo que permitiría que no disminuya en las aminas la capacidad de absorción de H₂S.

2. ANTECEDENTES

2.1 Proceso de endulzamiento del gas amargo

Cuando se utilizan soluciones de alcanolaminas como solventes, se denominan procesos químicos debido a que la base de alcanolaminas en solución acuosa reacciona con los gases ácidos para disminuir las concentraciones de H_2S y CO_2 a niveles muy bajos. La amina fluye a través de una torre en donde se pone en contacto directo con el H_2S o con el CO_2 que entran a contracorriente (Figura 1).

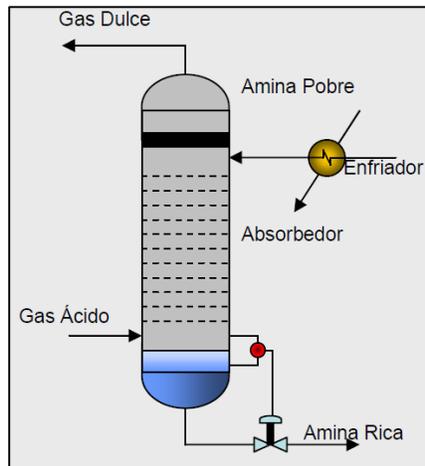


Figura 1. Proceso de endulzamiento de gas amargo

La amina contaminada, ya sea con el H_2S o con el CO_2 , se lleva desde el fondo de la torre a un extractor con vapor donde fluye a contracorriente con el vapor. Este tiene la función de extraer estos compuestos de la amina. Después de esto la amina se regresa a la parte superior de la torre de absorción. El método en donde se emplean aminas es el más usado en la industria del petróleo para la purificación de los gases naturales y de refinería, y recuperar el ácido sulfhídrico para la fabricación de azufre.

2.2 Características de las alcanolaminas

Cada alcanolamina tiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo amino en donde el primero sirve para reducir la presión de vapor y el incremento de la solubilidad en agua mientras que el grupo amino provee la alcalinidad necesaria en soluciones acuosas que causan la absorción de gases ácidos [15].

La MEA era la amina más utilizada para el endulzamiento del GN. Después fue sustituida por la DEA debido a que daba mejores resultados de absorción de gases ácidos. Además, los productos de degradación de la DEA son mucho menos corrosivos que los de la MEA. En los últimos 15 años el uso de metildietanolamina (MDEA) considerada una alcanolamina de nueva generación [16], así como las mezclas de aminas han ganado cierto grado de aceptación en el proceso de endulzamiento de gas amargo debido a que han demostrado excelentes características de remoción de gases ácidos. Sin embargo, la selección de la amina depende principalmente del grado de selectividad hacia gases ácidos [17].

2.2.1 Propiedades físicas y químicas

Las aminas son compuestos orgánicos derivados del amoniaco (NH_3), producto de la sustitución de los hidrógenos que componen el amoniaco por grupos alquilo o arilo ($-\text{CH}_3$).

Todas las aminas son compuestos muy polares. Las aminas primarias y secundarias pueden formar puentes de hidrógeno, las aminas terciarias puras no. Es importante notar que la denominación de amina primaria, secundaria y terciaria se refiere al número de sustituyentes que tiene el átomo de nitrógeno y no como en el caso de los alcoholes que se refiere al tipo de carbono sobre el cual se encuentra. En la figura 2 se presenta una forma esquemática de la estructura del amoniaco y de las aminas primarias, secundarias y terciarias.

- Propiedades Físicas

Las aminas son compuestos incoloros que se oxidan con facilidad lo que permite que se encuentren como compuestos coloreados [18]. Los primeros miembros de esta serie son gases con olor similar al amoníaco. A medida que aumenta el número de átomos de carbono en la molécula, el olor se hace similar al del pescado. Las aminas aromáticas son muy tóxicas y se absorben a través de la piel.

Las aminas primarias y secundarias son compuestos polares, capaces de formar puentes de hidrógeno entre sí y con el agua. La solubilidad disminuye en las moléculas con más de seis átomos de carbono y en las que poseen el anillo aromático. El punto de ebullición de las aminas es más alto que el de los compuestos no polares con el mismo peso molecular de las aminas.

- Propiedades químicas

Las propiedades químicas de las aminas son semejantes a las del amoníaco. Al igual que éste, son sustancias básicas; son aceptores de protones, según la definición de Brønsted - Lowry.

Las aminas presentan reacciones de neutralización con los ácidos y forman sales de alquilamonio (también denominadas sales de amina). Por ejemplo, la etilamina se combina con el ácido clorhídrico para producir cloruro de etilamonio.

Cuando una amina se disuelve en agua, acepta un protón formando un ion alquil-amonio. Para diferenciar las aminas unas de otras, en el laboratorio se hacen reaccionar con una solución de nitrito de sodio y ácido clorhídrico lo que da origen a ácido nitroso inestable. Cada tipo de amina tendrá un comportamiento diferente ante la presencia de estos reactivos.

2.2.2 Tipos de aminas

En la Tabla 1 se muestran los tipos de aminas utilizados en el proceso de endulzamiento de GN.

Tabla 1. Principales aminas de interés en el proceso de endulzamiento del gas.

Alcanolamina	Características
Dietanolamina (DEA)	<p>La DEA es una amina secundaria y tiene su mayor aplicabilidad en el tratamiento de gas de refinerías.</p> <p>Es mucho menos corrosiva que la MEA, pero la solución se vuelve muy viscosa a concentraciones altas y se degrada en igual forma que la MEA; sin embargo, los productos de degradación tienden a hervir a la misma temperatura lo cual hace muy difícil su separación mediante destilación y no se usan sistemas de recuperación. La DEA se recomienda para el tratamiento de vapores conteniendo alto contenido de sulfuro de hidrógeno (H₂S).</p>
Metildietanolamina (MDEA)	<p>La MDEA es un líquido claro, incoloro o líquido amarillo pálido con olor amoniacal. Es miscible con agua, alcohol y benceno. La metildietanolamina es generalmente conocida como MDEA. Tiene la fórmula CH₃N(C₂H₄OH)₂. La MDEA es una amina terciaria y es ampliamente utilizada como agente endulzador en refinerías (como absorbedor de gases ácidos), plantas de gas natural y plantas de gas de síntesis.</p>
Trietanolamina (TEA)	<p>La TEA (N(CH₂-CH₂-OH)₃) es un líquido ligeramente amarillo, higroscópico y viscoso. La TEA es una amina terciaria altamente selectiva hacia el H₂S debido a que la reacción con el CO₂ es muy lenta y la formación de bicarbonatos y carbonatos también es lenta.</p>

2.3 Proceso de regeneración de las aminas

La solución de amina saturada en gases ácidos sale por el fondo de la torre de absorción a una temperatura aproximada de 68°C y se expande a través de una válvula controladora en un tanque de expansión (Figura 4).

En el tanque de expansión se separan algunos gases que estaban en solución (principalmente hidrocarburos livianos), los cuales son aprovechados en el circuito de gas combustible. Posteriormente, la amina rica (cuando ésta ha absorbido los gases ácidos) se conduce a un intercambiador de calor donde se calienta enfriando la amina pobre (amina regenerada) que proviene del stripper. Este intercambiador opera como un economizador de energía debido a que el calentamiento de la amina rica y el enfriamiento de la amina pobre resultan en un ahorro del consumo total de energía.

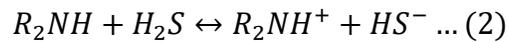
La amina rica, luego de ser parcialmente despresurizada en el tanque de expansión y de ser calentada, se vuelve a expandir en el tope del stripper. El líquido expandido fluye hacia el fondo de la columna en contacto con el vapor ascendente generado en el reboiler.

El reboiler es un intercambiador de calor donde la solución acuosa de amina hierve y genera un caudal de vapor que fluye hacia el tope de la columna. Esto hace que la solución rica se despoje de sus gases ácidos. El aporte de calor al reboiler se hace a través de vapor o de fluido térmico a temperaturas de entre 110 y 120°C. Una de las ventajas es la regeneración de la amina por medio de un incremento de temperatura debido a que las reacciones que ocurren son reversibles. Sin embargo, el incremento de temperatura provoca un exceso de corrosión y de degradación química de la amina [19], exceptuando aquellas que involucran compuestos térmicamente estables [20].

Las soluciones de aminas remueven los gases ácidos actuando como una base y tomando un ion H^+ del ácido que se forma por la disociación del ácido sulfhídrico. La absorción de H_2S en la amina puede representarse en la siguiente reacción general:



Para el caso de una amina secundaria como la DEA la reacción de protonación es casi instantánea:



Cuando la temperatura se incrementa sobre los $95^\circ C$, la forma protonada de la amina R_2NH^+ empieza a disminuir su concentración, mientras se incrementa rápidamente la concentración de la amina neutra R_2NH . Esta condición es aprovechada para regenerar la amina mediante la aplicación de calor, liberando al mismo tiempo el H_2S [15].

Este proceso es muy empleado a nivel comercial, aunque su costo de operación es alto debido a la cantidad de energía que se emplea para la regeneración del solvente. Las plantas invierten el 70 % del costo operativo en la generación de energía térmica necesaria para romper la reacción de la amina con el gas ácido [20] (Figura 4.).

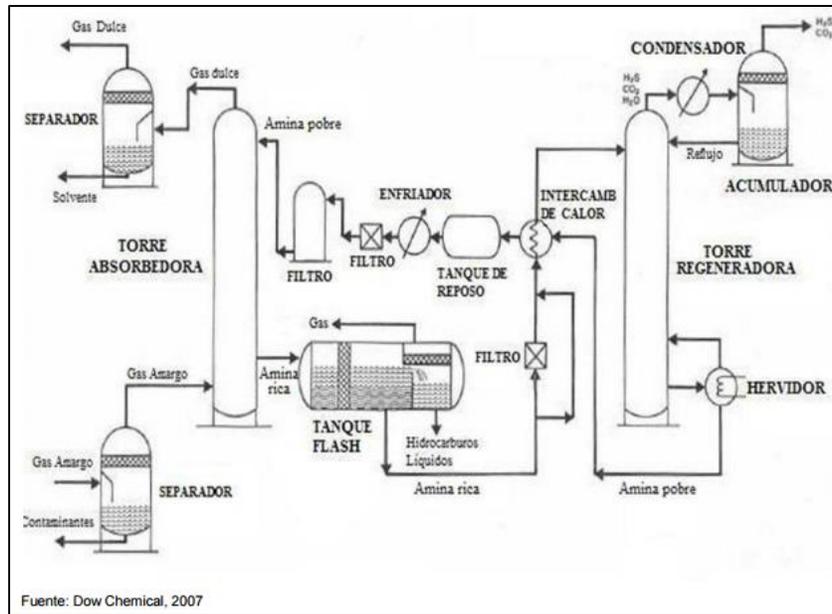


Figura 4. Esquema del proceso de regeneración de las aminas (Dow Chemical, 2007).

2.3.1 Degradación de aminas

En presencia de aire, las soluciones de aminas se oxidan y generan ácidos corrosivos. Este efecto se minimiza usando un gas inerte que entra en contacto con la amina en tanques de almacenamiento y recipientes donde ésta se acumula.

Los productos de degradación también contribuyen a la corrosión. Un mecanismo sugerido para la corrosión es el siguiente: los productos de degradación actúan como compuestos orgánicos que extraen ciertos iones disueltos en el agua, incorporándolos a su estructura cuando entran en contacto con el hierro cuando se calientan. Cuando se enfrían, los compuestos de hierro se desestabilizan liberando el hierro para formar sulfuro de hierro en presencia de H_2S . Las aminas primarias son más corrosivas que las aminas secundarias ya que los productos de degradación de las aminas primarias actúan como agentes quelatantes o secuestrantes más fuertes.

Además, la solución de amina tiende a contaminarse con sólidos arrastrados por el gas, productos de la corrosión de los componentes metálicos de la planta, sustancias producidas

por la degradación de la amina o sales irreversibles que no liberan el gas ácido y que forman compuestos estables con él.

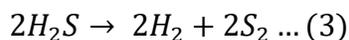
2.4 Gas amargo

En muchos campos de donde es extraído el GN, la presencia de H₂S y CO₂ es considerablemente elevada, aunque esto depende mucho del depósito donde fue extraído. El ácido sulfhídrico, también conocido como sulfuro de hidrógeno, tiene la característica de tener un olor desagradable y ser muy tóxico. Cuando es separado del GN mediante el proceso del endulzamiento se envía a plantas recuperadoras de azufre en donde es vendido en forma líquida para sus diversos usos industriales.

2.4.1 Ácido sulfhídrico (H₂S)

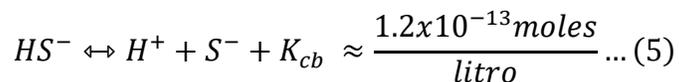
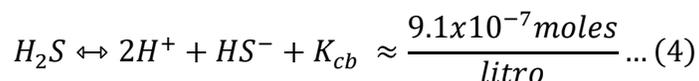
El sulfuro de hidrogeno H₂S es un gas incoloro, inflamable, con olor a huevo podrido característico, de sabor dulce y perceptible a concentraciones de 0.002 mg/L. Es soluble en ciertos disolventes orgánicos polares, en particular, metanol, acetona y los éteres de glicol. Es menos soluble en solventes no polares. Por ejemplo, la solubilidad del sulfuro de hidrógeno gaseoso a 20°C es de 8.9 g/mL en hexano, 16.6 g/mL en benceno y en agua a 0°C es de 0.398 g/ 100 g de solución (ver anexo A). En alcanolaminas es muy soluble el sulfuro de hidrogeno [21].

A pesar de que el sulfuro de hidrogeno es termodinámicamente estable, se puede disociar a altas temperaturas. La termodinámica y la cinética de descomposición se han revisado y la constante de equilibrio para la reacción se ha determinado:



Dependiendo de las características de los materiales oxidantes, el H₂S puede ser oxidado por diferentes elementos.

El H₂S disuelto se ioniza en dos etapas (primaria y secundaria). Aplicando la ley de las concentraciones molares a cada una de las ecuaciones siguientes se obtiene una constante de ionización para cada una de las etapas de la ionización.



La ionización en la ecuación 4 es mucho mayor que la ecuación 5 [22].

2.5 Métodos electroquímicos para la regeneración de aminas

La electroquímica es una parte de la ciencia que se dedica al estudio de los procesos y factores que afectan el transporte de carga a través de la interfase formada entre dos fases, generalmente un electrodo y una disolución en contacto con él. Estudia los cambios que producen una corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas. La electrólisis, se refiere a las reacciones químicas que se producen por acción de una corriente eléctrica. Una reacción electroquímica se define como una reacción redox en la que el intercambio de electrones tiene lugar en un electrodo, se observa un esquema en la figura 5 [23].

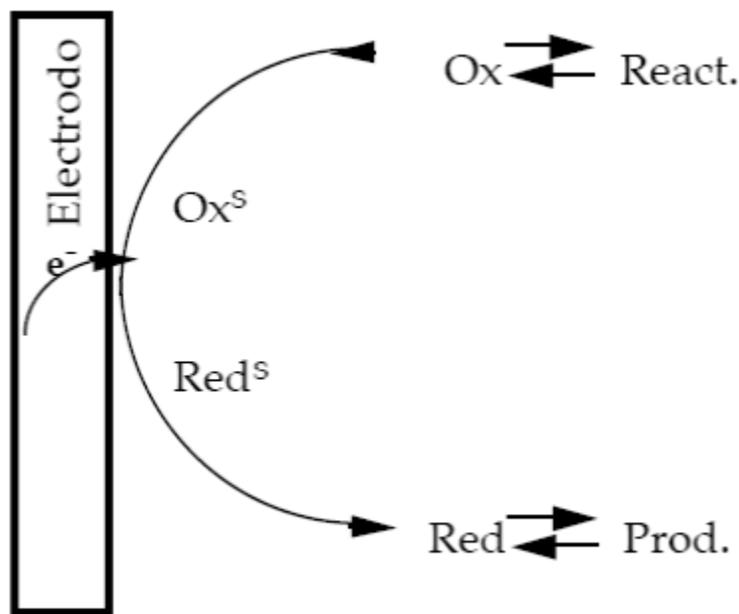


Figura 5. Esquema del cambio químico producido por el intercambio de electrones realizado entre un electrodo y un aceptor o donador de electrones en una disolución.

Los procesos electroquímicos son más eficientes que su contraparte termoquímica debido a que ellos actúan directamente sobre las moléculas de interés y no en el medio. Las separaciones eléctricamente mejoradas, se llevaron a cabo por primera vez por Ward en 1970 usando una membrana líquida soportada [24].

2.5.1 Alcanolaminas acuosas usando una celda de electrodiálisis

Este método consiste en hacer pasar un flujo de gas que contiene dióxido de carbono, ácido sulfhídrico, mercaptanos y otros gases ácidos a través de una solución acuosa de alcanolamina para remover estos gases ácidos de la corriente gaseosa. Una base es agregada a la solución de amina para convertir todas o parte de las sales de alcanolamina térmicamente estables en alcanolaminas y sales simples. La solución de alcanolamina tratada es electrodiálizada en una celda electrolítica que contiene una membrana de intercambio iónico. La solución de alcanolaminas purificada puede ser utilizada nuevamente para remover gases ácidos de la corriente gaseosa [25].

La celda electrolítica con la membrana de intercambio iónico puede ser usada para tratar la solución de amina contaminada que fue removida de la unidad tratadora de gas. En la figura 6 se presenta el esquema de dicha unidad.

Los compartimentos de los electrodos usualmente tienen flujos separados para remover los gases generados por las reacciones en los electrodos.

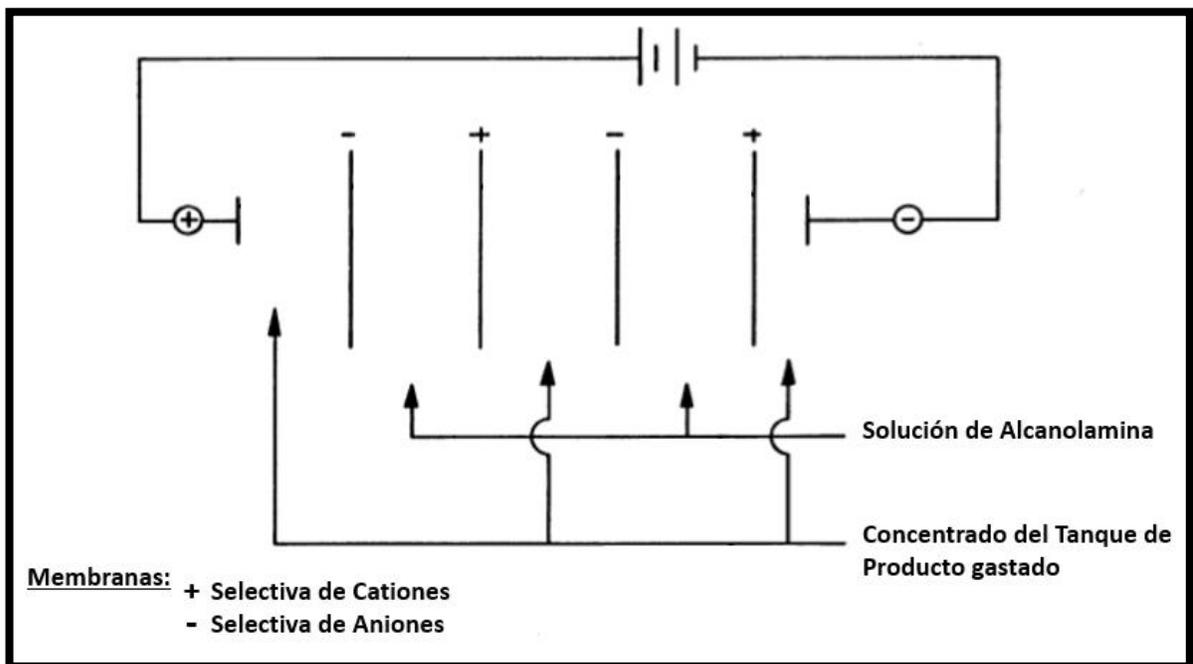
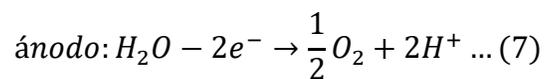
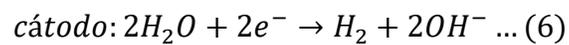


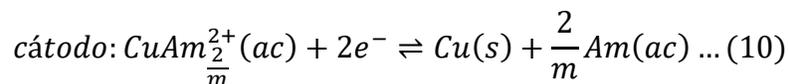
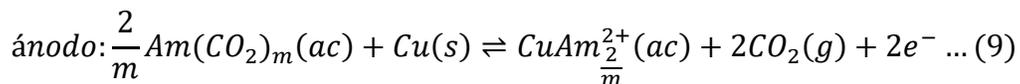
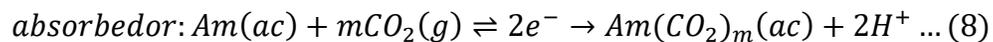
Figura 6. Esquema de la celda de electrodiálisis para tratar la solución de amina contaminada.

2.5.2 Regeneración vía electroquímica de aminas saturadas con CO₂

La regeneración electroquímica de aminas (EMAR, por sus siglas en inglés), es una nueva tecnología que permite aprovechar la eliminación de los depuradores térmicos de amina mientras se disminuyen las pérdidas de energía y los costos de capital. Las mejoras resultan de la utilización de un ciclo de separación electroquímico, en lugar de la separación térmica tradicional, para facilitar la desorción de CO₂ y la regeneración de aminas. Los cationes metálicos generados en un ánodo reaccionan con las aminas desplazando el CO₂ que luego es liberado. Las aminas se regeneran por reducción de los cationes metálicos en el compartimento del cátodo. Las ventajas de este proceso incluyen presiones de CO₂ de desorción más altas y menores demandas de energía [26].

El esquema consiste en tres transiciones químicas o electroquímicas que toman lugar en el absorbedor, en el ánodo y en el cátodo. El CO₂ es removido en el tanque de venteo localizado después de la sección del ánodo. Los electrodos en las cámaras del ánodo y el cátodo podrían ser de una capa de cobre porosa, soportes conductivos porosos recubiertos en cobre, o canales delgados con paredes recubiertas de cobre [26]. La membrana puede ser también de intercambio aniónico.

Las reacciones que ocurren en el absorbedor, ánodo y el cátodo son las siguientes:



Dónde Am representa una molécula general de amina y m es el número de moléculas capturadas de CO_2 . En la figura 7 se observa un esquema general del proceso.

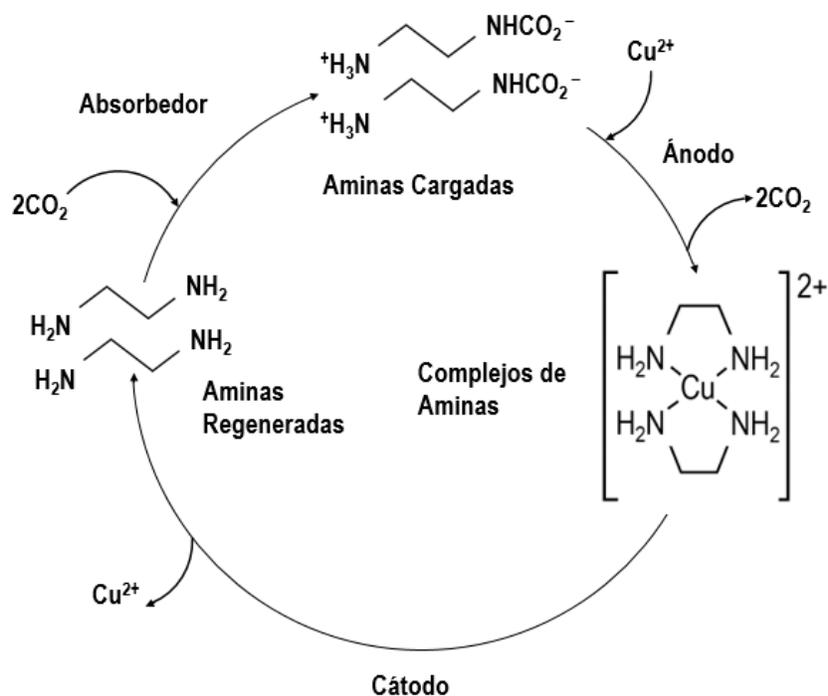


Figura 7. Esquema de la regeneración electroquímica de aminas, ciclo de separación del dióxido de carbono para etilendiamina y cobre.

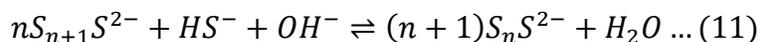
2.5.3 Proceso electroquímico para la descomposición de sulfuro de hidrógeno

Se trata de un proceso electroquímico para la descomposición del sulfuro de hidrógeno presente en una solución alcalina acuosa. Una tecnología ampliamente utilizada para la remoción del H_2S y la recuperación del azufre, es el proceso Claus [27]. Este proceso electroquímico consiste en una presaturación de una solución de absorción alcalina. Entonces, la neutralización parcial de la solución pre saturada proporciona no únicamente el balance de masa necesaria para la electrolisis, sino que también crea las condiciones óptimas bajo las cuales se pasiva el ánodo, así como el lado de las reacciones químicas y electroquímicas son minimizadas. Finalmente, la etapa de electrolisis del proceso conduce a la precipitación de azufre cristalino en el ánodo y la evolución de hidrógeno en el cátodo. La

regeneración de la solución alcalina se da a través de un efecto osmótico desarrollado mientras la electrólisis completa el proceso.

En esta investigación, se reporta una nueva técnica para recuperar hidrógeno y azufre, mediante la descomposición electroquímica del sulfuro de hidrogeno, con la mínima pasivación del ánodo. Este proceso tiene más ventajas que el uso de un solvente inorgánico ya que las reacciones secundarias, tales como la formación de sulfatos y tiosulfatos, son evitadas. Estas reacciones podrían ser causadas por la adición de la solución altamente alcalina. El proceso también ha sido reproducido experimentalmente a escala laboratorio [33].

Las especies de azufre y polisulfuros son termodinámicamente inestables en soluciones acuosas alcalinas [28], y la disolución química de azufre en soluciones acuosas que contienen sulfuro incrementan con la alcalinidad de la solución [29]. El proceso de disolución procede por varios pasos de una reacción en equilibrio, generalmente expresada como:

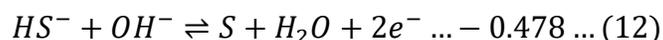


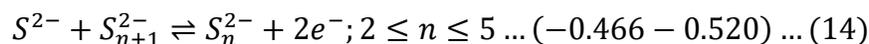
Donde n varía de 1 a 5. Como consecuencia del aumento de la alcalinidad, hay un incremento notable en la proporción de polisulfuro a sulfuro en equilibrio con azufre elemental.

En seguida se hace un resumen de las posibles reacciones electroquímicas que han sido reportadas durante la electrólisis del H₂S en soluciones acuosas alcalinas. Los iones sulfuro son fácilmente oxidados a azufre elemental, polisulfuros (S_x^{-2}), sulfatos (SO_4^{-2}), sulfitos (SO_3^{-2}), tiosulfatos ($S_2O_3^{-2}$), ditionatos ($S_2O_4^{-2}$) [30-32].

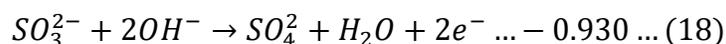
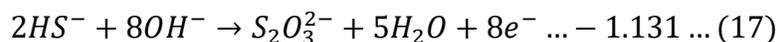
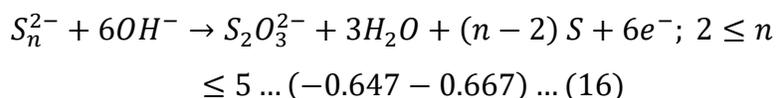
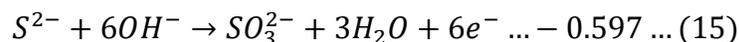
Posibles reacciones electroquímicas con el potencial estándar correspondiente en soluciones acuosas de sulfuros:

Grupo uno:





Grupo dos:



Durante la electrolisis del H₂S, el azufre es precipitado después de que la solución es saturada con polisulfuro o es oxidado en especies oxianiones. En consecuencia, mientras que las reacciones en el grupo uno, son deseables, las reacciones en el grupo dos no son deseables. Además, la reversibilidad de las reacciones en el grupo uno implica que los productos de oxidación en el ánodo pueden ser reducidos en el cátodo, esto sí solo un compartimento de celda es usado para la electrólisis. [33].

2.5.4 Proceso de filtración por membranas

En la electrodiálisis la fuerza impulsora es la diferencia de potencial eléctrico. Se emplean membranas de intercambio iónico que permiten el paso de los iones, pero no así el del agua ni tampoco de otras moléculas ni de coloides. Se coloca una serie de membranas, una semipermeable a los cationes alternando con otra semipermeable a los aniones, y así sucesivamente. En los compartimentos extremos se colocan dos electrodos. Al someter estos a una diferencia de potencial, emigran los cationes al polo negativo y los aniones al positivo. En unos compartimentos extremos se colocan dos electrodos. Al someter estos a una diferencia de potencial, emigran los cationes al polo negativo y los aniones al positivo. En

unos compartimentos se van concentrando sales y en otros se va obteniendo agua con menos impurezas [34]. En la figura 8 se presenta el esquema del sistema.

De esta manera se pretende implementar este proceso utilizando una celda de doble compartimento separada por una membrana de intercambio iónico para la posterior regeneración de las aminas. En el ánodo se coloca la solución con sulfuros, un electrodo de Pt y un electrodo de referencia de sulfato mercuroso y en el cátodo la solución de amina con sulfuros.

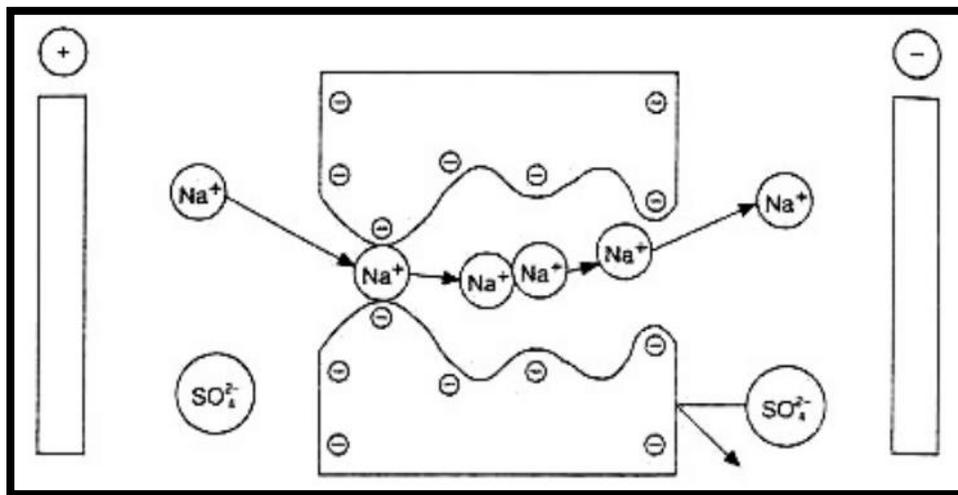


Figura 8. Permeabilidad iónica de las membranas de intercambio iónico.

3. JUSTIFICACIÓN

Debido a la problemática que se vive hoy en día respecto al cambio climático, se buscan nuevas formas de generar energía menos contaminante, ya sean renovables o sustentables. La petroquímica aún ofrece opciones de aprovechamiento de energías que pueden considerarse verdes como la generación de hidrogeno, vía reformado de hidrocarburos. Este hidrogeno puede utilizarse como combustible. Otra es el uso del gas natural que en México las reservas de este ascienden a 483.5 billones de metros cúbicos [35]. Sin embargo, el gas natural contiene gases de efecto invernadero tales como H_2S y CO_2 que posteriormente son eliminados mediante absorción con soluciones de aminas. A este proceso se le denomina endulzamiento del gas natural el cual utiliza unas soluciones acuosas de alcanolaminas para remover estos gases ácidos. Una vez saturadas, deben ser regeneradas para que sean utilizadas en varios ciclos de absorción. Desafortunadamente, la demanda de energía para regenerar las aminas puede representar el 70% de la energía utilizada en el proceso de endulzamiento de GN [19].

Por lo tanto, en este proyecto se pretende implementar un sistema de tratamiento electroquímico para realizar la regeneración vía electroquímica de las aminas saturadas con H_2S mediante una celda de doble compartimento separadas por una membrana de intercambio aniónico.

4. HIPÓTESIS

Las aminas con los compuestos de azufre (sulfuros) forman especies cargadas de aminas las cuales presentan características redox, lo que permitirá mediante un proceso electroquímico en una celda separada por una membrana de intercambio aniónico la remoción de estos compuestos de las soluciones de aminas a temperatura ambiente.

5. OBJETIVOS

5.1 Objetivo General

Determinar las condiciones necesarias para la regeneración de aminas utilizadas en el proceso de endulzamiento de gas amargo para la remoción de sulfuros mediante un proceso electroquímico a temperatura ambiente

5.2 Objetivos específicos

- Determinar los potenciales de oxidación de los compuestos de azufre en las soluciones de aminas mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica.
- Realizar una electrolisis para determinar las condiciones para la remoción de los compuestos de azufre en las soluciones de amina utilizando una celda de doble compartimento separada por una membrana de intercambio aniónico.
- Determinar la cantidad removida de sulfuros, presente en las soluciones de aminas una vez realizada la electrolisis, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica.

6. METODOLOGÍA

6.1 Preparación de la muestra de estudio

En este capítulo se describe la preparación de la solución de “amina rica” que, de una torre de absorción convencional, sería la corriente que sale por la parte inferior de la torre de absorción una vez que ha absorbido los gases ácidos. Esta solución está compuesta por amina, sulfuro de sodio (Na_2S) y agua, 3.3%, 2.89% y 93.81% en porcentaje mol respectivamente. El sulfuro de hidrogeno fue sustituido por sulfuro de sodio debido a la peligrosidad de este gas. Se prepararon tres muestras cada una con una amina diferente dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) y trietanolamina (TEA). Se hicieron los cálculos para la preparación de las soluciones los cuales se muestran en la Tabla 6.1. Se observa la cantidad de amina con la que se preparó cada solución.

Tabla 2. Composiciones de las soluciones de aminas.

REAL				
Por ciento %	Compuesto	DEA	MDEA	TEA
93.81	H ₂ O (mL)	20	20	20
2.89	Na ₂ S (g)	0.615	0.615	0.615
3.3	Amina (g)	0.7052	0.8043	1
	Amina (mL)	0.6470	0.7734	0.8897

6.2 Caracterización de la solución por técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas estudian los procesos de reacción que ocurren en la interfase metal – disolución, generados por una perturbación. De estos procesos de reacción, la principal es la reacción electroquímica. Los métodos electroquímicos forman parte de un pilar importante en el análisis rutinario y permiten explicar fenómenos que, hasta su concepción, habían resultado indescifrables [36].

6.2.1 Caracterización con voltamperometría cíclica

Una vez preparadas las soluciones se identificaron los potenciales de oxidación de los compuestos de azufre (sulfuros) en las soluciones, mediante la técnica de voltamperometría cíclica. Con esta técnica, la información sobre un analito se obtiene midiendo la corriente cuando se modifica el potencial [37]. Para esto se utilizó un Potenciostato – Galvanostato VPS marca Bio – Logic y un Booster VMP3B – 10, 10V/20V, se presentan en las figuras 9 y 10 respectivamente.



Fig. 9. Potenciostato – Galvanostato VPS marca Bio – Logic.



Fig. 10. Booster marca Bio – Logic VMP3B – 10, 10V/20V.

En una celda electroquímica de vidrio con un volumen de 20 mL y una configuración de 3 electrodos, electrodo de Pt como trabajo, electrodo de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$) como referencia y electrodo de Pt como auxiliar. En el caso del electrodo de referencia, éste se cubrió con un capilar con punta de Pt para que la membrana del electrodo no se contaminara con la solución.

La voltamperometría se realizó en una celda con tres electrodos y se presenta en la figura 11. Se inició en sentido anódico a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} (iniciando a partir del potencial del circuito abierto -0.91 V E_{oc}) hacia el potencial de -1.4 mV hasta 0 mV en sentido catódico. A partir de esta experimentación se obtuvieron los potenciales de pico anódico a diferentes concentraciones del compuesto del sulfuro de sodio en la solución de amina con lo que se construyó una curva de calibración de corriente en función de la concentración.

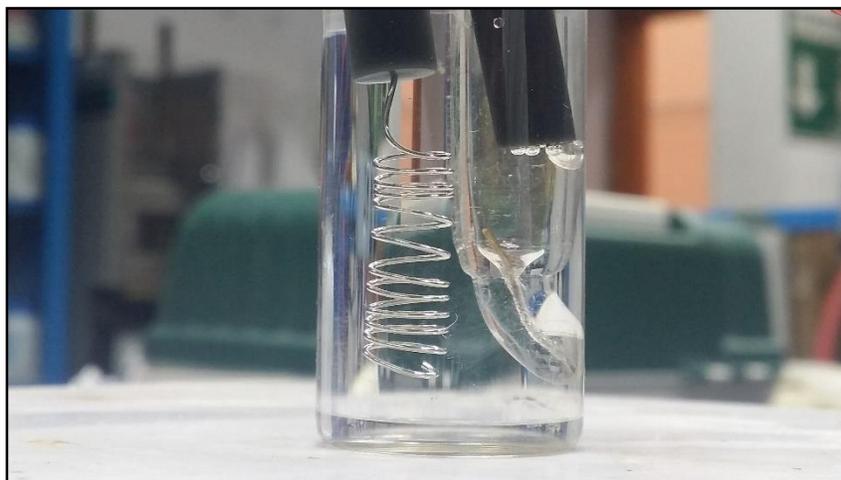


Fig. 11. Celda electroquímica para la caracterización de la muestra por CV.

6.2.2 Caracterización con cronoamperometría de las soluciones de aminas

Una vez identificados los potenciales de oxidación de las soluciones de aminas con sulfuros en las voltamperometrías, se realizó la electrolisis mediante la técnica de cronoamperometría. Esta técnica consiste en aplicar al sistema un pulso de potencial suficiente como para causar la reacción electroquímica y se estudia la variación de la corriente contra el tiempo [38]. Con esta técnica se llevó a cabo la electrodiálisis. Esta última es una tecnología de membrana que permite, bajo la influencia de un campo eléctrico continuo como una fuerza directora, extraer sustancias ionizadas disueltas en una disolución acuosa, a través de membranas de intercambio iónico [39].

El sistema está conformado por una celda electroquímica de doble compartimento separada por una membrana de intercambio iónico (permeable sólo a aniones), con una configuración de tres electrodos. En la figura 12 se observa el esquema del sistema y en la figura 13 el sistema ya montado. En el lado catódico de la celda se colocó la solución de amina con sulfuros y un electrodo de Pt, mientras que en el lado anódico la solución de sulfuros, el electrodo de referencia con otro electrodo de Pt. Al aplicar una diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos se produce una corriente eléctrica que pasa a través de la disolución, lo cual causa que los aniones migren a través de la membrana desde el compartimento donde se tiene la solución contaminada con sulfuros al otro lado del compartimento para concentrarlos. El potencial constante que se aplicó al experimento, que anteriormente se identificó en las voltamperometrías, fue de -0.310 mV/s.

La activación de la membrana se realizó colocándola en una solución de sulfuro de sodio con agua desionizada durante dos días.

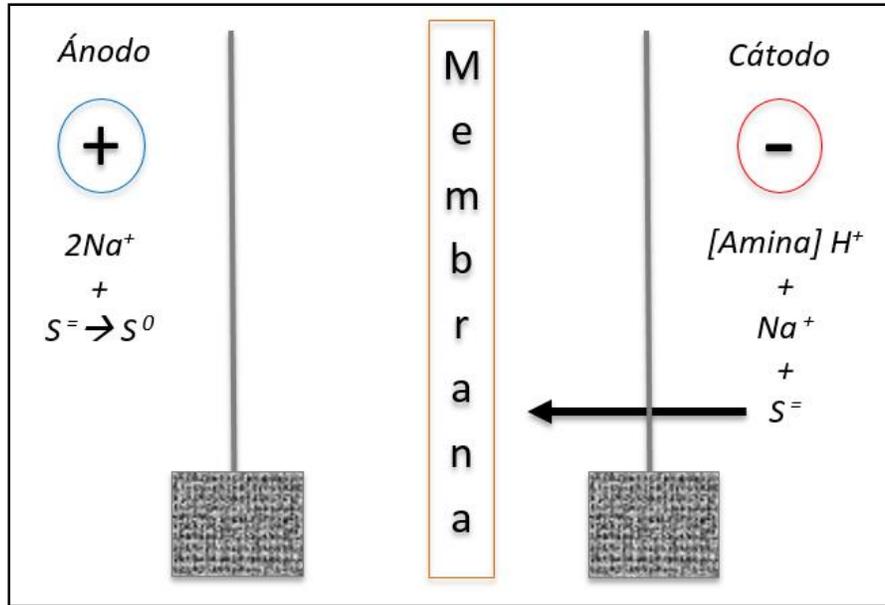


Fig. 12. Representación esquemática de la celda electrolítica separada por una membrana de intercambio iónico, en el ánodo se encuentra la solución de sulfuros, un electrodo de referencia y un electrodo de Pt y en el cátodo la solución amina con sulfuros (izquierda) y un electrodo de Pt (derecha).



Fig. 13. Celda electroquímica de doble compartimento separada por una membrana de intercambio iónico, en el ánodo va un electrodo de Pt junto con el electrodo de referencia que es sulfato mercurioso (izquierda) y en el cátodo un electrodo de Pt (derecha).

6.2.3 Determinación de la cantidad de sulfuros removidos

Una vez que se efectuó la electrolisis, se realizaron voltamperometrías para determinar la cantidad de sulfuros que fue removida de la solución de aminas. Para ello, antes se elaboró una curva de calibración de la corriente en función de la concentración de sulfuros en la solución de aminas, debido a que la corriente es directamente proporcional a la concentración de una especie en la solución [40-41].

7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 Identificación de las señales de oxidación de las soluciones

7.1.1 Estudio Voltamperométrico del agua

Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica del agua como blanco para la solución de aminas, en una configuración de tres electrodos empleando un electrodo de Pt como electrodo de trabajo, otro electrodo de Pt en espiral como auxiliar y un electrodo de referencia de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). En la figura 14 se observa el voltamperograma del agua.

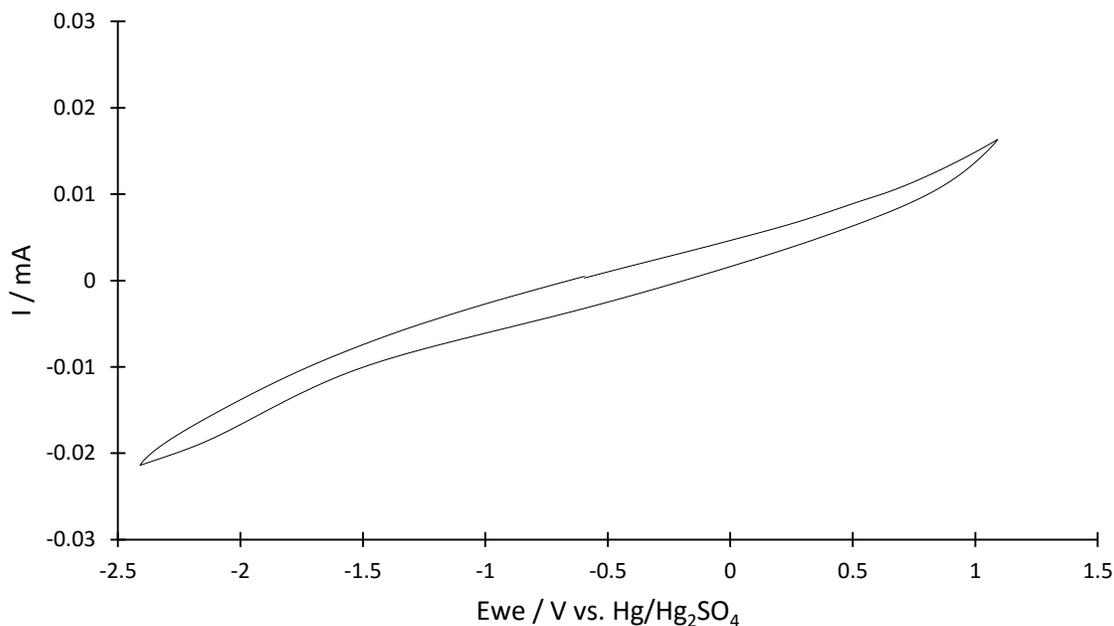


Fig. 14. Voltamperograma del agua a una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo de Pt como electrodo de trabajo, calomel como electrodo de referencia y alambre de Pt como auxiliar.

Se realizó el barrido en sentido catódico en una ventana de potencial de -2.4 a 1.1 V con el fin de determinar las barreras del medio. Se observa claramente que no hay señal de oxidación o reducción por parte del agua.

7.1.2 Estudio Voltamperométrico de la DEA

Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica de la solución DEA más agua. En la figura 15 se muestra el voltamperograma de esta solución:

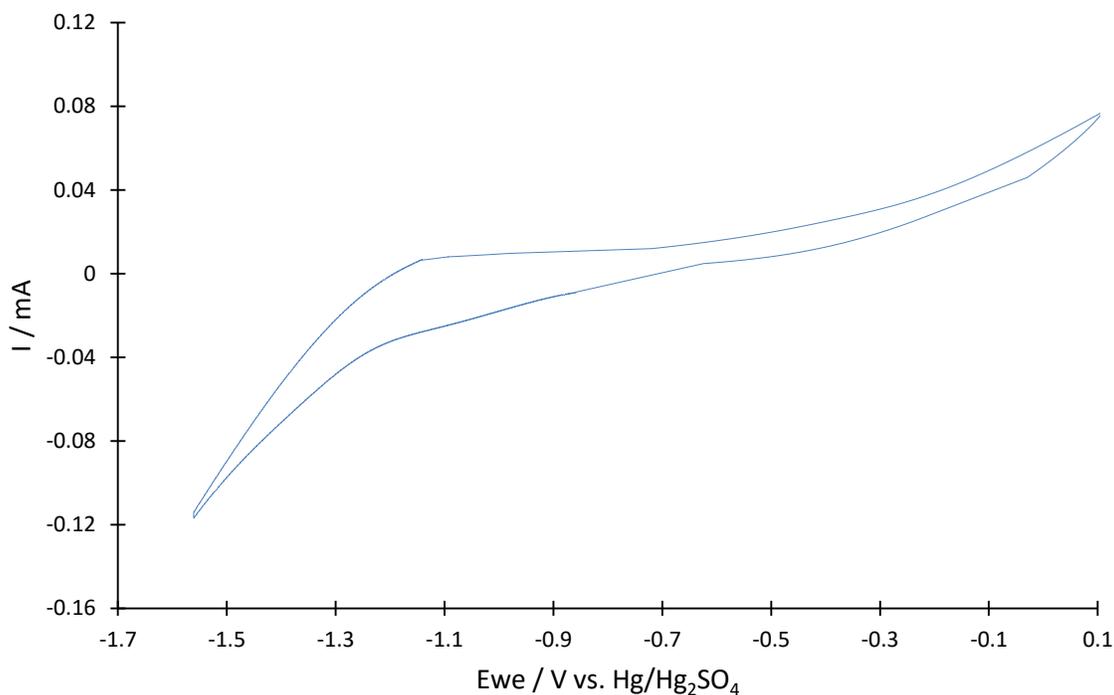


Fig. 15. Voltamperograma de DEA en agua a una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo de Pt como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia sulfato mercurioso y electrodo de Pt como auxiliar.

No se observa señal de oxidación o reducción en el voltamperograma de la solución DEA en agua sin sulfuros a una concentración de 35,260 ppm de DEA. La velocidad a la que se realizó el barrido fue de 50 mV/s, en una ventana de potencial de -1.5 a 0.1 V.

En la figura 16 se muestran la comparación de los voltamperograma de la solución DEA sin sulfuros y con sulfuros a una concentración de 10,000 ppm de sulfuros.

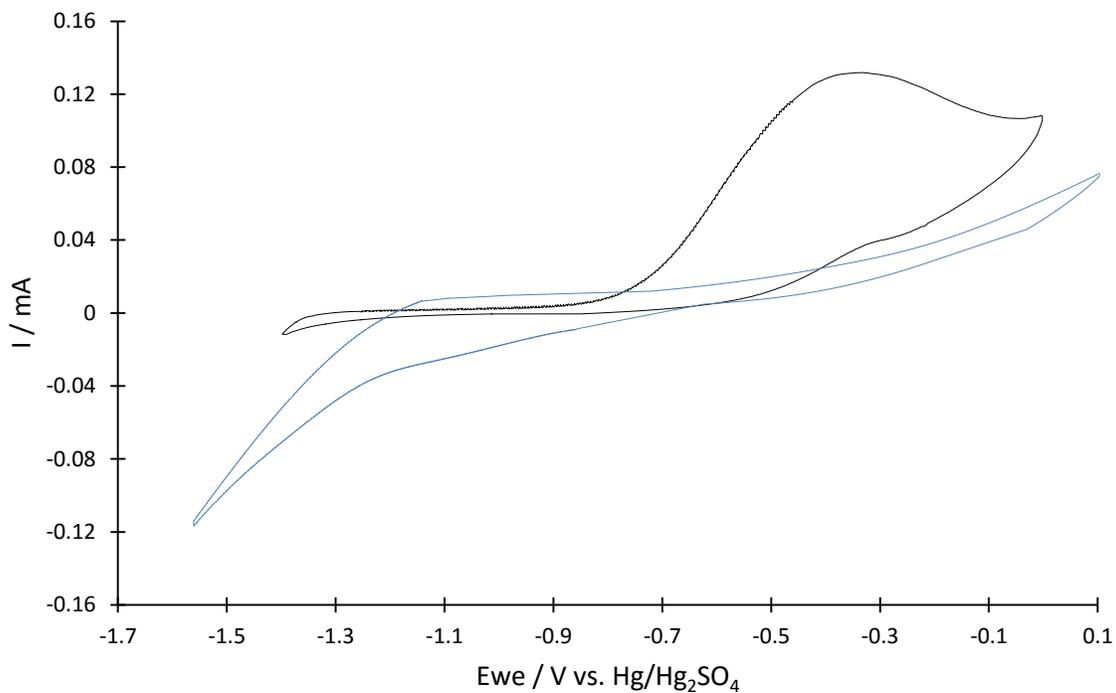


Fig. 16. Voltamperogramas de la solución DEA sin sulfuros (azul) y con sulfuros (negra) con una concentración de 10,000 ppm, una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Se observa una señal de oxidación en un potencial de -0.332 V y una intensidad de corriente de 0.13 mA, utilizando un electrodo de referencia de sulfato mercurioso en la solución DEA con sulfuros (negra) a diferencia del voltamperograma DEA sin sulfuros (azul) no hay señal, se puede notar el cambio en la intensidad de corriente cuando se agregan sulfuros a la solución.

7.1.3 Estudio Voltamperométrico de la MDEA

A continuación, en la figura 17 se muestra el voltamperograma de la solución MDEA sin sulfuros:

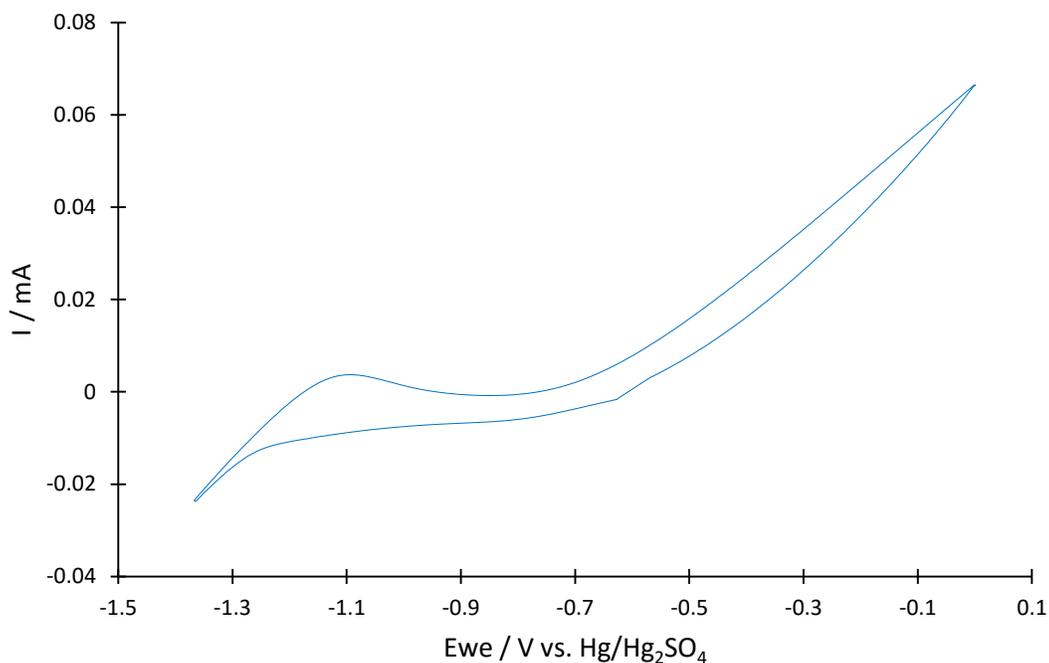


Fig. 17. Voltamperograma de MDEA en agua a una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo de Pt como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia sulfato mercurioso y electrodo de Pt como auxiliar.

Se observa el voltamperograma realizado en sentido catódico de la solución MDEA sin sulfuros en el cual no se detecta señal de oxidación o reducción en una ventana de potencial de -1.35 a 0 V. Se observa una diferencia en las señales entre los voltamperogramas de la solución MDEA con y sin sulfuros. En la figura 18 se comparan los voltamperogramas:

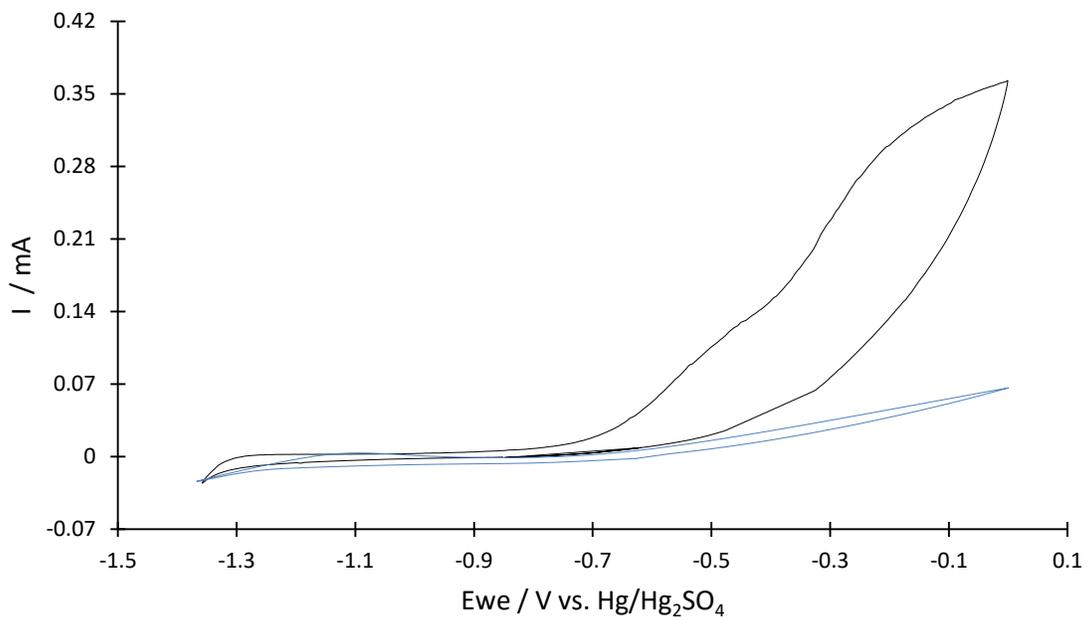


Fig. 18. Comparación entre los voltamperogramas de MDEA en agua con y sin sulfuros, con una concentración de 10,000 ppm de sulfuros, una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo de Pt como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia sulfato mercurioso y alambre de Pt como auxiliar.

Es notoria la diferencia en los voltamperogramas, para la solución MDEA sin sulfuros que se observa en el voltamperograma azul, no se aprecia una señal de oxidación y con la adición de sulfuros a la solución MDEA se puede apreciar dos señales de oxidación la primera en -0.470 con una intensidad de corriente de 0.120 mA V y la segunda señal en -0.185 con una intensidad de corriente de 0.308 mA V el voltamperograma negro.

7.1.4 Estudio Voltamperométrico de la TEA

A continuación, en la figura 19 se muestra el voltamperograma de la solución TEA sin sulfuros:

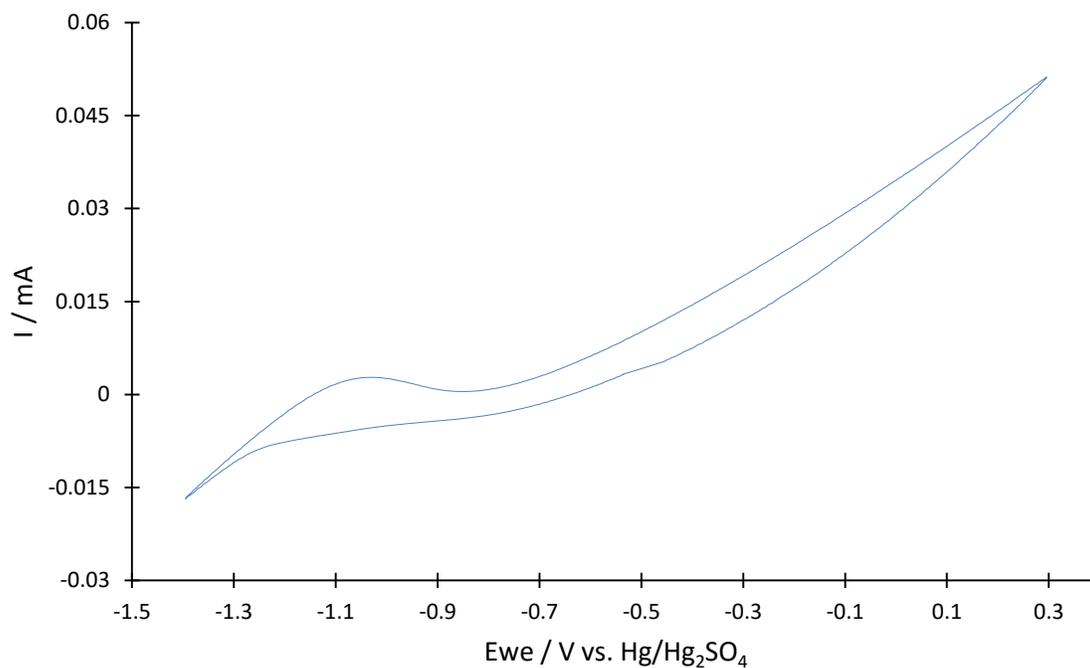


Fig. 19. Voltamperograma de TEA en agua a una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo de Pt como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia sulfato mercurioso y alambre de Pt como auxiliar, en una ventana de potencial de -1.4 a 3 V.

Como en los voltamperogramas anteriores de aminas libres de sulfuros, para la solución TEA también se realizó en sentido catódico y no se observa señal de oxidación o reducción en una ventana de potencial de -1.4 a 3 V. En la figura 20 se aprecian la comparación de la amina sin y con sulfuros:

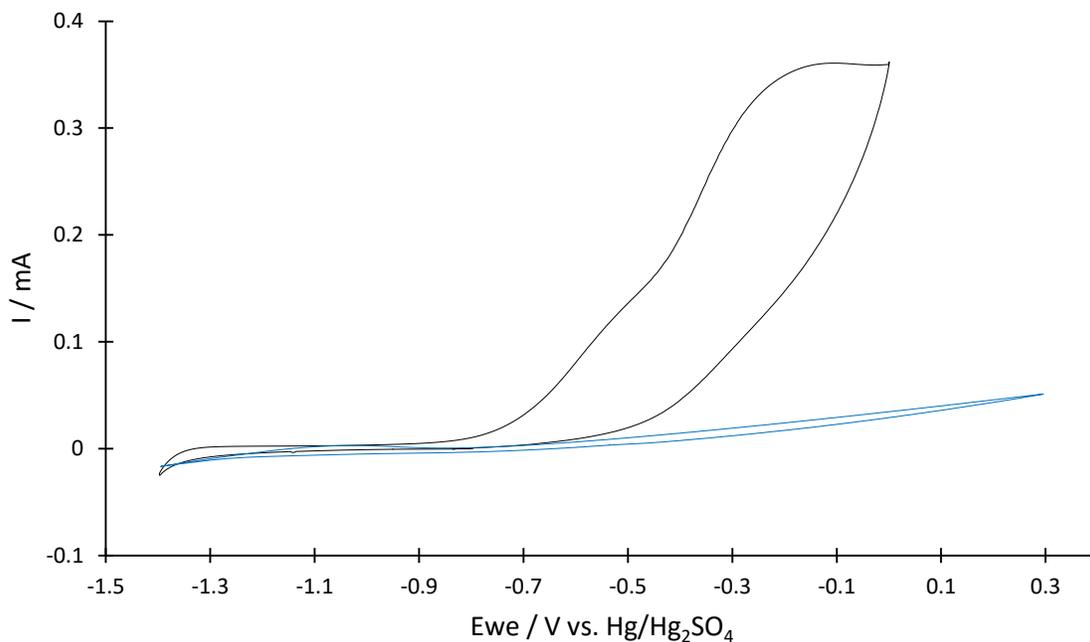


Fig. 20. Comparación entre los voltamperogramas de TEA con y sin sulfuros, con una concentración de 10,000 ppm, una velocidad de barrido de 50 mV/s.

En el voltamperograma se aprecian dos señales de oxidación en presencia de sulfuros una en - 0.530 V con una intensidad de corriente de 0.121 mA y la otra en - 0.125 V y una intensidad de 0.360 mA. Esto se puede atribuir a las diferentes especies de sulfuros que se generan al reaccionar con la amina.

En la figura 21 se superponen los tres voltamperogramas de las aminas, para comparar el comportamiento que tienen las soluciones entre ellas.

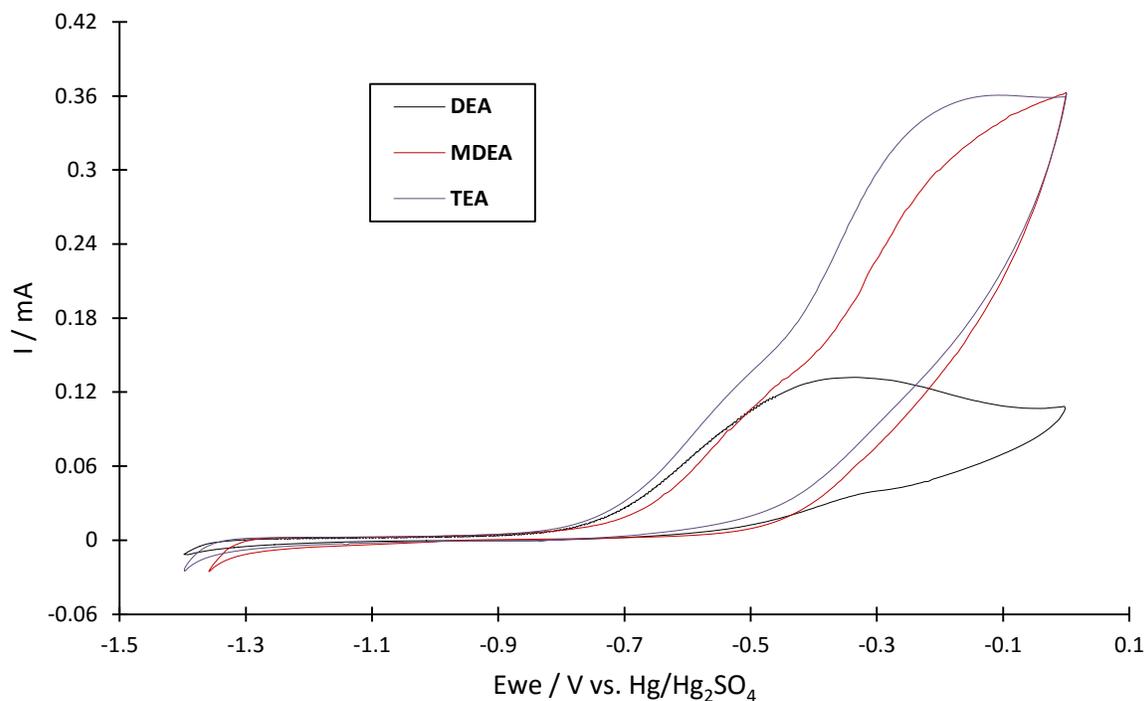


Fig. 21. Comparación entre los voltamperogramas DEA, MDEA y TEA con sulfuros, a una concentración de 10,000 ppm y una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Se observa que para la solución MDEA y la solución TEA tienen aproximadamente la misma intensidad de corriente que es de 0.36 mA y un potencial de - 0.125 V, a diferencia de la solución DEA que la intensidad de corriente es de 0.12 mA y un potencial de - 0.332 V, lo que nos indica que a potenciales más catódicos se necesita más energía para oxidar los sulfuros, por lo tanto, la DEA no necesita mucha energía para oxidar estos compuestos. Las tres soluciones tienen la misma concentración de sulfuros, por lo que se puede inferir que para las soluciones MDEA y TEA, los voltamperogramas son parecidos debido a que son aminas terciarias y la reacción que se lleva a cabo con los sulfuros es similar y es por ello que el comportamiento en ambas es parecido. Caso contrario sucede con la DEA, ya que esta es una amina secundaria.

7.2 Variación de la concentración de sulfuros

7.2.1 Variación de la concentración de sulfuros en la DEA

En esta sección en la figura 22 se presentan los voltamperogramas a diferentes concentraciones de sulfuros en la solución DEA.

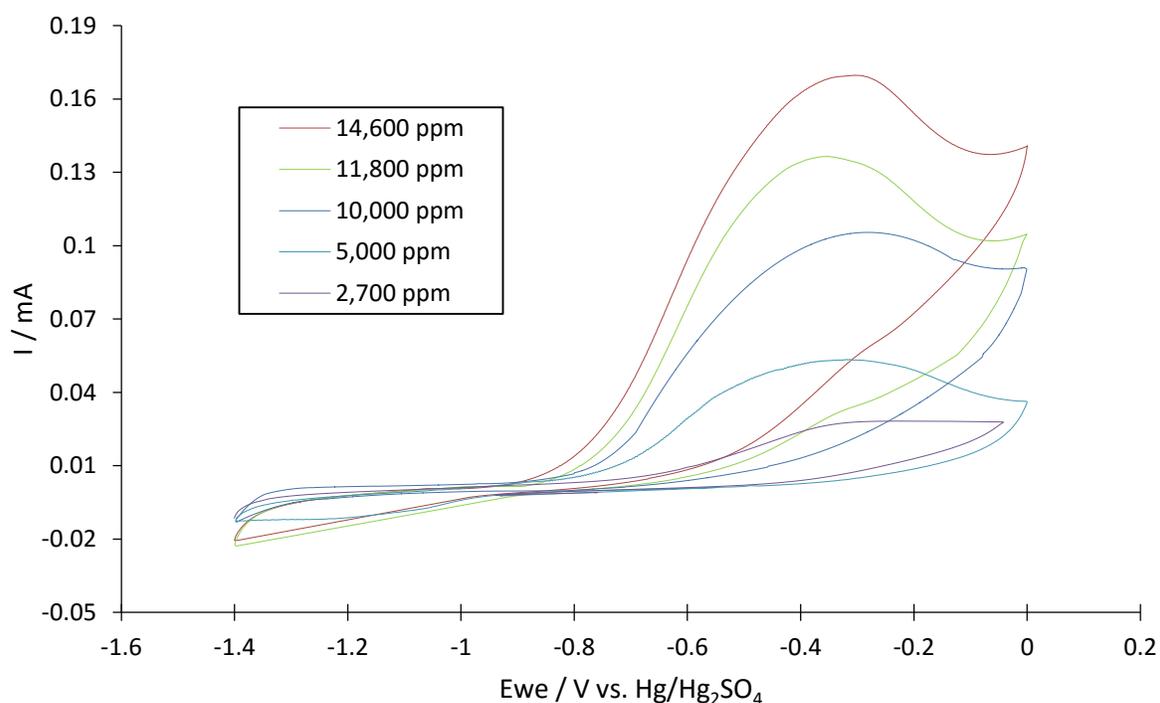


Fig. 22. Voltamperogramas de DEA a diferentes concentraciones en ppm de sulfuros, con una concentración de inicial de 2,700 ppm hasta una final de 14,600 ppm, una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo de Pt como electrodo de trabajo, como electrodo de referencia sulfato mercurioso y electrodo de Pt como auxiliar.

Como se observa, aumentando la concentración de sulfuros en la solución de amina se nota un incremento en la corriente. Para estimar posteriormente la concentración a partir de la corriente se realizó una curva de corriente (mA) contra concentración (ppm), para observar el comportamiento de la corriente en función de la cantidad de sulfuros. A continuación, se muestra el resultado en la figura 23:

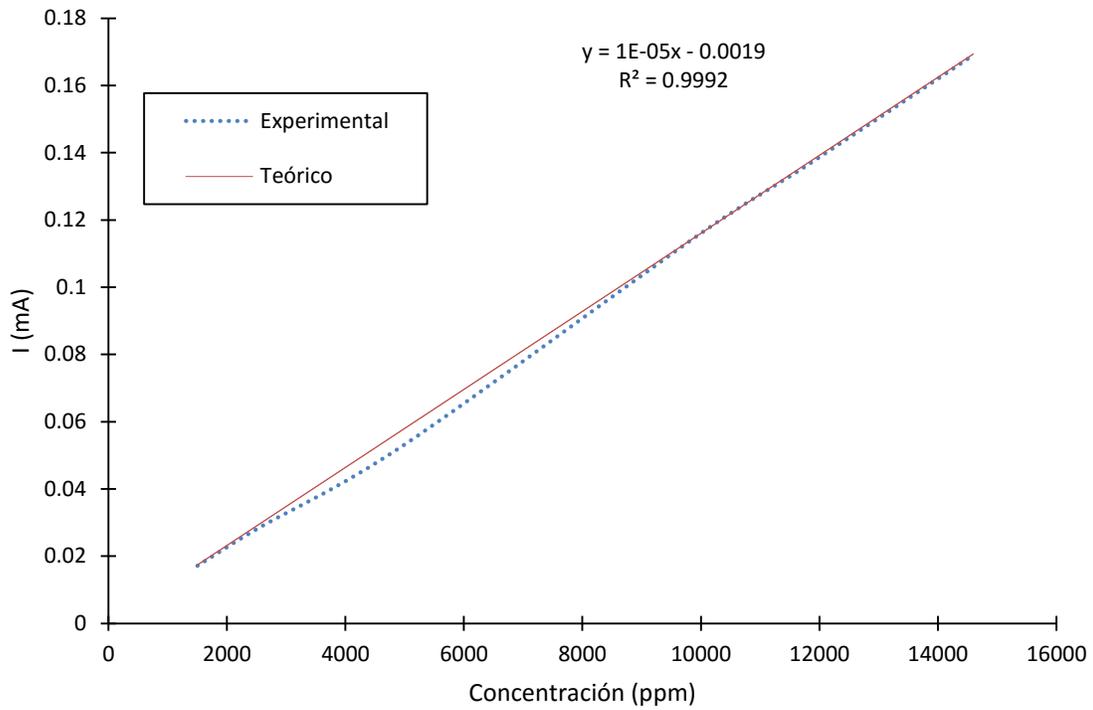


Fig. 23. Gráfica de la intensidad de corriente contra la concentración de la solución DEA a diferentes concentraciones en ppm de sulfuros.

Se observa que hay muy buena correlación, conforme la concentración de sulfuros se va aumentando en la solución hay un cambio directamente proporcional entre corriente y concentración, entre mayor es la concentración aumenta la intensidad corriente. Se inició con una concentración de 2,700 ppm hasta una concentración final de 14,600 ppm.

7.2.2 Variación de la concentración de sulfuros en la MDEA

En la figura 24 se presentan los voltamperogramas de la solución MDEA a diferentes concentraciones de sulfuros:

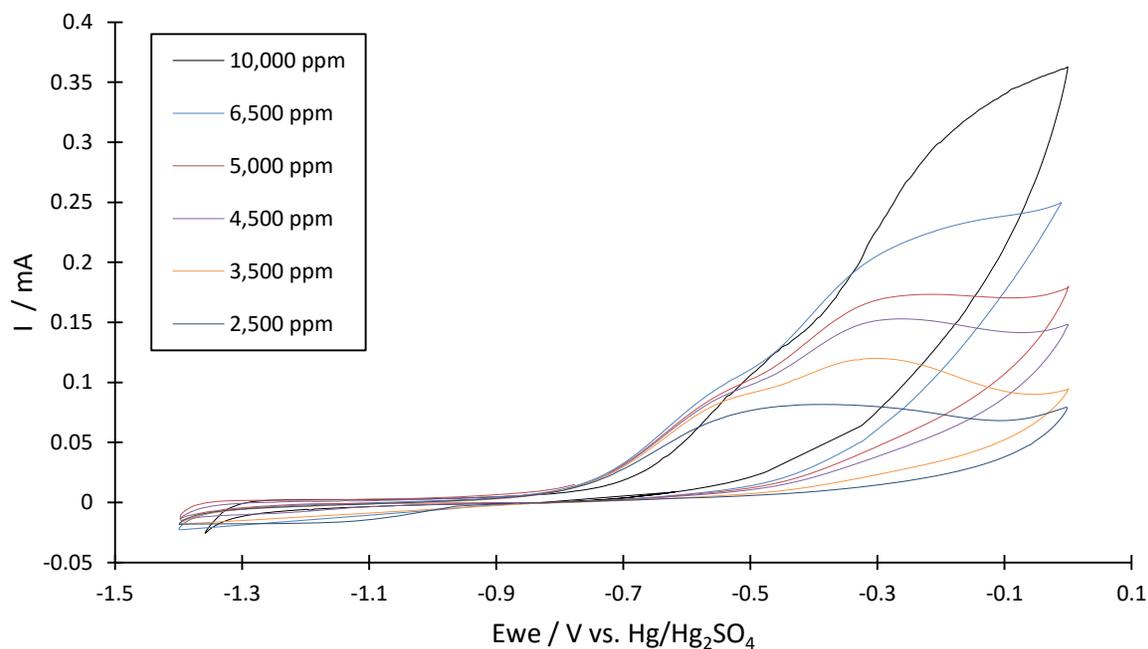


Fig. 24. Voltamperogramas de MDEA a diferentes concentraciones en ppm de sulfuros, con una concentración de inicial de 2,500 ppm hasta una concentración final de 10,000 ppm, a una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo de platino como electrodo de trabajo, electrodo de referencia sulfato mercurioso y electrodo de platino como auxiliar.

Para la solución MDEA, de igual manera se aumentó la concentración de sulfuros y de igual manera se observó un aumento en la intensidad de corriente. A partir de estos datos se realizó una curva de corriente (mA) contra concentración (ppm), para observar el comportamiento de la corriente en función de la cantidad de sulfuros y para estimar posteriormente la concentración de sulfuros, una vez que se realice la electrolisis. Se muestra el resultado en la figura 25:

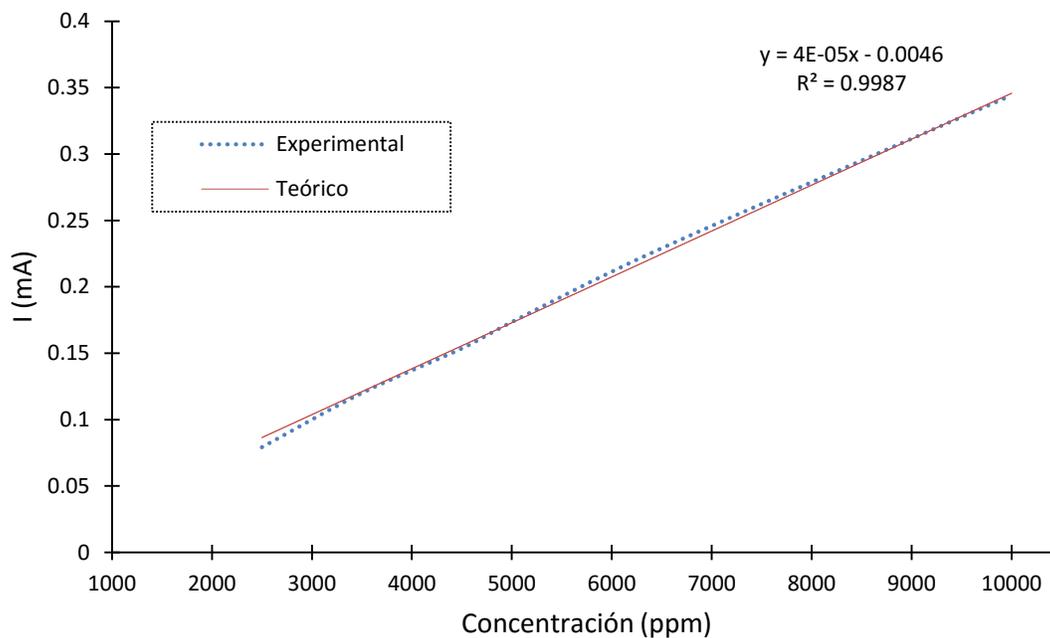


Fig. 25. Gráfica de la intensidad de corriente contra la concentración de la solución MDEA a diferentes concentraciones en ppm de sulfuros, con una concentración de inicial de 2,500 ppm hasta una final de 10,000 ppm.

Para la solución MDEA se observa también una muy buena correlación. Se inició con una concentración de 2,500 ppm hasta una concentración final de 10,000 ppm.

7.2.3 Variación de la concentración de sulfuros en la TEA

En este caso se presentan los resultados de la solución TEA con diferentes concentraciones de sulfuros. En la figura 26 se muestran los voltamperogramas:

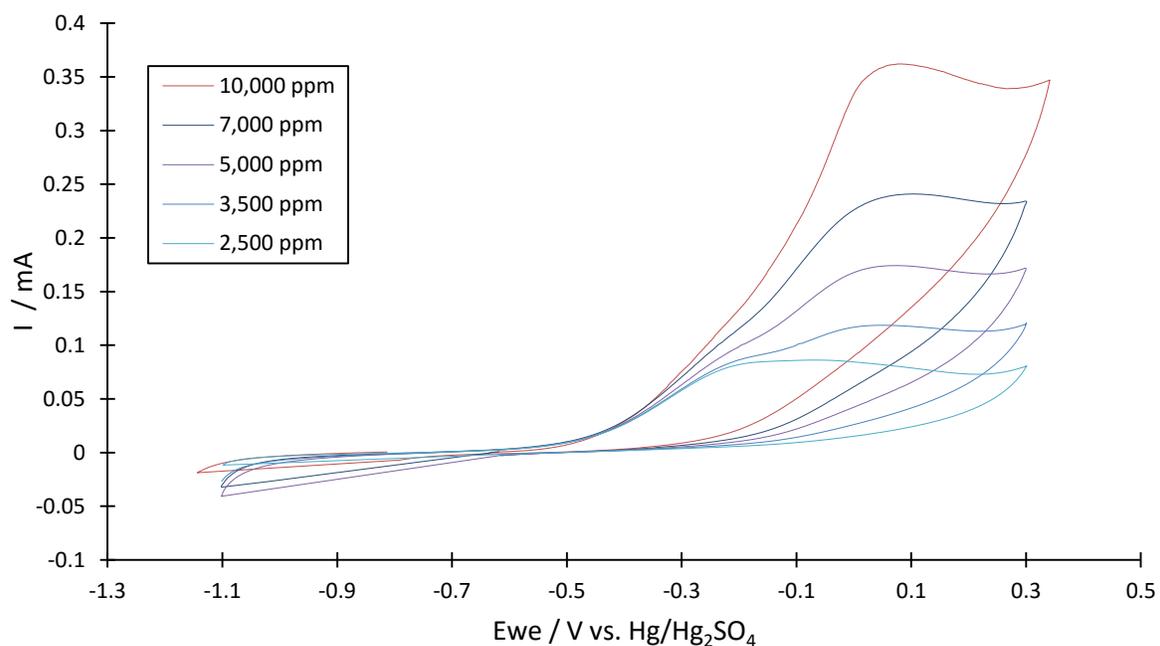


Fig. 26. Voltamperogramas de TEA a diferentes concentraciones en ppm de sulfuros, a una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo de platino como electrodo de trabajo, electrodo de referencia sulfato mercurioso y electrodo de platino como auxiliar.

Para la última solución, se realizó el mismo procedimiento se aumentó la concentración de sulfuros con una concentración de inicial de 2,500 ppm hasta una concentración final de 10,000 ppm y se observó el mismo comportamiento en el aumento de la intensidad de corriente. Se realizó una curva de corriente (mA) contra concentración (ppm), para estimar posteriormente la concentración de sulfuros, una vez que se realice la electrolisis. Se muestra el resultado en la figura 27:

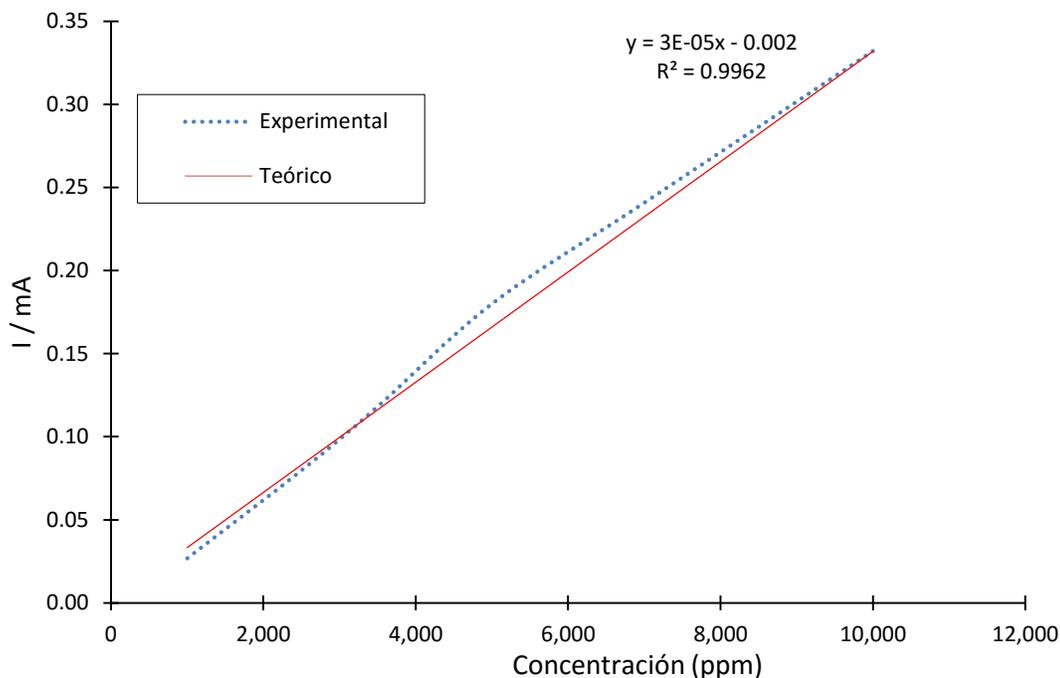


Fig. 27. Gráfica de la intensidad de corriente contra la concentración de la solución TEA a diferentes concentraciones de sulfuros.

Se puede observar una ligera desviación en la línea experimental respecto a la teórica, sin embargo, nuevamente el comportamiento es lineal por lo que hay una buena correlación.

7.3 Electrolisis para la separación de sulfuros

7.3.1 Remoción de sulfuros por electrolisis en la solución DEA

En esta sección se discute la electrolisis para la solución DEA. Los voltamperogramas se dividen en dos partes: uno corresponde al lado catódico donde se tiene la DEA con sulfuros y el lado anódico donde solo se tiene los sulfuros. En la figura 28 y 29 se representa la celda electrolítica y los voltamperogramas del lado catódico respectivamente.

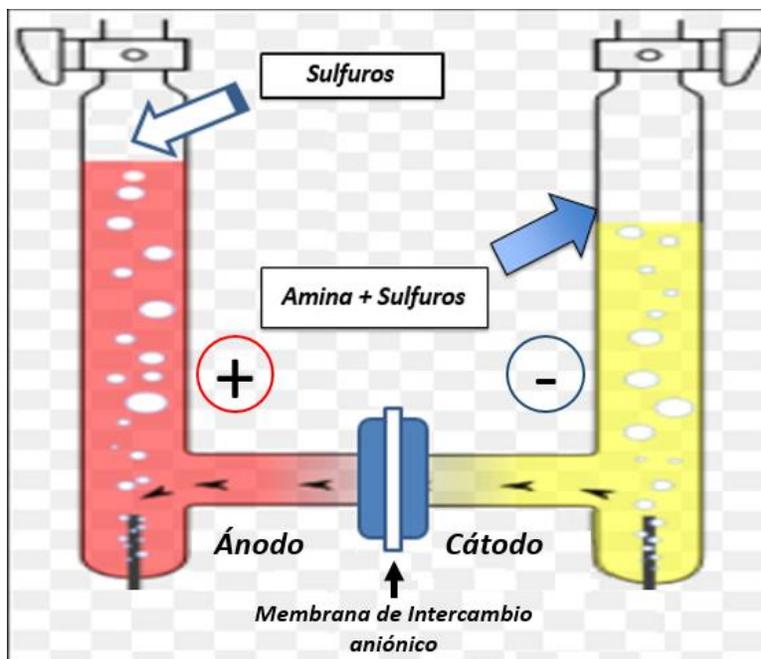


Fig. 28. Esquema de la celda electrolítica de la solución de sulfuros con aminas (cátodo) y sulfuros (ánodo).

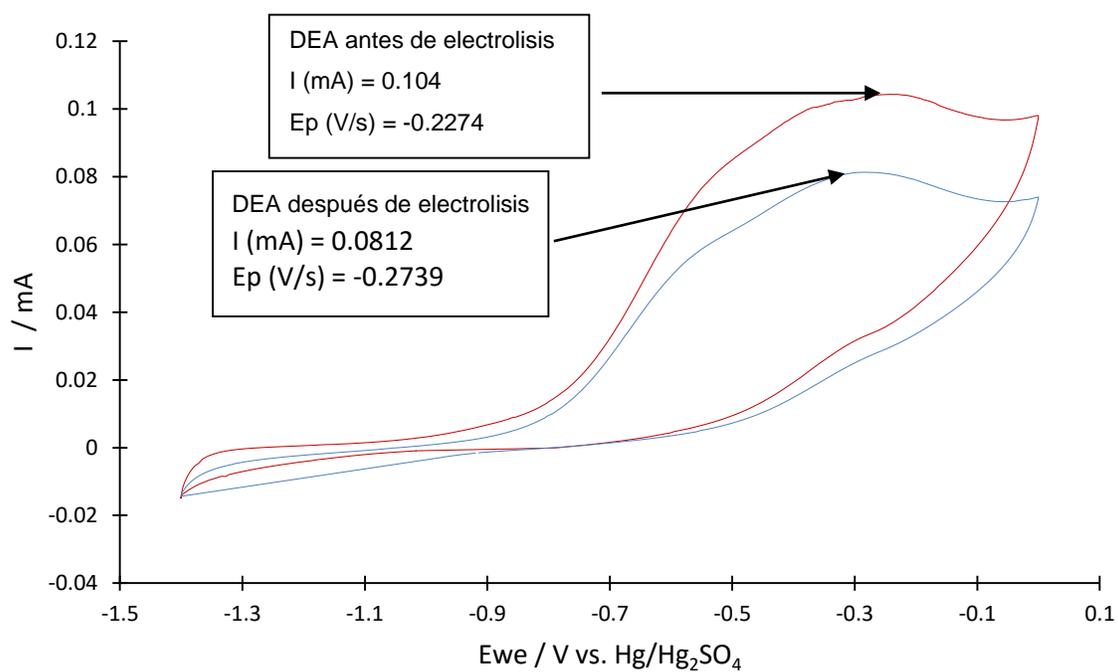


Fig. 29. Voltamperogramas del lado del cátodo de la solución DEA con sulfuros antes de electrolisis (roja) y después de electrolisis (azul).

Una vez que se realizó la electrolisis, se analizaron los resultados de la sección del cátodo. En la tabla 3 se observa la intensidad de corriente para la solución DEA antes y después de realizar la electrolisis.

Tabla 3. Valores de Intensidad de corriente y potencial de pico antes de electrolisis (a.e.) y después de electrolisis (d.e.) de la solución DEA.

	Cátodo	
	Ep (V/s)	I (mA)
DEA a.e.	-0.227	0.104
DEA d.e.	-0.274	0.0812

Con los valores obtenidos, se revisó la curva estándar de calibración, para relacionar la corriente a una concentración. En la tabla 4 se presentan los valores:

Tabla 4. Valores de concentración e Intensidad de corriente de la solución DEA.

Concentración ppm	I (mA) Experimental	I (mA) Esperada
1500	0.0171	0.0174
2500	0.028	0.0290
5000	0.0532	0.0580
10000	0.1160	0.1160
11800	0.1363	0.1369
14600	0.169	0.1694

Se calcula la cantidad de sulfuros oxidada con una interpolación para el lado catódico:

Antes de realizar la electrolisis

Concentración (ppm)	I (mA)
5000	0.0580
X = 8965.52	0.104
10000	0.116

Después de realizar la electrolisis

Concentración (ppm)	I (mA)
5000	0.0580
X = 7000	0.0812
10000	0.116

$$8965.52 - 7000 = 1965.52 \text{ ppm} \left| \frac{1965.52 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| |0.02 \text{ L}| = 0.039 \text{ g}$$

Este valor representa aproximadamente un 21.92 % de especie de azufre removida de la solución DEA.

En la figura 30 se presentan los voltamperogramas del lado del ánodo.

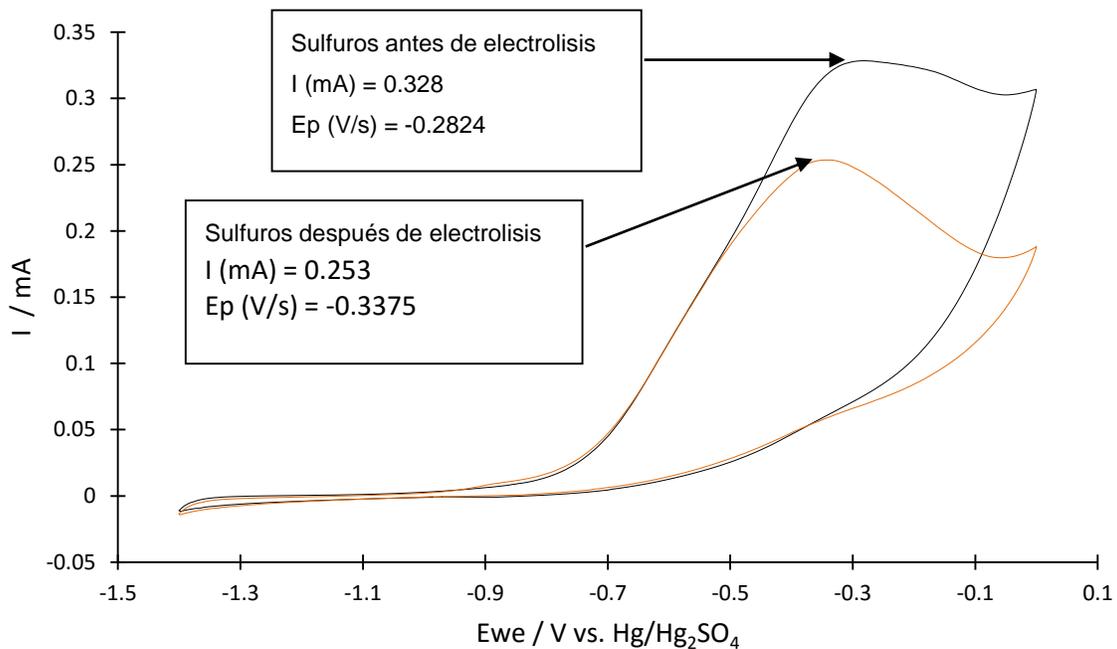


Fig. 30. Voltamperogramas del lado anódico de la solución de sulfuros antes de electrolisis (negra) y después de electrolisis (naranja).

Como se observa en los voltamperogramas, hay una disminución en la intensidad de corriente después de haber realizado la electrolisis (voltamperograma amarillo). Se realizó una curva de calibración de sulfuros para observar el comportamiento de la variación de la concentración de estas especies en el lado del ánodo. Así con una interpolación se calculó la concentración para el lado anódico. En la figura 31 se presenta el gráfico:

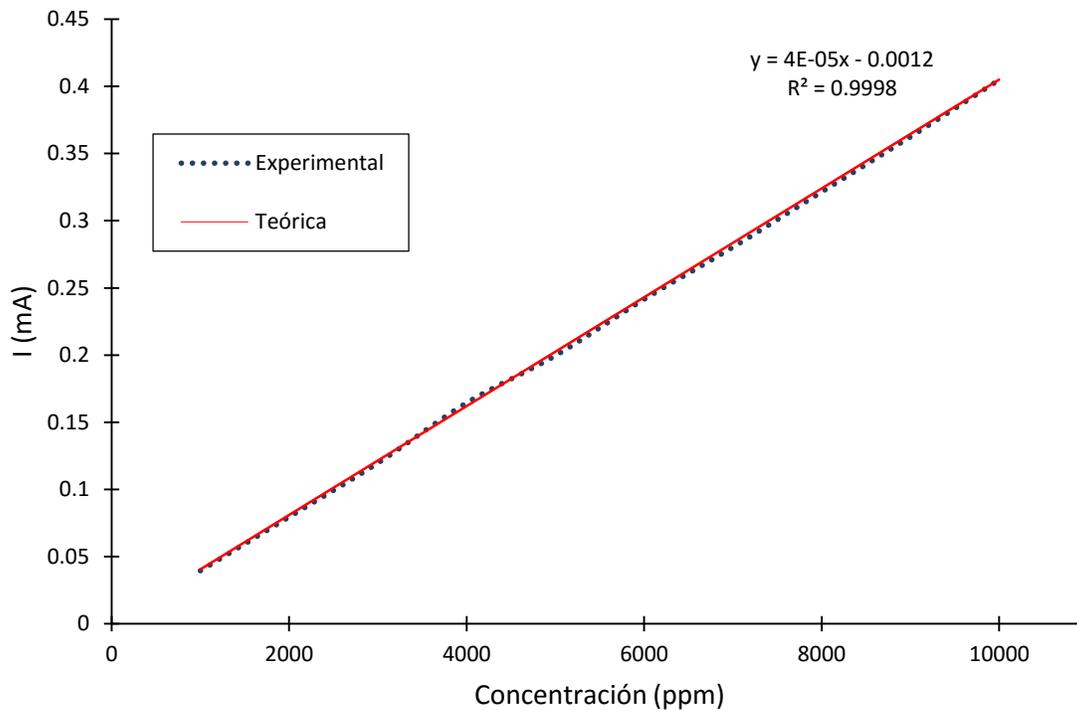


Fig. 31. Gráfica de la intensidad de corriente contra la concentración, de sulfuros.

Se observa que el comportamiento es lineal para la solución de sulfuros, esto también indica una buena correlación. En la tabla 5 se presentan los valores de la intensidad de corriente en función de la concentración para sulfuros.

Tabla 5. Valores de concentración e Intensidad de corriente de la solución de sulfuros.

Concentración ppm	I (mA) Experimental	I (mA) Esperada
1000	0.0393	0.0405
2000	0.0793	0.0810
3000	0.1195	0.1215
4000	0.1644	0.1620
5000	0.1995	0.2025
6000	0.2415	0.2430
7000	0.2803	0.2835
8000	0.3215	0.3240
9000	0.3625	0.3645
10000	0.405	0.4050
11300	0.4642	0.4577

Antes realizar la electrolisis

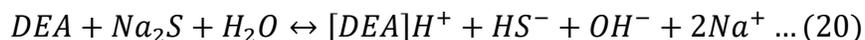
Concentración (ppm)	I (mA)
7000	0.2835
X = 8098.77	0.328
9000	0.3645

Después de realizar la electrolisis

Concentración (ppm)	I (mA)
6000	0.2430
X = 6246.91	0.253
7000	0.2835

$$8097.77 - 6246.91 = 1850.86 \text{ ppm} \left| \frac{1850.86 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| |0.02 \text{ L}| = 0.037 \text{ g}$$

Se contrasta el resultado entre el cátodo y el ánodo. Se observa que la concentración no varió significativamente entre ambos compartimentos, puesto que para el lado del cátodo hubo una disminución 0.039 g y para el ánodo 0.037 g, la concentración de sulfuros disminuyó en el compartimiento catódico como lo refleja el voltamperograma, por lo que se esperaría un aumento en la concentración en el lado anódico, pero no ocurrió de esta forma, sino que también hubo una disminución en este lado. La reacción que se asume para este caso es la siguiente:



En la ecuación 19 se presenta la reacción general para las alcanolaminas secundarias que se da en el proceso de endulzamiento de gas, en la ecuación 20 se presenta la posible reacción que se lleva a cabo cuando se prepara la solución DEA simulada que proviene de la torre de absorción, la solución de amina rica ya que absorbió los gases ácidos.

7.3.2 Remoción de sulfuros por electrolisis en la solución MDEA

Ahora en este caso se analizan los resultados para la solución MDEA, para lo cual en la figura 32 se presentan los voltamperogramas de la sección catódica.

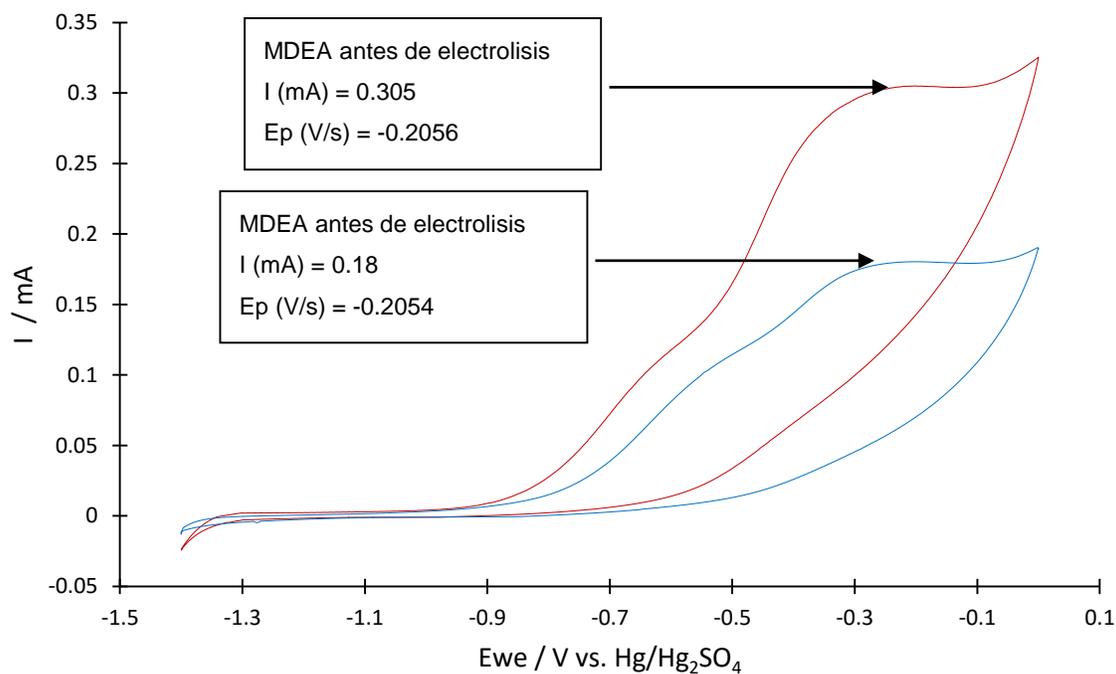


Fig. 32. Voltamperogramas del lado del cátodo de la solución MDEA con sulfuros antes de electrolisis (roja) y después de electrolisis (azul).

Se observa un decremento en la intensidad de corriente entre los voltamperogramas. En la tabla 6 se tienen los datos de ambos voltamperogramas de la sección catódica.

Tabla 6. Valores de Intensidad de corriente y potencial de pico antes y después de electrolisis de la solución MDEA

	Cátodo	
	Ep (V/s)	I (mA)
MDEA a.e.	-0.205	0.305
MDEA d.e.	-0.205	0.18

Se sigue el mismo procedimiento para relacionar la intensidad de corriente a una concentración con la tabla con la cual se realizó la curva estándar de calibración para la solución MDEA. En la tabla 7 se muestran los datos con los que se realizó la curva.

Tabla 7. Valores de concentración e Intensidad de corriente de la solución MDEA.

Concentración ppm	I (mA) Experimental	I (mA) Esperada
2500	0.0791	0.0861
3500	0.1199	0.1205
4500	0.1535	0.1549
5000	0.1734	0.1721
6500	0.2290	0.2237
10000	0.3442	0.3442
12000	0.4126	0.4131

Se calcula la concentración de especie de azufre removida de la solución con una interpolación para el lado catódico:

Antes realizar la electrolisis

Concentración (ppm)	I (mA)
6500	0.2237
X = 8860.88	0.305
12000	0.4131

Después de realizar la electrolisis

Concentración (ppm)	I (mA)
5000	0.1721
X = 5229.65	0.18
6500	0.2237

$$8860.88 - 5229.65 = 3631.23 \text{ ppm} \left| \frac{3631.23 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| |0.02 \text{ L}| = 0.072 \text{ g}$$

Este valor representa aproximadamente un 40.98 % de especie de azufre removida de la solución MDEA.

En la figura 33 se presentan los voltamperogramas del lado anódico.

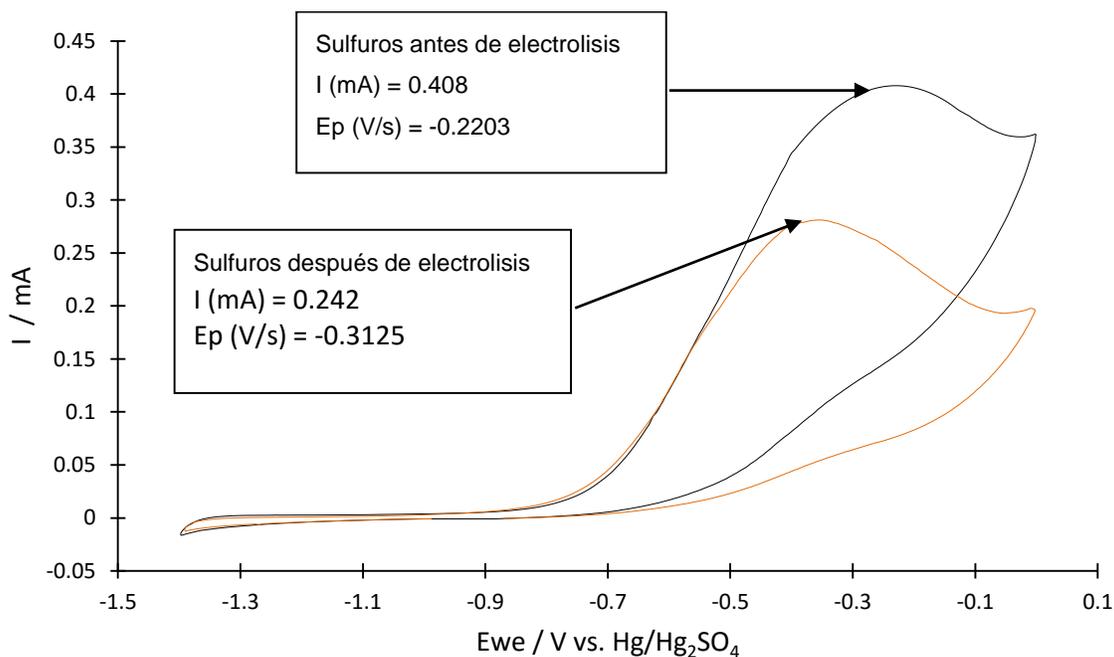


Fig. 33. Voltamperogramas del lado anódico de la solución de sulfuros antes de electrolisis (negra) y después de electrolisis (naranja).

De igual manera con una interpolación se calcula la concentración para el lado anódico con la tabla 5:

Antes realizar la electrolisis

Concentración (ppm)	I (mA)
10000	0.4050
X = 10074.00	0.408
11300	0.4577

Después de realizar la electrolisis

Concentración (ppm)	I (mA)
6000	0.2430
X = 6938.27	0.281
8000	0.3240

$$10074 - 6938.27 = 3135.73 \text{ ppm} \left| \frac{3135.73 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| |0.02 \text{ L}| = 0.062 \text{ g}$$

Para este caso el resultado entre el cátodo y el ánodo, se observa una diferencia de 0.01 g, que es significativamente pequeña entre ambos compartimentos, puesto que para el lado del cátodo hubo una disminución 0.072 g y para el ánodo 0.062 g, al igual que la solución anterior, fue en la misma relación. La disminución de concentración de sulfuros en el compartimiento catódico fue mayor que en el lado anódico, y que también hubo una disminución en el lado del ánodo. A continuación, se presentan las posibles reacciones del sistema:



En la ecuación 21 se presenta la reacción general para las alcanolaminas terciarias en el proceso de endulzamiento de gas, en la ecuación 22 se presenta la posible reacción que se lleva a cabo cuando se prepara la solución MDEA, denominada anteriormente solución de amina rica, ya que absorbió los gases ácidos.

7.3.3 Remoción de sulfuros por electrolisis en la solución TEA

En esta parte se analizaron los resultados de la última solución. En la figura 34 se presentan los voltamperogramas de la sección catódica.

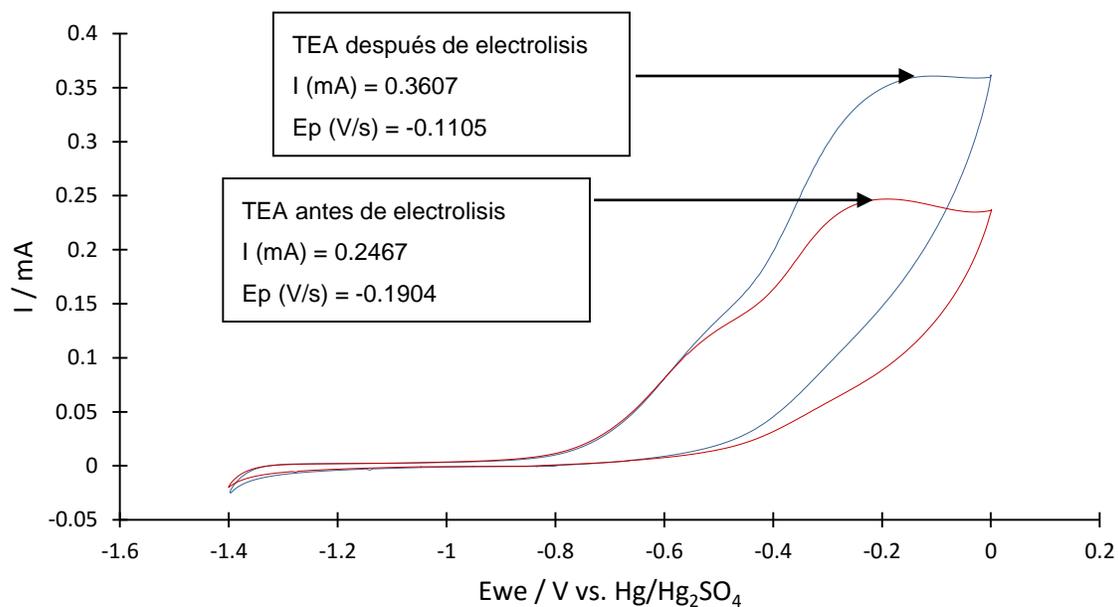


Fig. 34. Voltamperogramas del lado del cátodo de la solución TEA con sulfuros antes de electrolisis (roja) y después de electrolisis (azul).

Se observa una disminución en la intensidad de corriente entre los voltamperogramas. En la tabla 8 se tienen los datos de ambos voltamperogramas de la sección catódica.

Tabla 8. Valores de Intensidad de corriente y potencial de pico antes y después de electrolisis de la solución TEA.

	Cátodo	
	Ep (V/s)	I (mA)
TEA a.e.	-0.110505	0.360709
TEA d.e.	-0.190413	0.246782

Para relacionar la intensidad de corriente a una concentración, se realiza el mismo procedimiento, pero con los valores para la curva estándar de calibración para la solución TEA. En la tabla 9 se muestran los valores.

Tabla 9. Valores de concentración e Intensidad de corriente de la solución TEA.

Concentración ppm	I (mA) Experimental	I (mA) Esperada
1000	0.0269	0.0332
2500	0.0798	0.0830
3500	0.1182	0.1162
5000	0.1800	0.1660
7000	0.2408	0.2324
10000	0.3320	0.3320
12000	0.4016	0.3984

Se calcula la concentración con una interpolación para el lado catódico:

Antes realizar la electrolisis

Concentración (ppm)	I (mA)
7000	0.2324
X = 10864.46	0.3607
12000	0.3984

Después de realizar la electrolisis

Concentración (ppm)	I (mA)
7000	0.2324
X = 7430.72	0.2467
10000	0.332

$$10864.46 - 7430.72 = 3433.73 \text{ ppm} \left| \frac{3433.73 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| |0.02 \text{ L}| = 0.068 \text{ g}$$

Este valor representa aproximadamente un 31.61 % de especie de azufre removida de la solución TEA.

En la figura 35 se presentan los voltamperogramas del lado anódico.

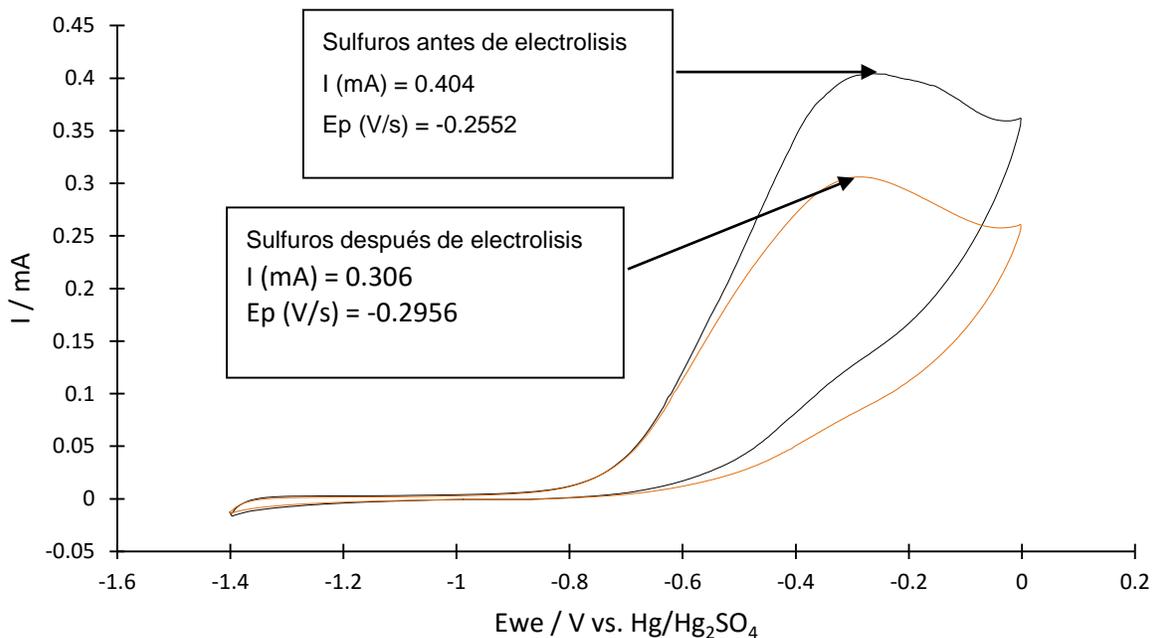


Fig. 35. Voltamperogramas del lado anódico de la solución de sulfuros antes de electrolisis (negra) y después de electrolisis (naranja).

Con una interpolación se calcula la concentración para el lado anódico:

Antes realizar la electrolisis

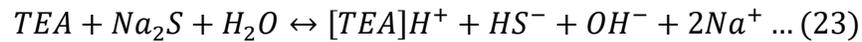
Concentración (ppm)	I (mA)
7000	0.2835
X = 9975.31	0.404
10000	0.4050

Después de realizar la electrolisis

Concentración (ppm)	I (mA)
7000	0.2835
X = 7555.56	0.306
10000	0.4050

$$9975.31 - 7555.56 = 2419.75 \text{ ppm} \left| \frac{2419.75 \text{ mg}}{L} \right| \left| \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right| |0.02 \text{ L}| = 0.048 \text{ g}$$

Para este caso, el resultado entre el cátodo y el ánodo, la diferencia es notable entre ambos compartimentos y es de 0.02 g, para el lado del cátodo hubo una disminución de 0.068 g y para el ánodo de 0.048 g, el comportamiento es similar a la solución anterior, en lo que respecta a la disminución de concentración de sulfuros en el compartimiento catódico fue mayor que en el lado anódico y también hubo una disminución en el lado del ánodo. A continuación, se presenta la posible reacción del sistema:



En la ecuación 21 se presentó la reacción general en el proceso de endulzamiento de gas para las alcanolaminas terciarias, dado que la alcanolamina TEA es una. En la ecuación 23 se presenta la posible reacción para esta solución, que es similar a la solución anterior debido a que son aminas terciarias.

8. CONCLUSIONES

Con los resultados de los voltamperogramas de las diferentes soluciones de aminas, se demuestra que en primera instancia se oxidan las especies de azufre en este caso los sulfuros (S^{2-}). Esto se determinó con voltamperometrías realizadas en sentido catódico – anódico. En la superficie del ánodo se formó una capa amarilla. Para relacionar que la señal de oxidación correspondía a los sulfuros, se utilizó una concentración constante de amina, mientras que la concentración de sulfuros se fue aumentando. Se observó que en la señal de oxidación hubo un incremento en la intensidad de corriente, esto se explicó en la sección 7.2 en la variación de concentración de sulfuros. Cuando se efectuó la electrolisis, en el compartimento anódico de la celda, la solución se tornó amarilla.

En cuanto a la electrolisis para las tres soluciones de aminas, se entiende que hubo una disminución en la concentración de sulfuros, para el caso de la solución DEA, en la sección del cátodo, de acuerdo a los cálculos realizados hubo una disminución de 0.039 g y para la sección del ánodo una disminución de 0.037 g, para la solución de la MDEA 0.072 g en el cátodo y 0.062 g en el ánodo y para la TEA 0.068 g en el cátodo y 0.048 g en el ánodo. Como es notorio, la intensidad de corriente en el cátodo disminuyó lo cual indica una disminución en la concentración de sulfuros, ya que la intensidad de corriente es directamente proporcional a la concentración de sustancia en disolución.

Los resultados obtenidos de acuerdo a la disminución de sulfuros en las soluciones de aminas, fueron bajo las condiciones del uso de electrodos de Pt en la celda de electrolisis, una membrana de intercambio aniónico, un tiempo de reacción de 25 min y a temperatura ambiente 25°C. Para todas las soluciones se aplicaron las mismas condiciones. Para el caso de la DEA representa un 21.92 % de remoción, para la MDEA un 40.68 % y para la TEA un 31.61 %. De lo que se podría concluir que la MDEA tuvo un mejor resultado a la remoción por ésta técnica electroquímica.

9. PERSPECTIVAS

Las perspectivas para este proyecto son:

- En la etapa de la preparación de las soluciones de aminas contaminadas con sulfuros, conseguir una muestra real de la amina con los gases ácidos esto, con el fin de preparar una solución muy parecida y realizar especiación para determinar las especies presentes.
- Preparar soluciones con mezclas de aminas para observar si el comportamiento es más eficiente en la absorción de estos compuestos.
- Contar con una celda electrolítica adecuada, para monitorear el cambio de las especies removidas, sin necesidad de cambiar las soluciones para realizar las voltamperometrías.
- Sería de mucho beneficio realizar un pequeño escalamiento de un sistema que represente el proceso de regeneración de aminas, implementando la regeneración vía electroquímica. Siguiendo el comportamiento de las soluciones con técnicas electroquímicas y determinar la eficiencia del sistema.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. Armando Borgna, Juana Di Cosimo y Nora Fígoli. *Petróleo y Gas Natural Reservas Procesamientos y Usos*, Capítulo 2: *“Qué es el gas natural”*. Editorial Universidad Nacional de Litoral. P 31 (2001). Santa Fe, Argentina.
2. <http://www.gas.pemex.com.mx/PGPB/Productos+y+servicios/Gas+natural/> fecha de consulta el 11/24/2014
3. <http://www.gasnaturalfenosa.com.mx/mx/hogar/el+gas+natural/1285345970068/que+es.html> fecha de consulta el 11/24/2014
4. Martínez, M. (2000). *Ingeniería de Gas, Principios y Aplicaciones*. Endulzamiento del Gas Natural. Ingenieros Consultores SRL. Maracaibo, Venezuela, pp. 8-281.
5. M.E. Arne, C.A. Chestermere; Method for sour gas treatment; US 7, 604,724 B2, Oct. 20, 2009.
6. Paul Garland, Craig Norman Schubert, et al; Absorption of mercaptans; US 5, 705, 090, Jan. 6, 1998.
7. Paul Garland, Craig N. Schubert; Richard A. Gregory; Process for absorption of mercaptans; US 5, 589, 149, Dec. 31, 1996.
8. Cisneros, Ignacio; Método para el tratamiento de gas amargo; US 7, 326, 822, Feb. 5, 2008.
9. D' Souza, Gerard J.; Proceso para la desulfuración de gases residuales; US 4, 233, 276, nov. 11, 1980.
10. Cristoph Grossman, Norbert Asprion; Absorbing agent and method for eliminating acid gases from fluids; US 7, 374, 734 B2

11. Rodrigo Arturo Trejo; Composición y proceso para la purificación selectiva de corrientes gaseosas a base de soluciones acuosas de alcanolaminas; WO 1, 999, 002, 244 A1, Ene. 21, 1999.
12. Huertas, J.I., Giraldo, N., Izquierdo, S., Garzón, J. (2010). Filtración de H₂S y CO₂ presentes en el biogás usado en plantas eléctricas de potencia. (Informe final del proyecto MOPESA) Toluca: Centro de Investigación en Mecatrónica Automotriz.
13. Robbins, G., & Bullin, J. (1984). Analysis of Amine Solutions by Gas. Energy Progress December, 229-232.
14. Cummings, A., Veatch, F., & Keller, A. (1990). An analytical method for determining bound and free alkanolamines in heat stable salts contaminated solutions. AIChE 1990 Summer National Meeting. Ponca.
15. Kohl, A. y N. Nielsen, "Gas Purification", 5^a ed., 40-277. Gulf Publishing Company, Houston, Texas (1997).
16. Alba Mendoza, W. and Córdova Santibáñez, D. (2007). *Aprovechamiento del gas natural amargo proveniente de pozos marítimos*. Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional.
17. Selecting Amines for Sweetening Units Bryan Research & Engineering, Inc.
18. http://portalacademico.cch.unam.mx/materiales/prof/matdidac/sitpro/exp/quim/quim2/quimicaII/L_GruposF.pdf fecha de consulta el 6/15/2016
19. Maddox, R.N. (1982). Gas Conditioning and Processing. Volume 4: Gas and Liquid Sweetening. Campbell Petroleum Series. Oklahoma, USA, pp. 59-128.
20. G.P.A Estudios y Servicios Petroleros, 2008.

21. <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/19sulfuroh.pdf> fecha de consulta el 6/15/2016
22. L.J. Curtman; Análisis Químico Cualitativo; págs. 286-287, 385-387; The city college, de New York (1963). G. Ayres; Análisis Químico Cuantitativo, Oxford university press, págs. 170,224-225, 230-240, (2001).
23. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. Electrochemical methods fundamentals and applications. Department of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin second edition. JOHN WILEY & SONS, INC. Chapter 1, page 2.
24. Ward W. Electrically induced carrier transport. Nature. 1970; 227:162-163.
25. Richard Alan Gregory, Jr., Belle Mead, N. J.; Martin Frank Cohen, Yorktown Heights, N. Y. (1999). Aqueous alkanolamines using an electro dialysis cell with an ion exchange membrane. United States Patent.
26. Michael C. Stern, Fritz Simeon, et al. Post-combustion carbon dioxide capture using electrochemically mediated amine regeneration. Energy & Environmental Science. 2013.
27. H. G. PaskaU, "Capability of the Modified-Clauss Process," Final Report to DOE and Natural Resources of the Province of Alberta, March 1979.
28. G. Valences, J. Van Muylder, and M. Pourbaix, in "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," M. Pourbaix, Editor, Pergamon Press, New York (1966).
29. "Sulphur: Environmental and Technical Information for Problem Spills," Environmental Protection Service, Ottawa, Ontario, Canada (1984).
30. M, N. Moscard-Levelut and V. plichon, This Journal, 131, 1538 (1984).

31. A. N. Buckley, I. G. Hamilton, and R. Words, J, Appl. Electrochem., 216, 213 (1987),
32. P. L. Allen and A. Hickling, Trans. Faraday Soc., 53, 1626 (1957).
33. Z. Mao, A. Anani, R.E. White, S. Srinivasan, and A. J. Appleby. A modified electrochemical process for the decomposition of hydrogen sulfide in an aqueous alkaline solution. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 5, May 1991.
34. Reciclado y tratamiento de residuos, unidad didáctica, escrito por VV.AA. – Varios Autores, Universidad Nacional de Educación a Distancia.
35. <https://www.cia.gov/library/publications/resources/the-world-factbook/fields/2253.html#167> fecha de consulta el 6/17/2016
36. P. A. Christensen, A. Hamnett. “*Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*”. Chapter 2 Techniques giving mechanistic information. Copyright Chapman & Hall. P 55, 168-170 (1994). Glasgow, UK.
37. Thomas F. O’Brien, Tilak V. Bommaraju, Fumo Hine. Handbook of Chlor – Alkali Technology, Volume I: Fundamentals. Springer Science. P 142-143 (2005). New York, US.
38. Alejandro Baeza, Arturo García. “*Principios de electroquímica analítica*”. Colección de documentos de apoyo. UNAM. P 52 (2011).
39. R. Aun dinos Techniques Del Ingenieur Separation électrochimiques. Analyse chimique et caractérisation, P 2840, 2-12, (1980).
40. Mauricio Wilches Zúñiga. Bioingeniería VI, Fundamentos de la instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes. “*Métodos de análisis electroquímicos*”. Editorial Universidad de Antioquia. P 135 (2007). Medellín, Colombia.

41. <http://apuntescientificos.org/voltamperometricos.html> fecha de consulta el 7/14/2016
42. Kirk-Othmer; Enciclopedia de Tecnología Química; Vol. 23.
43. Manuel Aguilar Sanjuán. Introducción a líquidos iónicos, segunda edición. Editorial Reverté S.A. de C.V. P 65 - 66 (1999). Barcelona, España.
44. Fernando Burriel Martí. Química Analítica Cualitativa. “*Química analítica de los aniones*”. Editorial Paraninfo, S.A. P 878. Madrid, España.
45. http://www.ecured.cu/Sulfuro_de_sodio fecha de consulta el 6/01/2016

ANEXOS

Anexo A

Las propiedades físicas de sulfuro de hidrogeno se muestran en la Tabla A.

Tabla A. Propiedades físicas y termodinámicamente del sulfuro de hidrógeno [42]

Propiedades	Valor
Peso Molecular	34.08
ΔH fusión, kJ / mol ²	2375
ΔH vaporización, kJ / mol ²	18.67
Densidad a -60.31°C, kg / m ³	949.6
Sp gr, gas (aire = 1)	1.182 ^b
Temperatura crítica, °C	100.38
Presión crítica, kPa ^c	9006
Densidad crítica, kg / m ³	346.0
ΔG formación, kJ / mol ²	-33.6
ΔH formación, a 25°C, j / (mol*K) ²	-20.6
Temperatura de autoignición en aire, °C	Ca 260
Solubilidad en agua^d, g / 100 g solución	
0°C	0.710
10°C	0.530
20°C	0.398

Anexo B

En la figura 36 se observa un pequeño depósito en el electrodo de lado derecho (imagen b), esto se debe a la presencia de polisulfuros en la solución y al oxidarlos se tornan de color amarillo.

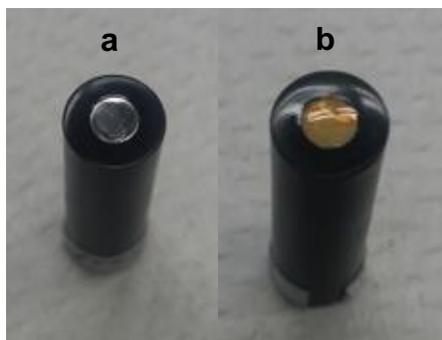


Fig. 36. Electrodo de Pt antes de realizar la voltamperometría (a) y después de realizarla (b).

En la figura 37, se aprecian las soluciones de los compartimentos del lado del ánodo (imagen a) solución que contiene únicamente sulfuros y el lado del cátodo que contiene la solución de amina con sulfuros, una vez realizada la electrolisis. A pH alcalino superior a 12 se puede apreciar la existencia del ion $S^{=}$, cuando estos compuestos se oxidan la solución se colorea amarilla [43]

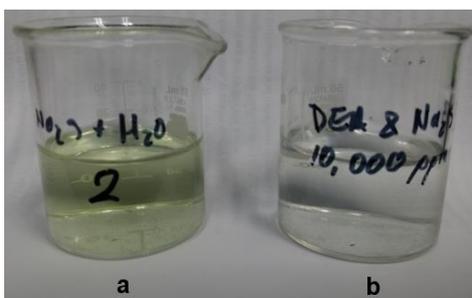


Fig. 37. Solución del lado anódico (a) y solución del lado catódico (b).

En la figura 38, se presentan las soluciones DEA, MDEA y TEA con sulfuros (imágenes a, b y c respectivamente) en las que se puede apreciar una tonalidad blanca y un precipitado, la literatura menciona que las soluciones que contienen polisulfuros al acidularlos, además de desprender H_2S , se enturbian por precipitación de azufre, blanco [44].

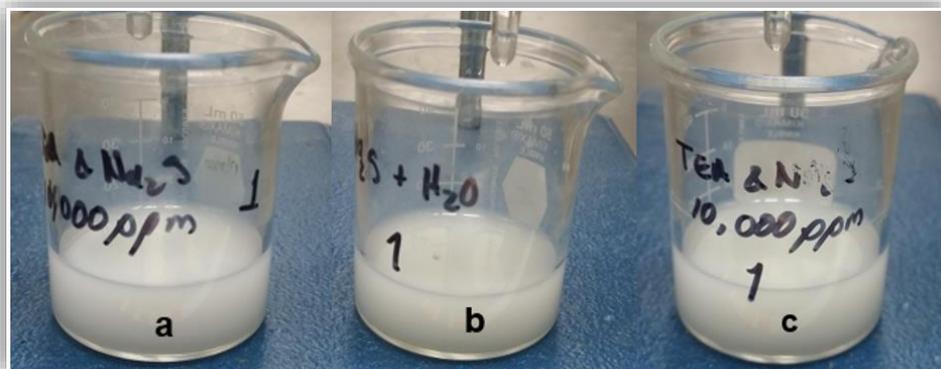


Fig. 38. Solución DEA con sulfuros (a), solución MDEA con sulfuros (b) y solución TEA con sulfuros (c) ácido agregado para la precipitación de azufre blanco.

Una vez que se formaron estos precipitados, se realizó un pequeño procedimiento para identificar estos precipitados. Por lo que se tomó una muestra, se retiró la humedad para tener polvos y meter esta muestra a espectroscopia dispersa de rayos x. En la figura 39 se presentan los resultados:

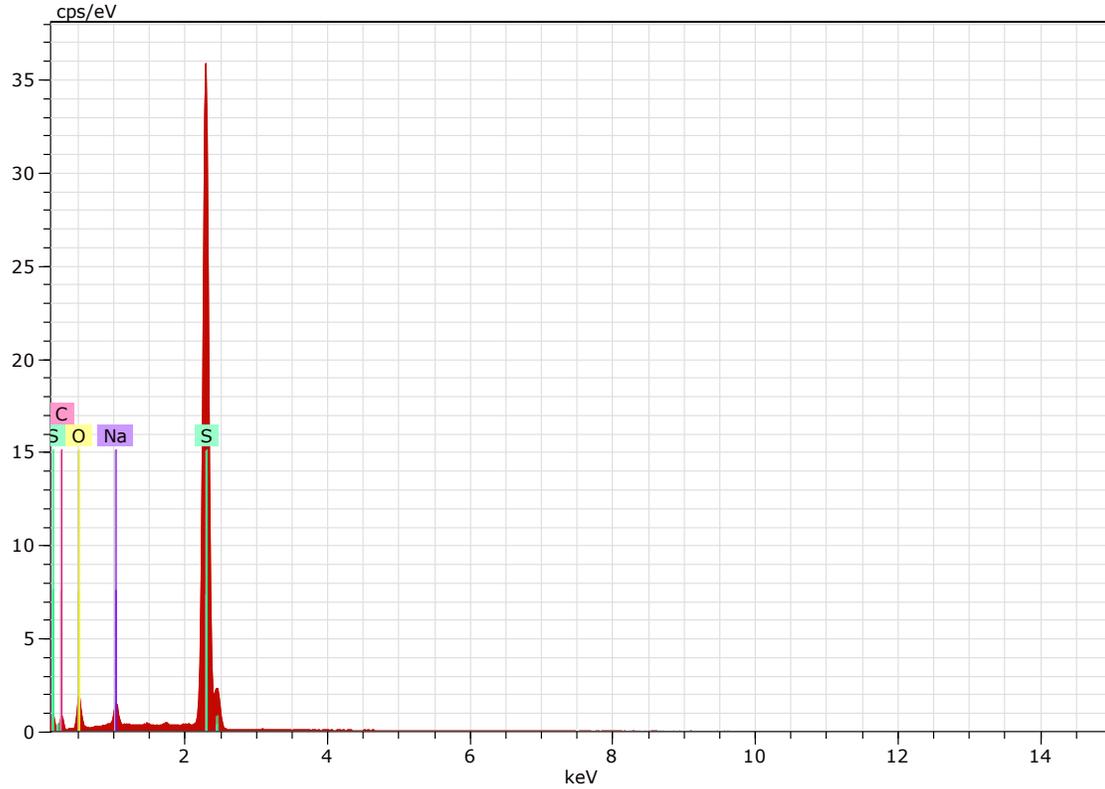


Fig. 39. Espectroscopia Dispersiva de Rayos X para la precipitación de azufre blanco.

Se observa que la especie que está en mayor proporción es el azufre.

Spectrum: Acquisition 1201

El	AN	Series	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
S	16	K-series	50.84	61.02	40.02	1.82
C	6	K-series	18.18	21.82	38.20	3.18
O	8	K-series	12.66	15.20	19.98	1.91
Na	11	K-series	1.64	1.96	1.80	0.13
Total:			83.32	100.00	100.00	

En la figura 40, se observan las soluciones de sulfuro de sodio (imágenes 1 y 2) tienen un pH superior a 12, es fuertemente alcalino y puede causar quemaduras en la piel. Los ácidos reaccionan con ella para producir rápidamente sulfuro de hidrógeno, que es un gas tóxico y olor fétido [45].



Fig. 40. Solución con sulfuros pH 13.

En las figuras 41 y 42 se exponen los pH's de las soluciones de aminas con sulfuros.



Fig. 41. Solución MDEA, DEA y solución TEA con sulfuros a pH 13.

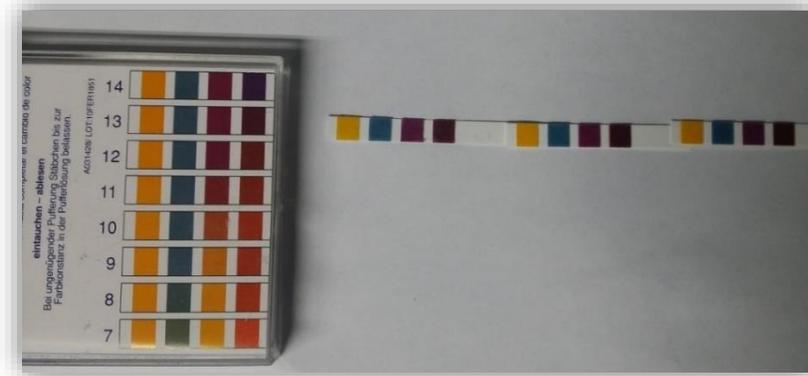


Fig. 42. Tira de pH de las soluciones MDEA, DEA y TEA con sulfuros a pH 13.

En la figura 43 se presenta que, para este sistema en estas condiciones se puede predecir que existirán las siguientes especies [43]:

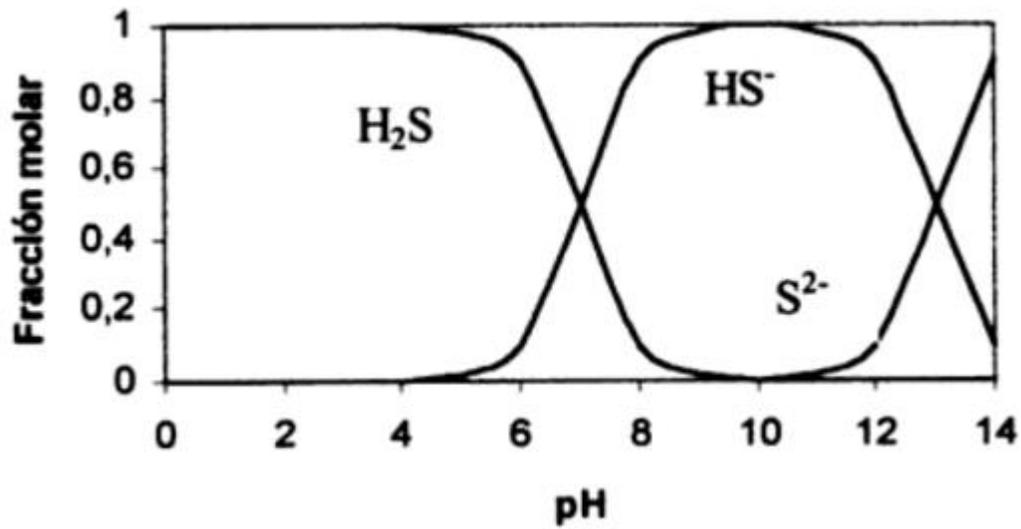


Fig. 43. Proporción de azufre total presente como S^{2-} , HS^{-} y H_2S en soluciones acuosas como función del pH.