

00521  
82



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**TECNOLOGIAS DE DEPURACIÓN Y DE ELIMINACIÓN  
DE AMINAS GASTADAS PROVENIENTES DE LOS  
PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL**

**TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A:  
FAUSTO MARÍN ZARATE**



**MÉXICO, D.F.**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**2003**

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# PAGINACION

# DISCONTINUA

Journal of Management Studies  
Volume 45, Number 1, 2008  
ISSN 0022-2525  
Taylor & Francis Group

---

**JURADO ASIGNADO:**

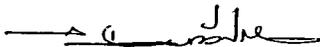
**Presidente**  
**Vocal**  
**Secretario**  
**1er. Suplente**  
**2º. Suplente**

Prof. José Antonio Ortiz Ramírez  
Prof. Víctor Manuel Luna Pabello  
Prof. Alfonso Durán Moreno  
Profa. Landy Irene Ramírez Burgos  
Prof. Baldomero Pérez Gabriel

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Facultad de Química. Conjunto "E", Departamento de Ingeniería Química,  
Paseo de la Investigación Científica. Ciudad Universitaria.

**Asesor del tema:**



Dr. Alfonso Durán Moreno

**Sustentante**

:



Fausto Marín Zarate

## **AGRADECIMIENTOS:**

---

Este trabajo se lo dedico a mi madre: ***María Elena Zarate Medina***; con profundo respeto, cariño y admiración. Gracias por ser un pilar muy importante en mi vida.

Al ingeniero José Trinidad R. Ruiz por brindarme una amistad entrañable al paso del tiempo, siempre acompañada de invaluables consejos.

A Bárbara Porebska Bartelek quien me ha demostrado ser una amiga de valía inmensurable.

*“La paciencia es un árbol de raíces amargas; pero de frutos dulces”.*

***Proverbio Árabe***

*“Si piensas que hay un límite lo habrás creado. Siempre hay nuevos horizontes, el único límite lo pone tu imaginación”.*

***Steve Vai***

RESUMEN.....	8
<b>CAPITULO 1. INTRODUCCION .....</b>	<b>9</b>
1.1 PROBLEMÁTICA.....	11
1.2 OBJETIVO.....	12
1.3 ALCANCES.....	13
<b>CAPITULO 2. FUNDAMENTOS .....</b>	<b>14</b>
2.1 COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DEL GAS NATURAL .....	14
2.2 PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DEL GAS.....	16
2.2.1 <i>Principales procesos regenerativos.....</i>	<i>20</i>
2.2.1.1 <i>Proceso Girbotol.....</i>	<i>22</i>
2.2.2 <i>Procesos no regenerativos.....</i>	<i>26</i>
2.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LOS GASES DE DESECHO EN LOS SISTEMAS DE ENDULZAMIENTO .....	27
2.3.1 <i>Proceso Claus.....</i>	<i>27</i>
2.4 ABSORBENTES EN LOS PROCESOS DE ENDULZAMIENTO.....	29
2.4.1 <i>Características de los absorbentes.....</i>	<i>29</i>
2.4.1 <i>Principales absorbentes en procesos de endulzamiento.....</i>	<i>29</i>
2.5 AMINAS UTILIZADAS EN EL ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL .....	32
2.5.1 <i>Estructura y Propiedades Químicas de las aminas.....</i>	<i>32</i>
2.5.2 <i>Propiedades físicas.....</i>	<i>34</i>
2.5.3 <i>Propiedades toxicológicas.....</i>	<i>34</i>
2.5.4 <i>Calor de reacción.....</i>	<i>35</i>
2.5.5 <i>Regeneración.....</i>	<i>36</i>
2.5.6 <i>Degradación de las aminas.....</i>	<i>38</i>
2.5.7 <i>Distribución de alcanolaminas en el ambiente .....</i>	<i>39</i>
2.5.7.1 <i>Degradación atmosférica .....</i>	<i>41</i>
2.5.8 <i>Biodegradabilidad.....</i>	<i>41</i>
2.5.8.1 <i>Rutas metabólicas.....</i>	<i>49</i>
2.5.8.2 <i>Estudios de biodegradabilidad .....</i>	<i>51</i>
<b>CAPITULO 3. TECNOLOGIAS DE RECUPERACION DE AMINAS GASTADAS.....</b>	<b>58</b>
3.1 NEUTRALIZACIÓN .....	58
3.2 INTERCAMBIO DE IONES .....	60
3.3 DESTILACIÓN .....	72
3.4 ELECTRODIALISIS .....	84
3.5 VENTAJAS E INCONVENIENTES .....	91
<b>CAPITULO 4. TECNOLOGÍAS PARA LA DESTRUCCIÓN DE AMINAS GASTADAS.....</b>	<b>92</b>
4.1 GENERALIDADES .....	92
4.2 ELIMINACIÓN DE NITROGENO MEDIANTE PROCESOS FISCOQUÍMICOS.....	94
4.2.1 <i>Arrastre con aire (stripping) .....</i>	<i>94</i>

4.2.2	Cloración hasta el punto de quiebre (breakpoint) .....	96
4.2.3	Intercambio iónico .....	100
4.3	PROCESOS TÉRMICOS DE DESTRUCCIÓN .....	105
4.3.1	Incineración .....	105
4.3.2	Ventajas e Inconvenientes .....	111
4.3.3	Oxidación Supercrítica del agua (SCWO) .....	112
4.3.3.1	Pruebas en compuestos .....	113
4.3.4	Oxidación de aire húmedo (WAO) .....	116
4.3.5	Ventajas e Inconvenientes: .....	123
4.4	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA .....	124
4.4.1	Proceso Fenton .....	125
4.4.1.1	Proceso Fenton Foto-asistido .....	125
4.4.1.2	UV/Fe <sup>2+</sup> –Oxalato/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	128
4.4.1.3	Fotocatálisis .....	128
4.4.2	Sistema Ozono/Agua .....	136
4.4.2.1	Mn <sup>2+</sup> /Acido Oxálico/ O <sub>3</sub> .....	136
4.4.3	Reactores AOP .....	141
4.4.4	Ventajas e inconvenientes: .....	143
4.5	PROCESOS BIOLÓGICOS .....	143
4.5.1	Degradación aeróbica (Nitrificación) .....	144
4.5.2	Degradación anóxica (Desnitrificación) .....	144
4.5.3	Procesos para la remoción biológica del nitrógeno .....	146
4.5.4	Degradación biológica de aminas .....	150
4.5.5	Ventajas e inconvenientes de los procesos biológicos para la eliminación de nitrógeno: .....	155
<b>CAPITULO 5.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>156</b>
5.1	CONCLUSIONES .....	158
5.2	RECOMENDACIONES .....	157
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>		<b>162</b>
<b>ANEXO 1. CORROSIVIDAD ASOCIADA A LAS AMINAS .....</b>		<b>168</b>
<b>ANEXO 2. PATENTES Y APLICACIONES PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRÓGENO .....</b>		<b>172</b>
<b>ANEXO 3. GUÍAS PARA CONTAMINANTES ESPECÍFICOS DE AMINAS .....</b>		<b>176</b>

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1.1.	Descargas de contaminantes al agua en toneladas (Pemex, 2001).....	11
Tabla 2.1.	Composición de crudo Maya y Pesado (Ilie, 1998) .....	15
Tabla 2.2.	Composición típica de Gas Natural (Kirk-Othmer, 1994).....	15
Tabla 2.3.	Equipos de Sistema Líquido-Gas (Perry, 1992) .....	18
Tabla 2.4.	Procesos de endulzamiento de gas por medio de absorción química (Texta, 1998) .....	21
Tabla 2.5.	Procesos de endulzamiento de gas por medios no regenerativos (Texta, 1998).....	26
Tabla 2.6.	Características de los absorbentes en función del proceso (Lens, 2000)	29
Tabla 2.7.	Procesos comerciales para la remoción de H <sub>2</sub> S (Lens, 2000).....	30
Tabla 2.8.	Estructuras de las alcanolaminas (Adaptado deTexta, 1998) .....	32
Tabla 2.9.	Propiedades y características químicas de las aminas (Texta, 1998; Union Carbide, 1998).....	33
Tabla 2.10.	Propiedades físicas de aminas (Davis, 1997) .....	34
Tabla 2.11.	Dosis letal media por exposición oral y dérmica (Davis, 1997) .....	35
Tabla 2.12.	Distribución de alcanolaminas en el ambiente (Davis, 1997).....	40
Tabla 2.13.	Métodos para pruebas de biodegradación (Davis, 1997).....	44
Tabla 2.14.	Inhibición de alcanolaminas en lodos activados (Davis, 1997) .....	48
Tabla 2.15.	Pruebas para la disposición a la biodegradabilidad (Filtraje) .....	51
Tabla 2.16.	Pruebas para la disposición a la biodegradabilidad (DBO).....	52
Tabla 2.17.	Pruebas para la disposición a la biodegradabilidad (Prueba Sturm).....	53
Tabla 2.18.	Pruebas para la disposición a la biodegradabilidad (Prueba Afnor).....	53
Tabla 2.19.	Pruebas para la disposición a la biodegradabilidad (Prueba Miti).....	53
Tabla 2.20.	Pruebas de Biodegradación inherente (Prueba DBO) .....	54
Tabla 2.21.	Pruebas de Biodegradación inherente (Filtraje).....	54
Tabla 2.22.	Pruebas de Biodegradación inherente (Prueba Sturm).....	55
Tabla 2.23.	Pruebas de Biodegradación inherente (Prueba Zanh-Wellens) .....	55
Tabla 2.24.	Pruebas de simulación.....	56

Tabla 3.1. Productos de la degradación de aminas (Audeh, 1994) .....	64
Tabla 3.2. Condiciones de la columna de destilación (Yan, 1992).....	75
Tabla 4.1. Tecnologías de oxidación para el tratamiento de desechos en fase líquida (Adaptado de Barton, 1993).....	93
Tabla 4.2. Componentes de los sistemas de oxidación química (Barton, 1993).....	94
Tabla 4.3. Concentración promedio de contaminantes (Mihelic, 1982) .....	99
Tabla 4.4. Efluente simulado en las pruebas (Lahav y Green, 1998) .....	103
Tabla 4.5. Sistemas de eliminación para desechos de refinerías (Bryant, 1991).....	106
Tabla 4.6. Eficiencias típicas de destrucción (Tedder y Pholand, 1993).....	115
Tabla 4.7. Procesos de Oxidación Avanzada (Andreozzi, 1999) .....	124
Tabla 4.8. Mineralización de aminas (Maletzky y Bauer, 1998).....	126
Tabla 4.9. Propiedades físicas de rutila y anatasa en el TiO <sub>2</sub> (Schiavello, 1997) .....	129
Tabla 4.10. Influencia del pH y la temperatura (Parisheva y Demirev, 2000) .....	140
Tabla 4.11. Descomposición del ozono residual (Parisheva y Demirev, 2000).....	140
Tabla 4.12. Solución alimentada al reactor (Nguyen y Shieh, 1995) .....	151
Tabla 4.13. Producción de intermediarios durante el crecimiento anaerobio de la cepa DEA 4 sobre etanolaminas en presencia de nitratos (Knapp, 1996).....	153
Tabla 4.14. Fuentes comunes para los aniones -sales térmicamente estables (DuPart, 1993).....	159
Tabla 4.15. Calidad del agua en plantas de amina (DuPart, 1993).....	159

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 2.1.	Esquema del proceso Girbotol (Martínez, 2000) .....	23
Figura 2.2.	Esquema del proceso Claus (Stocchi, 1990, citado por Castro y Rivas, 2001) .....	27
Figura 2.3.	Entalpía de solución para MEA y MDEA como función de la concentración (Adaptado de Martínez, 2000) .....	36
Figura 2.4.	Calores de reacción por absorción de H <sub>2</sub> S y CO <sub>2</sub> (Adaptado de Martínez, 2000) .....	37
Figura 2.5.	Consecuencias de verter materiales peligrosos (Villareal, 2000) .....	39
Figura 2.6.	Ruta propuesta para el metabolismo de TEA, DEA Y MEA; por una bacteria gram-negativa. TCA, ácido tricarbóxico (Williams y Callely, 1982) .....	50
Figura 2.7.	Ruta propuesta para el metabolismo de alcoholes amino por Erwinia Carotovora. Claves para enzimas: (1) ATP-alcohol amino fosfotransferasa; (2) alcohol amino O-fosfato fosforilasa (Jones y Turner, 1973) .....	51
Figura 3.1.	Esquema de reacción para la Dietanoalmina (Kohl, 1985).....	62
Figura 3.2.	Esquema del proceso Audeh (1994).....	65
Figura 3.3.	Procedimiento para regeneración de resinas (Audeh, 1994).....	66
Figura 3.4.	Diagrama de flujo del proceso Keller (1991).....	68
Figura 3.5.	Primer paso de regeneración (Keller, 1991).....	69
Figura 3.6.	Segundo paso de regeneración (Keller, 1991).....	69
Figura 3.7.	Esquema del proceso y regeneración por Coberly (1998).....	71
Figura 3.8.	Esquema del proceso (Yan, 1992).....	76
Figura 3.9.	Diagrama de flujo del proceso (Van Grinsven, 2000).....	78
Figura 3.10.	Diagrama de flujo del proceso Abery (1999).....	79
Figura 3.11.	Diagrama de flujo del proceso (Razzaghi, 2003).....	82
Figura 3.12.	Diagrama de flujo de proceso (Beasley, 1995).....	83
Figura 3.13.	Celda de diálisis (Grierson, 1997).....	85
Figura 3.14.	Diagrama de flujo del proceso (Grierson, 1997).....	87
Figura 3.15.	Recuperación de amina (Burns, 1995).....	88
Figura 3.16.	Esquema del Proceso (Burns, 1995).....	90

Figura 4.1.	Dosis de cal necesaria para elevar el pH (Sedlak, 1991).....	95
Figura 4.2.	Efecto de la temperatura sobre las necesidades de aire (Sedlak, 1991)..	96
Figura 4.3.	Curva teórica de cloración breakpoint (Adaptado de Sedlak, 1991).....	98
Figura 4.4.	Diagrama de flujo para la eliminación de amoníaco por intercambio iónico con zeolita (Metcalf, 1996).....	101
Figura 4.5.	Diagrama esquemático del proceso (Lahav y Green, 1998).....	102
Figura 4.6.	Concentración Típica de $\text{NH}_4^+$ después de 2h de adsorción.....	104
Figura 4.7.	Concentración típica de $\text{NH}_4^+$ después de 3h de adsorción.....	104
Figura 4.8.	Sistema típico de un Incinerador con horno rotatorio (Rickman, 1991)...	107
Figura 4.9.	Relleno sanitario para residuos de aminas (Gallagher, 2001).....	108
Figura 4.10.	Diagrama de flujo del proceso (Nelson, 1997).....	110
Figura 4.11.	Esquema de absorción del $\text{CO}_2$ (Nelson, 1997).....	111
Figura 4.12.	Diagrama de Flujo del Proceso MODAR (Tedder y Pohland, 1993)....	114
Figura 4.13.	Diagrama de flujo (Bond, 2000).....	117
Figura 4.14.	Sistema de reacción (Janikowski, 2000).....	118
Figura 4.15.	Diagrama esquemático (Shiota, 2002).....	121
Figura 4.16.	Torre de Oxidación (Shiota, 2002).....	122
Figura 4.17.	Degradación TOC de sustancias alifáticas (Maletzky y Bauer, 1998)..	127
Figura 4.18.	Cambio de TOC para a) MEA, b) DEA soluciones ( $1.25 \times 10^{-3}$ M) (Klare, 1999).....	131
Figura 4.19.	Cambios en la concentración de MEA (Ban, 1999).....	133
Figura 4.20.	Linealización de la ecuación cinética (Ban, 1999).....	134
Figura 4.21.	Productos de la fotoirradiación (Ban, 1999).....	135
Figura 4.22.	Esquemas de reacción propuestos (Ban, 1999).....	135
Figura 4.23.	Ozonación de etanolamina a pH 8.5 (Parisheva y Demirev, 2000)....	139
Figura 4.24.	Ozonación de etanolamina a pH 11.0 (Parisheva y Demirev, 2000)...	139
Figura 4.25.	Esquema de un reactor prototipo (Krutzler, 1999).....	142
Figura 4.26.	Ciclo del nitrógeno (Schnoor, 1998).....	145
Figura 4.27.	(a) Proceso Wuhmann ; (b) Proceso Luzack-Ettinger; (c) Proceso Luzack-Ettinger Modificado. (Force, 1992).....	148

Figura 4.28.	Proceso Bardenpho de cuatro etapas (Force, 1992).....	149
Figura 4.29.	Proceso Orbal Simpre y Bionutre (Force, 1992).....	150
Figura 4.30.	Ruta metabólica propuesta para el metabolismo de etanolaminas por la cepa DEA 4 (Knapp, 1996).....	154

## **RESUMEN**

El presente trabajo analiza de forma específica las tecnologías disponibles en lo referente al tratamiento de aminas gastadas que se generan en los Centros Procesadores de Gas. En estos sitios no se cuenta con sistemas de tratamiento para purificar o eliminar los residuos que se generan como resultado de las operaciones que hacen posible el endulzamiento de gas natural.

Los principales procesos que se emplean en la remoción de compuestos ácidos se basan en la absorción de éstos por medio de alcanolaminas. La mayor parte del endulzamiento de gas natural a nivel mundial se realiza a través de las soluciones comerciales de alcanolaminas. Sin embargo, el grado de avance en cuanto a los procesos o tecnologías que se enfocan al tratamiento de las soluciones de amina desechadas, aún está en desarrollo.

Como tema fundamental, el tratamiento de aminas gastadas se condensa en dos grandes rubros: Purificación y Eliminación. En la purificación se encuentran tecnologías que alargan el tiempo de uso de las soluciones de amina antes de ser eliminadas; por ejemplo: Neutralización, Intercambio Iónico, Destilación y Electrodialisis.

En relación a la eliminación o destrucción de las soluciones de amina, se cuenta con tecnologías de reciente aplicación como los Procesos de Oxidación Avanzada, Fotocatálisis y Ozonación; entre otros, siendo los procesos térmicos de eliminación la tecnología con mayor tiempo de aplicación.

Esta es una revisión a grandes rasgos de lo que constituye el *corpus* de este trabajo, en los subsecuentes capítulos se podrán abordar con más detalle todos los elementos que conforman cada una de las tecnologías mencionadas con anterioridad.

## **CAPITULO 1. INTRODUCCION**

En México, la necesidad de disponer de gas natural purificado (gas dulce), se acentúa más debido a la utilización de éste como gas combustible, gas LP y gasolinas naturales; además de que se utiliza como fuente en la obtención de materias primas para el desarrollo de la industria petroquímica basada en los compuestos derivados del etileno, benceno y xileno.

El tratamiento de gas natural en la industria petrolera hace posible el desarrollo de procesos relacionados con el endulzamiento del mismo. El proceso de endulzamiento se refiere a la remoción de compuestos químicos indeseables como el bisulfuro de carbono, ácido sulfhídrico; entre otros. Este tipo de compuestos son objetables en el gas natural debido a que causan corrosión y forman compuestos contaminantes del aire cuando se queman. El  $\text{CO}_2$  es un compuesto indeseable en el gas debido a que disminuye el poder calorífico del mismo. Los compuestos del azufre eliminados se convierten, por lo general, en azufre elemental, a través de plantas recuperadoras de azufre, las cuales aprovechan el  $\text{H}_2\text{S}$  contenido en el gas ácido, producto de las plantas endulzadoras, para producir azufre elemental mediante modificaciones al proceso de Claus. Con el proceso Claus se extrae aproximadamente la mitad de la producción mundial de azufre elemental.

Los agentes químicos absorbentes que más se emplean en la remoción de los gases ácidos son las aminas. Genéricamente las alcanolaminas ocupan el centro de atención en cuanto a los procesos de endulzamiento.

Normalmente al cabo de repetidos ciclos de absorción y regeneración, las aminas sufren una degradación paulatina que se manifiesta en la disminución de su poder absorbente. Cuando se llega a esta etapa se les denomina "aminas gastadas". No es de descartarse que eventualmente se presenten prácticas anómalas de operación desechando las aminas gastadas mezclándolas con aguas residuales de proceso, corrientes aceitosas, aguas amargas, etc.

El problema principal que surge a raíz de verter este tipo de compuestos al agua, es su impacto en el ambiente. La acumulación gradual de nutrientes y biomasa orgánica constituyen el proceso de *eutrofización natural*.

La *eutrofización cultural* es la aceleración del proceso de eutrofización natural por causas antropogénicas. Esta aceleración antropogénica es usualmente causada por la descarga de desperdicios orgánicos y/o nutrientes. Algunos de los problemas que puede causar la eutrofización cultural son: (1) Presencia de especies no deseadas como las cianobacterias o algas verde azules en el agua. Las cianobacterias se asocian a una pobre calidad de agua; y (2) Mareas rojas - florecimiento de algas como los "dinoflagelados" que causan decoloración en el agua. Algunos de ellos pueden producir neurotoxinas o ser tóxicos de por sí, por la gran abundancia y la gran demanda bioquímica de oxígeno (DBO) que representan para el sistema. Al disminuir los niveles de oxígeno se incrementa la mortalidad de los organismos acuáticos.

Esta acumulación de nutrientes (como resultado de las actividades humanas) había sido ignorada en el pasado; sin embargo en tiempos recientes se ha puesto un énfasis especial en desarrollar tecnologías que purifiquen o eliminen los compuestos nitrogenados que causen la eutrofización.

En la industria petrolera mexicana es necesario profundizar en el conocimiento de sistemas de tratamiento que sean o hayan sido empleados para purificar o eliminar aminas gastadas. El tratamiento específico para este tipo de desechos será evaluado a partir de la información que se genere y/o se encuentre disponible en distintos medios especializados de información.

El tema fundamental de este trabajo es presentar las tecnologías concernientes al tratamiento de residuos acuosos que provienen de los centros procesadores de gas, mismos que están constituidos principalmente de alcanolaminas.

## 1.2 PROBLEMÁTICA

En el año 2001 Pemex descargó 4,226 toneladas de contaminantes al agua, específicamente 2,445 toneladas de sólidos en suspensión totales (SST), 913 toneladas de grasas y aceites (GyA), 813 de nitrógeno total ( $N_{tot}$ ) y 55 toneladas de otros contaminantes.

Durante ese año, 75.9% de GyA fueron descargados por cinco centros de trabajo: Las refinерías de Minatitlán (48.6%), Cadereyta (8.5%) y Salamanca (6.8%); y los Centros Petroquímicos de Cangrejera (8.0%) y Morelos (4.0%).

En cuanto a SST, 65.1% corresponden a seis instalaciones: Las refinерías de Salamanca (15.1%), Minatitlán (12.8%), Cadereyta (11.2%) y Tula (4.5%); y los Complejos Petroquímicos de Cangrejera (8.0%) y Morelos (4.0%).

Con respecto al  $N_{tot}$ , cuatro refinерías generaron 83.5%: Salamanca (21.9%), Tula (21.5%), Cadereyta (21.2%) y Minatitlán (18.9%).

La distribución de descargas al agua se muestra en la Tabla 1.1

**Tabla 1.1. Descargas de contaminantes al agua en toneladas (Pemex, 2001)**

Área	Grasas y aceites	Sólidos Totales	Nitrógeno total	Otros
PEP	53	260	5	0
PR	651	1,274	689	44
PGPB	53	220	112	7
PPQ	156	691	7	3
<b>Total</b>	<b>913</b>	<b>2,445</b>	<b>813</b>	<b>55</b>

PEP, Pemex Exploración y Producción; PR, Pemex Refinación; PGPB, Pemex Gas y Petroquímica Básica; PPQ, Pemex Petroquímica

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

De acuerdo con los datos de la Tabla 1.1, en 2001 Pemex emitió al ambiente 813 toneladas de nitrógeno total; aunque no se tienen cifras oficiales, se cree que las aminas gastadas representan una fracción muy importante del total de nitrógeno emitido.

La mayor parte del endulzamiento del gas amargo se hace a través de los procesos de absorción en donde se emplean agentes absorbentes como son las alcanolaminas: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA), Metil-dietanolamina (MDEA). En dichos agentes al cabo de repetidos ciclos de absorción y regeneración, la concentración y naturaleza de los mismos cambia, por lo que deben ser reemplazados por nuevos.

A las aminas desechadas se les llama comúnmente "aminas gastadas". En la industria petrolera mexicana las aminas gastadas representan un grave problema; pues no se cuenta con un tratamiento específico para las mismas.

No es de descartarse que las aminas sean eventualmente desechadas mezclándolas con las aguas residuales de proceso, corrientes aceitosas, etc. Esto ocasiona que en los efluentes de los Centros Procesadores de Gas el contenido de nitrógeno ocasionado por las aminas se incremente de manera substancial.

### **1.3 OBJETIVO**

El presente trabajo tiene por objetivo presentar las tecnologías que se emplean en el tratamiento de aminas gastadas, con lo cual se busca ofrecer una plataforma documental técnica que sirva de base para la toma de decisiones en la implementación de procesos de tratamiento en los Centros Procesadores de Gas que emplean aminas.

## **1.4 ALCANCES**

- a) Revisar y destacar los aspectos más importantes de los procesos de endulzamiento de gas que utilicen aminas
  
- b) Elaborar un estudio bibliográfico sobre los tipos de aminas, indicando características y propiedades fisicoquímicas, así como nombres comerciales utilizados en la industria petroquímica.
  
- c) Establecer el estado del arte en cuanto al tipo de tecnologías existentes para el tratamiento, recuperación o destrucción de aminas gastadas.

## **CAPITULO 2. FUNDAMENTOS**

### **2.1 COMPOSICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DEL GAS NATURAL**

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos y pequeñas cantidades de otros compuestos existentes en fase gaseosa o en solución con petróleo, en depósitos naturales subterráneos y en las condiciones correspondientes a dichos depósitos.

Los principales hidrocarburos habitualmente contenidos en la mezcla son el metano, etano, propano y pentano; y los gases típicos (no hidrocarburos) que pueden estar presentes en los depósitos de gas natural son el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), helio (He), ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) y nitrógeno (N<sub>2</sub>).

El gas natural se encuentra en formaciones rocosas subterráneas, normalmente sedimentarias en su origen. Los depósitos naturales están compuestos de roca porosa, la cual brinda sitios para la acumulación de los hidrocarburos **(Douglas, 1987)**.

La composición de los productos naturales varía grandemente entre sí e incluso, muestras de una misma fuente de gas difieren en distintas épocas. El gas natural se distingue entre el gas seco y el húmedo. El primero es independiente del petróleo y se compone principalmente de los hidrocarburos de más bajo punto de ebullición; mientras que el gas húmedo se presenta en combinación con el petróleo.

En México una importante producción de gas natural proviene de la llamada sonda de Campeche, en el golfo de México. La producción de gas asociada al crudo maya extraído es baja de tan sólo 59%, muy inferior al que se da con el crudo Istmo 279% **(Iie, 1998)**.

El petróleo que se tiene en México es 60% crudo pesado, que da por resultado una alta producción de residuos que empobrecen la calidad y cantidad de los productos (gas natural, combustóleo, gasolinas, etc).

La composición de algunos tipos de crudo que se procesan en México se presenta en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1. Composición de crudo Maya y Pesado (Iie, 1998)**

<b>Análisis de muestra</b>	<b>MAYA (% peso)</b>	<b>PETROLIO PESADO (% peso)</b>
Carbón	84.7	86.68
Hidrógeno	10.4	11.3
Nitrógeno	0.4	0.35
Compuestos de Azufre	3.8	1.0
Cenizas	0.05	0.043
Asfáltenos	15	4.69

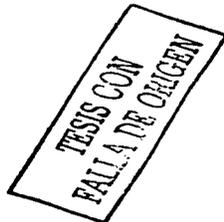
En la normatividad oficial mexicana, se encuentra la **NOM-001-SECRE-1997**(Calidad de Gas Natural), la cual establece las propiedades físicas y químicas del gas natural que se inyecte a los sistemas de transporte, almacenamiento y distribución.

En esta norma las especificaciones para gas natural son concentraciones máximas de ácido sulfhídrico =4.4 ppm, Azufre =200 ppm, Agua =112 mg/m<sup>3</sup> y Nitrógeno + Dióxido de Carbono = 3 % vol.

Una composición típica de gas natural se muestra en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2. Composición típica de Gas Natural (Kirk-Othmer, 1994)**  
Por ejemplo: Crudo Olds Fields, Alberta Canada

<b>COMPUESTOS</b>	<b>COMPOSICION</b>
METANO	52.34 % MOL
ETANO	0.41 % MOL
PROPANO	0.14 % MOL
BUTANO	0.16 % MOL
PENTANO Y PESADOS	0.41 % MOL
CO <sub>2</sub>	8.22 % MOL
H <sub>2</sub> S	35.79 % MOL
N <sub>2</sub>	2.53 % MOL
AZUFRE TOTAL (mg/m <sup>3</sup> )	984



## 2.2 PROCESOS DE ENDULZAMIENTO DEL GAS

La absorción es la transferencia de un componente soluble de una mezcla en fase gaseosa a un absorbente líquido, cuya volatilidad es baja en condiciones de proceso (Perry, 1992).

En los procesos de *absorción química* se utiliza como medio de separación un solvente químico, el cual reacciona con los gases ácidos para formar compuestos regenerables por medio de la acción directa o indirecta del calor. Normalmente eliminan ácido sulfhídrico y dióxido de carbono en un amplio rango de composiciones en la alimentación, obteniendo especificaciones de línea en el producto purificado. Un ejemplo es la remoción de  $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$  con  $\text{NaOH}$  o con monoetanolamina (MEA). Para reacciones irreversibles el líquido resultante debe desecharse, mientras que en las reacciones reversibles el líquido se puede regenerar. Por lo tanto las reacciones reversibles son preferidas (Chávez, 1980; Wankat, 1988).

En los procesos de *absorción física* el medio de separación es un agente físico, basándose en la afinidad de éste por los compuestos ácidos. Normalmente las presiones de operación son altas, así como las composiciones de alimentación, por lo cual la separación se efectúa disminuyendo la presión en etapas consecutivas, ya sea por medio de aire o usando calor a baja presión.

Para los procesos de *absorción-conversión directa*, se realiza una reacción química entre dióxido de azufre y ácido sulfhídrico, produciendo directamente azufre elemental. La regeneración no sigue un esquema común, pero se basa en una reacción química. Normalmente se obtienen altas purzas, pues el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  en la alimentación es muy pequeño.

Los procesos de *absorción-oxidación*, como los anteriores, involucran la obtención de azufre elemental, el cual oxida al  $\text{H}_2\text{S}$  a su forma elemental, y los agentes reactivos se reducen para ser oxidados en la etapa de regeneración. Aunque estos procesos

pueden eliminar cantidades relativamente altas de  $H_2S$ , son más adecuados para gases conteniendo pequeñas concentraciones de gas ácido (Chávez, 1980).

En los procesos de *camas catalíticas* los gases ácidos son absorbidos en "lechos" o camas de diversos materiales, de los cuales se separan por efecto de las altas temperaturas y circulación de cierta cantidad de gas dulce. Los contenidos de gas ácido permitidos en la alimentación son muy variados, y el producto obtenido normalmente está dentro de especificación.

Los sistemas de contacto líquido-gas se utilizan para la transferencia de masa, calor y cantidad de movimiento entre las fases, con las limitaciones del equilibrio físico y químico.

La destilación, evaporación, rectificación, absorción, humidificación y condensación; son algunos sistemas típicos de líquido-gas para la transferencia de masa.

Los equipos de proceso que se utilizan para contactos líquido-gas se basan en una combinación de principios de operación en tres categorías:

A) Tipo de flujo de las corrientes

A contracorriente

A corriente paralela

Flujo cruzado

B) Mecanismo bruto de transferencia

Diferencial

Integral

C) Fase continua

Gas

Líquido

En la Tabla 2.3 se presentan las características que se utilizan en los equipos de proceso que emplean el contacto líquido-gas. Muchos equipos pueden tener más de una aplicación, la cual depende de la operación unitaria en cuestión.

**Tabla 2.3. Equipos de Sistema Líquido-Gas (Perry, 1992)**

Designación de Equipo	Tipo de Flujo	Mecanismo	Fase Continua	Aplicaciones
Columna de Platos	Flujo cruzado, a contracorriente	Integral	Líquido y/o Gas	Absorción, Rectificación, Agotamiento
Columna Empacada	Contracorriente, corriente paralela	Diferencial	Líquido y/o Gas	Absorción, Rectificación, Agotamiento, Humidificación, Deshumidificación
Columna de Pared Mojada (película descendente)	Contracorriente, corriente paralela	Diferencial	Líquido y/o Gas	Absorción, Rectificación, Agotamiento, Evaporación
Cámara de aspersion	Contracorriente, Flujo cruzado, corriente paralela	Diferencial	Gas	Absorción
Recipiente agitado	Corriente Paralela	Integral	Líquido y/o Gas	Absorción,
Mezclador de líneas	Corriente paralela	Diferencial	Líquido y/o Gas	Absorción, Agotamiento
Cambiador de calor	Corriente paralela, a contracorriente	Diferencial	Gas	Evaporación

El requerimiento más importante para el diseño técnico de un equipo de absorción de gas es lograr un contacto íntimo del gas con el líquido, esto es, proporcionar un área grande de entrecarga, una elevada intensidad de renovación de entrecarga y la reducción al mínimo de la resistencia que eleva al máximo la fuerza impulsora. Los equipos más usados para este fin, son las columnas de platos y las columnas empacadas.

Los parámetros de diseño de una columna de absorción son la determinación de la velocidad de flujo del disolvente y el cálculo de las dimensiones principales del equipo (altura y diámetro de la columna). Estos parámetros se logran al evaluar, para el disolvente seleccionado con una velocidad determinada de flujo; el número de unidades teóricas de separación (etapas ó platos) mediante el uso de correlaciones.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

El procedimiento general para el diseño de los equipos, incluye los siguientes pasos:

- a) Selección de disolvente
- b) Evaluación de datos de equilibrio
- c) Balance de materia y energía
- d) Selección del tipo de columna
- e) Cálculo del diámetro de la columna (para columnas empacadas se basa por lo general en las condiciones de la inundación, y en las de platos, la velocidad óptima del gas)
- f) Estimación de la altura de la columna o el número de platos
- g) Determinación de la caída de presión

### ***Selección del disolvente***

A menudo se utiliza el agua por su abundancia y bajo costo, pero cuando el disolvente es distinto, se deben considerar las siguientes características:

Solubilidad del gas. Es deseable que el gas sea muy soluble porque esto incrementa la velocidad de absorción y reduce al mínimo la cantidad de disolvente necesario. Por lo general, los disolventes químicamente similares al soluto a ser absorbido dan una buena solubilidad.

Volatilidad. Es deseable un disolvente con una presión de vapor baja, porque el gas que sale de la unidad de absorción suele estar saturado de disolvente y puede perderse una cantidad considerable.

Corrosividad. El disolvente deberá tener el mínimo de problemas de corrosión, ya que este factor produce efectos negativos en equipos de proceso.

Costo. Depende del tipo de proceso en el que se emplee.

Viscosidad. Es deseable una viscosidad baja, porque favorece velocidades elevadas de absorción y mejora las características de transferencia de calor.

Estabilidad Química. El disolvente debe ser químicamente estable y, de ser posible, no inflamable.

Toxicidad. Debe verificarse en la hoja de seguridad del compuesto.

Bajo Punto de Congelación. Se prefiere un disolvente con bajo punto de congelación, porque toda solidificación del disolvente dentro de la columna hace que ésta sea inoperable (Perry,1992).

### **2.2.1 Principales procesos regenerativos**

Debido a la existencia de tantos procesos se deben considerar ciertos factores que permitan una adecuada evaluación y selección de un proceso de endulzamiento de gas, dentro de los cuales se encuentran los siguientes:

- a) Tipo de impurezas contenidas en la corriente de gas y líquido
- b) Concentración de las impurezas y el nivel al cual, deben removerse
- c) La selectividad requerida de gas ácido
- d) El volumen del gas o líquido que va a ser procesado y las condiciones de temperatura y presión a las que se encuentra la corriente de alimentación
- e) La posibilidad de recuperar azufre

Los procesos con agentes líquidos involucran la recirculación de una solución a contracorriente con una corriente gaseosa. La solución que se enriquece en gas ácido se regenera por medio de calor y/o reducción de la presión.

Los procesos de absorción líquida son los más empleados a escala industrial en el endulzamiento de gases.

El proceso Amisol es una tecnología recientemente desarrollada que combina las características del solvente físico y químico, no teniendo definición por alguno en específico. Ha sido utilizado en la purificación de gas de síntesis, en corrientes gaseosas dentro de la producción de metanol y amoníaco.

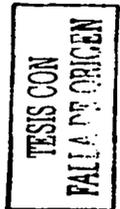
Los procesos Merox y Perco se aplican para el tratamiento de corrientes de gas natural exclusivamente para la eliminación de mercaptanos, cuando éstos son los únicos componentes ácidos, transformándolos en bisulfuros insolubles y su composición en el gas no tiene límite, dando un producto con un contenido de 2 ppm.

Para estos procesos los medios de separación son: En el caso del Merox, un catalizador metálico del grupo del hierro, y para el Perco se usa comúnmente cloruro cúprico impregnado con tierra de Fullers.

A continuación se presenta una tabla en donde se listan los procesos de endulzamiento de gas por medio de absorción química:

**Tabla 2.4. Procesos de endulzamiento de gas por medio de absorción química (Texta, 1998)**

PROCESO	ELIMINA	MEDIO DE SEPARACIÓN
Girbotol MEA	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	Monoetanolamina
Girbotol DEA	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	Dietanolamina
Girbotol TEA	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	Trietanolamina
MDEA	H <sub>2</sub> S	Metildietanolamina
Econamina	H <sub>2</sub> S	Diglicolamina
Glicol-amina	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	MDEA y Trietilenglicol
SNPA-DEA	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	Dietanolamina
Adip	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	Diisopropanolamina
Scot	H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub>	Diisopropanolamina
U-Carsol (Union Carbide)	H <sub>2</sub> S	MEA y activador



**2.2.1.1 Proceso Girbotol**

Usado como medio absorbente en soluciones acuosas de etanolaminas, con el proceso Girbotol se obtienen fácilmente las especificaciones de línea en la purificación de gas natural, hidrocarburos líquidos y gases de refinería, así como algunos gases de síntesis. No tiene limitación en presión de operación, ni en concentración de gases ácidos en la alimentación (hasta 50% total). El proceso Girbotol emplea soluciones de mono-(MEA), di-(DEA) y trietanolamina (TEA), teniendo ésta última poca aceptación comercial por las dificultades que presenta su regeneración y los altos costos que origina su adquisición y manejo.

La monoetanolamina se ha tomado como base de comparación para los demás procesos de endulzamiento de gas natural, ya que ha sido el absorbente más utilizado y probablemente el más conocido. Al compararlo con otras aminas, la MEA es un agente que resulta atractivo por su mayor estabilidad, es una base fuerte y reacciona con mayor rapidez, facilitando su recuperación; sin embargo presenta varios problemas serios que requieren de atención especial en operación y mantenimiento.

El esquema de operación es el siguiente (Figura 2.1): El gas amargo que contiene  $H_2S$  y  $CO_2$  entra a un limpiador para remover los líquidos libres, pasando después al fondo del absorbedor, donde fluye ascendentemente a través de las unidades de transferencia (normalmente se utilizan platos con capuchas que dispersan el gas), las cuales lo ponen en íntimo contacto con la solución de amina descendente. Después del último plato, el gas pasa a un eliminador de vapores que remueve la amina arrastrada, saliendo del domo de la columna ya dulce.

La amina pobre (solución MEA) se alimenta al absorbedor en el último plato, descendiendo plato a plato. Reacciona con los gases ácidos, absorbiéndolos de la corriente ascendente.

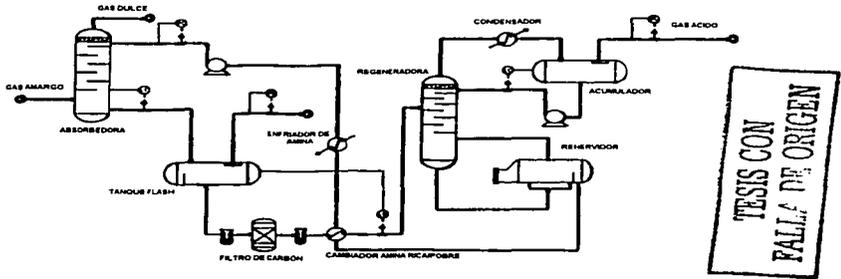


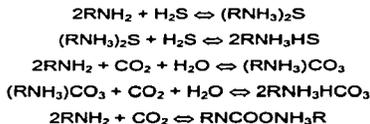
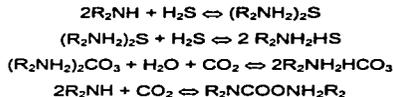
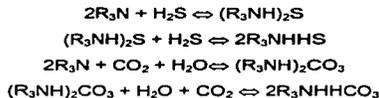
Figura 2.1. Esquema del proceso Girbotol (Martínez, 2000)

Del fondo de la columna, la solución ya enriquecida, fluye por un cambiador de calor donde es calentada por la solución pobre que proviene de la unidad regeneradora. La solución rica entra en la columna de separación o regeneración cerca del domo. Al descender, la solución rica es calentada por el vapor ascendente generado en el rehervidor, con lo cual los gases ácidos se liberan. El vapor en exceso sale con los gases ácidos del domo de la columna, separándose de ellos en el acumulador de reflujo. Los gases ácidos se remueven del sistema y el vapor condensado regresa a la columna como reflujo. La amina regenerada o pobre, fluye del fondo de la unidad regeneradora, a través del cambiador de calor rica/pobre y un enfriador hacia al absorbedor. Entre el enfriador y la columna absorbidora se coloca un tanque de almacenamiento para la solución MEA pobre.

A menudo es conveniente instalar, en la corriente de la amina rica, un tanque flash, localizado entre el absorbedor y el intercambiador de calor, para remover los hidrocarburos disueltos y una parte del gas ácido. Cuando en tales casos el  $H_2S$  se utiliza para recuperación de azufre, se instala un reabsorbedor en el domo del tanque flash (los hidrocarburos flasheados pueden usarse como combustible).

El principio de los procesos de amina se basa en una reacción reversible de una base débil con un ácido débil para formar una sal soluble en agua. La naturaleza reversible de estas reacciones permite la regeneración de la solución de amina.

A continuación se presentan los esquemas de reacción para algunas aminas:

**MONOETANOLAMINA:****DIETANOLAMINA:****TRIETANOLAMINA:**

Donde:  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$

A temperaturas bajas las reacciones anteriores se desplazan hacia la derecha, y a temperaturas altas se desplazan hacia la izquierda. Por lo que, si la amina se pone en contacto con el gas amargo a una temperatura que va de 27°C a 38°C, los gases ácidos se absorberán para formar las sales de amina. Si a esta solución se le suministra

calor y la temperatura aumenta de 115°C a 121°C, la reacción se hace reversible, los gases ácidos son desplazados y la amina se regenera, empleándose nuevamente en el proceso (Texta, 1998).

Las soluciones MEA absorben más fácilmente H<sub>2</sub>S que CO<sub>2</sub>, y lo mismo sucede en la etapa de desorción, por lo cual, a una determinada temperatura de regeneración, usualmente habrá mayor separación de H<sub>2</sub>S que CO<sub>2</sub>. En caso de estar presente sólo CO<sub>2</sub> en la amina, y en ausencia de oxígeno, la temperatura de regeneración será algo mayor que cuando se han absorbido ambos gases ácidos.

El proceso Girbotol con soluciones de MEA, maneja adecuadamente las corrientes gaseosas conteniendo gases ácidos, sin restricción en volumen o concentraciones en la alimentación (se reportan contenidos superiores a 35% de H<sub>2</sub>S y 40% de CO<sub>2</sub>), llegando a productos con purezas mayores de 0.25% de H<sub>2</sub>S y 0.3% de CO<sub>2</sub>. Asimismo, con MEA se han tratado gases con relación H<sub>2</sub>S/ CO<sub>2</sub> en un intervalo que va desde 0.014 hasta 20, y muy diferentes presiones de operación.

Aún con las enormes ventajas que la MEA ofrece y la gran experiencia adquirida con el proceso Girbotol en muchos años, el tratamiento de gases amargos presenta serios inconvenientes al usar dicho absorbente:

- La MEA degrada a compuestos no regenerativos en presencia de COS ó CS<sub>2</sub> (sobre todo del primero), lo cual produce pérdidas de solución, corrosión y formación de espuma.
- La MEA se oxida en presencia de oxígeno, formando ácidos orgánicos altamente corrosivos, que además neutralizan la amina acuosa del sistema.
- La MEA tiende a formar sales estables al calor, como tiosulfatos, representando pérdida temporal de base activa, aumento de viscosidad y contribución a una mayor corrosión.
- La MEA por sí misma no tiende a formar espuma, pero sus características provocan la inclusión de algunos agentes promotores (ácidos orgánicos,

inhibidores de corrosión, productos de degradación o algunos hidrocarburos disueltos), con lo cual el espumamiento es un gran problema, ya que reduce la capacidad de purificación de la planta, aumenta pérdidas de amina, impide regeneración adecuada y afecta adversamente la eficiencia de endulzamiento, lo que significa que el contacto entre gas amargo y amina es pobre (Chávez, 1980).

La corrosión es, quizá, el más serio problema de operación en una planta con MEA (ver Anexo 1) teniéndose las áreas más críticas en los equipos relacionados con altas temperaturas y desorción de gas ácido (intercambiador de calor, regenerador, rehervidor y condensador), sobre todo cuando se elimina solamente CO<sub>2</sub>, pues mezclas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S o sólo H<sub>2</sub>S, se pueden manejar progresivamente de manera más fácil con los materiales comunes.

### 2.2.2 Procesos no regenerativos

Los procesos no regenerativos no son aplicables en la eliminación de grandes cantidades de compuestos ácidos, pero encuentran uso en la separación de cantidades residuales de H<sub>2</sub>S remanentes después de la eliminación por otros métodos. Estos procesos permiten la reducción en concentraciones de H<sub>2</sub>S a niveles definitivamente inaccesibles por los sistemas regenerativos; sin embargo sus características elevan mucho el costo de procesamiento.

**Tabla 2.5. Procesos de endulzamiento de gas por medios no regenerativos (Texta, 1998)**

PROCESO	ELIMINA	MEDIO DE SEPARACIÓN
Lodo cáustico	H <sub>2</sub> S	Ca(OH) <sub>2</sub> en suspensión
Sosa cáustica	H <sub>2</sub> S	NaOH en solución
Permanganato	H <sub>2</sub> S	KMnO <sub>4</sub> en solución
Buffer de Mn y Zinc	H <sub>2</sub> S	Solución amortiguadora de dicromato de sodio y sulfato de zinc

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 2.3 PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LOS GASES DE DESECHO EN LOS SISTEMAS DE ENDULZAMIENTO

### 2.3.1 Proceso Claus

El proceso Claus se basa en la utilización de la reacción de oxidación del ácido sulfhídrico en aire proveniente de los procesos de endulzamiento (por ejemplo; el proceso Girbotol) para eliminarlo de los gases de combustión generando así azufre elemental.

El proceso de manera general consiste de un horno de alta temperatura FC, de dos reactores C1 y C2, y una torre de lavado C3 (Figura 2.2).

En el esquema se muestra una unidad típica del proceso Claus con los equipos de servicio (compresor P, condensadores E1 y E2). Se indica una torre de lavado C3 donde al azufre líquido es utilizado para lavar la corriente gaseosa y liberar nitrógeno, vapor de agua, compuestos de carbón y diversos compuestos de azufre que el proceso no pudo retener.

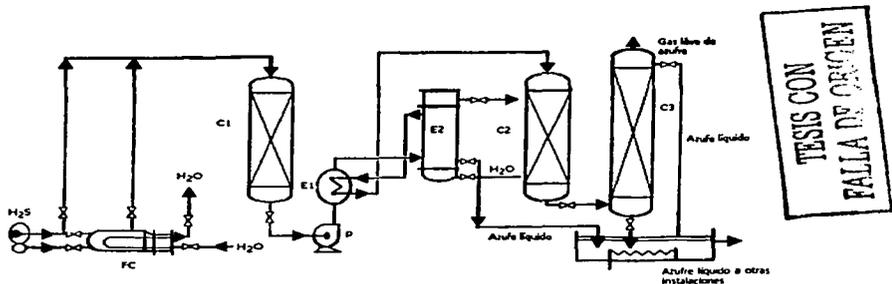
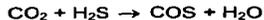
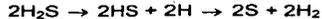
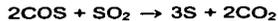


Figura 2.2. Esquema del proceso Claus (Stocchi, 1990, citado por Castro y Rivas, 2001)

En el horno FC se llevan a cabo las siguientes reacciones:



En los reactores C1 y C2 ocurren las siguientes reacciones:



A pesar de que los procesos Claus son eficientes en la conversión de compuestos de azufre al azufre elemental (95-98% de conversión), es evidente que el proceso no deja del todo limpio el producto final de H<sub>2</sub>S. Esto es debido a las limitadas condiciones de equilibrio para las reacciones que ocurren en el horno y en los dos reactores principales, y la inevitable presencia de SO<sub>2</sub> en los gases de salida; pues tampoco su conversión es absoluta. Por lo anterior siempre se tendrán COS y CS<sub>2</sub> como productos secundarios de reacción.

Por otra parte las emisiones a la atmósfera del 2 al 5% restantes de SO<sub>x</sub> son importantes, debido a los grandes volúmenes de gas generados en las plantas petroquímicas, mayoritariamente en los Centros Procesadores de Gas. Para resolver esta problemática se implementó el proceso de **SuperClaus**, el cual se basa en un catalizador selectivo que oxida completamente el H<sub>2</sub>S al azufre elemental, mismo que no es sensible a la presencia de vapor de agua, ni tampoco presenta oxidación posterior del SO<sub>2</sub>, aún en presencia de un exceso de oxígeno (**Castro y Rivas, 2001**).

## 2.4 ABSORBENTES EN LOS PROCESOS DE ENDULZAMIENTO

### 2.4.1 Características de los absorbentes

A continuación se presentan las principales características de los absorbentes en la remoción de H<sub>2</sub>S:

**Tabla 2.6. Características de los absorbentes en función del proceso (Lens, 2000)**

	I. Solvente Químico	II. Solvente Físico III. Solvente Físico-Químico	IV. Conversión Directa	V. Lecho Seco
Principio de remoción de H <sub>2</sub> S	Absorción Química	Absorción Física Físico-Química	Conversión química	a. Absorción Química b. Absorción Física
H <sub>2</sub> S Cargado	Carga limitada por estequiometría	Carga proporcional a la presión parcial del H <sub>2</sub> S	Carga limitada por estequiometría	a. Carga limitada por estequiometría b. Área superficial
Cantidad de H <sub>2</sub> S a ser removida	Grande	Muy Grande	Pequeña	Muy Pequeña
Pureza requerida	Moderada/ Alta	Baja	Moderada	a. Muy alta b. Alta
Desorción de Energía	Alta	Baja	Moderada	a. No Regenerable b. Moderada
Aplicación Típica	Propósitos Generales	Remoción de bulto	Continuo	a. Lote b. Operación Cíclica

### 2.4.1 Principales absorbentes en procesos de endulzamiento

Los procesos comerciales que utilizan absorbentes o solventes para el tratamiento de remoción de H<sub>2</sub>S se presentan a continuación:

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.7. Procesos comerciales para la remoción de H<sub>2</sub>S (Lens, 2000)

I. Procesos con solvente químico	Molaridad típica	Solvente
<b>A. Alcanolaminas</b>		
MEA	2.5 N	Monoetanolamina 15% en agua
DEA	2.5 N	Dietanolamina 26%
SNEA-DEA	3 N	Dietanolamina 32%
Amina-UCAR	5 N	Monoetanolamina (30%) con inhibidor
Amina-ST	5 N	Monoetanolamina (30%) con inhibidor
Amina-ST	5 N	Dietanolamina (55%) con inhibidor
ADIP-DIPA	4 N	Diisopropanolamina (54%)
ADIP-MDEA	4 N	Metildietanolamina (48%)
MDEA activada	4 N	Metildietanolamina (48%) con aditivos
Ucarson-HS	4 N	Metildietanolamina (48%)
Gas/ Spec	4 N	Metildietanolamina (48%)
Textreat	4 N	Metildietanolamina (48%) con aditivos
DGA	6 N	Diglicolamina
Flexsorb-SE	3 N	Amina
<b>B. Carbonato de potasio Caliente</b>		
Catacarb		Solución de Carbonato de Potasio con catalizador
Benfield		Solución de Carbonato de Potasio con Activador
Giammarco-Vetrocoke		Carbonato de Potasio Caliente
Alkacid-M		Sal potásica del ácido metilaminopropionico
Alkacid-DIK		Sal potásica del ácido dimetilaminopropionico
Ucarsof-CR		Solución Acuosa al 50%
Flexosorb-HP		Solución de Carbonato de Potasio con amina
<b>II. Procesos con solvente físico</b>	<b>Solvente</b>	
Selexol		Dimetiléter de polietilenglicol (DMPEG)
Solvente Fluor		Carbonato de Propileno
Purisol		N-metil-2-pirrolidona (NMP)
Rectisol		Metanol
Ipexol		Metanol
Sepasolv MPE		Éteres Oligoetilenglicol-Metil Isopropil (mezclados)
Cryofrac		Solvente orgánico

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Continuación tabla No.2.7

III. Procesos con solvente fisicoquímico	Solvente
Sulfinol-D Sulfinol-M Amisol Optisol Selefining Flexsorb-PS	DIPA con sulfolano (Oxido de tetrahidrotiofeno) MDEA con sulfolano (Oxido de tetrahidrotiofeno) MEA, DEA con metanol Solvente orgánico con amina Solvente orgánico con amina terciaria Solvente orgánico con amina
IV. Procesos de conversión directa	Solvente
Stretford  Unisulf  Sulfolin  LO-Cat SulFerox Hiperion Sulfint Bio-SR	Carbonato de sodio, vanadato de sodio, ácido disulfónico de antraquinona y trazas de hierro quelado Carbonato de sodio/bicarbonato, vanadio, tiocianato, carboxilato y agente aromático complejante de sulfonato Hidróxido de sodio, vanadato de sodio y catalizador orgánico Solución de Hierro con dos agentes quelantes (patentado) Solución de Hierro con agente quelante (patentado) Hierro quelado con naftaquinona Solución de Hierro con agente quelante (EDTA) Solución de Hierro con bacterias que catalizan la reoxidación de Fe <sup>2+</sup> a Fe <sup>3+</sup>
IV. Procesos de lecho fijo y otros	Medio
Iron sponge Sulfatreat Oxido de zinc Puraspec Chemsweet  Sulfa-check Hondo HS-100 Sulfa-scrub Sulfa-Guard Sulfa-check 6138/ 6139 Sofnolime RG Molecular Sieve Carbón activado Gas permeation Shell Thiopaq	Oxido de Hierro hidratado Mezcla de óxidos de Hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) con químicos Oxido de zinc Material basado en oxido de zinc Mezcla de oxido de zinc en solución de acetato de zinc con dispersante Solución de nitrito de sodio (NaNO <sub>2</sub> ) Solución de hidróxido de potasio con nitrito Solución de hexahidrotiazina Solución de poliamina con químicos Solución de aldehído de alquilamina Lecho fijo de sólidos granulares Támiz molecular Carbón Membranas Desulfuración biológica / oxidación

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 2.5 AMINAS UTILIZADAS EN EL ENDULZAMIENTO DE GAS NATURAL

### 2.5.1 Estructura y Propiedades Químicas de las aminas

La clasificación de las aminas se hace basándose en el número de hidrógenos sustituidos en el grupo amino, por lo que éstas pueden ser primarias, secundarias o terciarias. La función del grupo amino es prever la alcalinidad necesaria en la solución acuosa para la absorción de gases, el número de átomos de hidrógeno sustituidos en el grupo amino afecta al comportamiento de la alcanolamina. Las primarias son más reactivas por ser bases fuertes y las terciarias son menos reactivas por ser bases débiles, adicionalmente a dicho grupo -amino- todas tienen un grupo hidroxilo que sirve para reducir la presión de vapor. En la Tabla 2.8 se presenta la estructura química de las aminas más utilizadas en el endulzamiento de gas.

Tabla 2.8. Estructuras de las alcanolaminas (Adaptado deTexta, 1998)

AMINA	Formula Estructural	Peso Molecular
Monoetanolamina	$H_2N-CH_2-CH_2-OH$	61.08
Dietanolamina	$\begin{array}{c} \text{HN} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \searrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \end{array}$	105.14
Trietanolamina	$\begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \searrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \end{array}$	149.19
Dimetiletanolamina	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	89.01

ESTO CON  
 FALLA DE ORIGEN

En la Tabla 2.9 se presentan las principales propiedades y características de las aminas.

**Tabla 2.9. Propiedades y características químicas de las aminas (Texta, 1998; Union Carbide, 1998)**

<b>Propiedad</b>	<b>MEA</b>	<b>DEA</b>	<b>TEA</b>
Apariencia	Líquido coloreado de olor amoniacal Higroscópico	Líquido coloreado, viscoso	Líquido viscoso de color amarillo pálido
Peso Molecular	61.08	105.14	149.19
Punto de ebullición	170°C	269°C con descomposición	360°C
Punto de fusión	10.5°C	28°C	21.2°C
Flash Point	93.3°C	152°C	179°C
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.018 a 20/4	1.0919 a 30/20	1.1258 a 20/20
Presión de Vapor (mmHg)	6 a 60°C	5 a 138°C	10 a 205°C
Peligro	La explosión puede causar daño a la salud, por vía oral, intraperitoneal y subcutánea	La exposición puede causar daño a la salud, por vía oral	Al calentarse se descompone emitiendo vapores tóxicos de NO <sub>x</sub>
Peligro de Fuego	Al exponer al calor o flama	Al exponer al calor o flama	Al exponer al calor o flama
Combateir fuego con:	Espuma de alcohol y químicos	Espuma de alcohol, agua y CO <sub>2</sub>	Espuma de alcohol o CO <sub>2</sub>
Reacciona con:	Acido Acético, Acido acrílico, HCl, HF, HNO <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Puede reaccionar violentamente con materiales oxidándolos	Puede reaccionar violentamente con materiales oxidándolos

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 2.5.2 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de MEA, DEA y TEA se muestran en la Tabla 2.10.

**Tabla 2.10. Propiedades físicas de aminas (Davis, 1997)**

Propiedad	Monoetanolamina	Dietanolamina	Trietanolamina
Cas	141-43-5	111-42-2	102-71-6
Viscosidad (cp) a 25°C	18.9	351.9 (a 30°C)	600.7
Constante de Henry (atm· m <sup>3</sup> / mol)	2.45 X 10 <sup>-7</sup>	5.35 X 10 <sup>-14</sup>	3.38 X 10 <sup>-16</sup>
pH (sol. acuosa al 10%) a 25°C	12.00	11.45	10.8
pKa	9.68	9.01	7.92
Solubilidades			
Agua (calculo teórico, mg/L a 20°C)	2.465 X 10 <sup>5</sup>	3.180 X 10 <sup>5</sup>	6.273 X 10 <sup>5</sup>
Agua (x g/ 100g 20°C)	Completamente miscible	Completamente miscible	Completamente miscible
Log K <sub>ow</sub>	-1.31	-1.43	-1.75
Log FBC	-1.23	-1.32	-1.57

K<sub>ow</sub> coeficiente de partición octanol-agua; FBC, factor de Bioconcentración

### 2.5.3 Propiedades toxicológicas

Los efectos de las alcanolaminas sobre los organismos acuáticos son particularmente importantes debido a que se espera que estos compuestos se distribuyan en sistemas acuáticos. La toxicidad es rutinariamente monitoreada por sus efectos de daño potencial (muerte, tasa de crecimiento o reproducción).

Los parámetros de toxicidad normalmente son expresados en miligramos por litro (mg/L), y la EPA tiene un intervalo de valores CL<sub>50</sub> de acuerdo a las siguientes categorías descriptivas:

- a) < 0.1 mg/L, altamente muy toxico
- b) 0.1-1.0 mg/L, altamente toxico
- c) >1-10 mg/L, moderadamente toxico
- d) >10-100 mg/L, ligeramente toxico
- e) < 100 mg/L, prácticamente no toxico

El CL<sub>50</sub> se define como la concentración letal del químico (en la prueba) que causa un 50% de inhibición de la velocidad de respiración, comparado contra un estándar.

Datos de toxicidad debido a exposiciones oral y dérmica se resumen en la Tabla 2.11.

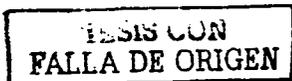
**Tabla 2.11. Dosis letal media por exposición oral y dérmica (Davis, 1997)**

PRUEBAS EN ANIMALES DE LABORATORIO			MEA DL <sub>50</sub>	DEA DL <sub>50</sub>	TEA DL <sub>50</sub>
			(g/kg)	(g/kg)	(g/kg)
Oral	Rata	Macho	1.2-2.5	1.7-2.8	8.4-11.3
		Hembra	1.1-2.7	0.7-1.7	5.5-8.9
	Ratón	0.7-15.0	3.3	5.4-7.8	
	Conejo	1.0-2.9	2.2	5.2	
	Cerdo	0.6	2.0	5.3-8.0	
Piel	Conejo		1.0-2.5	8.1-12.2	>20

DL<sub>50</sub>= Dosis letal 50%. Es la dosis de un químico que causa 50% de muerte sobre un animal de pruebas cuando se le administra por un medio distinto de la inhalación. La dosis del químico (usualmente sólidos o líquidos) esta dada como mg/kg (Spero, 2000).

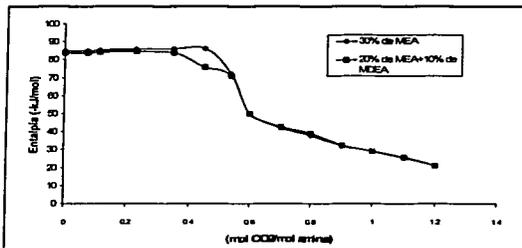
### 2.5.4 Calor de reacción

El calor de reacción no es constante para cada amina, pero generalmente decrece cuando la concentración del gas ácido en la solución aumenta. El calor de reacción para el CO<sub>2</sub> en MEA permanece prácticamente constante hasta que se aproxima a 0.5 moles de gas ácido por mol de MEA, a partir de donde el calor de reacción aumenta súbitamente.



De acuerdo a la Figura 2.3, el calor de reacción de  $\text{CO}_2$  en la MEA es constante (85 kJ/mol de  $\text{CO}_2$ ) hasta que la relación de  $\text{CO}_2$ /mol de MEA llega a 0.5 (correspondiente a la formación del ión carbamato) y después disminuye rápidamente (hasta 50 kJ/mol de  $\text{CO}_2$ ) cuando llega a 0.6  $\text{CO}_2$ /mol de MEA. Para el caso de la MDEA (amina terciaria) y  $\text{CO}_2$ , el calor de reacción disminuye conforme el  $\text{CO}_2$  reacciona la MDEA; pero siempre es menor al de la MEA por debajo de 0.6 moles de  $\text{CO}_2$  (Martínez, 2000).

Para el caso del  $\text{H}_2\text{S}$ , el calor reacción es menor que el del  $\text{CO}_2$  para la misma amina y disminuye con la concentración en la solución; pero no hace ese súbito cambio del  $\text{CO}_2$  con la MEA.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

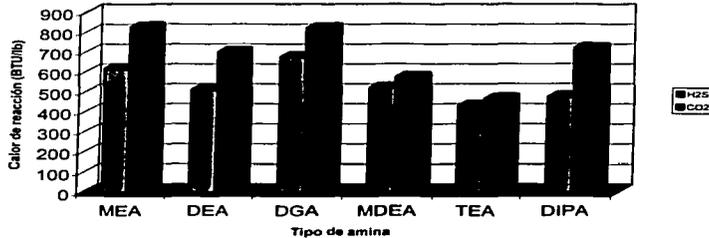
Figura 2.3. Entalpía de solución para MEA y MDEA como función de la concentración (Adaptado de Martínez, 2000)

La temperatura y la concentración de la amina son variables que afectan mayormente a la entalpía de la solución y como consecuencia el calor de reacción.

### 2.5.5 Regeneración

La regeneración es el proceso por medio del cual los gases ácidos y otras impurezas absorbidas por la solución de amina son separadas de ésta para volver a utilizarla. Para lograr tal efecto se requiere suministrar calor a la solución de amina en una medida

igual al calor de reacción. Los calores de reacción no son constantes para cada amina; pero decrecen generalmente cuando aumenta la cantidad de gas ácido en la solución (Figura 2.4.)



Nota: Los valores indicados son promedios, basados en el desprendimiento de calor cuando el gas es absorbido desde 0.0 a 0.4 moles de gas ácido por mol de amina

**Figura 2.4. Calores de reacción por absorción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> (Adaptado de Martínez, 2000)**

Para llevar a cabo la regeneración de la amina, el calor suministrado debe ser suficiente para desplazar el equilibrio de la reacción entre la amina y el gas ácido.

De la Figura 2.4 se observa que para una misma concentración de gas ácido en la solución de amina, las aminas primarias requerirán mayor calor para desplazar el equilibrio de la reacción que las aminas secundarias y las terciarias, pues la diferencia en el calor necesario para la regeneración es la diferencia entre la fuerza del enlace amina-gas, que en las aminas primarias es mayor en comparación con las otras.

Los factores como son la variación de presión y temperatura no se abarcan con total generalidad, pero se deben tomar en cuenta para la operación de regeneración, sin

duda alguna. De manera general, el calor de regeneración para MEA es entre 25 y 30% mayor que para la DEA en el caso de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>.

### **2.5.6 Degradación de las aminas**

Aniones como los formatos, oxalatos, tiosulfatos y cloruros que reaccionan con la amina y que no se regeneran con calor, son sales térmicamente estables. Su presencia puede aumentar la corrosividad y disminuyen la concentración de la amina capaz de absorber gases ácidos, por lo que, la concentración de estas sales debe ser mínima.

La MEA se degrada en un producto llamado *N-(2-hidroxietil) etilendiamina*. Este compuesto reduce la absorción de gas ácido y se vuelve muy corrosivo en niveles por arriba del 0.4% (**DuPart, 1993**).

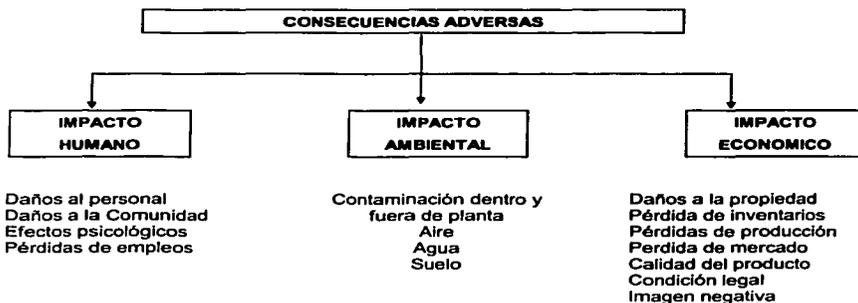
La DEA reacciona con CO<sub>2</sub> para formar la *N,N'-di(2-hidroxietil) piperazina*. Este compuesto no es corrosivo en comparación con el que se forma de la degradación de la amina primaria, posee propiedades para la remoción de gases ácidos similares a la DEA, por lo que se considera como no degradable.

Cuando una amina contiene más del 10% de sales estables al calor es recomendable eliminarlas por medio de una purificación, que es un proceso de destilación por lotes y en el caso de las aminas primarias como la MEA y de la DEA se lleva a cabo a las mismas condiciones que la regeneradora. Para la aminas secundarias (DEA y DGA) y terciarias (MDEA) se lleva a cabo en condiciones de vacío y por lo regular se hace de manera separada del proceso de endulzamiento. Cuando no se cuenta con el proceso de purificación, las sales estables se deben neutralizar.

### 2.5.7 Distribución de alcanolaminas en el ambiente

Como se ha visto anteriormente, las aminas son compuestos que se encuentran frecuentemente en aguas residuales provenientes de operaciones relacionadas a la refinación de petróleo.

Al cumplir cierto ciclo de absorción y regeneración, las aminas gastadas son desechadas comúnmente en los efluentes de descarga hacia la red municipal, trayendo consigo consecuencias no deseadas que pueden ser clasificadas como impacto humano, ambiental y económico. Dentro de estas clases generales hay categorías específicas de consecuencias como se ilustra a continuación:



**Figura 2.5. Consecuencias de verter materiales peligrosos (Villareal, 2000)**

Un modelo desarrollado por Mackay y Paterson (Davis, 1997) se utilizó para examinar la distribución de las alcanolaminas en distintos elementos del ambiente incluyendo aire, agua, tierra, sedimento, materia acuática suspendida, y biota. El modelo se basó en la fugacidad de un compuesto, la cual puede ser descrita como la tendencia a emigrar de una fase en particular. Este modelo predice la distribución de un compuesto

en equilibrio en diversos elementos, basándose en sus propiedades físicas y químicas. Su enfoque no pretende hacer una simulación del medio ambiente real.

Las predicciones del modelo para la distribución de alcanolaminas en el ambiente se resumen en la Tabla 2.12, en donde los valores de porcentaje no suman 100%, debido al redondeo que los autores utilizaron.

Los resultados de este modelo demuestran que las etanolaminas, isopropanolaminas, y las butanolaminas presentan una tendencia exclusiva de permanecer en agua. Esta tendencia por la fase acuosa se incrementa con el aumento de la sustitución (mono, di y tri-sustitución) del grupo amino.

**Tabla 2.12. Distribución de alcanolaminas en el ambiente (Davis, 1997)**  
(El porcentaje total no suma 100%, debido al redondeo)

Compuesto	Aire(%)	Agua(%)	Tierra(%)	Sedimento (%)	Materia Acuática Suspendida (%)	Biota (%)
Monoetanolamina	0.86	99.14	0.00	0.00	0.00	0.00
Dietanolamina	0.01	99.99	0.00	0.00	0.00	0.00
Trietanolamina	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Isopropanolamina	6.96	93.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Diisopropanolamina	0.61	99.38	0.00	0.01	0.00	0.00
Trisopropanolamina	0.15	99.82	0.01	0.02	0.00	0.00
Butanolamina (1-amino-2-butanol)	10.81	89.18	0.02	0.00	0.00	0.00
Dibutanolamina	1.03	98.94	0.01	0.01	0.00	0.00
Tributanolamina	0.32	99.59	0.05	0.04	0.00	0.00

Se observa una presencia mayoritaria en agua con porcentajes comprendidos en el intervalo de 89.2% a 99.1% para compuestos monosustituídos, y mayor del 99% para los trisustituídos. Basado en los bajos valores de  $K_{wo}$  (ver Tabla 2.10), el potencial de

estos materiales para distribuirse en tierra o sedimento es mínima ( $\leq 0.1\%$ ). Sin embargo, las simulaciones del modelo demostraron una distribución limitada (~5% a 11%) de compuestos monosustituidos en la atmósfera.

### **2.5.7.1 Degradación atmosférica**

Las concentraciones residuales de etanolaminas e isopropanolaminas presentes en la atmósfera son confinadas enteramente en fase vapor con algo de TEA absorbida de partículas atmosféricas. El mecanismo dominante de remoción es la reacción de estos compuestos con radicales hidroxil generados fotoquímicamente. La alta solubilidad de las etanolaminas sugiere que quizá sean removidas de la atmósfera por precipitación. La vida media de las aminas mencionadas en la atmósfera fue estimada de 4 horas para las etanolaminas y aproximadamente de 10 horas para la MIPA.

### **2.5.8 Biodegradabilidad**

Debido a que las alcanolaminas se distribuyen inicialmente en el agua, la comprensión de su destino final y tiempo de vida en medios acuáticos es muy importante. Los químicos orgánicos pueden ser removidos del agua en una variedad de formas, incluyendo la absorción, volatilización, interacción fisicoquímica y biodegradación. La biodegradación es el proceso clave para limitar y reducir la concentración expuesta de un químico a la biota (Davis, 1997).

Un amplio intervalo de pruebas de laboratorio se ha desarrollado para examinar la biodegradación de químicos orgánicos. El objetivo primario de esas pruebas es evaluar el grado al cual un microorganismo puede transformar un químico. La subyacente asunción de las pruebas de biodegradación es que los resultados de esos estudios de laboratorio proporcionarán información sobre el destino en el medio ambiente de un químico. La información derivada de esas pruebas ha sido usada para predecir las velocidades y estimaciones para la reducción de la masa total de un químico en un componente específico del medio ambiente. Sin embargo, las pruebas de

biodegradación en sí mismas no son definitivas; pero serán incluidas como parte de una evaluación global para la seguridad del medio ambiente.

La Organización para el Desarrollo y la Cooperación Económica **OECD** (por sus siglas en inglés), ha clasificado los métodos para pruebas de biodegradación en un sistema secuencial o pautado, comenzando con las relativamente baratas y rápidas, pruebas de filtraje; y progresivamente aunados los métodos más complejos. Una lista parcial de las pruebas estandarizadas para biodegradación se presenta en la Tabla 2.13. Las pruebas de biodegradación pueden ser agrupadas en tres categorías: Pruebas de Filtraje, Pruebas que miden la Biodegradación Inherente, y Pruebas de Simulación. En general, estas pruebas difieren en términos de la fuente, concentración y aclimatación del inóculo, la concentración del compuesto en la prueba; y la técnicas analíticas utilizadas para la medición.

El primer nivel de las pruebas de biodegradación incluye la prueba de filtraje para la "disposición a la biodegradabilidad". Estas son fáciles de llevar a cabo, de corta duración y relativamente baratas. Un gran número de compuestos pueden ser rutinariamente tamizados usando esta metodología. En las pruebas de filtraje, la biodegradación es examinada bajo condiciones estrictas, a menudo involucrando bajas concentraciones en la prueba, cantidad de químico como fuente única de carbono y energía; y un inóculo no adaptado o no aclimatado. Los resultados de esas pruebas son presentados usualmente como porcentaje de biodegradación después de un tiempo interno especificado, y son expresados como porcentaje de Carbono Orgánico Disuelto (COD) removido, porcentaje de producción de  $\text{CO}_2$ , u oxígeno consumido como un porcentaje de la demanda teórica de oxígeno (DTO).

Un compuesto se define como "**fácilmente biodegradable**" por las pautas de **OECD** si el 70% del COD es removido, si el 60% de remoción de la demanda teórica de oxígeno (DTO) o 60% de la producción teórica de  $\text{CO}_2$  se realiza en un periodo de diez días después de iniciar la biodegradación.

Si una prueba de disponibilidad pasa, el compuesto no se espera que persista en el medio ambiente. Sin embargo, el fallo de pasar una prueba de filtraje no indica que el material es resistente a la biodegradación, pero quizá indique que un periodo de aclimatación es requerido o que el material fue tóxico hacia el inóculo. Un compuesto que fallará las pruebas de filtraje sería analizado por la biodegradación inherente. Un resultado positivo en una prueba inherente indica que un químico tiene el potencial para pasar por la biodegradación dadas las circunstancias correctas.

Las pruebas de filtraje e inherentes también pueden ser usadas para evaluar la degradación primaria y terminal.

La degradación primaria ocurre cuando el material intacto es transformado tal que las propiedades básicas del químico se pierden; pero quizá no incluya una conversión completa en materiales inorgánicos ( $\text{CO}_2$  y sales). La conversión completa de un químico a biomasa y productos finales inorgánicos tales como  $\text{CO}_2$  y agua, es referida como **mineralización o última biodegradación**.

La biodegradación de etanolaminas ha sido extensamente estudiada en una variedad de pruebas de filtraje diseñadas para medir la disposición a la biodegradabilidad. La serie de datos disponibles más empleada de esos compuestos son los resultados de la prueba de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO). Históricamente, la prueba de DBO ha sido usada para proveer información en las cargas de aguas negras y eficiencia en el tratamiento para desechos. La DBO relaciona la cantidad de oxígeno consumido por microorganismos durante la degradación de materia orgánica como un indicador relativo de biodegradabilidad. Los valores de DBO son reportados normalmente sobre la base de incubación de la prueba, por ejemplo 5 días ( $\text{DBO}_5$ ). Distintos laboratorios han examinado la biodegradación de alcanolaminas usando pruebas de DBO y han reportado un amplio intervalo de valores (ver sección 2.5.8.2). MEA ha reportado valores de DBO de 40-60%, mientras que los valores de DBO para TEA y DEA están en un intervalo aproximado de 7% a uno elevado de 88%.

Tabla 2.13. Métodos para pruebas de biodegradación (Davis, 1997)

Prueba	Representa	Duración (d)	Inóculo y Concentración	Concentración (mg/L)	Análisis
<b>A. Pruebas para biodegradabilidad disponible</b>					
Botella cerrada	Agua superficial	30	≤5 ml de efluente/L	2-10	OD
Demanda bioquímica de oxígeno DBO	Agua superficial o aguas negras	5-28	Variado(bajo)	3-20	OD
Filtraje modificada OECD	Agua superficial	28	0.05% de efluente de aguas negras, agua superficial, o extracto de sedimento	10-40	COD
Sturm modificada	Agua superficial	28	1% de efluente municipal de aguas negras	10-20	COD y CO <sub>2</sub>
AFNOR francesa	Agua de río contaminado	42	(5±3)X10 <sup>7</sup> bacterias/mL	40	COD
MITI japonesa	Planta de tratamiento de aguas negras	28	30 mg de lodo/L	50-100	COD y OD
<b>B. Pruebas para biodegradabilidad inherente</b>					
Zahn-Wellens	Planta de tratamiento de aguas negras	28	Sólidos secos de lodos activados de 0.2 a 1.0 g/L	5-20	~400 COD
SCAS modificada	Planta de tratamiento de aguas negras	28	Sólidos secos de lodos activados 2.5 g/L	5-20	COD
<b>C. Pruebas de simulación</b>					
Unidades acopladas	Procesos continuos completamente mezclados de lodos activados	Variado	Sólidos secos de lodos activados 2.5 g/L	12	COD

TESIS CON  
 FALTA DE ORIGEN

OD, Oxígeno disuelto; OECD, Organización para el Desarrollo y Cooperación Económica; COD, Carbono orgánico disuelto; AFNOR, Asociación Francesa de Normalización; MITI, Ministerio para tratados internacionales e Industria; SCAS, Lodos activados semicontinuos; (d) días

El intervalo de valores DBO observados para las etanolaminas se hizo más creíble por el hecho de que las pruebas DBO fueron realizadas por distintos laboratorios independientes usando microorganismos de una amplia variedad de diferentes fuentes.

La variabilidad inherente en las pruebas DBO, tal como muchas otras pruebas de filtraje para biodegradación, ha sido atribuida al inóculo. Aunque los valores DBO para estos compuestos mostraron un intervalo amplio, estuvieron normalmente mayores al 60%. Esos altos valores demuestran que, aún bajo condiciones extremas de la prueba de DBO, las etanolaminas son *biodegradables*.

Las etanolaminas también mostraron pasar la biodegradación en pruebas de filtraje que generalmente fueron seguidas con las pautas de OECD para la disponibilidad a la biodegradabilidad. Normalmente la MEA, DEA y TEA; han sido reportadas bajo extensiva biodegradación usando los métodos de prueba OECD. La degradación de las etanolaminas fue usualmente completada (mineralización) de ahí que la pérdida de COD de estos sistemas fue típicamente >90%. No obstante la producción de CO<sub>2</sub>, no fue siempre registrada. En un estudio en el cual la producción de CO<sub>2</sub> fue reportada, 92% de degradación de MEA sería contabilizada como CO<sub>2</sub>.

Una serie de pruebas de biodegradación inherente han sido realizadas por distintos laboratorios independientes para evaluar el potencial de biodegradación de etanolaminas (ver sección 2.5.8.2). Los métodos de pruebas para la biodegradación inherente son menos severos que las pruebas de filtraje y generalmente incluyen condiciones más favorables para la biodegradación. A menudo las pruebas inherentes incluyen una alta concentración de inóculo, el cual provee a una gran diversidad de microorganismos. Las pruebas de biodegradación inherente pueden incluir una aclimatación o preacondicionamiento del inóculo, y esta aclimatación ha sido reportada para incrementar la probabilidad de biodegradación. Como resultado, el grado y la velocidad de degradación de etanolaminas fue mayor en las pruebas inherentes que en los datos reportados para los estudios de filtraje. Por ejemplo, la DBO<sub>5</sub> para DEA fue <30% usando un inóculo no aclimatado. Sin embargo, el mismo DBO<sub>5</sub> para DEA se incrementó entre 77%-97% cuando un inóculo aclimatado fue incluido en la prueba. En una serie por separado de estudios de laboratorio usando las pruebas inherentes OECD, la degradación de la MEA, DEA y la TEA se aproximó al 100% usando inóculo

aclimatado. De las pruebas en los materiales, éstos casi fueron mineralizados a CO<sub>2</sub> con niveles reportados consistentemente > 90%.

Se han tenido únicamente unos cuantos reportes de estudios de filtraje o inherentes examinando la biodegradación de las isopropanolaminas (MIPA, DIPA y TIPA). En la prueba de DBO, se notó alguna biodegradación en las tres, con valores de DBO reportados de un intervalo de ~40% a 50%. Como con la etanolaminas, la aclimatación del inóculo incrementó la velocidad y grado de degradación de las isopropanolaminas. Por ejemplo, el DBO<sub>5</sub> para MIPA y TIPA fue usualmente <5% usando un inóculo no aclimatado, pero los valores de DBO<sub>5</sub> usando un inóculo aclimatado aumentaron entre 40%-50%.

Las pruebas de filtraje y biodegradación inherente demuestran que las etanolaminas e isopropanolaminas son biodegradables y no se esperaría que permanezcan en muchos elementos del ambiente. Debido a que estas pruebas son a menudo usadas en la determinación de aceptabilidad en el ambiente de un material, es importante comprender el tipo de información provista por estos métodos. *Las pruebas de filtraje e inherentes pueden ser usadas para proveer estimaciones conservadoras de biodegradación; pero usualmente no son suficientes para proporcionar datos cinéticos extraordinarios.* La aplicación cuantitativa de la información de estas pruebas a través de los diversos elementos del ambiente para predecir el destino real en el medio ambiente deberá hacerse con precaución.

Un acercamiento más realista para juzgar el destino final de un químico es a través del uso de las pruebas de simulación. Esas pruebas de laboratorio se realizan con muestras reales del medio ambiente usando concentraciones realistas del químico en la prueba.

Esos estudios a menudo usan pruebas químicas de C<sup>14</sup> para ayudar en la determinación de balance de materia y pueden proveer evidencia inequívoca de biodegradación. Por mucho las simulaciones son más cercanas a las condiciones reales

del medio ambiente, éstas proporcionan información sobre la velocidad y biodegradación en elementos específicos del medio ambiente. Esos elementos pueden incluir agua superficial y subterránea, tierra y sedimento de río, o aguas de tratamiento. Las pruebas específicas de simulación para examinar el destino y tiempo de vida de las alcanolaminas seleccionadas se han llevado a cabo en lodos activados, tierra y sistemas acuáticos de agua dulce. La velocidad y biodegradación junto con la mineralización fueron normalmente determinados en múltiples matrices del medio ambiente. Los estudios de biodegradación usando microorganismos provenientes de desechos municipales e industriales se utilizaron para evaluar la biodegradación de etanolaminas e isopropaniolaminas. Los resultados de las pruebas de simulación para biodegradación involucrando lodos activados o aguas residuales indicaron que las alcanolaminas en general, experimentarían una transformación extensiva y remoción en muchos sistemas de tratamiento de desechos. Por ejemplo, los resultados de las pruebas de unidades acopladas usando lodos activados ~2500 mg/L, demostraron una remoción >90% de TEA y DEA, con COD después de 7 días. Usando  $^{14}\text{C}$ -TEA, se observó una rápida mineralización de TEA a  $^{14}\text{CO}_2$  con vidas medias en el intervalo de 6 a 16 horas.

El destino de diisopropanolamina ha sido examinado en pruebas de simulación usando lodos activados. En lodos activados diluidos (<900mg/L sólidos) se observó una rápida degradación de  $^{14}\text{C}$ -DIPA a  $\text{CO}_2$  con remoción completa de DIPA de 72 a 120 horas. Por ello la DIPA ha mostrado tener un mejor metabolismo durante la biodegradación aerobia que la TIPA, también se esperaría una conducta similar bajo sistemas de lodos activados para una completa mineralización. Hay que hacer notar que la concentración de las alcanolaminas en estos estudios fue < 12ppm, y refleja los niveles que serían observados en muchos tratamientos de desechos.

El impacto de altas concentraciones de etanolaminas sobre lodos activados se examinó usando la prueba OECD de inhibición. Esta prueba es usada para evaluar el potencial de impacto de un químico sobre los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Estas pruebas demostraron que el  $\text{Cl}_{50}$  para MEA, DEA y TEA fue un nivel más grande a 1000

mg/L (Tabla 2.14). El  $Cl_{50}$  se define como la concentración del químico (en la prueba) que causa un 50% de inhibición de la velocidad de respiración de los lodos activados, comparado contra un estándar. Estos datos indican que las etanolaminas e isopropanolaminas podrían ser fácilmente tratadas en plantas típicas de tratamiento de aguas residuales y no causarían inhibición sobre los microorganismos en los lodos.

Tabla 2.14. Inhibición de alcanolaminas en lodos activados (Davis, 1997)

Prueba de inhibición OECD en Lodos activados	3-h $Cl_{50}$ (mg/L)
Monoetanolamina	>1000
Dietanolamina	>1000
Trietanolamina	>1000

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Una serie de estudios relacionados se han completado, examinando el destino y tiempo de vida en alcanolaminas seleccionadas en tierra y medios ambientes acuáticos. En sistemas de agua limpia, los bajos niveles de etanolaminas e isopropanolaminas reportaron ser mineralizadas a  $CO_2$ . La cantidad de alcanolamina mineralizada va de un intervalo de 1% a 70% (ver sección 2.5.8.2). Esta variabilidad en la mineralización puede ser atribuida al origen del lago o al inóculo de agua de río. En alguno de esos estudios la velocidad de mineralización quizá se haya limitado por bajos niveles de biomasa o condiciones ambientales adversas. No obstante esta variabilidad, la degradación de vida media para esos materiales fue comparada en ambos ambientes, lago o agua de río, los cuales indican que los organismos responsables de la degradación de alcanolaminas están dispersos en medios ambientes acuáticos.

En suma una gran variedad de pruebas (filtraje, inherentes, simulación) han indicado que las alcanolaminas son fácilmente susceptibles a la biodegradación, con vidas medias normalmente entre 1 día a 2 semanas. La biodegradación de estos compuestos es a menudo completa, con  $CO_2$  como el producto dominante de degradación. Una serie de pruebas de simulación ha mostrado que los microorganismos responsables para la degradación de las alcanolaminas están ubicados en lodos activados, tierra y

medios ambientes acuáticos de agua limpia. Basándose en estos estudios, no se esperaba que las alcanolaminas permanecieran en distintos ambientes terrestres aeróbicos o acuáticos.

### **2.5.8.1 Rutas metabólicas**

El uso de cultivos vírgenes empleando microorganismos ha sido una valiosa herramienta en la elucidación de rutas metabólicas de degradación para un amplio intervalo de químicos orgánicos. Una variedad de diversos microorganismos que han sido aislados, son capaces de degradar a las alcanolaminas. Se han identificado diversos cultivos que utilizan a las alcanolaminas como fuente única de nitrógeno, energía y carbono.

Distintas rutas metabólicas han sido propuestas, en las cuales los microorganismos quizá degradan a las etanolaminas. Una ruta propuesta, asociada con una bacteria gram-negativa en forma de bastón, se detalla en la Figura 2.6.

Este microorganismo fue aislado de lodos activados y fue capaz de utilizar las etanolaminas como fuente única de carbono y energía para su crecimiento. La degradación putativa de las enzimas parece estar inducida desde que los cultivos bacterianos son expuestos a las etanolaminas, conteniendo altos niveles de la enzima degradativa correspondiente, en comparación con los cultivos no expuestos.

Esta ruta degradativa en su forma esquemática es muy similar a la ruta que se reportó estar presente en la levadura de *Rhodotorula mucilagenosa* y una *Acetobacteria* aerobia aislada (Davis, 1997).

En ambos casos, la TEA fue degradada en DEA y MEA para dar productos finales tales como el amoníaco, glicolaldehído y acetato.

Los productos intermedios que se generan son el óxido de trietanolamina, glicolato, glioxilato, o-fosfato de etanolamina, acetaldehído, semialdehído tartrónico, dióxido de carbono, glicerato y piruvato.

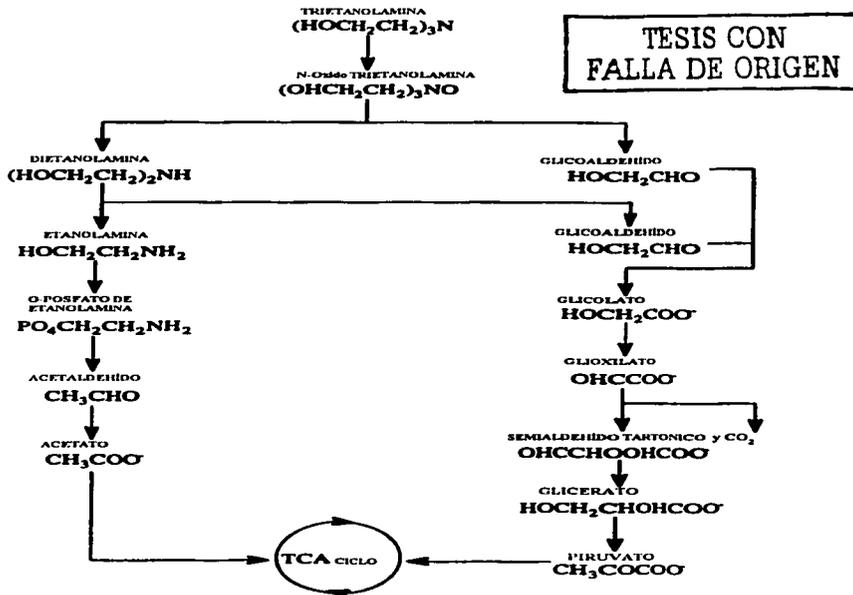
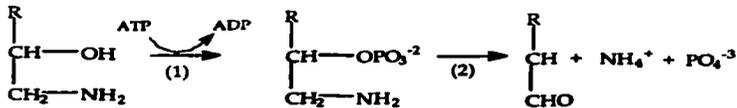


Figura 2.6. Ruta propuesta para el metabolismo de TEA, DEA Y MEA; por una bacteria gram-negativa. TCA, ácido tricarbóxico (Williams y Calvey, 1982)

Una ruta degradativa por separado ha sido descrita por la *Erwinia carotovora*, la cual indica el crecimiento de la bacteria usando etanolamina o monoisopropanolamina como fuente única de nitrógeno, resultando en la producción de acetaldehído o

propionaldehído, respectivamente (Figura 2.7). Sin embargo, este microorganismo fue incapaz de usar MEA o MIPA como fuente única de carbono para su crecimiento.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 2.7. Ruta propuesta para el metabolismo de alcoholes amino por *Erwinia Carotovora*. Claves para enzimas: (1) ATP-alcohol amino fosfotransferasa; (2) alcohol amino O-fosfato fosforilasa (Jones y Turner, 1973)

### 2.5.8.2 Estudios de biodegradabilidad

Las pruebas de biodegradabilidad se realizan en base a las tablas que a continuación se muestran como : Biodegradabilidad, Inherentes y de Simulación.

Tabla 2.15. Pruebas para la disposición a la biodegradabilidad (Filtraje)

Prueba de filtraje OECD modificada	Porcentaje de COD removido	Comentarios
Monoteanolamina	94 (28d)	Inóculo de aguas negras concentración inicial de ~20 mg/L COD
Dietanolamina	100 (19d)	Inóculo de aguas negras 3-20 ppm COD concentración inicial
Trietanolamina	96 (19d)	Inóculo de aguas negras 3-20 ppm COD concentración inicial

Tabla 2.16. Pruebas para la disposición a la biodegradabilidad (DBO)

Pruebas DBO	Porcentaje de degradación				Comentarios
	5d	10d	20d	>20d	
Monoetanolamina	34		40		Inóculo de aguas negras Degradación ocurrida después de un periodo de 2d
	0	58.4	64	75	Cepa filtrada de aguas negras, 2.5 ppm de concentración inicial
	71				Inóculo filtrado de aguas negras
Dietanolamina	40				Inóculo de aguas negras 100ppm concentración inicial 14% de COD removido
	0.9	1.4	6.8		Inóculo de aguas negras 2.5 ppm de concentración inicial
	17	72	88		Inóculo de aguas negras
	2	60	76		Inóculo de aguas negras Matriz sintética de agua de mar
	2				Efluente de "planta de tratamiento de aguas residuales" como inóculo
				10	Inóculo de aguas negras 2 ppm de concentración inicial
	11	36	58	94	Inóculo enriquecido de aguas negras 2 ppm de concentración inicial
Trietanolamina	0	0.8	6.2		Inóculo de aguas negras 2.5 ppm de concentración inicial
	8	9	66		Inóculo de aguas negras
	56	65	69		Inóculo de aguas negras
		0			Matriz sintética de agua de mar
	5				Inóculo de aguas negras
				0	Efluente de "planta de tratamiento de aguas residuales" como inóculo
Isopropanolamina	0				Inóculo de aguas negras 2 ppm de concentración inicial
	0	0	61		Inóculo enriquecido de aguas 2 ppm de concentración inicial
	4				Inóculo de aguas negras
Dilisopropanolamina	5.1	34	46		Inóculo de aguas negras
		37	38		
Trisopropanolamina	0	0	39		Inóculo de aguas negras
	0	46	>46		Inóculo de aguas negras 2.5 ppm de concentración inicial

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Tabla 2.17. Pruebas para la disposición a la biodegradabilidad (Prueba Sturm)**

Prueba de Sturm modificada	Porcentaje de COD removido después de 28 d	Porcentaje de mineralización a CO <sub>2</sub> después de 28d	Comentarios
Monoetanolamina	97	92	Inóculo de aguas negras
	—	97	Efluente secundario como inóculo

**Tabla 2.18. Pruebas para la disposición a la biodegradabilidad (Prueba Afnor)**

Prueba de AFNOR modificada	Porcentaje de COD removido 28 d	Porcentaje de COD removido 42d	Comentarios
Monoetanolamina	—	—	No hay información
Dietanolamina	97	98	Inóculo de aguas negras 40 ppm COD de concentración inicial
Trietanolamina	—	97	Inóculo de aguas negras 40 ppm COD de concentración inicial

**Tabla 2.19. Pruebas para la disposición a la biodegradabilidad (Prueba MITI)**

Prueba MITI	Porcentaje de DTO (14d)	Porcentaje de COD removido (14d)	Pasa	Comentarios
Monoetanolamina	—	—	Pasó	Inóculo de lodos activados
Dietanolamina	3	0	Pasó	Inóculo de lodos activados 50 ppm de Concentración inicial
Trietanolamina	2	0	Pasó	Inóculo de lodos activados 100 ppm de Concentración inicial

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Tabla 2.20. Pruebas de Biodegradación inherente (Prueba DBO)**

Pruebas DBO	Porcentaje de degradación				Comentarios
	5d	10d	20d	>20	
Monoetanolamina	-				No hay información
Dietanolamina	97				Bacteria aislada de un fluido degradado y de aguas negras. Varias concentraciones, oxidación máxima a 500 ppm
	77				Inhibición a 2000 mg/L Efluente de una planta de tratamiento biológico de aguas residuales usando inóculo aclimatado
Trietanolamina	28				Efluente de una planta de tratamiento biológico de aguas residuales usando inóculo aclimatado
		28			Inóculo de lodos activados 500 ppm de concentración inicial con 15 d de aclimatación
	43				Inóculo aclimatado de aguas negras
Triisopropanolamina	51	75		>75	No hay información

**Tabla 2.21. Pruebas de Biodegradación inherente (Filtraje)**

Prueba de filtraje OECD modificada	Porcentaje COD removido (d)	Comentarios
Monoetanolamina	99 (28d)	Inóculo preacondicionado de aguas negras, concentración inicial de aproximadamente 20 mg/L

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.22. Pruebas de Biodegradación inherente (Prueba Sturm)

Prueba de Sturm modificada	Porcentaje de COD removido después de 28 d	Porcentaje de mineralización a CO <sub>2</sub> después de 28d	Comentarios
Monoetanolamina	96	62	Inóculo preacondicionado de aguas negras, concentración inicial de aproximadamente 20 mg/L
Dietanolamina	97	88	Inóculo de lodos activados, concentración inicial 10 ppm COD con 14 d de aclimatación
Trietanolamina	100	91	Inóculo de lodos activados, concentración inicial 10 ppm COD con 14 d de aclimatación

Tabla 2.23. Pruebas de Biodegradación inherente (Prueba Zanh-Wellens)

Prueba Zanh-Wellens	Porcentaje de COD removido en 14 d	Comentarios
Monoetanolamina	-	No hay información
Dietanolamina	94	Concentración inicial 400 ppm de inóculo de lodos activados
Trietanolamina	89	Concentración inicial 1000 ppm COD
Isopropanolamina	44 (24d)	inóculo de lodos activados en 10 d

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 2.24. Pruebas de simulación

Compuesto	Método	Conc. Inicial de compuesto	Inoculo	Velocidades/Comentarios	
Dietanolamina	Extinción	21 ppm	Agua de río y Pseudomonas	5% mineralización a CO <sub>2</sub> a 4d	
		210 ppm	Agua de río y Pseudomonas	55% mineralización a CO <sub>2</sub> a 4d	
		21ppt	Agua de río y Pseudomonas	32% mineralización a CO <sub>2</sub> a 4d	
	Unidades Acopladas	12 ppm COD	2500 ppm Sólidos supendidos	94% COD removido en 7 d	
Trietanolamina	Extinción	1 ppm	Agua de río	31% mineralización a CO <sub>2</sub> en 14 d	
		1 ppm	Agua de río	1.2 mineralización a CO <sub>2</sub> en 14 d (agua ácida)	
	Extinción	50 ppm	Agua de río y residual	10 d aclimatación y vida media de 7 d 90% DBO	
		Prueba por lote	50 ppm	Aclimatado de lodos activados	Velocidad: 19.5 mg COD/g· h 97% Remoción
	Extinción	50 ppm	Agua de río y residual	28 d de aclimatación	
		Unidades acopladas	12 ppm COD	2500 ppm ssm	70% DBO de ThOD 10d
		Sistema por lotes	0.7 ppm	Tierra y sales minerales	91% COD remoción en 7d
			100 ppm	Tierra y sales minerales	Tierra y sales minerales mineralización: 0.406 d <sup>-1</sup> t <sub>1/2</sub> =1.4 d
		1000 ppm	Tierra y sales minerales	mineralización: 0.498 d <sup>-1</sup> t <sub>1/2</sub> =5.4 h	
		0.6 ppm	Lodos activados municipales (164 mg/L ssm)	mineralización: 0.129 d <sup>-1</sup> t <sub>1/2</sub> =9 h	
		0.6 ppm	Lodos activados municipales (164 mg/L ssm)	mineralización: 1.92 d <sup>-1</sup> t <sub>1/2</sub> =16 h	
		5.7 ppm	Lodos activados municipales (818 mg/L ssm)	mineralización: 1.04 d <sup>-1</sup> t <sub>1/2</sub> =6 h	
		0.6 ppm	Lodos activados municipales (818 mg/L ssm)	mineralización: 2.86 d <sup>-1</sup> t <sub>1/2</sub> = 10 h	
0.6 ppm		Agua de río	mineralización: 2.86 d <sup>-1</sup> t <sub>1/2</sub> = 10 h		
5.7 ppm			mineralización: 1.69 d <sup>-1</sup> t <sub>1/2</sub> = 1.9 h		

		100 ppb		mineralización: 0.359 d <sup>-1</sup> periodo de 10 a 14 d
	Sistema por lotes	500 ppb	Agua de río	$t_{1/2}=1.2 h$ mineralización: 0.558 d <sup>-1</sup> periodo de 6 a 10 d
		100 ppb	Agua de río + sedimento	$t_{1/2}=1.1 h$ mineralización: 0.385 a 0.724 d <sup>-1</sup>
		500 ppb	Agua de río + sedimento	$t_{1/2}=1.8 a 7.2 d$ mineralización: 0.096 a 0.563 d <sup>-1</sup>
Isopropanol-amina	Lotes	~ 160 ppm	Digestión anaerobia de lodo	22 mg L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>
Diisopropanol-amina	Sistema por lotes	10 ppm-1000 ppm	Tierra	$t_{1/2}=10 a 27 d$ 68 a 76% mineralización a CO <sub>2</sub>
		0.5 ppm a 5 ppm	Lodos activados municipales	$t_{1/2}=1.1 a 2.3 d$ 57 a 86% mineralización a CO <sub>2</sub>
		0.6 ppm	Agua de río	$t_{1/2}=2.7 d$ 57 a 86% mineralización a CO <sub>2</sub>
Triisopropanol-amina	Sistema por lotes	3.3 ppm	Tierra	$t_{1/2}=2 d$ 66 a 72% mineralización a CO <sub>2</sub>
		2.3 ppm	Agua de lago/ sedimento	$t_{1/2}=14.3 d$ 62% mineralización a CO <sub>2</sub>

(Continuación tabla 2.24)

**AFNOR**, Asociación Francesa de Normalización; **MITI**, Ministerio para tratados y comercio internacional.

**Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO)**, se define como las partes de oxígeno consumido por parte de compuesto durante la degradación. Este valor se expresa como un porcentaje de la demanda total de oxígeno DTO.

**OECD**, Organización para el Desarrollo y Cooperación Económica

**DTO** se refiere a la demanda teórica de oxígeno del compuesto y es calculado en su completa mineralización en compuestos inorgánicos.

**SSLM**, Sólidos suspendidos de líquido mezcla.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **CAPITULO 3. TECNOLOGIAS DE RECUPERACION DE AMINAS GASTADAS**

### **3.1 NEUTRALIZACIÓN**

Este método tiene como fin neutralizar las sales de amina estables al calor que se forman a partir de la degradación de las soluciones de alcanolaminas que se utilizan ampliamente en el endulzamiento de gas natural.

Las sales estables al calor se denominan así, debido a que no se regeneran con el suministro de calor, como en el caso de los gases ácidos, que son liberados de las soluciones de etanolamina en las unidades de regeneración. Las sales estables incluyen formatos, acetatos, glicolatos, oxalatos, tiocianatos, sulfatos, sulfitos y cloruros. Estos compuestos disminuyen la capacidad de arrastre de los gases ácidos por la amina, incrementan la viscosidad de la solución, causan corrosión, y por lo tanto incrementan los costos de operación.

Uno de los procesos de neutralización de sales se basa en la utilización de una solución acuosa de KOH o una base alcalina de NaOH,  $K_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$  o  $Na_2CO_3$  formulada con alcanolaminas.

Este proceso se puede usar en las aminas comúnmente usadas en el tratamiento de gas. Los ejemplos de las aminas más utilizadas incluyen: Metildietanolamina (MDEA), Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Diisopropanolamina (DIPA), 2-Amino-2-Metil-1-propanol (AMP), Monoisopropilamina (MIPA), Metilmonoetanolamina (MMEA), Etilmonoetanolamina (EMEA), Butilmonoetanolamina (BMEA), Trietanolamina (TEA), Diglicolamia (DGA) o mezclas de ellas (**Rooney, 1999**).

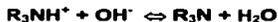
Preferentemente las soluciones de MDEA, MEA, DEA o mezclas de las mismas; son las que tienen mayor uso en la industria del endulzamiento de gas. La concentración de la solución de KOH preferentemente es de 35 a 50% en peso. Por conveniencia, las soluciones comerciales de KOH contienen 40 a 45% de agua.

Las formulaciones de una amina con una base alcalina metálica contienen 40 a 45% en peso de la base alcalina. Las bases más usadas son el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio y mezclas de ellas. La base alcalina más preferida es el KOH, generalmente tiene un bajo punto de congelación que es compatible con las soluciones amina/agua generalmente usadas en la industria del tratamiento de gas.

La principal ventaja de la solución de KOH es que genera menor cantidad de sólidos, incrementando el ciclo de utilización de las soluciones de amina antes de que sean desechadas.

La neutralización con NaOH no incrementa el tiempo de vida útil de las aminas, tal neutralización resulta en la formación de sólidos en la solución de amina. Esos sólidos son perjudiciales para la operación de las unidades de aminas e inducen pérdida del solvente, incrementan las actividades de mantenimiento y ocasionalmente cierre de plantas. Sin embargo su uso es grande debido a su bajo costo.

Adicionalmente existen otros neutralizantes comerciales como el DHM<sup>®</sup>, que al igual que en las otras soluciones, su función es incrementar el pH del sistema y convertir la sal de amina en una sal inorgánica, con el beneficio de la desprotonación de la amina, haciéndola viable nuevamente para la remoción de gases ácidos. El efecto neto se muestra en la siguiente reacción para una amina terciaria:



Si bien es cierto que la degradación de las soluciones de etanolaminas es causada por la presencia de ciertas impurezas como el sulfuro de carbono, sulfuro de carbonilo, y mercaptanos en la corriente de gas a ser purificada; también el aire contribuye a dicha degradación (Burns, 1995).

En algunas ocasiones se utiliza un estabilizador, que es un compuesto químico el cual estabiliza o inhibe, la MEA o DEA en contra de la degradación y se adiciona en una cantidad de 4 a 25% por peso de la solución total y preferentemente entre 10 y 20% en peso, basado en el peso de la MEA o DEA en la solución. El estabilizador más común es la MDEA  $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ , ya que es relativamente soluble en agua y tiene un alto punto de ebullición (**Faucher, 1989**).

### **3.2 INTERCAMBIO DE IONES**

Este tipo de tecnología es aplicable a cualquier tipo de alcanolamina, y al igual que otros procesos de remoción, encuentra su uso primordial en la eliminación de sales estables al calor.

El intercambio iónico es un proceso en el que los iones de una cierta concentración que se encuentran en una solución son eliminados de ésta por la adsorción sobre un material sólido (resina o intercambiador de iones) al reemplazar una cantidad equivalente de otros iones de misma carga que estaban originalmente presentes sobre el sólido.

Las reacciones de intercambio iónico son reversibles y selectivas. Si el "esqueleto" de la resina se representa por R, se puede escribir la siguiente ecuación:



Este tipo de reacciones se rigen por la ley de los equilibrios, es decir, que éstas se llevan a cabo hasta que las concentraciones de los iones que intervienen en la reacción alcanzan ciertas proporciones precisas.

Cuando las resinas se saturan, la capacidad de intercambio es nula, es entonces necesario regenerar el intercambiador de iones a su forma original. La regeneración consiste en hacer retroceder las reacciones de equilibrio químico por el aporte de una

concentración muy importante del ión que será intercambiado en el siguiente ciclo ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Para lograr lo anterior se utiliza un producto químico portador de ese ión, a este producto se le llama regenerante o reactivo de regeneración (el  $\text{NaCl}$  para el  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , un ácido mineral para  $\text{H}^+$  y la sosa cáustica para  $\text{OH}^-$ ).

Las resinas de intercambio iónico son polielectrolitos o macromoléculas insolubles en agua (entre 0.4 y 1.0 mm de diámetro) que están compuestas por una alta concentración de grupos polares, ácidos o básicos, incorporados a una matriz de un polímero sintético. Reaccionan como ácidos, bases o sales; pero tienen la peculiaridad de tener sólo cationes o aniones con habilidad para formar parte en la reacción química por su capacidad de migración. Esto es, que tienen un ión migratorio (libre), un catión o anión, y se les llama resinas catiónicas o aniónicas respectivamente.

Debido a sus características, las resinas de intercambio iónico se clasifican como: Resinas catiónicas fuertemente ácidas y débilmente ácidas; Resinas aniónicas fuertemente básicas y débilmente básicas.

Salvo algunas aplicaciones especiales como catalizadores o usos farmacéuticos, en general las resinas de intercambio iónico se operan en columna para favorecer el proceso. Cuando se diseña una columna de este tipo, se establece *a priori* la concentración admisible de iones indeseables en el efluente producido. Cuando se llega a esa concentración, es decir, que el equilibrio en ese punto se ha conseguido (concentración máxima de iones), se debe proceder a regenerar la resina para utilizarla en un nuevo ciclo (**Cheremisnov, 1993**).

Como se ha visto la degradación de las soluciones de etanolaminas se favorece por la interacción de ácidos, aire, compuestos orgánicos, etc.. Sus repercusiones se aprecian en la formación de productos como los formatos, tiocianatos, acetatos, etc.. La química de la degradación de las soluciones de alcanolaminas no sólo involucra los compuestos antes referidos; sino que también abarca una serie de reacciones de degradación que a continuación se mencionan:



- La Diisopropanolamina (DIPA) se degrada por reacción con  $\text{CO}_2$  para formar 3-(2-Hidroxiethyl) 5-metiloxalidona, que no tiene propiedades de remoción.

El bisulfuro de carbono reacciona con aminas primarias y secundarias, primero forma ditiocarbamatos sustituidos y subsecuentemente tiocarbamidas. La velocidad de esta reacción es apreciable si el  $\text{CS}_2$  se encuentra presente en el gas a ser tratado, pérdidas considerables de aminas ocurrirán en periodos relativamente cortos (Kohl, 1985).

Otros productos de la degradación que se forman por las reacciones con  $\text{H}_2\text{S}$  o mezcla de  $\text{H}_2\text{S} / \text{CO}_2$  se muestran en la Tabla 3.1.

En un sistema o proceso en el que se emplean etanolaminas, en el curso de la operación del mismo algunas sales estables al calor se acumulan. Estas incluyen  $\text{SO}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Cuatro técnicas para la purificación de las soluciones de amina son comúnmente empleadas para remover precipitados y lodos pesados: (1) sedimentación, (2) filtración, (3) destilación y (4) adsorción con carbón activado. Mientras la sedimentación y el filtrado son efectivos para la remoción de sólidos en las soluciones de aminas, éstas no son aplicables para remover sales estables.

En recientes investigaciones se ha encontrado que la extracción de sales estables de las soluciones acuosas de amina usando ciertas resinas de intercambio iónico se puede llevar a cabo independientemente de la destilación.

La formación de sales térmicamente estables se ejemplifica a continuación:



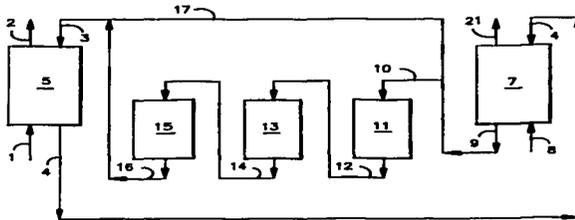
Tabla 3.1. Productos de la degradación de aminas (Audeh, 1994)

Nombre del Compuesto	Formula estructural
N,N- Di (2-Hidroxietil) piperazina	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \quad   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
N,N,N-Tris (2-Hidroxietil) etilendiamina	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$
Hidroxietil-imidazolidona	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \text{ N} \\   \quad   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$
Oxazolidona	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$
Aminoetilquetanolamina	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Di (2-Hidroxietil) glicina	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\   \quad    \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \quad \text{O} \end{array}$

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

En un procedimiento descrito por **Audeh (1994)** la limpieza de las aminas involucra la utilización de columnas de intercambio iónico. Como se ilustra en la Figura 3.2, el gas amargo (1) conteniendo CO<sub>2</sub> y/o H<sub>2</sub>S pasa ascendentemente a través de la columna de absorción 5, donde el gas amargo está a contracorriente con la solución de amina pobre 3. La solución de amina pobre absorbe CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, por lo tanto se purifica el gas. La corriente de gas purificada 2 sale por el domo de la columna de absorción 5. En la absorción de los gases ácidos la solución de amina pobre se convierte en solución de amina rica 4. La etanolamina rica se carga en el domo de una torre regeneradora 7 y es

tratada con vapor **8** a  $115^{\circ}\text{C}$  para remover el  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  **21**. En la separación, la amina rica **4** se convierte en amina pobre **9**.



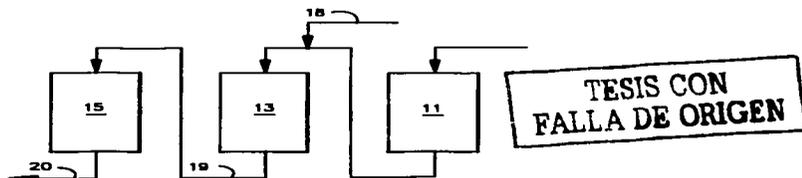
**Figura 3.2. Esquema del proceso Audeh (1994)**

La amina pobre sale del fondo de la torre regeneradora **7** y es recirculada hacia al absorbedor **5** para iniciar otro ciclo. Sin embargo, una fracción de la amina pobre **10** se pasa a través de un medio filtrante **11** para remover los sólidos en suspensión. Los filtros más empleados son los Sock de Perry Equipment LTD; y los filtros de carbón activado, de éstos los últimos son preferidos.

La corriente filtrada **12** se carga a una columna **13** conteniendo una resina de intercambio aniónico débilmente básica para remover especies aniónicas como  $\text{SO}_4^{2-}$ , y  $\text{Cl}^-$ . El efluente **14** fluye hacia una segunda columna **15** conteniendo una resina catiónica débilmente ácida para remover cationes como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . La solución de amina limpia **16** se combina con la amina pobre **17** para convertirse en la corriente de alimentación de amina pobre **3** para el absorbedor **5**. En una operación por separado, las resinas de intercambio son regeneradas de vez en cuando para su reuso.

En la Figura 3.3, la solución de regeneración **18** contiene una solución acuosa de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  o mezcla de ellos, la cual se alimenta a la columna de

intercambio aniónico 13. El efluente 19 se alimenta en la columna de intercambio catiónico 15. El efluente líquido 20 quizá sea tratado con vapor para su reuso.



**Figura 3.3. Procedimiento para regeneración de resinas (Audeh, 1994)**

En cuanto a las resinas de intercambio aniónico, de acuerdo al proceso descrito, los valores de pKa van de 7 a 14; pero se prefiere un intervalo de 8 a 12. Estas resinas son del tipo débilmente básicas y se caracterizan por su estructura de matriz, la cual incluye poliestirenos, aminas epóxicas, fenoles y condensados. Las resinas de este tipo se encuentran bajo los siguientes nombres comerciales: Allassion A33-03, Amberlite IRA-45, Amberlite IRA-93, De-Acidite G, De-Acidite M, Allison AWB-3, Anionite EDE-10P, Anionite AV-16, Dowex 44, Duolite A-30, Duolite A-57, Imac, Ionac A-300, Ionac A-310, Wofatit L-150, Anionite AN-2F, De-Acidite E, Duolite A-7, Lewatit MIH 59 y Wofatit.

Las resinas de intercambio catiónico tienen pKa's que van de 1 a 7; pero se prefiere un intervalo de 2 a 6. La mayoría de este tipo de resinas contienen grupos de ácidos carboxílicos y sus nombres comerciales son: Allassion CC, Amberlite IRC-50, Amberlite IRC-84, Dowex CCR-1, Duolite ES-63, Duolite ES-80, Duolite CS-100, Duolite CS-101, Imac C-270, Kastel C-100, Lewatit CON, Wofatit CP-300, Wofatit CN, Zeo-karb 216 y Zeo-karb 226.

El arreglo de las columnas puede ser en serie, con una resina de intercambio catiónico seguida de una resina de intercambio aniónico.

La cantidad relativa de resina de intercambio que se requiere se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R = \left( \frac{\text{impurezas aniónicas en la solución, mmol/L}}{\text{impurezas catiónicas en la solución, mmol/L}} \right) \times \left( \frac{\text{capacidad catiónica IX, meq/g}}{\text{capacidad aniónica IX, meq/g}} \right)$$

Típicamente el intervalo de valores para R es de 1 a 1.2 .

Finalmente la concentración total de solución regenerante recomendada es de 0.5 a 2 moles/L.

Otro procedimiento descrito por **Keller (1991)** también emplea las resinas de intercambio iónico para remover las sales estables de los aniones típicos como son:  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SCN^-$  o  $Cl^-$  (Figura 3.4).

El gas conteniendo el  $CO_2$  y  $H_2S$  sale del domo del absorbedor, línea **8**. La solución de amina que contiene los gases ácidos así como las sales, se remueve del absorbedor por la línea **10** y se introduce al regenerador (**12**). Se introduce vapor por el fondo del regenerador por la línea **14** pasando a través de la solución de amina, suministrándole calor para desorber los gases. Una mezcla de vapor,  $CO_2$  y  $H_2S$  se remueve del regenerador por la línea **16**.

Como se mencionó previamente, la introducción al sistema de varios ácidos y gases indeseables provocan una reacción con las soluciones de aminas para formar las sales estables. Estas sales no se ven afectadas con el suministro de vapor en el regenerador (**12**) al pasar con la solución de amina del fondo del regenerador por la línea **18**.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

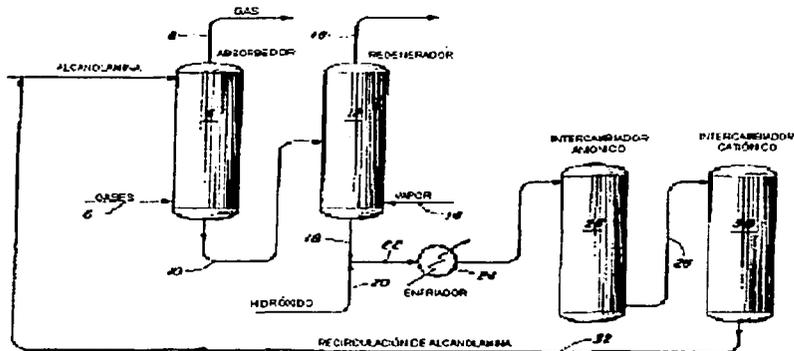


Figura 3.4. Diagrama de flujo del proceso Keller (1991)

En esta instancia, una solución de NaOH con una concentración de 10 a 20% en peso se combina con la solución de alcanolamina, línea 20. El hidróxido de sodio reacciona con los aniones de las sales de amina, y por lo tanto la protege. La formación de sales de sodio de esos aniones se trata como sigue: La amina que contiene dichas sales de sodio pasa a través de la línea 22 a un enfriador (24) donde la solución disminuye su temperatura entre 32 y 40.5°C para proteger el material de intercambio iónico contenido en los intercambiadores (26) y (30). Después del enfriamiento, la mezcla se introduce a un intercambiador aniónico (26) el cual contiene una resina aniónica básica, sale de ésta y se introduce en un intercambiador catiónico (30), a través de la línea 28, el cual tiene una resina catiónica ácida. La solución de amina, ahora libre de las sales de sodio puede recircularse en el sistema, vía línea 32. Periódicamente las resinas de intercambio deben ser regeneradas, este procedimiento se ilustra en las Figuras 3.5 y 3.6, respectivamente. Para iniciar la regeneración se detiene el flujo de la solución de amina hacia los intercambiadores y se condensa en el sistema, línea 34.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

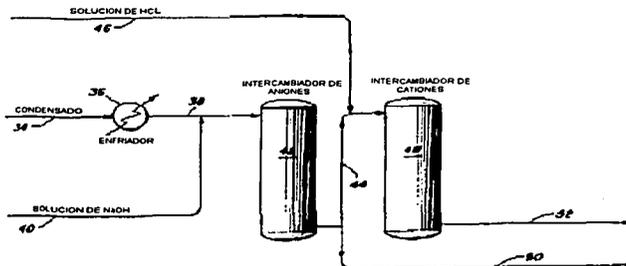


Figura 3.5. Primer paso de regeneración (Keller, 1991)

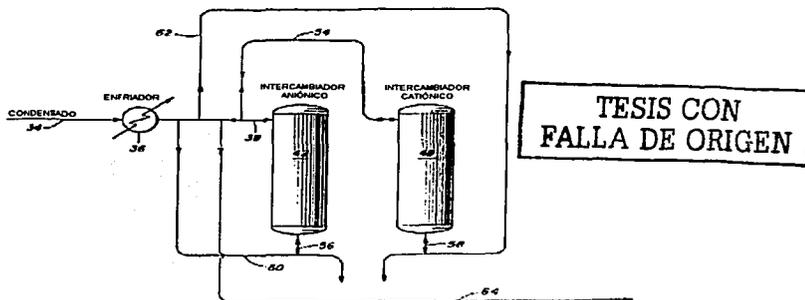


Figura 3.6. Segundo paso de regeneración (Keller, 1991)

Con el fin de proteger los materiales de intercambio de iones, el condensado se enfría en el equipo (36) y se introduce a través de la línea 38 al intercambiador de aniones (42). De ahí el condensado se pasa a un intercambiador catiónico (48) y sale de la unidad por la línea 52. El propósito del condensado es limpiar los intercambiadores de toda la etanolamina. Si se desea, el condensado que contiene amina, se puede combinar con la solución de amina que sale del regenerador (12). Después la etanolamina se elimina de las resinas de intercambio por un arreglo en la configuración de los equipos, se cambia del arreglo en serie, a un arreglo en paralelo. El intercambiador aniónico se eluye con una corriente de NaOH de 3 a 6% en peso, la cual se alimenta por las líneas 40 y 38, y sale del equipo por la línea 50. Se continua suministrando el hidróxido de sodio hasta que los aniones de las sales estables en el intercambiador han sido reemplazados con iones hidróxido. El intercambiador catiónico (48) se eluye con una solución de HCl de 3 a 6% en peso, el cual se suministra por la línea 46 y sale ahí por la línea 52. El suministro de ácido continua hasta que los iones sódicos en la resina han sido reemplazados con iones hidrógeno. Los efluentes de los intercambiadores (50,52) se envían generalmente hacia un sistema de tratamiento de aguas.

Las resinas que pueden emplearse en este proceso son: Una resina de intercambio aniónico fuertemente básica (Mobay M500), la cual es una resina de poliestireno con grupos cuaternarios de amoniaco unidos a la estructura del polímero; Rohm y Haas Amberlyst A-26, que es un copolímero de estireno/divinil benceno con grupos cuaternarios de amoniaco unidos a la estructura del polímero.

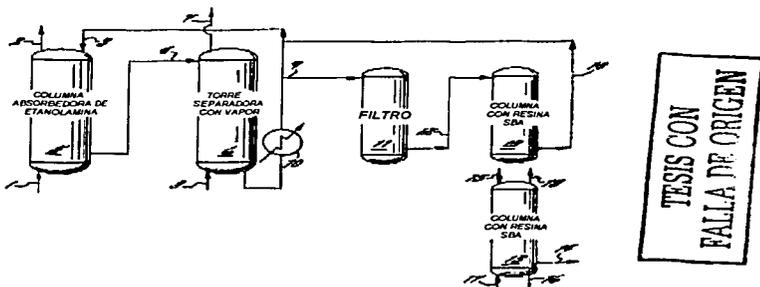
En cuanto a las resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas, las principales son la Amberlite IRC-50, Amberlyst A-15, Amberlite IR-120 y Amberlite IRA-410 (Keller, 1991).

En ocasiones la remoción de las sales estables puede ser selectiva, esto es, se puede seleccionar el tipo de impureza que pretende ser eliminada de la amina. Un ejemplo de

ello es el proceso propuesto por **Coberly (1998)** que básicamente centra la remoción de sales estables en el ión tiocianato.

Este tipo ión ( $SCN^-$ ) es uno de los contaminantes más comunes de las alcanolaminas y posee una afinidad particularmente fuerte por las resinas de intercambio de aniones fuertemente básicas. Por lo tanto, el  $SCN^-$  se remueve fácilmente de las soluciones de amina; pero es difícil su remoción de las resinas. Para ello se han propuesto diversos métodos para solucionar este problema, **Cummings (1998)** encontró que los aniones tiocianato y otros aniones estables al calor pueden ser removidos de las resinas por el tratamiento con  $NaOH$ .

En la Figura 3.7 se aprecia el proceso propuesto y se observa que es muy similar a sus predecesores:



**Figura 3.7. Esquema del proceso y regeneración por Coberly (1998)**

Para la regeneración de la resina se detiene el flujo de amina hacia la columna 13. Se introduce agua en la misma para lavar la resina de los remanentes de etanolamina. El agua fluye por la línea 15 y sale por la 16. Después la columna se pone a contracorriente con una solución de  $NaOH$  vía línea 17, para reemplazar los aniones

sobre la resina de intercambio con aniones hidróxido. Como se forman sales de sodio por los aniones, éstos se remueven por la parte superior de la columna **13** en la línea **18**.

Para esta operación es preferible emplear la solución de hidróxido de sodio a una temperatura entre 21 y 49°C, con una concentración de 5 a 12% en peso. Dependiendo de la concentración de hidróxido metálico alcalino y la cantidad de aniones estables al calor sobre la resina, la cantidad de base usada en la regeneración será de 5.4 a 16 Kg equivalentes por metro cúbico de resina. El tiempo de contacto para lograr una eficiencia máxima variará de 9 a 60 minutos.

Las resinas empleadas en este proceso son de tipo II SBA, e incluyen: Resintech TM SBG-2, Sybron, Ionac TM ASB-2, Rohm y Haa's Amberlite Tm IRA-410 y Dow.

El uso de este tipo de resinas (tipo II) hace posible la recuperación del 50% de la capacidad original de la resina en cada ciclo. La capacidad absoluta (aniones equivalentes por volumen de resina) es similar o superior que en algunas resinas del tipo I, que son empleadas en la mayoría de los procesos de este tipo. Por lo tanto en este proceso se usa una menor cantidad de regenerante y se tiene un menor tiempo en la regeneración para la misma capacidad por unidad de volumen, haciéndolo más económico (**Coberly, 1998**).

### **3.3 DESTILACIÓN**

En la industria química es práctica común separar una mezcla de líquido destilando los componentes de bajo punto de ebullición, separándolos así en estado puro de aquellos que tienen alto punto de ebullición.

En la destilación atmosférica el equilibrio entre fases vapor y líquido se da esencialmente a la misma temperatura y presión. Se utilizan varios tipos de dispositivos como por ejemplo, los empaques vaciados u ordenados y las bandejas o platos, para

que las fases entren en contacto íntimo. Los platos se colocan uno sobre otro y se encierran con una cubierta cilíndrica para formar una columna.

Las columnas de destilación pueden tener una o más alimentaciones a lo largo de la coraza, y presentan dos zonas o secciones que se denominan como: Zona de rectificación y Zona de agotamiento.

En la zona de rectificación los componentes más ligeros (de punto de ebullición más bajo) tienden a concentrarse en la fase vapor, mientras que en la sección de agotamiento los más pesados (de punto de ebullición más alto) tienen a la fase líquida. La cantidad de componentes volátiles removidos del sistema en la parte superior y que tienen la misma composición que el reflujo se llama destilado. Los compuestos más pesados removidos en el fondo de la columna se les llama productos de fondo (**Kern, 1995; Perry, 1992**).

Por ejemplo, se utiliza la destilación atmosférica en la separación de mezclas complejas del petróleo. En una unidad de crudo, la separación inicial del petróleo en fracciones se realiza en dos columnas. En la primera de dichas columnas, torre atmosférica, se evapora parcialmente el petróleo crudo del que se han eliminado el agua, sedimento y la sal; se rectifica y se obtiene un gas incondensable de hidrocarburos ligeros, naftas (pesadas y ligeras), destilados (pesados y ligeros) y un residuo de fondos.

Las temperaturas requeridas para realizar una destilación a presión atmosférica de las fracciones más pesadas del crudo son tan altas que se podría dar lugar a la desintegración térmica, provocando pérdida de producto y problemas operacionales. Por ello el residuo atmosférico se envía a la torre de destilación al vacío, ya que la *temperatura de ebullición desciende al disminuir la presión*.

El objetivo de la destilación al vacío es recuperar un mayor porcentaje de destilados del residuo atmosférico y así obtener productos como el gasóleo de vacío (**Ferrer, 1998**).

Los métodos que se emplean para realizar la purificación de las soluciones de alcanolaminas utilizan la destilación como medio de separación. Uno de esos métodos se basa en la recuperación de las soluciones de aminas por rejuvenecimiento de las mismas, donde se alimenta una solución de amina a una columna de destilación a temperaturas cercanas a los 160°C y presiones inferiores a los 266 kPa (Yan, 1992).

Este método puede operarse por lotes o de forma continua. El modo de separación continua es preferido, con una concentración del 2 al 20% del peso total de la corriente de alcanolamina. La amina empleada para este el proceso es la DEA. El flujo relativo de corriente sucia depende de la pérdida en la capacidad de absorción de gas ácido, además del nivel acumulado de los productos de degradación en el sistema.

Las condiciones de la destilación se presentan en la Tabla 3.2., y no existe limitación alguna en utilizar un equipo de platos perforados o columna empacada.

Las unidades "volumen equivalente de agua por volumen de DEA", describen el flujo de carga de vapor en la zona de la destilación en términos del volumen de agua líquida bajo condiciones de saturación la cual deberá ser vaporizada para producir la cantidad de vapor requerida.

El suministro de vapor en la zona de destilación no tiene un efecto en la purificación de la alcanolamina; pero benéficamente disminuye la temperatura requerida en el domo. Por lo tanto la separación con vapor es útil. La presión preferida en la zona de destilación es cercana a los 20 kPa, y sería mejor una presión alrededor de los 4.0 kPa.

**Tabla 3.2. Condiciones de la columna de destilación (Yan, 1992)**

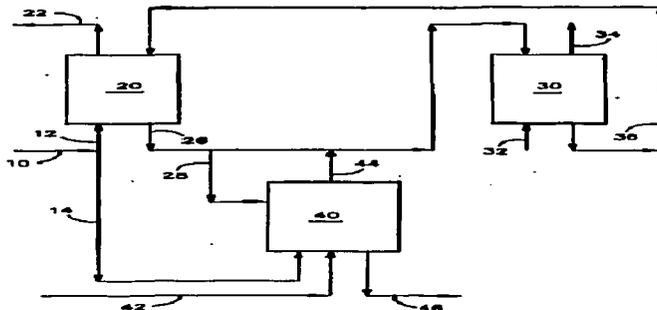
<b>Variable de proceso</b>	<b>Intervalo</b>	<b>Óptimo</b>
Temperatura del domo, °C	100-260	150-250
Temperatura de la alimentación, °C	150-550	160-500
Temperatura de fondos, °C	160-550	160-450
Presión, kPa	<266	<101.3
Reflujo, mol/mol	0-10	0-5
Volumen equivalente de agua por volumen de DEA, vol/vol	0.01-10	1-5
Carga de gas ácido, vol/vol	0.0001-0.01	0.0005-0.005
DEA		
Tiempo de residencia de solución en la columna de destilación, h	0.01-10	0.5-2

Sorprendentemente se ha encontrado que con la solución de DEA rica, los gases ácidos como el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S inhiben la degradación térmica de la amina bajo temperaturas elevadas en la zona de alimentación. Por esta razón, es preferible tratar una corriente de alcanolamina rica, una mezcla de corrientes de alcanolamina rica con pobre o cargar una pequeña cantidad de gases ácidos a la columna. Una corriente de DEA rica requiere menos gas amargo adicional para encontrar la presión parcial mínima de gas requerida para suprimir la degradación de la alcanolamina en la zona de destilación.

La reacción de rejuvenecimiento en la zona de alimentación se lleva a cabo bajo condiciones mínimas del tiempo de residencia, con una carga máxima limitada por el calor disponible suministrado y por los flujos dinámicos de la torre de destilación. Por lo tanto la carga de amina gastada que se alimenta en la torre deberá ser lo más alta posible hasta alcanzar la temperatura mínima requerida en la alimentación sin inundar la columna.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Refiriéndose a la Figura 3.8, un gas amargo **10** conteniendo  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  se divide para formar una corriente de alimentación **12** al absorbedor **20**, entrando en la sección baja del mismo, ascendiendo a contracorriente con la solución de amina pobre, que desciende a través del absorbedor. La solución de DEA pobre fluye continuamente al absorbedor **20** del regenerador **30**.



**Figura 3.8. Esquema del proceso (Yan, 1992)**

La solución de DEA rica (conteniendo los gases ácidos) sale de la parte baja del absorbedor **20** y se carga en la parte superior del regenerador **30** donde fluye a contracorriente con un gas inerte como el vapor. Si el vapor se emplea como medio de separación, la temperatura de regeneración deberá ser de  $116^\circ\text{C}$ .

Una fracción, típicamente de 1 a 50% de amina rica, fluye del absorbedor al regenerador para dividirse y formar una corriente sucia **28**, y entonces cargarse a la columna de destilación al vacío **40**.

Una corriente lateral de gas amargo **14** quizá pueda alimentarse en la parte baja de la columna de destilación al vacío, para mantener la concentración/presión parcial en el

intervalo que aparece en la Tabla 3.2. La corriente de vapor **42** se alimenta en la parte inferior de la columna de destilación **40**. La solución de DEA purificada **44** sale del equipo y regresa a la línea **26** la cual transporta la solución purificada de DEA enriquecida en gases ácidos para alimentarse al regenerador **30**, donde la solución se separa de los gases como se describe arriba. La corriente de fondos **46**, que esta enriquecida en productos de la degradación de DEA, particularmente de las sales estables; se separa del proceso y es enviada a los sitios adecuados para su disposición.

Otro proceso para la purificación de alcanolaminas es aquel en donde la destilación se lleva acabo en uno o más *evaporadores del tipo de pelicula* e involucra al menos dos pasos, en el primero la alcanolamina acuosa se deshidrata (significa que la amina es separada del agua) y en el segundo paso la alcanolamina deshidratada además se purifica usando un equipo especial (**Van Grinsven, 2000**).

Las alcanolaminas usadas tienen de 1 a 4 grupos hidroxil y de 2 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos de aminas comerciales son : Dietanolamina, Metildietanolamina, Monoetanolamina, Diisopropanolamina, o mezclas de ellas. También se incluyen las glicolaminas, como la Diglicolamina.

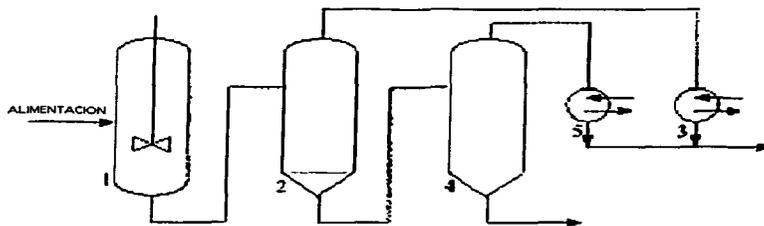
En el primer paso del proceso las condiciones se eligen de tal forma que el 97% del agua se elimine. La temperatura abarca el intervalo de 130 a 180°C y la presión varía de 40 a 90 kPa.

Obviamente es posible deshidratar la amina parcialmente en cualquier equipo o servicio conocido para este fin, siempre y cuando no se trate de un evaporador del tipo de película; pero es mucho mejor llevar a cabo la deshidratación en un solo paso. Se encuentra factible realizar la deshidratación en un evaporador de película descendente (2), y los componentes convencionales como el condensador (3), el cual se prefiere por razones de costo y eficiencia (ver Figura 3.9).

En el segundo paso la alcanolamina se purifica en un evaporador agitado de tipo película (4), y los componentes convencionales como el condensador (5), dan mejores resultados en la remoción de las sales estables y otros contaminantes; así como también cualquier traza de agua no removida en el primer paso. El segundo paso se lleva a cabo a una temperatura de entre 120 y 200°C, y una presión de 2 a 10 kPa (alrededor de 0.02 a 0.1 bar).

Este proceso requiere además la neutralización de los compuestos ácidos en la solución acuosa de amina por la adición de una cantidad estequiométrica de una base inorgánica como el hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Esta adición se puede llevar a cabo antes o después del primer paso.

Este proceso se puede operar de modo continuo y por lotes.



**Figura 3.9. Diagrama de flujo del proceso (Van Grinsven, 2000)**

Los métodos industriales de recuperación de líquidos de proceso encuentran su principal aplicación en aquellos procesos en donde se utilizan químicos como las alcanolaminas, glicoles, solventes halogenados, compuestos alifáticos, aromáticos, agua y mezclas de materiales miscibles en ésta.



**Simbología de la Figura 3.10. :**

- |  |  |
|--|--|
| (10) Corriente de alimentación<br>conteniendo de 10 a 60,000 ppm de<br>volátiles, gases ácidos, agua y MEA | (32) Condensador                               |
| (12) Mezclador   | (36) Separador                                 |
| (14) Corriente caliente de recirculación   | (34) Condensables ligeros                      |
| (16) Corriente mezclada  | (38) Desechos a recuperación o<br>incineración |
| (18) Evaporador  | (40) Líquido separado                          |
| (20) Fase líquida  | (42) Bomba centrífuga                          |
| (22) Fase vapor  | (44,46) Corrientes de reflujo                  |
| (21) Interfase líquido/vapor   | (47) Agua                                      |
| (24) Bomba de vacío  | (50) Residuo                                   |
| (26) Alimentación a la segunda zona de<br>calentamiento  | (52) Bomba centrífuga                          |
| (28) Destilador  | (56) Calentador                                |
| (30) Fracción de ligeros removidos   | (58) Residuo recirculado                       |
|  | (60) Atomizador                                |
|  | (62) Desechos                                  |

La regulación en la caída de presión se efectúa entre la primera y segunda zonas de calentamiento. El calentamiento inicial de la mezcla de alimentación y su separación se regula bajo condiciones de vacío ~ 54.1 kPa. Dicha mezcla de alimentación contiene de 3 a 30% en peso de al menos uno de los componentes menos volátiles.

El líquido de proceso seleccionado consta de alcanolaminas conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, aminas solubles en agua conteniendo de 1 a 6 átomos de carbono, alcoholes solubles en agua conteniendo de 1 a 8 átomos de carbono, glicoles de 2 a 8 átomos de carbono y mezclas de ellos.

Un proceso similar al anterior también recupera líquidos de proceso en donde una mezcla que contiene el líquido, agua y componentes adicionales; se calienta en una primer zona para volatilizar al menos algo de agua y una porción de líquido sin causar descomposición del mismo, para producir un vapor de agua volatilizada con líquido y un

residuo con la mayoría del líquido conteniendo los componentes menos volátiles. La corriente de vapor es separada del residuo y se procesa para producir corrientes de recirculación de agua, líquido purificado y fracciones de líquidos con altos y bajos puntos de ebullición recuperados del líquido de proceso (**Razzaghi, 2003**).

En este método el término "líquido de proceso" se refiere a cualquier líquido acuoso o no acuoso que pueda contener uno o más de los siguientes agentes químicos empleados en el tratamiento de gas natural: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Metildietanolamina (MDEA); Monoetilenglicol (MEG), Dietilenglicol (DEG) y propilenglicol (PEG). También puede contener hidrocarburos líquidos, sales inorgánicas, sales de ácidos orgánicos, carbonatos y otros numerosos compuestos que son menos volátiles que el líquido.

De acuerdo con la Figura 3.11, en la primera zona de destilación el tanque flash se mantiene bajo condiciones de alto vacío. Para lograr condiciones óptimas de vacío, se necesita recurrir a equipos especiales, en donde el empleo de una bomba de vacío (**24**) que opera aproximadamente a 17 kPa, es esencial.

En el proceso de **Beasley (1995)** se recuperan o concentran soluciones acuosas de aminas de desecho. El proceso involucra el calentamiento de la solución de desecho a un alto vacío para formar un vapor y un residuo líquido. La temperatura y el vacío se pueden variar para formar un vapor constituido de vapor de agua o un vapor que contenga agua y amina vaporizada.

El vapor se condensa subsecuentemente o se pasa a través de una columna de lavado para producir una solución concentrada. El residuo líquido se calienta en un intercambiador de calor generalmente a una velocidad de 2 m/s para evitar el sobrecalentamiento de la solución a una temperatura por debajo de su temperatura de descomposición. El residuo líquido caliente, se usa para calentar la solución de alimentación para ser totalmente mezclada con éste, y por lo tanto evitar el sobrecalentamiento de la solución de alimentación (Figura 3.12).

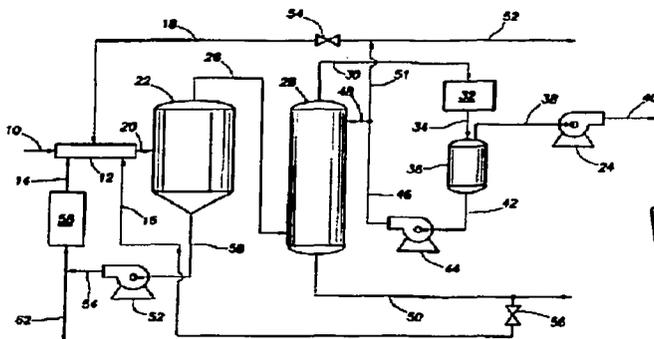


Figura 3.11. Diagrama de flujo del proceso (Razzaghi, 2003)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Simbología de la Figura 3.11. :**

(10) Corriente de alimentación conteniendo gases ácidos, agua, MEA, etc.

(12) Mezclador

(20) Corriente mezclada de alimentación

(22) Tanque flash

(24) Bomba de vacío

(26) Fracción de ligeros

(28) Columna de destilación

(46,48) Corrientes de recirculación

(18) Corriente líquido/vapor

(52) Bomba centrífuga

(62) Descarga de desechos

(30) Vapor

(32) Condensador

(36) Separador líquido/gas

(38) Incondensables ligeros

(40) Desechos a recuperación o incineración

(42) Líquido

(44) Bomba centrífuga

(50) Fondos

(54,56) Válvulas

(58) Residuo recirculado

(56) Zona de calentamiento

(16) Líquido recirculado

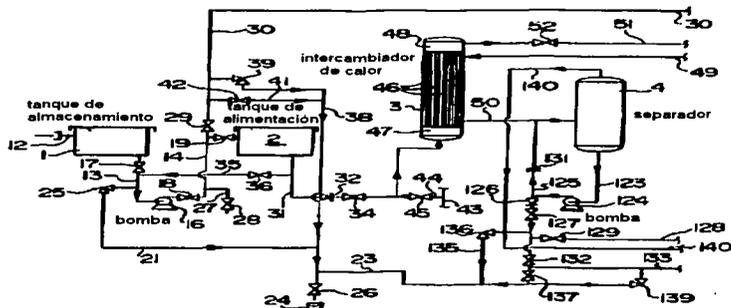


Figura 3.12. Diagrama de flujo de proceso (Beasley, 1995)

**Simbología de la Figura 3.12.:**

- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| (1) Tanque de almacenamiento         | (27) Corriente de desecho                       |
| (2) Tanque de alimentación           | (35) Reflujo del tanque                         |
| (3) Intercambiador de calor          | (32) Mezclador/divisor                          |
| (4) Separador                        | (45) Válvula solenoide                          |
| (16) Bomba centrífuga                | (26) Válvula de drenado                         |
| (124) Bomba centrífuga               | (30) Corriente de alimentación a intercambiador |
| (12) Corriente de alimentación       | (50) Alimentación del separador                 |
| (13,14) Líneas de succión y descarga | (51) Líquido parcialmente vaporizado            |
| (17,18,19) Válvulas                  | (24) Líquido a recuperación                     |
| (49) Vapor                           | (29,36,28,34,26,137,132,129) Válvulas           |
| (123) Fondos del separador           | (140) Vacío                                     |
| (35) Bypass                          |   |
| (46) Tubos del intercambiador        |   |

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Inicialmente el vacío empleado será de 54.1 kPa para producir el vapor que se requiere.

El problema de la corrosión en este proceso se soluciona limitando la temperatura entre 127 y 149°C, la concentración de alcanolamina al 30% en peso y que el uso de acero inoxidable del tipo 304 se utilice en los equipos de calentamiento y en donde los tiempos de residencia sean prolongados.

#### 3.4 ELECTRODIALISIS

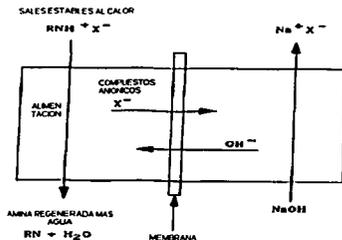
La electrodiálisis separa partículas con base en su carga eléctrica, en donde la sustancia a ser concentrada pasa a través de una membrana. Una diferencia de potencial eléctrico (voltaje) aplicado a través de la membrana es la fuerza impulsora para producir la separación. Un par de electrodos (en lados opuestos de la membrana) son utilizados para aplicar dicha diferencia de potencial. Cada par de membranas es llamado célula unidad, un juego de electrodiálisis consta de 100 a 600 células unidad.

Las bombas son utilizadas para impulsar el flujo de una membrana a otra. Los iones con carga negativa migran a través de las membranas de aniones selectivos; pero no pasan por las membranas de cationes selectivos. Lo opuesto ocurre con los iones de carga positiva. Debido a que cada célula unidad contiene membranas de iones y cationes selectivos, los iones de la sal disuelta son concentrados en cada unidad respectivamente como ya se explicó anteriormente.

Un proceso que emplea el principio de la diálisis es el expuesto por **Grierson (1997)** en el cual se busca remover las sales estables en soluciones de aminas orgánicas sin el uso de potencial eléctrico. De acuerdo al principio de equilibrio de Donnan (**Atkins, 1994**) el intercambio iónico ocurre a través de una membrana donde ocurre la conversión de sales estables de amina en aminas térmicamente regenerables para la absorción de gases ácidos. El método contempla los siguientes pasos:

- Alimentación de una solución de amina orgánica (concentración de sales estables mayor al 0.5% en peso) en un primer compartimiento de una celda de diálisis en donde las sales estables de amina se ionizan para formar los aniones

de las sales estables y porciones de amina orgánica; donde la solución orgánica se separa por medio de una solución de base acuosa y una solución dializante en un segundo compartimiento de la celda por una membrana (ver Figura 3.13.); induciendo un intercambio de aniones de las sales estables al calor en el primer compartimiento por aniones hidroxil y el segundo compartimiento manteniendo una concentración diferencial efectiva de hidróxido entre dichos compartimientos para regenerar amina libre sin el uso de potencial eléctrico.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.13. Celda de diálisis (Grierson, 1997)

- Remoción de solución absorbente del primer compartimiento teniendo una reducción en la concentración de sales estables y una concentración de amina libre mayor.
- La concentración de amina orgánica puede variar entre 0.5 y 70% en peso.
- La solución de base acuosa varía entre 0.05 a 20% en peso.
- La solución dializante se puede conformar de hidróxidos, bicarbonatos, carbonatos o mezclas de ellos.
- El proceso puede purificar aminas heterocíclicas, alcanolaminas, 4-(2-hidroxiálquil)-2-piperazina.

Como se puede observar en la Figura 3.14., el proceso es muy similar al proceso girbotol, sólo que éste último no tiene las modificaciones que aquí se emplean.

Después que la solución de amina pasa a través del intercambiador de calor (36) y el enfriador (72), se extrae una fracción hacia la celda de diálisis para mantener la concentración de las sales estables a un nivel predeterminado. La celda de diálisis (76) tiene un compartimiento de alimentación (78) y un compartimiento dializante (80), separados por una membrana de intercambio aniónico (79). En el compartimiento de alimentación una fracción de las sales estables en la solución se remueven por la difusión a través de la membrana (79) en el compartimiento dializador (80), dejando atrás la solución de amina para salir de la celda (76) por la corriente (11). Un tanque (86) con una corriente de alimentación alcalina (90) y una bomba (88) circula la corriente (82) a través del compartimiento dializante. Típicamente, el flujo alcalino a través del compartimiento es controlado por el pH de la solución. La corriente de desecho sale por la línea (84). La corriente de amina regenerada (11) tiene una concentración reducida de sales estables, por lo que se recircula hacia al absorbedor para iniciar otro ciclo.

Las membranas de intercambio aniónico tienen espesores que van de 0.01 mm a 0.2mm.

El tipo de membrana que se emplea está bajo el nombre comercial: RAIPORE R-130 por RAI Research Corp, la cual es una película delgada de polímero basado en el tetrafluoroetileno, con un espesor de 0.05mm. También se puede usar una membrana natural: FILMTEC NF-20, la cual se emplea si se busca limitar el producto final por tamaño y solubilidad. El proceso se puede operar en lotes o de forma continua, donde se recomienda una presión para la diálisis de 10 atm y una temperatura de celda de 5 a 60°C.

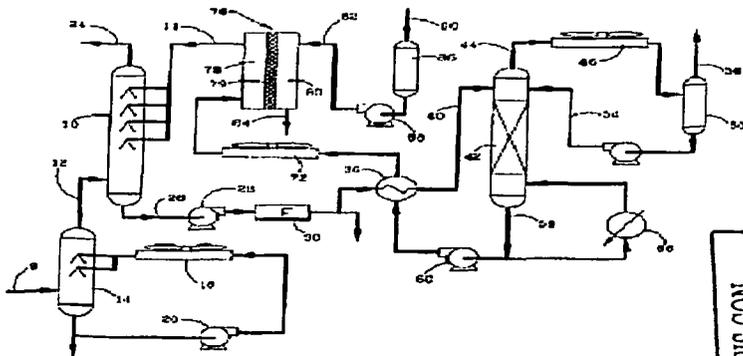


Figura 3.14. Diagrama de flujo del proceso (Grierson, 1997)

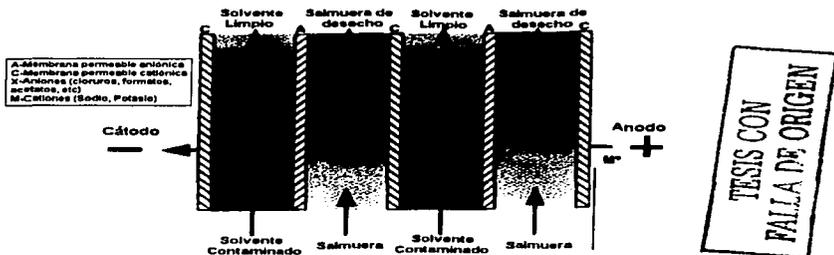
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**Simbología de la Figura 3.14.:**

- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| (10) Absorbedor                     | (50) Condensador                                |
| (24) Gas dulce                      | (12) Alimentación del absorbedor                |
| (11) Amina regenerada               | (60, 28, 88, 20) Bombas centrífugas             |
| (76) Celda de diálisis              | (79) Membrana                                   |
| (78) Compartimiento de alimentación | (14) Separador                                  |
| (80) Compartimiento dializante      | (30) Filtro                                     |
| (36) Intercambiador pobre/rica      | (84) Desechos                                   |
| (58) Amina pobre                    | (82) Corriente alcalina                         |
| (26) Amina rica                     | (54) Reflujo                                    |
| (86) Tanque de base alcalina        | (9) Gas amargo                                  |
| (42) Regenerador                    | (35) Gases (CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> S) |
| (18, 46, 72) Enfriadores            |   |

Por otra parte Burns (1995) describe el proceso UCARSEP®. Este proceso se fundamenta en la utilización de la electrodiálisis como medio de separación entre las sales estables al calor y las soluciones de amina. Dichas sales se concentran en una corriente de salmuera acuosa para su eliminación.

En este proceso las membranas permeables a cationes y aniones están separadas en contenedores especiales que se encuentran ensamblados de forma alterna entre placas de cátodos y ánodos (Figura 3.15).



**Figura 3.15. Recuperación de amina (Burns, 1995)**

Las separaciones sirven para promover una buena distribución de flujo entre las membranas, la amina y la salmuera; hacia los compartimientos adecuados. Las membranas están secuenciadas de tal forma que cuando la solución de amina entra al compartimiento entre la membrana permeable aniónica o catiónica, los aniones se mueven en dirección del ánodo a través de la membrana aniónica y los cationes se dirigen hacia el cátodo a través de la membrana catiónica. A los lados de ambas membranas fluye una solución acuosa de salmuera que arrastra la mayoría de iones fuera del sistema.

La velocidad de remoción de sales es función del número de celdas y de la corriente aplicada. Sin embargo el tipo de membrana, el área superficial y la conductividad de la solución; también afectan la velocidad de remoción ya que limitan la corriente que puede aplicarse.

La velocidad de remoción ( $r$ ) puede calcularse como:

$$r = \frac{E \cdot n \cdot I}{F}$$

Donde:

$r$  = Velocidad de remoción (g/s)

$I$  = Corriente (Ampers)

$n$  = Número de celdas

$F$  = Constante de Faraday (96,480 Coulombs/g)

$E$  = Factor de eficiencia

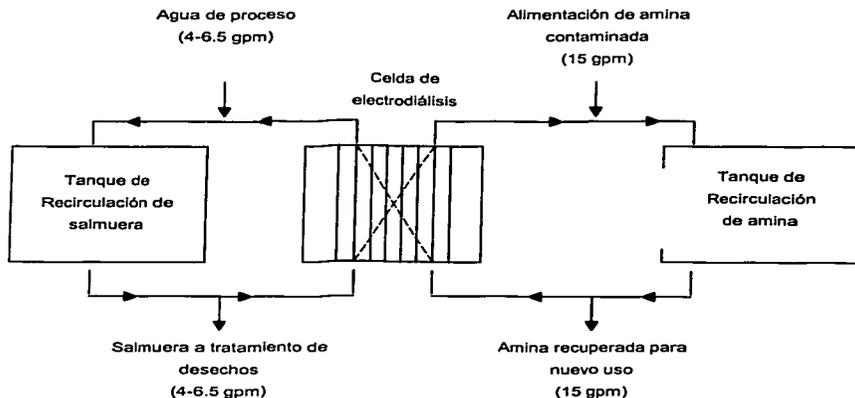
En la tecnología de este proceso se espera que por cada anión que se transfiere fuera de la solución de amina un catión correspondiente deberá ser transferido. Obviamente se prefiere que el catión sea  $\text{Na}^+$  y no  $\text{R}_3\text{NH}^+$ . Por la neutralización de la solución en sales estables <1%, y la desprotonación de la amina, la cantidad de la misma que se pierde en la salmuera (vía transferencia catiónica) es mínima. Esto además se favorece desde que se emplean membranas permeables catiónicas selectivas que transportan  $\text{Na}^+$ .

De acuerdo a lo anterior, sólo se espera perder un 2% de amina; pero el 98% restante se puede recuperar con el uso de una unidad móvil.

Para sistemas donde una unidad permanente no pueda ser justificada, debido a problemas de contaminación periódicos, el uso de la unidad móvil puede ser útil ya que ésta puede remover 40 lbmol/día de sales.

En la Figura 3.16 se muestra el esquema del proceso. La solución de solvente contaminado antes tiene que enfriarse (no se muestra), además la misma unidad proporciona una fuente de agua con calidad suficiente para formar la salmuera.

La fuente de poder que se debe emplear es de 200A (400V). Sólo se debe emplear un químico para la neutralización, por ejemplo NaOH.



**Figura 3.16. Esquema del Proceso (Burns, 1995)**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**3.5 VENTAJAS E INCONVENIENTES**

<b>TECNOLOGÍA</b>	<b>VENTAJAS</b>	<b>INCONVENIENTES</b>
<b>NEUTRALIZACIÓN:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Evita la formación de ácidos, especialmente fórmico y acético.</li> <li>-Extiende el tiempo de vida de las alcanolaminas antes de su purificación o eliminación.</li> <li>-El NaOH es la base más utilizada, tiene un bajo costo y se comercializa en forma líquida y sólida.</li> <li>-Inhibe la degradación de las aminas en contra de las sales estables al calor.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Tiempo de uso limitado, ya que inevitablemente las aminas tendrán que purificarse o desecharse.</li> <li>-Se generan sólidos que causan problemas operacionales en las plantas.</li> <li>-La acumulación de sólidos causa corrosión y espumación, por lo tanto, disminuye el poder absorbente de las aminas.</li> <li>-Un exceso de alcalinidad también produce problemas de corrosión.</li> </ul>
<b>INTERCAMBIO IÓNICO:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Es aplicable para la remoción de contaminantes iónicos.</li> <li>-Se logra una recuperación de amina del 99%.</li> <li>-Muy factible para bajas concentraciones de sales.</li> <li>-La mayor parte de las alcanolaminas se pueden purificar con esta técnica.</li> <li>-Las resinas de intercambio se pueden regenerar.</li> <li>-Existen diversos nombres comerciales para cada tipo de resina.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-No se pueden remover contaminantes no iónicos.</li> <li>-El volumen de desechos acuosos es alto.</li> <li>-Se requieren químicos para la regeneración de las resinas y también para el acondicionamiento de la salmuera.</li> <li>-Se debe reducir el pH de los desechos antes de ser enviados a tratamiento.</li> </ul>
<b>DESTILACIÓN:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Remoción de contaminantes iónicos, productos de la degradación y materiales no volátiles en general.</li> <li>-Se logra una recuperación de amina entre 85 y 95%.</li> <li>-Con el vacío se consigue purificar también la Dietanolamina.</li> <li>-Se generan bajos niveles de desechos no acuosos ~5 a 15%.</li> <li>-Existen diversos equipos comerciales.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Limitación en la aplicación para DEA o TEA, debido a sus temperaturas de ebullición.</li> <li>-El uso del vacío genera mayores gastos en el equipo de proceso, aunado a ello la mayoría de los equipos son caros, ya que son hechos de acero inoxidable.</li> <li>-Se requieren altos consumos de energía.</li> <li>-Se necesitan neutralizar las soluciones antes de su tratamiento usando una cantidad estequiométrica (40lb NaOH/lbmol) de sal removida.</li> <li>-Los residuos necesitan tratarse como desechos peligrosos.</li> </ul>
<b>ELECTRODIALISIS:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Remoción de contaminantes iónicos.</li> <li>-Se logra una recuperación de amina del 98%.</li> <li>-El volumen de desechos acuosos es moderado ~200 gal/lbmol.</li> <li>-Se pueden emplear unidades fijas y móviles.</li> <li>-Su aplicación está totalmente automatizada.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-No se pueden remover productos de degradación u otros compuestos no iónicos.</li> <li>-Se necesita emplear NaOH o DHM<sup>®</sup> para la neutralización.</li> <li>-El costo de esta técnica es alto, debido a los equipos que se utilizan.</li> <li>-Las membranas son vulnerables, física y químicamente, a cualquier desgarramiento.</li> </ul>

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## **CAPITULO 4. TECNOLOGÍAS PARA LA DESTRUCCIÓN DE AMINAS GASTADAS**

### **4.1 GENERALIDADES**

Los procesos de oxidación fotoquímica y degradación térmica son empleados en el tratamiento de soluciones orgánicas de desecho; mismas que se generan en la manufactura de químicos o que existen en aguas residuales.

Entre los procedimientos para la destrucción de compuestos nitrogenados (amoníaco, aminas) sobresalen los llamados "procesos de oxidación avanzada"; los cuales emplean agentes oxidantes y también catalizadores. Se usan generalmente la oxidación fenton ( $Fe/H_2O_2$ ), la oxidación fotoquímica UV ( $UV/H_2O_2$ ,  $UV/Fe/H_2O_2$ ,  $UV/O_3$ ) y la oxidación fotocatalítica del semiconductor  $TiO_2$  (Barton, 1993).

Por otra parte los procesos fisicoquímicos involucran la eliminación de nitrógeno mediante tres técnicas:

- a) Eliminación de nitrógeno por arrastre con aire (stripping).
- b) Cloración hasta el punto de quiebre (breakpoint).
- c) Intercambio iónico.

En forma genérica en la Tabla 4.1 se da una lista de las tecnologías empleadas en el tratamiento de líquidos de desecho. La incineración se lleva a cabo a temperaturas muy elevadas usando aire u oxígeno como oxidante y puede ser efectiva en la destrucción de compuestos orgánicos. La oxidación supercrítica del agua (SCWO, por sus siglas en inglés) se realiza a una temperatura cercana al punto crítico del agua  $\sim 374^\circ C$ ; donde agua, oxígeno y orgánicos son totalmente miscibles, evitando las limitaciones de transferencia de masa en la velocidad de reacción. La SCWO tiene una ventaja sobre la incineración ya que ésta no produce óxidos de nitrógeno  $NO_x$ , los cuales son inevitables en la combustión usando aire. La oxidación de aire húmedo (WAO) se lleva a cabo a

bajas temperaturas y por lo tanto a bajas presiones; sin embargo no proporciona un alto grado de destrucción en periodos de tiempo cortos, en comparación con los procesos de altas temperaturas (tiempos de aproximadamente una hora son requeridos).

**Tabla 4.1. Tecnologías de oxidación para el tratamiento de desechos en fase líquida (Adaptado de Barton, 1993)**

Tecnología	Aplicación	Temperatura (°C)	Oxidante	Tiempo requerido
Incineración	DQO>200 g/l	>1000	Aire u O <sub>2</sub>	Segundos
SCWO	2-20% en peso	374-600	Aire u O <sub>2</sub>	Segundos
WAO	DQO: 20-200 g/l	160-320	Aire u O <sub>2</sub>	Horas
Oxidación Química	DQO<5.0 g/l	25-100	Varios	Minutos
Biodegradación Aerobia	DQO<500 mg/l	~35	Aire	Días
Biodegradación Anóxica	DQO<500mg/l	~35	NO <sub>3</sub>	Días

DQO=Demanda Química de Oxígeno

La Biodegradación que también se basa en una oxidación, generalmente se divide como aerobia o anóxica, dependiendo si el oxidante es aire o algún otro.

Por el uso de una enzima catalítica altamente efectiva, estos procesos pueden operar a temperaturas cercanas a la ambiental; sin embargo, típicamente tienden a ser muy lentos requiriendo días.

Las oxidaciones químicas se pueden llevar a cabo de 25 a 100°C (o más) y se usan poderosos oxidantes y/o algún tipo de estimulantes, tales como: luz UV, catalizadores homogéneos y heterogéneos, sonicación, una combinación de UV con un semiconductor como TiO<sub>2</sub> o la radiación ionizante de un haz de electrones. Algunos ejemplos se muestran en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2. Componentes de los sistemas de oxidación química (Barton, 1993)**

<b>Oxidante</b>	<b>Estimulante</b>
Cl <sub>2</sub> , ClO <sub>2</sub>	UV
NaClO	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>+</sup> /Cu <sup>2+</sup>
KMnO <sub>4</sub>	Pt <sup>0</sup>
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>(a)</sup>	Temperatura
O <sub>3</sub>	Sonicación
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /UV
O <sub>2</sub>	Haz de e <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> O	Radiación γ <sup>(b)</sup>

a) Comúnmente usado para análisis de DQO

b) C<sub>60</sub> es la fuente más popular

## **4.2 ELIMINACIÓN DE NITRÓGENO MEDIANTE PROCESOS FÍSICOQUÍMICOS**

### **4.2.1 Arrastre con aire (stripping)**

El nitrógeno amoniacal se puede separar del agua por volatilización del amoniaco gaseoso. El concepto que rige el proceso es sencillo, en una corriente de agua residual de tipo industrial los iones amonio existen en equilibrio con amoniaco:



A pH 7 únicamente existen iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en la solución; mientras que a pH 12 la solución contiene NH<sub>3</sub> como gas disuelto.

El arrastre de amoniaco con aire consiste en el aumento del pH del agua residual de pH 10.5 a 11.5 y proveer el suficiente contacto aire-agua para separar el gas mediante la adición de cal (ver Figura 4.1).

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

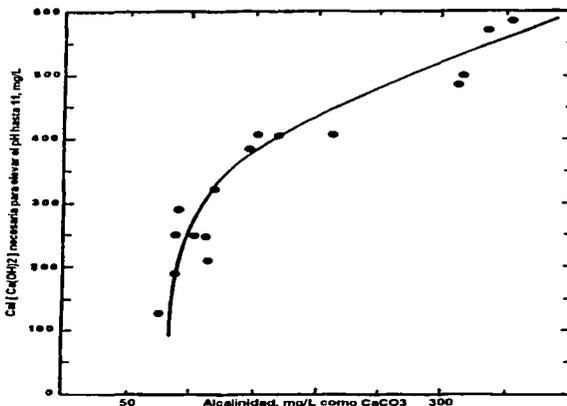
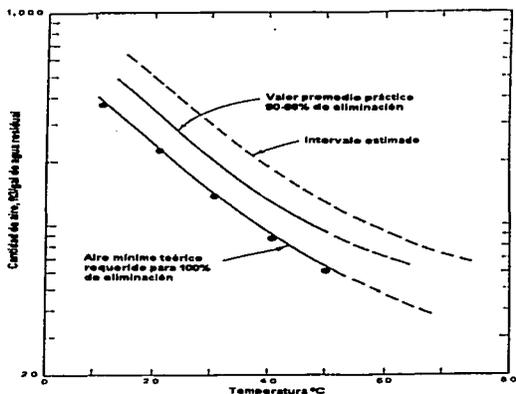


Figura 4.1. Dosis de cal necesaria para elevar el pH (Sedlak, 1991)

En la práctica, los estimados de aire requerido se muestran en la Figura 4.2. La eliminación de amoníaco de agua residual domestica a un 90%, se encontró que ocurría a un flujo de 480 ft<sup>3</sup>/gal y un pH cercano a 9.0. La carga hidráulica recomendada en la torres de arrastre es de 1 a 3 gpm/ ft<sup>3</sup> (0.04 a 0.12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·min).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



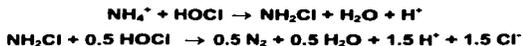
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.2. Efecto de la temperatura sobre las necesidades de aire (Sedlak, 1991)

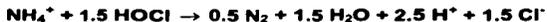
#### 4.2.2 Cloración hasta el punto de quiebre (breakpoint)

La cloración al breakpoint consiste en la adición de cloro al agua residual para oxidar el nitrógeno amoniacal de la solución en nitrógeno gas y otros compuestos estables. Este tratamiento se puede incorporar a continuación de la nitrificación biológica (Metcalf, 1996).

Las reacciones entre el ión amonio y el cloro que inducen la formación de nitrógeno gas se expresan a continuación:



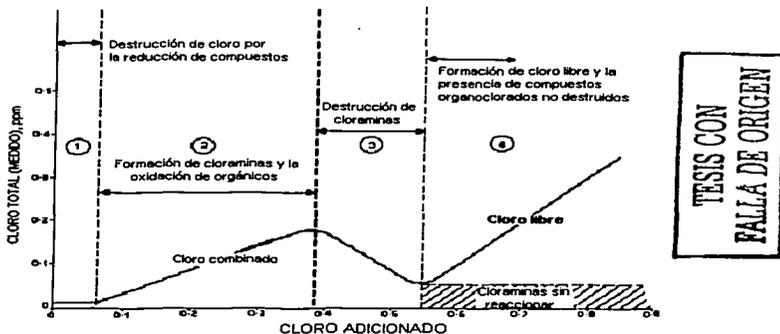
La reacción global se expresa como:



Estequiométricamente, la reacción breakpoint requiere una relación de peso en cloro (expresado como  $\text{Cl}_2$ ) a nitrógeno amoniacal de 7.6:1. En la práctica, se ha constatado que esta relación varía de 8:1 a 10:1.

La curva de cloración hasta el punto de quiebre (ver Figura 4.3.) muestra que las reacciones ocurren variando las relaciones cloro/amoniaco.

- En la zona 2, la reacción mayoritaria es la formación de monocloramina. El pico de la curva teórica de ruptura ocurre a una relación de peso 5:1 entre cloro adicionado (como  $\text{Cl}_2$ ) y la concentración inicial de nitrógeno amoniacal.
- En la zona 3, la oxidación resulta en la eliminación de dicloramina y la oxidación de amoniaco reduciendo las concentraciones de cloro residual y amoniaco total. En el breakpoint la relación teórica de cloro a nitrógeno amoniacal es 7.6:1 y la concentración de amoniaco está al mínimo.
- Después del breakpoint (zona 4) el cloro libre residual, además de pequeñas cantidades de dicloramina, tricloruro nitrogenado y nitrato; se incrementan.

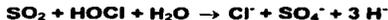


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.3. Curva teórica de cloración breakpoint (Adaptado de Sedlak, 1991)

A un pH de 6 a 7 la reacción breakpoint se completa en menos de 15 segundos, además se minimiza la formación de tricloruro nitrogenado y nitrato. Suele ser necesario dechlorar el efluente para evitar los potenciales problemas de toxicidad, para ello se emplean técnicas que involucran el uso de dióxido de azufre o carbón activado.

En la práctica 0.9 a 1.0 partes de SO<sub>2</sub> se requieren para dechlorar 1 parte de Cl<sub>2</sub>:



La acidez resultante rara vez llega a ser un problema debido a las bajas concentraciones que se manejan. Cerca de 2 mg CaCO<sub>3</sub>/L de alcalinidad se consumen por cada mg SO<sub>2</sub>/L aplicado.

Cuando se usa carbón activado la reacción es:



El carbón activado es costoso y deberá considerarse solamente en los casos en donde el control del cloro residual sea muy importante (Sedlak, 1991).

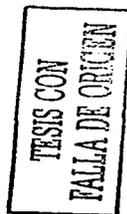
La mayor aplicación de esta técnica se basa en la desinfección de agua potable, aunque existe poca información disponible en cuanto a plantas que utilicen dicha técnica; en algunos casos se ha llegado a utilizar en el tratamiento de efluentes acuosos que están contaminados principalmente de compuestos que contienen nitrógeno y que son destruidos en los pasos de cloración.

En el procedimiento descrito por Mihelic (1982) la reducción de compuestos orgánicos se realiza mediante dos pasos de cloración. En el primero -breakpoint- se ajusta el pH a  $9.5 \pm 0.2$  con  $H_2SO_4$  3N y se agrega hipoclorito de sodio al 8%. Después se realiza el segundo paso en donde el valor de pH se mantiene entre 6 y 8 a una temperatura promedio de 40°C.

La composición del efluente tratado con esta técnica se muestra a continuación:

**Tabla 4.3. Concentración promedio de contaminantes (Mihelic, 1982)**

Compuesto	Concentración (mg/L)
Nitrógeno en forma de $NH_4^+$	76
Cianuro total $CN^-$	4.71
Cianuro para clorar $CN^+Cl^-$	1.07
Fenol	0.036
Cianato $CNO^-$	10.4
Tiocianato $SCN^-$	7.54
Sólidos suspendidos totales SST	25



El proceso se realiza en operación continua y cuenta con un pretratador de mezclado, un clarificador, un primer tanque de cloración, un segundo tanque clorador, un filtro y tres columnas de carbón en serie.

Los resultados que se obtienen aplicando el procedimiento son:  $\text{NH}_3$ , Fenol y  $\text{SCN}$  se destruyen de 95 a 98% en el primer paso; mientras que el CNO sólo logra un 84%, requiriendo el segundo paso para alcanzar el 96% de remoción. Los sólidos generados se eliminan en el clarificador con una concentración no mayor a 3 mg/L.

### **4.2.3 Intercambio iónico**

El intercambio iónico es un proceso unitario en el que iones de diferentes especies, presentes en solución desplazan los iones de una determinada especie que se hallan sobre la materia insoluble de intercambio. El sistema puede funcionar tanto de forma continua como discontinua. En el proceso discontinuo, la resina se mezcla y agita con el agua a tratar en el interior del reactor hasta que se completa la mezcla. La resina empleada se separa por sedimentación para su posterior regeneración y reutilización. En el proceso continuo, la materia de intercambio se coloca en el interior de una columna, y se hace circular a través de ella el agua a tratar.

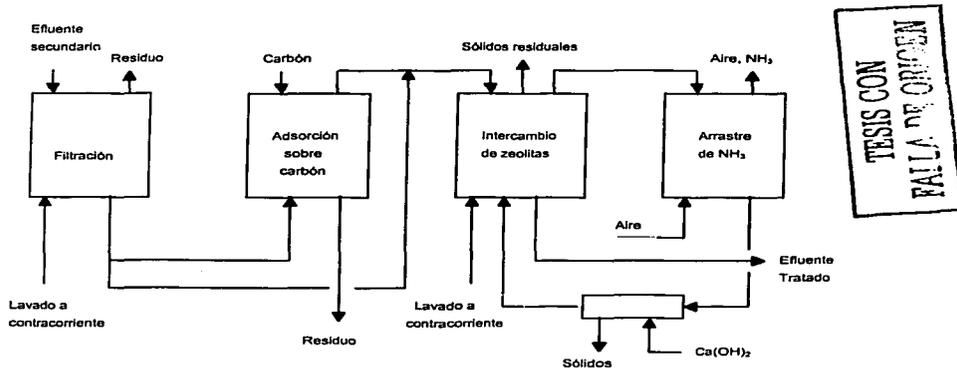
Para el control del nitrógeno, el ión que normalmente se suele separar del agua residual es el ión amonio,  $\text{NH}_4^+$ . El ión desplazado por el amonio depende de la naturaleza de la solución empleada para la regeneración del lecho. La regeneración es el proceso de eliminación del  $\text{NH}_4^+$  acumulado en el medio de intercambio de modo que éste pueda ser reutilizado (Metcalf, 1996).

A pesar de que se dispone de resinas naturales y sintéticas, el uso de éstas últimas esta más extendido debido a su mayor durabilidad. Para la eliminación del ión amonio del agua residual, una de las resinas naturales que mejor comportamiento presenta es una zeolita natural llamada "clinoptilolita".

Además de presentar una mayor afinidad a los iones amonio que otros medios de intercambio, su costo es menor.

Uno de los aspectos innovadores con el uso de esta zeolita es el sistema de regeneración que se emplea. Una vez agotada, la zeolita se regenera con cal  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y el ión amonio separado de la zeolita se convierte en amoníaco.

En la Figura 4.4. se muestra a grandes rasgos el diagrama de flujo para el tratamiento de aguas residuales mediante el intercambio iónico.

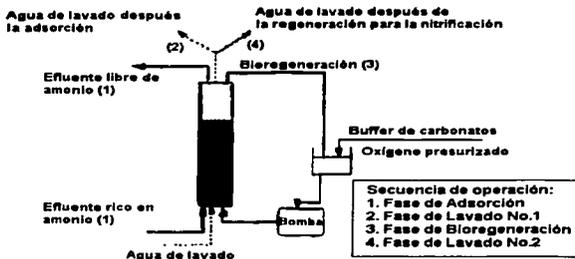


**Figura 4.4. Diagrama de flujo para la eliminación de amoníaco por intercambio iónico con zeolita (Metcalf, 1996)**

Al igual que la cloración breakpoint, el intercambio iónico tiene limitaciones para utilizarse como medio de eliminación, ya que no es muy popular. Sin embargo, en recientes años las pruebas a nivel laboratorio han evolucionado para generar nuevos procesos que han hecho mejoras al método. Uno de ellos es el intercambio iónico para la remoción de amonio usando una regeneración biológica.

Como se sabe, las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos) son buenos agentes intercambiadores de iones, en especial el  $\text{NH}_4^+$ , por tal motivo se ha enfocado su uso en esta técnica. El proceso de regeneración biológica emplea una zeolita como el lecho de un reactor fluidificado para llevar a cabo la remoción del ión amonio contenido en un efluente de desecho.

El proceso se realiza en un solo equipo (ver Figura 4.5), en donde se llevan a cabo dos modos de operación: intercambio iónico y regeneración. En el primero, el reactor opera como una columna típica de intercambio para la adsorción de  $\text{NH}_4^+$ . En el segundo, la misma columna se opera como un reactor de lecho fluidificado para la bioregeneración de la zeolita saturada, la cual también actúa como medio para la formación de una biopelícula nitrificante.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 4.5. Diagrama esquemático del proceso (Lahav y Green, 1998)**

Durante la biorregeneración ocurren dos etapas:

**I. Desorción del  $\text{NH}_4^+$  adherido a la resina**



**II. Nitrificación**



En esta etapa el reactor opera por lotes y se le adiciona oxígeno presurizado para efectuar la reacción (2), junto con un buffer de carbonatos para mantener constante el pH y prevenir la inhibición causada por los iones hidrogeno.

El material de empaque en la columna es una zeolita, "chabazita" (CABSORB-ZS500H), la cual es distribuida por GSA RESOURCES, AZ.

Las especificaciones de la chabazita son: Capacidad de intercambio 2.5 meq/g; Densidad de empaque 0.58 g/cm<sup>3</sup>; Espacio total de poro 0.468 cm<sup>3</sup>/g; Área superficial 520.95 m<sup>2</sup>/g y Densidad de sólido 1.73 g/ cm<sup>3</sup>.

La composición del efluente es sintética, presentando las siguientes características:

**Tabla 4.4. Efluente simulado en las pruebas (Lahav y Green, 1998)**

Catión	Concentración (mg/L)
$\text{Na}^+$ (NaCl)	220
$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )	60
$\text{K}^+$ (KCl)	20
$\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )	30
$\text{NH}_4^+$ ( $\text{NH}_4 \text{Cl}$ )	40

Los parámetros operacionales fueron: 0.75 L/min y una carga de 1.8 g  $\text{NH}_4^+$ /h. En la fase de regeneración se mantuvo el pH a 7.2 y una temperatura de 30°C. La velocidad en el lecho fue de 45 m/h. Al finalizar, la solución regenerante se drenó del sistema para su posterior uso en el próximo ciclo.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Los resultados de la eliminación se muestran en las figuras 4.6 y 4.7.

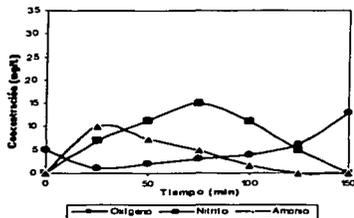


Figura 4.6. Concentración Típica de  $NH_4^+$  después de 2h de adsorción

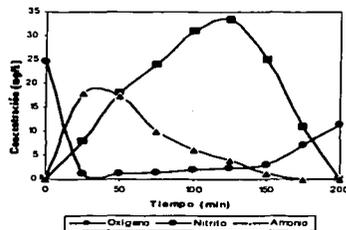


Figura 4.7. Concentración típica de  $NH_4^+$  después de 3h de adsorción

Como puede apreciarse la concentración máxima de  $NH_4^+-N$  después de 2h de adsorción es 10 mg/L y después de 3h de adsorción 18 mg/L; mientras que las concentraciones de  $NO_2^-$  y  $O_2$  son 16 y 35 respectivamente. Las concentraciones de  $O_2$  decaen a un valor mínimo de 1.5 a 2 mg/L después de 15 a 20 min y así permanecen hasta que la concentración de  $NH_4^+$  disminuye aproximadamente en 5 mg/L, donde subsecuentemente aumentan.

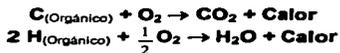
Por lo tanto es deseable tener en la solución una concentración aproximada de 5 mg/L de  $NH_4^+-N$  para mantener al máximo la velocidad de oxidación, expresada como  $NH_4^+-N$ / 1 reactor/ día. En cuanto a la fase de adsorción se logró una eficiencia de remoción para el amonio mayor al 95% (concentración de 40 mg/L y 2.0 min de tiempo de residencia).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 4.3 PROCESOS TÉRMICOS DE DESTRUCCIÓN

#### 4.3.1 Incineración

La incineración es un tratamiento térmico que involucra la exposición de materiales a condiciones de oxidación mediante altas temperaturas, usualmente por arriba de 900°C. Generalmente el calor requerido para la incineración se obtiene de la oxidación de carbono e hidrógeno contenidos en el material de desecho o en el combustible suplementario.



Estas reacciones destruyen el material y generan el calor requerido para reacciones endotérmicas, tales como el rompimiento de los enlaces C-Cl de los compuestos organoclorados.

Idealmente los desechos que se quemarían mediante la incineración son los materiales orgánicos. Los desechos con un valor calórico sobre los 8,000 BTU/lb normalmente se queman bien; mientras aquellos con valores menores a 5,000 BTU/lb no soportarían la incineración. En algunos casos; sin embargo, es deseable incinerar desechos que no se quemarían por sí solos, y en tales casos, se requiere combustible auxiliar. Los ejemplos de dichos materiales son los compuestos organoclorados no flamables, algunas soluciones acuosas o lodos (Manahan, 1990).

En la industria del refinó del petróleo los desechos que se generan requieren tratamientos específicos para abatir los daños que causan al medio ambiente. Para ello, es necesario definir el concepto de residuo peligroso, que de acuerdo al CFR 40 parte 261, código "I", el desecho tendrá al menos una de las siguientes propiedades:

-Un líquido que tenga un punto de ignición menor a 140°C. Una solución acuosa que contenga menos de 20% de alcohol se excluye de la definición.

-Una sustancia distinta de un líquido, la cual provoque fuego por medio de fricción o que pueda causarlo por higroscopicidad o que inicie el mismo bajo cambios químicos espontáneos (Brunner, 1994).

En los códigos (C,R,E,H,T) se encuentran más definiciones referentes al tema. En cuanto a los desechos de las refinerías, se han catalogado como potencialmente peligrosos aquellos que provienen de los procesos continuos: ácidos gastados, aminas gastadas, bases gastadas, glicoles gastados y otros más. Los sistemas de incineración elegidos para cada tipo de desecho se muestran en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5. Sistemas de eliminación para desechos de refinerías (Bryant, 1991)**

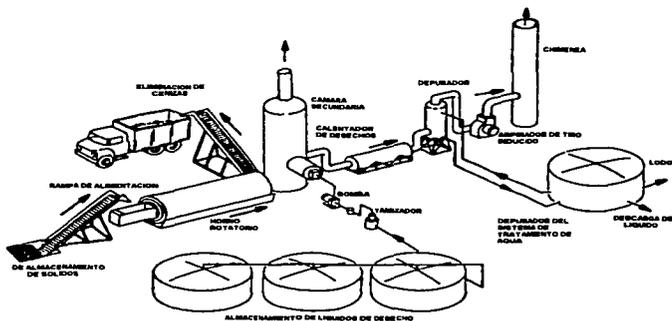
<b>Desecho</b>	<b>Separación y deshidratación/ relleno sanitario</b>	<b>Recirculación al coquizador</b>	<b>Extracción de solvente</b>	<b>IHR y deshidratación/ relleno sanitario</b>	<b>ILF y deshidratación/ relleno sanitario</b>
Lodo API/CPI	•	•	•	•	•
Lodo DAF	•	•	•	•	•
Coque					
Lodo alcalino HF	•		•	•	
Purga Merox	•			•	•
Lodos	•	•	•	•	•
Ácidos gastados	•			•	•
Aminas gastadas				•	•
Bases gastadas	•			•	•
Resinas gastadas			•	•	•
Glicoles gastados				•	•
Catalizador			•		

IHR= Incinerador de horno rotatorio; ILF= Incinerador de techo fluidificado

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Como se puede apreciar las aminas gastadas (principalmente MEA y DEA) son candidatas a incineración mediante dos tipos de incinerador:

**a) Incinerador de Horno Rotatorio:** El objetivo de este sistema es convertir los compuestos del desecho que contienen carbono en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . No solamente se reduce el volumen del desecho; sino que también genera calor y puede destruir compuestos orgánicos tóxicos. Esto se logra en la sección de reacción del incinerador a temperaturas entre  $760$  y  $1371^\circ\text{C}$ , en la presencia de aire. Un sistema usual de incinerador de horno rotatorio consiste de sistemas de alimentación (líquidos, sólidos o vapores); un reactor con horno rotatorio; una cámara secundaria de combustión, un calentador para el desecho; enfriador de vapor; sistema para evitar la contaminación del aire; aspirador de tiro inducido; chimenea; sistema recolector de cenizas y controles. En la Figura 4.8. se muestra el sistema de incineración de horno rotatorio:



TESIS CON  
TALLA DE ORIGEN

**Figura 4.8. Sistema típico de un Incinerador con horno rotatorio (Rickman, 1991)**

**b) Incinerador de Lecho Fluidificado:** Aunque conceptualmente el incinerador rotatorio y el de lecho fijo son similares, la alimentación al último será relativamente homogénea con respecto a las propiedades de fluidificación; mientras que un incinerador rotatorio se puede adaptar para diferentes condiciones de alimentación. En un incinerador de lecho fluidificado logra el mezclador de los desechos a la temperatura de combustión para la fluidización de las partículas con arena; mientras que el aire de combustión y los gases de reacción proveen la energía de fluidificación (Bryant, 1991).

En este incinerador la temperatura de combustión oscila en un intervalo de 760 a 1100°C, con tiempos de residencia de segundos para gases y líquidos; y minutos en el caso de sólidos. El exceso de aire estequiométrico es 100 a 150% (Corbitt, 1990).

La ceniza que se forma en los incineradores debe enfriarse, recolectarse y depositarse, por lo general, en rellenos sanitarios para ser enterrada. Un ejemplo de ello son los rellenos que se han implementado en las cercanías de Calgary, Alberta. En dichos rellenos se han evaluado las condiciones en que se pueden depositar los residuos de desecho como las aminas gastadas y otros subproductos, dando por resultado el acondicionamiento del terreno para dicho fin.



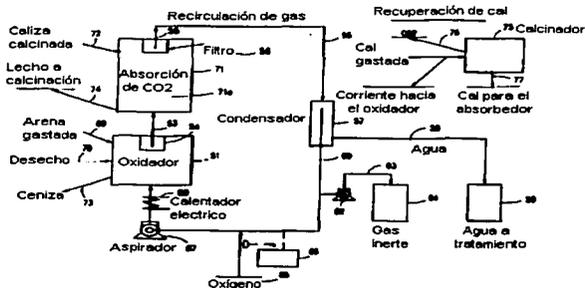
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 4.9. Relleno sanitario para residuos de aminas (Gallegher, 2001)**

La dimensiones de un relleno son: 40 m de longitud por 10 m de ancho y 1.5 m de profundidad, el cual fue recubierto con una capa de polietileno, y el medio para el venteo de gases fue un conducto de grava. Además se han agregado 2.58 m<sup>3</sup> de cloruro de calcio como aditivo para incrementar un poco más la permeabilidad (ver Figura 4.9.).

Una aplicación más reciente del incinerador de lecho fluidificado para destruir compuestos orgánicos han incluido la eliminación de gases de combustión hacia la atmósfera, principalmente el CO<sub>2</sub>. El diagrama de flujo de esta aplicación se muestra en la Figura 4.10. Aquí se presentan dos sistemas: un oxidador/incinerador **51** y un absorbedor **71**. El oxidador **51** puede operar con altas temperaturas (600-900°C) para asegurar una oxidación completa del material; mientras que el absorbedor **71** puede operar de 500 a 700°C para una absorción adecuada del CO<sub>2</sub>. En este proceso el oxidador **51** puede tener como material de lecho CaCO<sub>3</sub>, debido a que es más estable que el Ca(OH)<sub>2</sub>. La corriente de gas **53** que abandona el oxidador pasa por un filtro cerámico **54**, antes de ingresar al absorbedor, el cual esta provisto con caliza calcinada. El gas de recirculación **55**, previa filtración con el equipo **56** pasa al condensador **57**, el cual opera en un intervalo de temperaturas entre 40 y 80°C; en donde condensa parte del vapor de agua que está contenido en la corriente de gas exhausto. El agua condensada se envía por la corriente **58** hacia un tanque de almacenamiento **59**, que quizá contenga carbón activado para limpiar dicha agua.

Los gases restantes salen del condensador, vía corriente **60**, en donde después se le quita nitrógeno, y éste se bombea hacia el contenedor **64** para utilizarlo posteriormente en la limpieza de los filtros cerámicos.



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

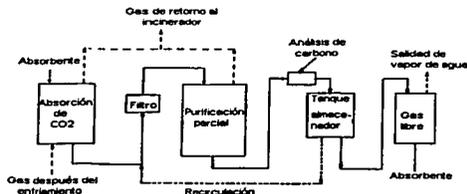
**Figura 4.10. Diagrama de flujo del proceso (Nelson, 1997)**

La fuente de oxígeno **65** (pureza mayor de 99.5%) se mezcla con la corriente **60** mediante el control **66**, el cual estabiliza la concentración de oxígeno hacia el oxidador en una concentración entre 20 y 70% en volumen. El aspirador o ventilador **67** induce la entrada de los gases hacia el oxidador a una velocidad adecuada para generar una fluidificación del material particulado dentro del equipo. El mecanismo de calentamiento eléctrico **68** se emplea cuando el material a incinerar tenga un bajo poder calorífico.

Finalmente el oxidador **51** esta provisto con la entrada **69** para recibir la arena gastada y la **70** para la introducción del desecho orgánico que va a incinerarse. La corriente de salida **73** contiene ceniza que posteriormente habrá de enviarse a un relleno sanitario.

Por otra parte el  $\text{CaCO}_3$  **74** que sale del absorbedor puede enviarse hacia el calcinador **75**, en donde el carbonato se convierte en  $\text{CO}_2$  (**76**), y el  $\text{CaO}$  que sale por la línea **77** se puede recircular por la línea **72**.

En cuanto a la absorción del  $\text{CO}_2$ , a continuación se muestra el procedimiento adecuado (Figura 4.11):



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.11. Esquema de absorción del CO<sub>2</sub> (Nelson, 1997)

La solución absorbente puede ser una solución de sal alcalina como el carbonato de potasio caliente, descrito mediante el proceso Benfield. La concentración del carbonato será de 15 a 30% en peso, cuando se contacte con el CO<sub>2</sub> y se tenga una presión de 4.8 atm a una temperatura entre 50 y 130°C.

#### 4.3.2 Ventajas e Inconvenientes

- **Ventajas de la Incineración:** (1) Los sistemas incineran un amplio intervalo de líquidos y sólidos de desecho; (2) Son capaces de tratar líquidos y sólidos en forma independiente o en combinación; (3) No hay partes móviles dentro del horno; (4) La retención o tiempo de residencia de los componentes no volátiles puede controlarse por un ajuste en la velocidad rotacional del horno; (5) Existe una gran superficie activa resultado de la acción fluidizante, la cual aumenta la eficiencia de la destrucción; y (6) El desecho puede alimentarse directamente hacia el horno sin precalentamiento o mezclado (sólo rotatorio).
- **Desventajas de la Incineración:** (1) El costo de instalación es muy alto; (2) Hay dificultad para remover residuos del lecho o "cama"; (3) Formación de óxidos de nitrógeno, debido a la oxidación de compuestos que contienen nitrógeno (aminas, nitratos) en el desecho. Los óxidos de nitrógeno se forman por dos razones: **NO**

térmico, debido a las altas temperaturas que se requieren (>1600°C) para que la reacción se lleve a cabo. **NO** combustible, su formación es independiente de la temperatura de combustión y el exceso de aire favorece su formación (**Dawson, 1986**); (4) Se requieren procedimientos de operación especiales para evitar el daño del lecho; (5) El sistema tiene una relativa baja eficiencia térmica debido al exceso de aire; (6) Las cenizas tienen que tratarse con técnicas como el relleno sanitario u otras, por lo tanto se encarece aún más el tratamiento; y (7) Los sistemas deben estar equipados con depuradores o unidades térmicas para reducir las emisiones de  $\text{NO}_2$  (**Rickman, 1991**).

### **4.3.3 Oxidación Supercrítica del agua (SCWO)**

Este proceso se basa en la oxidación de compuestos orgánicos con aire u oxígeno en presencia de agua, bajo temperaturas y presiones cercanas al punto crítico de ésta: 705°F y 22Mpa (374°C y 218 atm). En la práctica, la oxidación usualmente se realiza de 400 a 650°C y a 250 atm.

En el estado supercrítico la solubilidad de hidrocarburos es cercana al 100%, mientras que las soluciones inorgánicas tienden a cero. Bajo esas condiciones los materiales orgánicos se descomponen rápidamente mediante la oxidación con eficiencias de remoción de 99.9% o más (**Ewt, 1994**).

La eficiencia de destrucción puede medirse como el grado en la degradación de materiales o como el grado de conversión de carbono orgánico a  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ .

Uno de los principales atributos de la SCWO es su habilidad para oxidar rápidamente un amplio intervalo de compuestos orgánicos en un sistema de reacción que se encuentra bajo el concepto de "facilidad de tratamiento totalmente cerrado". Las soluciones acuosas de desecho que están en un intervalo de 1 al 20% de contenido orgánico son particularmente ideales para tratarse mediante la oxidación supercrítica.

Una característica notable de este proceso es que no genera compuestos nitrogenados, ya que los heterátomos (Cl,F,P,S) se convierten en compuestos inorgánicos, usualmente ácidos y sales que pueden precipitarse o concentrarse como una solución concentrada de salmuera. El fósforo se convierte en fosfato y el azufre a sulfato; mientras que los compuestos que contienen *nitrógeno* se oxidan directamente a  $N_2$ . Debido a las relativamente bajas temperaturas de reacción, no se forman  $NO_x$  y  $SO_2$ .

Esa ventaja es muy importante en relación con la incineración, ya que ésta necesita grandes consumos de energía para alcanzar altas temperaturas y además genera grandes cantidades de  $NO_x$ ; mismos que son considerados altamente tóxicos (**EPA, 1998**). El uso de equipo adicional para remover gases ácidos,  $NO_x$  y partículas (cenizas), hacen que el costo de éste exceda el costo mismo del incinerador.

#### **4.3.3.1 Pruebas en compuestos**

Desde su concepción, la SCWO ha pasado por extensas pruebas a nivel laboratorio y planta piloto para determinar su aplicabilidad en el tratamiento de compuestos de desecho. El proceso MODAR (ver Figura 4.12.) ha sido aplicado con éxito en una gran variedad de soluciones orgánicas, siendo capaz de procesar 190 litros por día y manejar temperaturas de operación en el intervalo de 600 a 640°C.

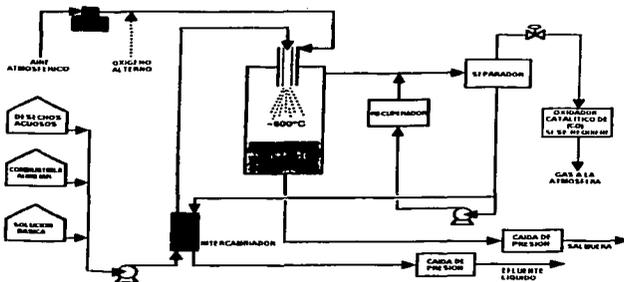


Figura 4.12. Diagrama de Flujo del Proceso MODAR (Tedder y Pohland, 1993)

Básicamente las características generales de este proceso se subdividen en siete pasos:

1. Preparación de la alimentación y presurización
2. Precaalentamiento
3. Reacción
4. Formación de sales y separación
5. Enfriamiento y recuperación de calor (energía)
6. Disminución de presión y separación de fases
7. Efluente de agua limpio

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la Tabla 4.6. se muestra una lista con una serie de compuestos oxidados exitosamente con este proceso:

Tabla 4.6. Eficiencias típicas de destrucción (Tedder y Pholand, 1993)

Compuesto Orgánico	A nivel laboratorio	Planta piloto	Eficiencia de destrucción (%)
Amoniaco		*	>99.71
PCBs		*	>99.995
Difenilo	*		99.97
Tetracloruro de carbono		*	96.53
p-Dioxinas		*	99.999
Cloroformo		*	>98.83
2-Clorofenol		*	>99.997
o-Clorotolueno		*	>99.998
Ciclohexano	*		99.97
DDT	*		99.997
Dextrosa	*		99.6
4,4-Diclorofenilo	*		99.993
1,2-Dicloroetileno	*		99.99
2,4-Dinitrotolueno	*		99.9998
Etilenglicol	*		>99.9998
Fluoroescaina	*	*	>99.9992
Hexaclorohexano	*	*	>99.9993
Hexaclorociclopentadieno	*		99.99
Metil Etil Cetona	*		99.993
Nitrobenzeno		*	>99.998
Tetracloroetileno	*	*	99.99
Triclorobencenos	*		99.99
1,1,1- Tricloroetano	*	*	>99.9997
1,1,2- Tricloroetano		*	>99.981

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### **4.3.4 Oxidación de aire húmedo (WAO)**

Por otra parte, la **Oxidación de aire húmedo (WAO)**, por sus siglas en inglés) se lleva a cabo en intervalos de temperatura de 200 a 300°C, la destrucción de químicos orgánicos tóxicos (clorofenoles, nitrotoluenos) puede ser alta del 99% con tiempos de residencia adecuados; pero muchos materiales son más resistentes (PVC's, clorobencenos). La reducción total de la demanda química de oxígeno es solamente de 75 a 95% o más baja, esto indica que mientras los compuestos tóxicos quizá sufran una destrucción satisfactoria; ciertos productos intermedios permanecen sin oxidar.

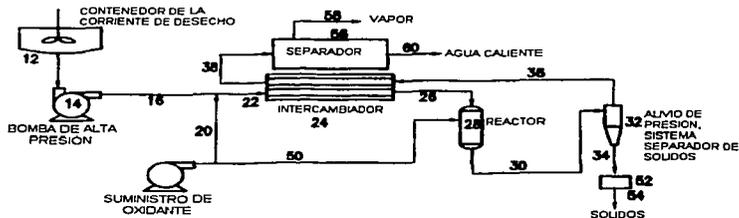
Debido a que la WAO no se completa totalmente, el efluente del proceso puede contener concentraciones apreciables de orgánicos volátiles y quizá se requiera un tratamiento adicional como la biooxidación (**Tedder y Pohland, 1993**).

Las variantes del proceso Modar han hecho posible el tratamiento de un intervalo cada vez más amplio de soluciones orgánicas de desecho. El método descrito por **Bond (2000)** contempla la oxidación de material orgánico en una corriente acuosa que contenga una o más sales inorgánicas. La oxidación del material orgánico se realiza en un reactor a una temperatura menor o igual al punto crítico de la corriente acuosa, a fin de formar una fase fluida homogénea, y una presión lo suficientemente alta para solubilizar las sales inorgánicas en otra fase.

Los materiales orgánicos presentes en la corriente acuosa deberán tener de 2 a 20% en peso, así mismo la concentración de sales inorgánicas será del 15% en peso y puede estar constituida por  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2(\text{SO}_3)$  o  $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ . A dicha corriente de desecho **12** (Ver Figura 4.13.) se le incrementa la presión entre 9,000 y 10,000 psi, mediante la bomba **14**.

Una vez presurizada la corriente **16** se mezcla con la corriente **20**, dicha corriente contiene el agente oxidante que puede ser aire comprimido, oxígeno líquido u oxígeno comprimido. La corriente resultante **22** de líquido/oxidante se alimenta al intercambiador

de calor **24**, en donde se espera que aumente la temperatura alrededor de  $300^{\circ}\text{C}$  para iniciar la reacción oxidativa. La corriente de salida **26** se alimenta al reactor **28** donde comienza la oxidación crítica, el tiempo de residencia es de aproximadamente 1 min. El reactor debe operar adiabáticamente a fin de mantener las condiciones críticas de su contenido, el intervalo esperado para que así suceda es entre  $320$  y  $400^{\circ}\text{C}$ .



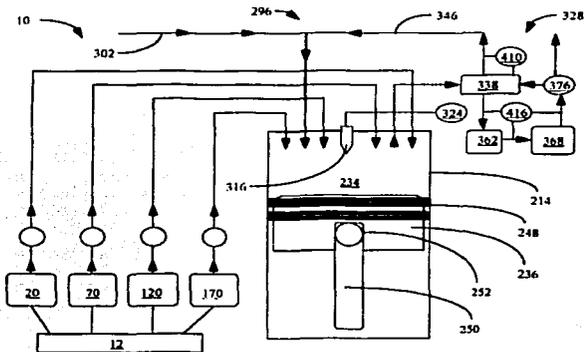
**Figura 4.13. Diagrama de flujo (Bond, 2000)**

La corriente **30** que sale del reactor contiene el material orgánico oxidado y también el material inorgánico. Una vez que a esta corriente se le despresuriza a  $7000$  psi; pero se le mantiene la temperatura crítica, entonces el material inorgánico comenzará a precipitar. Este material se remueve del tanque despresurizador **32**, vía la corriente **34**. Los inorgánicos se pueden separar con ciclones, filtros y centrifugas.

Por otro lado el material oxidado se regresa hacia el intercambiador a fin de que disminuya la temperatura. La corriente **38** se envía al separador **56**, en donde se produce una corriente líquida **60** y una corriente de vapor **58**, la cual contiene  $\text{CO}_2$ . Algunos compuestos adicionales pueden estar presentes en ambas corrientes, dependiendo de la composición de la corriente **12** y las corrientes de oxidante **16** y/o **50**.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Como parte fundamental de los procesos aquí descritos, el sistema de reacción ha sido objeto de mejoras a nivel laboratorio, prueba de ello es el sistema que se muestra en la Figura 4.14, aquí se aprecia un reactor que puede operar a condiciones subcríticas y supercríticas. Al igual que muchos sistemas de su tipo, la función de éste es la destrucción de compuestos orgánicos peligrosos u otros materiales combustibles. Entre los materiales que pueden ser tratados con este sistema figuran: desechos de pinturas, solventes, aceites, lodos, insecticidas, pesticidas, papel, resinas, compuestos halogenados y no halogenados, aminas, y aún desechos radioactivos.



**Figura 4.14. Sistema de reacción (Janikowski, 2000)**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Simbología de la Figura 4.14.:**

10. Sistema de reacción	250. Barra del cigüeñal
12. Control electrónico	302. Oxidante gaseoso
20. Contenedor de combustible	316. Bujía de ignición
70. Contenedor de agua	324. Control de ignición
120. Contenedor de oxidante	328. Sistema depurador
170. Contenedor de desecho	338. Divisor/mezclador
214. Reactor	346. Gases exhaustos
234. Cámara de reacción	362. Filtro
236. Pistón	368. Depurador catalítico
248. Aros del empaque	376. Válvula de recirculación
296. Gases de recirculación y oxidante	(410,416). Censores electrónicos

Su principio se basa en la condición supercrítica del agua, en donde los agentes oxidantes (oxígeno principalmente) descomponen la materia orgánica para producir CO<sub>2</sub>, compuestos sulfurados como el SO<sub>2</sub> y nitrógeno molecular. La temperatura de operación es no menos de 720 °C a una presión de 3,200 psi.

Su funcionamiento depende de sistemas electromecánicos. Como se aprecia en la Figura 4.14., el controlador electrónico **12** se encarga de suministrar al sistema los componentes de reacción. En primer lugar se inyecta el desecho hacia la cámara de reacción **234**. A continuación se inyecta el oxidante para formar una mezcla desecho/oxidante; adicionalmente se inyecta agua para formar una nueva mezcla desecho/oxidante/agua, misma que ya se puede someter a la oxidación. Sin embargo en ocasiones (si se requiere) se puede introducir un combustible que sea capaz de producir calor y/o potencia. Entre los más usados están el propano, gas natural, gasolina, diesel y alcohol, dependiendo el tipo de aplicación.

Una vez que se completa la mezcla de reacción, ésta puede ser comprimida mediante el dispositivo de compresión **236**, que es un pistón de tipo hidráulico o neumático. Una vez alcanzada la presión adecuada, el sistema **324** inicia la combustión a través de la bujía de encendido **316**, todo esto se controla mediante el dispositivo electrónico **12**.

Por otra parte cabe señalar que este sistema puede alternar dos modos de alimentación en cuanto a oxidante se refiere, ya que éste se alimenta en fase líquida (contenedor **120**) y también en fase gaseosa (línea **302**).

También se ha incorporado el sistema de recirculación de gas exhausto **328**, el cual puede recircular los gases hacia el reactor o descargarlos a la atmósfera. Esta provisto de un filtro **362**, un depurador **368**, una válvula **376** y sensores (**410,416**) que están interconectados con el control **12**, del cual reciben instrucciones para activarse o inhabilitarse (**Janikowski, 2000**).

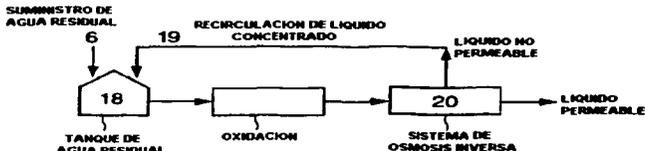
Cuando mencionábamos al inicio de esta sección que la oxidación del aire húmedo no oxidaba completamente los residuos orgánicos y que el efluente quizá requiere un tratamiento adicional, parte de este problema fue solucionado mediante el uso de membranas.

Un proceso reciente ha modificado la forma en como se pueden eliminar los residuos orgánicos empleando la **WAO** y al mismo tiempo un sistema de osmosis inversa. Este procedimiento creado por **Shiota (2002)** propone el tratamiento de agua residual mediante los siguientes pasos: Oxidación del agua residual, una vez oxidada se le envía a un sistema de osmosis inversa en donde se coloca una membrana impermeable a soluciones salinas. Los productos finales son dos líquidos, a uno de ellos se le denomina "líquido impermeable" el cual contiene sustancias remanentes sin oxidar y sales; por otro lado esta el "líquido permeable" que no contiene impurezas.

El agua residual que puede emplearse con este procedimiento puede ser cualquier agua que contenga compuestos orgánicos de dos o más átomos de carbono y/o

compuestos nitrogenados, por ejemplo, el agua descargada de plantas industriales como plantas químicas, plantas de la manufactura de electrónicos, procesadoras de alimentos, etc.,. También puede tratarse agua que contenga aminas, iminas, amoniaco e hidrazina.

El diagrama esquemático del presente procedimiento se muestra a continuación:



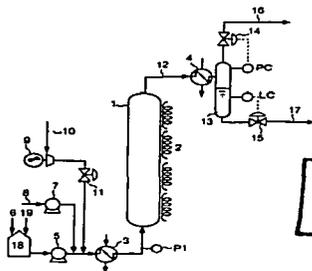
**Figura 4.15. Diagrama esquemático (Shiota, 2002)**

El agua residual **6** se alimenta al tanque receptor **18** en donde se mezcla con la corriente de recirculación **19** de líquido no permeable, a esta mezcla se le ajusta el valor de pH a 4 o más para aumentar la eficiencia de oxidación. El agua residual se suministra del tanque **18** hacia el intercambiador de calor **3** mediante la bomba **5** (ver Figura 4.16.) para ingresar a la torre de reacción **1**. La velocidad espacial en la torre es de  $0.3 \text{ h}^{-1}$  a  $3.0 \text{ h}^{-1}$ .

Cuando se emplea un gas oxidante que contenga oxígeno, éste se alimenta por la corriente **10** con la ayuda del compresor **9** para mezclarse antes de ingresar al intercambiador de calor. La válvula **11** ayuda a controlar un flujo de gas que se prefiere emplear en un intervalo de 0.7 a 3.0 veces la cantidad teórica de oxígeno requerido para la oxidación y descomposición de las sustancias oxidables en el agua residual.

Una vez que el agua residual se ha calentado, se le envía hacia la torre de reacción **1** en donde se desea que mantenga una temperatura de  $170^\circ\text{C}$ , esto se logra a través de los sistemas de calentamiento de vapor **2** que se encuentran a lo largo de la torre.

En cuanto a la presión de operación el factor temperatura, fija su valor, por ejemplo si  $170^{\circ} < T < 230^{\circ}C$  la presión aplicada deberá ser de 1 a 5 Mpa para mantener la fase líquida. Dentro de la torre se coloca un catalizador sólido a fin de tener una mayor eficiencia en la destrucción de orgánicos. Dicho catalizador puede ser manganeso, cobalto, níquel, cobre, cerio, plata, platino, paladio, rodio, oro, iridio y rutenio. Su contenido o composición puede variar de 0.01 a 25% en peso y se debe complementar con titanio, zirconio, aluminio, silicón, hierro o carbón activado.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 4.16. Torre de Oxidación (Shiota, 2002)**

Una vez que el agua residual es oxidada y descompuesta en la torre 1, el líquido resultante 12 se enfría con el equipo 4 y se envía al separador 13. Ahí ocurre un separación de fases, la corriente líquida 17 se envía hacia el equipo de osmosis inversa 20, y la corriente de vapor 16 se elimina conteniendo  $CO_2$ ,  $SO_2$  y  $N_2$ .

Cuando el líquido proveniente de la torre 1 se envía al tratamiento de osmosis es preferible que éste se encuentre a  $40^{\circ}C$  a fin de no dañar la membrana permeable. El tipo de membrana que se puede usar es el tipo de Poliamida, ya que ésta presenta características asequibles al agua que se está tratando.

El resultado del sistema de osmosis es que produce dos corrientes líquidas: Una contiene al "líquido permeable" que esta libre de impurezas, y la otra al "líquido impermeable" que tiene una cantidad de sustancias como sales y productos no oxidados. El contenido de sales se debe en gran medida, a que se añaden al sistema iones alcalinos que se adhieren a los enlaces de los compuestos orgánicos para formar "sales". Como resultado, estas sales adquieren un mayor tamaño, y no pueden pasar a través de la membrana de osmosis inversa haciendo más fácil su remoción. El suministro de los iones alcalinos se realiza por medio de la corriente 8.

### 4.3.5 Ventajas e Inconvenientes:

- **Ventajas de las tecnologías SCWO y WAO:** (1) Aumento en la solubilidad de oxígeno y aire en agua, eliminando el flujo a dos fases; (2) Rápida oxidación de orgánicos en tiempos de residencia cortos; (3) Oxidación completa de materiales, eliminando la necesidad de equipos auxiliares para procesar gases indeseables; (4) Potencial de remoción de constituyentes inorgánicos como sólidos y salmueras; (5) Recuperación de calor de combustión y (6) Los efluentes de desecho no son peligrosos.
- **Las desventajas son:** (1) Se requieren agentes neutralizantes; (2) El efluente acuoso a veces necesita la incorporación de unidades de intercambio iónico para remover los iones metálicos disueltos; (3) Se requieren elevadas presiones; (4) El costo de inversión en equipo es alto, debido a conceptos de compresión (Freeman, 1989).

#### 4.4 PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

Estos procesos se caracterizan por la producción de radicales OH<sup>•</sup>. Estas especies son extremadamente reactivas ya que poseen un potencial de oxidación de 2.8V con respecto al ENH; y por lo tanto pueden oxidar una gran variedad de compuestos, especialmente las moléculas orgánicas (Krutzler, 1999).

La aplicación de los (AOP, por sus siglas en inglés) en el tratamiento de aguas residuales hace uso de reactivos como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y/o O<sub>3</sub>, los cuales pueden acompañarse con radiación UV ya que ésta tiene un potencial para causar daño directo a las moléculas que la absorben y también puede destruir contaminantes disueltos en agua bajo ciertas condiciones (Tedder y Pohland, 1991).

El aspecto más notorio que concierne a la aplicación de AOP es la carga de contaminantes en los residuos, expresada como DQO (demanda química de oxígeno). Únicamente los residuos que contengan DQO<5.0 g/L pueden ser tratados con este proceso, una cantidad mayor requeriría el consumo de grandes cantidades de reactivos. Generalmente los desechos con altas cargas de contaminantes (DQO>20g/L) se pueden manejar con los procedimientos ya descritos: Incineración, SCWO y WAO.

A continuación se presentan los procesos AOP:

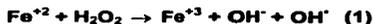
Tabla 4.7. Procesos de Oxidación Avanzada (Andreozzi, 1999)

Proceso	Reactivos
Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+2</sup>
Fenton análogo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+3</sup>
Fenton foto-asistido	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>+2</sup> (Fe <sup>+3</sup> )/UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>+3</sup> -Oxalato
Fotocatalisis	TiO <sub>2</sub> / hv/ O <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV Mn <sup>+2</sup> /Acido Oxalico/O <sub>3</sub>

TESIS CON  
FALLA DE COTEN

#### **4.4.1 Proceso Fenton**

Se ha demostrado que el reactivo de Fenton es capaz de destruir compuestos tóxicos en aguas residuales como los fenoles y herbicidas. La producción de radicales OH por el reactivo de Fenton ocurre por medio de adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a las sales de Fe<sup>+2</sup>:



Este reactivo es un oxidante atractivo para el tratamiento de aguas residuales, debido a que el hierro es muy abundante y un elemento no tóxico, el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar.

Deberá de señalarse que la conducta del sistema no puede ser completamente explicada en base a la reacción (1). De hecho si el valor del pH se encuentra en (2.7-2.8) se puede presentar la reducción de Fe<sup>+3</sup> a Fe<sup>+2</sup> (Fenton Análogo):



Estas reacciones proceden a una velocidad apreciable. En esas condiciones, el hierro puede considerarse como un catalizador (**Andreozzi, 1999**).

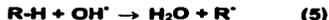
##### **4.4.1.1 Proceso Fenton Foto-asistido**

Esta técnica es una extensión del proceso Fenton, en la cual se hace uso de la radiación UV-vis con longitudes de onda mayores a 300nm. En estas condiciones la fotólisis de los complejos de Fe<sup>+3</sup> permite la regeneración de los Fe<sup>+2</sup>:



Después ocurre la reacción Fenton debido a la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (reacción 1).

Hay diferentes posibilidades para que los radicales hidroxilo reaccionen, las principales son la abstracción de hidrógeno y la adición electrofílica:



Con base en estos principios se han llevado a cabo distintos experimentos en donde se ha monitoreado la mineralización de sustancias orgánicas mediante la determinación de carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés).

Uno de ellos emplea algunas aminas para detectar los cambios de concentración de las mismas durante el tratamiento Fenton-asistido o Foto Fenton, determinando el contenido real de TOC de la solución acuosa. Generalmente la mineralización de las sustancias orgánicas se refiere a los compuestos que se producen a través de la degradación de las muestras. Principalmente los compuestos que se generan son: dióxido de carbono, nitratos, nitritos, amoníaco, nitrógeno molecular y monóxido de nitrógeno.

Por ejemplo la mineralización de algunas aminas (TEA, TMA, DEA) se reporta como nitrato, nitrito y amoníaco. Los resultados se muestran en la Tabla 4.8.:

**Tabla 4.8. Mineralización de aminas (Maletzky y Bauer, 1998)**

Sustancia	Nitrógeno Total (%)	Nitrato (%)	Nitrito (%)	Amoníaco (%)
TEA	8.8	2.6	0	6.2
TMA	3.7	2.7	1.1	n.d
DEA	3.5	2.3	1.1	n.d
Urea	9.0	5.7	0	3.2

El tiempo de degradación empleado fue 150 min, Concentración inicial de muestras  $\text{Co}=1 \times 10^{-3}$  M, Sulfato Ferroso=  $2.5 \times 10^{-4}$  M y Peróxido de Hidrógeno=  $1 \times 10^{-2}$  M, n.d= No detectado

En este trabajo los experimentos se llevaron a cabo a 25°C con un valor inicial de pH=3.0. Distintos parámetros fueron determinados para la caracterización de cada

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

muestra, entre éstos se encuentran: TOC, pH, temperatura, contenido de oxígeno, nitrato, nitrito y amoníaco.

Al efectuar las corridas se encontró que los compuestos examinados experimentaron una degradación en el intervalo de 20 a 50% (ver Figura 4.17. ). La trietanolamina (TEA) fue el compuesto que se redujo al 50%, ya que es altamente hidroxilado. Esta hidroxilación se lleva a cabo durante el proceso Foto Fenton como un posible primer paso de reacción. Por lo tanto el ataque de los radicales OH sobre la trietanolamina induce más rápido la formación de CO<sub>2</sub>, que el caso de las estructuras no hidroxiladas, como las dos aminas volátiles TMA y DEA.

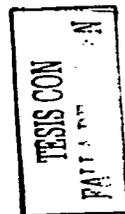
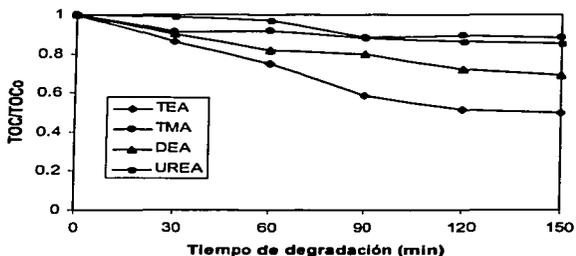
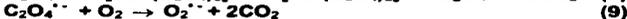
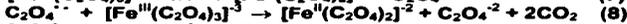


Figura 4.17. Degradación TOC de sustancias alifáticas (Maletzky y Bauer, 1998)

La urea fue el compuesto que tuvo la más baja degradación. En su estructura, el centro para el ataque electrofílico está pasivo, debido a la deslocalización de los electrones causada por la alta electronegatividad del nitrógeno. Así que el átomo de carbono de la urea está fuertemente estabilizado y se degradó solamente 20%.

#### 4.4.1.2 UV/Fe<sup>3+</sup>–Oxalato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Este es un sistema UV-vis/ferrioxalato/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que puede describirse de la siguiente manera:



La alta eficiencia de este proceso se compara con otros sistemas UV por lo siguiente:

- El ferrioxalato absorbe en un intervalo amplio de longitudes de onda (200-400nm).
- El rendimiento de formación de Fe<sup>+2</sup> varía de 1 a 1.2 en el intervalo de irradiación; mientras que con el proceso Fenton decae de 0.14 a 313nm hasta 0.017 a 360nm.

#### 4.4.1.3 Fotocatalisis

El proceso fotocatalítico hace uso de un semiconductor de óxido metálico como catalizador y un agente oxidante como el oxígeno. Muchos tipos de catalizadores se han probado, aunque el TiO<sub>2</sub> en la forma "anatasa" tiene aspectos más interesantes como alta estabilidad, buen desenvolvimiento y bajo costo.

En las dos estructuras cristalográficas del TiO<sub>2</sub> (rutila y anatasa) cada oxígeno tiene de cerca tres cationes de titanio coplanares. En la rutila los tres ángulos Ti-O-Ti tienen 120°. En la anatasa, un ángulo Ti-O-Ti es de 180° y los otros dos son de 90°. Sus propiedades se resumen en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Propiedades físicas de rutila y anatasa en el TiO<sub>2</sub> (Schiavello, 1997)

Propiedad	Rutila	Anatasa
Energía de Banda	3.03eV	3.2eV
Masa efectiva del electrón	m = 20m <sub>0</sub>	m = 1m <sub>0</sub>
Movilidad (electrón, temperatura ambiente)	0.1 cm <sup>2</sup> / (V· s)	4 cm <sup>2</sup> / (V· s)
Constante dieléctrica		
Es( c)	89	31
Es(l l c)	173	170

El evento iniciador en el proceso fotocatalítico es la absorción de la radiación con la formación de pares hueco-electrón:



El considerable poder de reducción de los electrones formados, les permite reducir algunos metales y al oxígeno disuelto con la formación del ión radical superóxido O<sub>2</sub><sup>•-</sup>; mientras que los vacíos son capaces de oxidar el H<sub>2</sub>O y OH<sup>-</sup> (adsorbidos) para reactivar los radicales OH:



Estas reacciones son de gran importancia en el proceso de degradación oxidativa debido a la alta concentración de H<sub>2</sub>O y OH<sup>-</sup> adsorbidos sobre la superficie de la partícula. Aunque se han realizado muchos estudios del proceso fotocatalítico, no se ha encontrado una aplicación a nivel industrial. Se ha comprobado mediante pruebas de laboratorio que la combinación de la fotocatalisis asistida del TiO<sub>2</sub> con ozonación arroja mejores resultados que la aplicación aislada de ambos.

ESTUDIO CON  
FALLA DE ORIGEN

La degeneración de sustratos que contienen nitrógeno ha sido estudiada mediante el grado de mineralización de éstos. Las alcanolaminas (MEA,DEA) pueden degradarse a través de este proceso.

El mecanismo de reacción por el cual se pueden generar los radicales OH con el uso de ozono y TiO<sub>2</sub> se explica de la siguiente manera:

La irradiación que sufren TiO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> induce la generación de radicales OH<sup>•</sup> a través de la formación del radical ozonido (O<sub>3</sub><sup>•-</sup>) en la capa de adsorción



En la ausencia de O<sub>3</sub> el electrón de transferencia de conducción del fotocatalizador reacciona con O<sub>2</sub>, el cual produce O<sub>2</sub><sup>•-</sup> y puede formar las especies protonadas HO<sub>2</sub><sup>•</sup>:



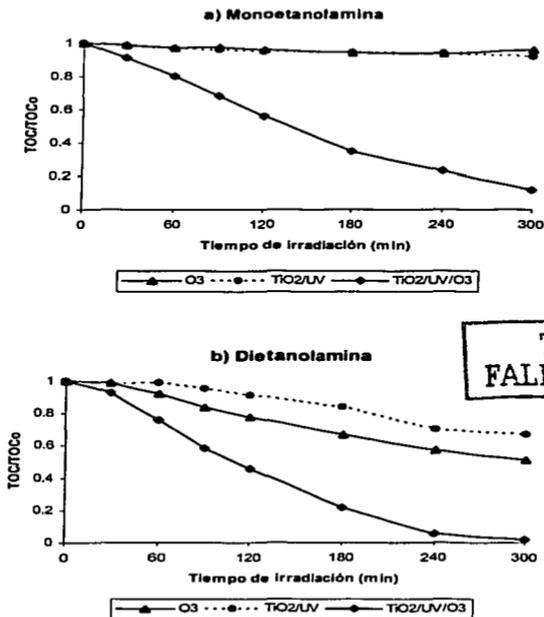
La comparación entre HO<sub>2</sub><sup>•</sup> y HO<sub>3</sub><sup>•</sup>, es que el primero no puede formar radicales OH en un solo paso. Se ha propuesto que en una ruta de reacción se requieren 3 electrones para generar un solo radical OH. Como se puede ver en la ecuación16, la producción de los radicales OH es más efectiva para generar un radical (Klare, 1999).

Los experimentos aplicando la ozonación y TiO<sub>2</sub> foto-asistido, se han realizado a 20°C bajo un burbujeo continuo de O<sub>2</sub> u O<sub>3</sub>.

Las muestras burbujeadas fueron suspensiones de TiO<sub>2</sub> con las aminas a ser degradadas. El intervalo de concentraciones del dióxido de titanio fue 0-3 g/L y del

ozono  $0-50 \text{ g/cm}^3$  ; mientras que para las aminas la concentración elegida fue  $1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

La irradiación se efectuó a intervalos de 60 minutos. Los resultados se muestran en la Figura 4.18. :



**Figura 4.18. Cambio de TOC para a) MEA, b) DEA soluciones ( $1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) (Klare, 1999)**

Como se puede apreciar existe un efecto sinérgico con el uso de  $O_3$  y  $TiO_2$  foto-asistido, en comparación con la aplicación aislada de ambos.

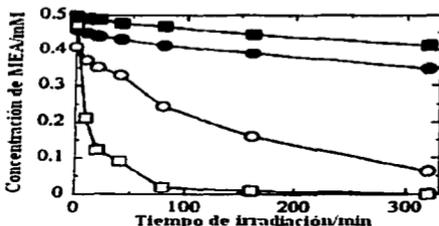
La degradación de las alcanolaminas en el intervalo de tiempo observado fue de 87 a 97% del valor inicial de TOC. Estos resultados indican que para las aminas secundarias existe un ataque electrofílico y una división del enlace C-N, lo cual se debe a la alta densidad electrónica del átomo de nitrógeno, resultado del efecto repulsivo del grupo "alcohol".

El uso de fotocatalizadores como el  $TiO_2$  ha resultado conveniente en el tratamiento de soluciones de desecho; pero también se cuenta con las zeolitas modificadas. La reacción degradativa de Monoetanolamina emplea la zeolita TS-1 como fotocatalizador con irradiación UV cercana a los 300nm. Esto se logra a través de un cambio en la situación coordinativa de la zeolita.

Este tipo de zeolita se sintetiza a partir de una solución compuesta de tetraetil-ortosilicato ( $Si(OEt)_4$ ), i-propóxido de trietanolaminatotitanio ( $Ti((OC_2H_4)_3N)(OPr^i)$ ) e hidróxido de tetra n-propilamonio ( $NPr_4OH$ ) como agente templante vía tratamiento hidrotérmico.

Para realizar pruebas usando este tipo de fotocatalizador, se eligió la MEA en solución acuosa a una concentración de 0.5mM con un valor de  $pH=9.8$ . El polvo de la TS-1 se mezcló con la solución de amina hasta ajustar 0.5g/L. La suspensión se agitó 40 minutos protegida de la luz y se transfirió a un tubo de pruebas hecho de cuarzo con un diámetro de 10 mm. La fotoirradiación se llevo a cabo bajo agitación usando luz de una lámpara de Hg de alta presión. Como referencia se emplean Silicalita-1, que tiene la misma estructura cristalina que la TS-1 y una composición química de  $SiO_2$ ; también  $TiO_2$  con una composición mayoritaria de anatasa y una cantidad muy pequeña de rutila.

Los cambios en la concentración de MEA con irradiación se muestran en la Figura 4.19. Para la solución de MEA sin polvos (fotocatalizadores), la fotoirradiación a los 320 min produce una ligera disminución en la concentración de 0.5 a 0.41mM. Sin embargo en la presencia de Silicalita-1, TS-1 y TiO<sub>2</sub>; la concentración de MEA disminuyó de 0.46 a 0.35mM, de 0.41 a 0.06mM, y de 0.47 a 0.0mM, respectivamente. La velocidad en la disminución de concentración se estimó asumiendo que la reacción de degradación es de primer orden.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 4.19. Cambios en la concentración de MEA (Ban, 1999)**  
Usando TS-1 (círculo abierto), silicalita-1 (círculo cerrado) y TiO<sub>2</sub> como catalizador (cuadro abierto) y caso sin el polvo (cuadro cerrado)

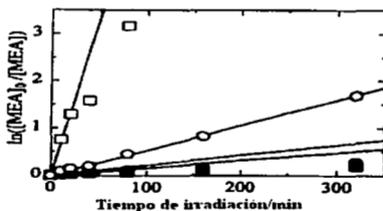
Cuando la reacción es de primer orden, la concentración de MEA sigue una ecuación cinética:

$$\ln [MEA]_0 / [MEA] = Kt \quad (19)$$

Donde: [MEA]<sub>0</sub> = Concentración inicial

K = Constante de rapidez, 5.3X10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>

En la Figura 4.20. se muestra la grafica de la ecuación linealizada. Aunque no todas las especies presentaron una relación lineal, los valores de K para TiO<sub>2</sub>, Silicalita-1 y solución de MEA sin polvo, se estimaron con  $6.7 \times 10^{-2}$ ,  $2.2 \times 10^{-3}$  y  $1.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .



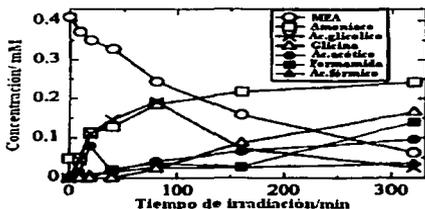
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

**Figura 4.20. Linealización de la ecuación cinética (Ban, 1999)**  
Usando TS-1 (círculo abierto), Silicalita-1 (círculo cerrado) y TiO<sub>2</sub> como catalizador (cuadro abierto) y caso sin el polvo (cuadro cerrado). Asumiendo que la reacción de degradación para MEA es de primer orden, se graficó  $\ln([MEA]_0/[MEA])$  vs t. Las pendientes de las líneas son las constantes de velocidad.

Como se puede ver en las Figuras 4.19. y 4.20., la fotoirradiación de las suspensiones de MEA conteniendo la zeolita TS-1 o el TiO<sub>2</sub> producen una mayor y rápida disminución en la concentración amina que las otras especies, esto indica que la TS-1 es un fotocatalizador efectivo similar al TiO<sub>2</sub>.

Los cambios de concentración de los productos químicos resultantes de la fotoirradiación con luz UV fueron: Glicina (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH), Ácido Glicólico (CH<sub>2</sub>(OH)COOH), Ácido Acético (CH<sub>3</sub>COOH), Ácido Fórmico (CHOOH), Formamida (CHONH<sub>2</sub>) y Amoníaco (NH<sub>3</sub>).

En la Figura 4.26 se puede ver el progreso de los compuestos antes mencionados.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 4.21. Productos de la fotoirradiación (Ban, 1999)

La glicina comienza a formarse después de un periodo de irradiación de 40 minutos y continúa incrementándose hasta los 320 minutos. Por lo tanto, la primera ruptura del enlace C-N ocurre rápidamente para generar ácido glicólico y amoníaco, gradualmente seguida por la oxidación de la MEA a glicina, la cual es una oxidación de alcohol a un ácido carboxílico. En la Figura 4.22. se muestran dos posibles rutas para la degradación de MEA:

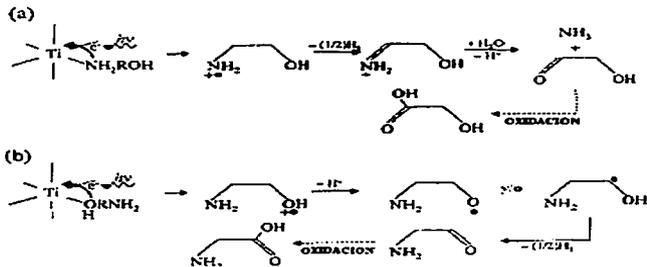
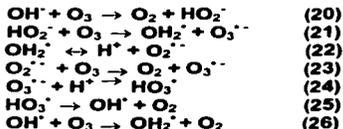


Figura 4.22. Esquemas de reacción propuestos (Ban, 1999)

**4.4.2 Sistema Ozono/Agua**

La forma en como el ozono actúa en los sistemas  $O_3/H_2O_2$  y  $O_3/UV$ , puede explicarse mediante su descomposición en solución acuosa que se desarrolla a través de la formación de radicales OH. En el mecanismo de reacción los iones  $OH^-$  tienen el rol de iniciador:



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Es claro que la adición de peróxido de hidrógeno a la solución acuosa de ozono aumentará la descomposición del mismo con la formación de los radicales OH. La influencia del pH también es evidente, ya que en el mecanismo anterior las especies activas son la base conjugada  $HO_2^-$  de concentración dependiente del pH. El incremento del pH y la adición de  $H_2O_2$  a la solución acuosa de  $O_3$  incrementará la producción de radicales OH.

**4.4.2.1  $Mn^{+2}$ / Ácido Oxálico/  $O_3$**

El sistema  $Mn^{+2}$ /Ácido Oxálico puede usarse para aumentar la descomposición del ozono y generar también radicales OH.

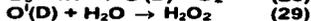
La ozonación catalizada con  $Mn^{+2}$  del ácido oxálico se desarrolla de acuerdo a un mecanismo de radicales a  $pH > 4.0$ , en el cual el dióxalato- $Mn(III)$  y el dióxalato- $Mn(II)$  se forman. En esas condiciones, el proceso de oxidación procede presumiblemente a través de la formación de radicales OH, como resultado de la reacción entre los complejos de Manganeso y Ozono:



5.4.4.2 O<sub>3</sub> / UV

En este proceso el sistema acuoso saturado con ozono es irradiado con luz UV a 254nm en un reactor adecuado para dicho medio heterogéneo. El coeficiente de extinción del O<sub>3</sub> a 254nm es 3600 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, mucho mayor que el de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (18.6 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

El proceso de oxidación O<sub>3</sub>/ UV es más complejo que otros, ya que los radicales OH producen por distintas rutas de reacción. Sin embargo, hay un acuerdo generalizado acerca de las reacciones involucradas:



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Es claro que bajo esas condiciones el sistema posee la conducta química de O<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV.

La ozonación de soluciones acuosas conteniendo etanolaminas se aplica a nivel laboratorio. Aún con el uso de los sistemas más modernos para la dispersión del ozono en aguas residuales, la cantidad máxima de O<sub>3</sub> disuelto es de 92 a 97%. El ozono sin reaccionar y la pérdida del mismo en el sistema (cerca de 5%) está en el intervalo de 8 a 13% de la cantidad total de O<sub>3</sub> producido. Dado que el ozono es un gas tóxico, se ha puesto un énfasis especial en cuanto a su degradación. Para ello se han desarrollado métodos que estudian la posibilidad de destruir etanolaminas en medio acuoso por ozonación y al mismo tiempo la descomposición catalítica del ozono residual gaseoso.

De acuerdo a recientes estudios la concentración típica de etanolaminas en efluentes industriales es de 145 mg/dm<sup>3</sup>, por lo tanto, esta es la concentración elegida sobre la cual se realizan experimentos de ozonación (**Parisheva y Demirev, 2000**).

Uno de ellos emplea una concentración de ozono de 5mg/L, el cual se suministra por medio de un ozonizador de laboratorio a un flujo (aire-ozono) de 20 ml/min. El ozono residual gaseoso se descompone sobre un catalizador de óxido de níquel.

La efectividad de la ozonación se estimó a través del grado de conversión  $\alpha$ [%] de etanolamina y por la constante de rapidez  $K$  ( $\text{min}^{-1}$ ). Esta constante se determinó siguiendo una ecuación cinética de primer orden:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \text{Ln} \frac{C_0}{C} \quad (31)$$

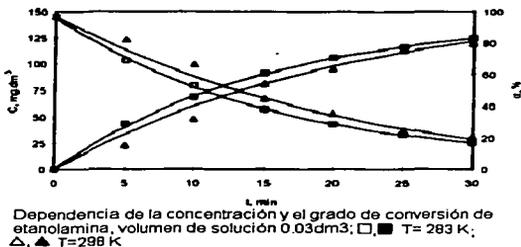
Linealizando la ecuación 31, es evidente que las pruebas de oxidación están de acorde a una reacción de primer orden respecto a la etanolamina. En ensayos previos se demostró que 1mmol de ozono oxida 1.5 mmol de amina.

La energía de activación del proceso fue calculada de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$E_a = \left( \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{\Delta T} \right) \cdot \text{Ln} \frac{K_{t1}}{K_{t2}} \quad (32)$$

El efecto del pH sobre el sistema de ozonación también fue estudiado. Los resultados de la ozonación de amina en solución acuosa y de la descomposición catalítica del ozono residual se presentan en las Figuras (4.23, 4.24) y en las Tablas (4.10, 4.11).

Las curvas cinéticas de la Figura 4.23. indican que bajo las condiciones estudiadas la disminución en la temperatura de 298 a 283 K con pH=8.5, prácticamente no tienen influencia en la efectividad de la ozonación.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.23. Ozonación de etanolamina a pH 8.5 (Parisheva y Demirev, 2000)

Por el contrario, en la Figura 4.24. se observa una conversión  $\alpha$ [%] casi del 90% debido al incremento del pH.

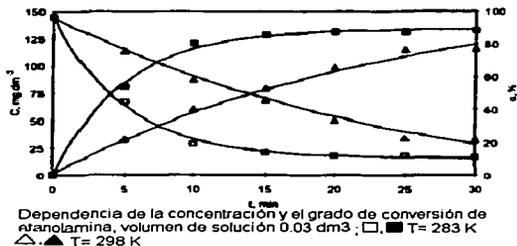


Figura 4.24. Ozonación de etanolamina a pH 11.0 (Parisheva y Demirev, 2000)

Es claro que bajo las circunstancias anteriores, la ozonación de aminas se ve favorecida mayoritariamente.

**Tabla 4.10. Influencia del pH y la temperatura (Parisheva y Demirev, 2000)**

pH	Tiempo de tratamiento (min)	T= 283 K			T= 298 K			Energía de Activación (kJ/mol)
		C(mg/dm <sup>3</sup> )	a[%]	Ka(min <sup>-1</sup> )	C(mg/dm <sup>3</sup> )	a[%]	Ka(min <sup>-1</sup> )	
8.5	0	145	-	0.060	145	-	0.045	13.46
	5	93	35.9		123	15.2		
	10	79	45.5		99	31.7		
	15	57	60.7		67	53.8		
	20	43	70.3		53	63.4		
	25	33	77.2		36	75.2		
	30	25	82.8		30	79.3		
11.0	0	145	-	0.118	145	-	0.051	39.22
	5	67	53.8		113	22.1		
	10	29	80.0		87	40.0		
	15	21	85.5		79	45.5		
	20	18	87.6		50	65.5		
	25	18	87.6		34	76.5		
	30	17	88.3		33	77.2		

<sup>a</sup>Valor promedio de la constante

El desempeño del catalizador fue evaluado de acuerdo a la cantidad agregada del mismo en la descomposición del ozono. Los resultados que aparecen en la Tabla 4.11, indican que la cantidad necesaria de catalizador es de 0.5g, con esto se logra una destrucción completa del ozono residual.

**Tabla 4.11. Descomposición del ozono residual (Parisheva y Demirev, 2000)**

Tiempo (min)	Ozono residual (mmol/L)					Grado de descomposición del Ozono (%)				
	0.3 <sup>a</sup>	0.06 <sup>a</sup>	0.10 <sup>a</sup>	0.30 <sup>a</sup>	0.50 <sup>a</sup>	0.03 <sup>a</sup>	0.06 <sup>a</sup>	0.10 <sup>a</sup>	0.30 <sup>a</sup>	0.50 <sup>a</sup>
5	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	88.6	94.3	100	100	100
10	0.14	0.07	0.03	0.00	0.00	66.7	83.3	91.7	100	100
15	0.24	0.17	0.14	0.00	0.00	60.1	72.3	77.2	100	100
20	0.40	0.28	0.26	0.01	0.00	59.5	71.8	73.6	98.2	100
25	0.45	0.36	0.38	0.05	0.00	56.2	64.5	62.9	94.9	100
30	0.56	0.49	0.45	0.15	0.01	57.9	63.2	65.8	88.2	98.6

<sup>a</sup>Cantidad de catalizador (g)

### **4.4.3 Reactores AOP**

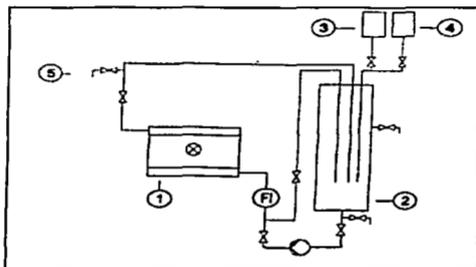
El uso de tratamientos de oxidación basados en los sistemas anteriormente descritos, requiere fuentes adecuadas de luz UV y de reactores fotoquímicos.

El reactor normalmente está provisto con un dispositivo que le permite un buen mezclado del  $H_2O_2$  dosificado. En el diseño del fotoreactor se debe tener mucho cuidado con el tamaño apropiado del espacio entre la funda de cuarzo (cámara de la lámpara) y las paredes del reactor. La regla generalmente adoptada es que más del 90% de la luz emitida deberá ser absorbida por la solución.

El uso de materiales reflexivos especiales es un tema controversial, ya que son caros y sus beneficios pueden ser fácilmente reducidos o eliminados por su ensuciamiento en el caso de aguas residuales que contengan partículas suspendidas. El problema del ensuciamiento es más relevante para la funda de cuarzo, es esencial que ésta permanezca limpia durante la operación. Para dicho fin el reactor esta provisto de un dispositivo que limpia la funda.

Cuando el ozono se alimenta, un contactor gas-líquido se requiere. El uso de reactores fotoquímicos de tanque agitado se recomienda ya que se obtienen mejores resultados en la transferencia de masa y se solucionan algunos problemas encontrados en el escalamiento (**Andreozzi, 1999**).

En la Figura 4.25. se muestra el diseño de un reactor AOP que se usa para el tratamiento de efluentes contaminados de compuestos orgánicos:



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 4.25. Esquema de un reactor prototipo (Krutzler, 1999)**  
(1) Fotoreactor; (2) Tanque de almacenamiento; Aparato dosificador de  $H_2O_2$  (3) y de agua residual (4); Punto de muestreo (5)

El reactor fotoquímico consiste de dos cilindros huecos coaxiales de vidrio. En el centro del cilindro interno se fija una lámpara UV. El material de los cilindros puede ser vidrio de cuarzo o duran. Las dimensiones generales del reactor son: Longitud 400 mm; Diámetro del cilindro externo 270 mm; Diámetro del cilindro interno 215-225 mm; Espesor 8-10 mm; Longitud de trayectoria 14.5-19.5 mm; Volumen de líquido irradiado 4.36-5.75L; y Área irradiada 27.02-28.27dm<sup>2</sup>.

Se pueden emplear dos tipos de lámparas como fuente de luz. La Osram Ultramed de 400 W y la Osram Ultratech (400 o 150W); ambas lámparas son de Hg de media presión. Sin embargo la sustitución de esta luz artificial se puede llevar a cabo con luz solar, lo cual únicamente es posible en el proceso Foto-Fenton y  $TiO_2$ . Para una aplicación industrial el problema de la dependencia con el pH aún esta por resolverse (Krutzler, 1999).

#### **4.4.4 Ventajas e Inconvenientes:**

- **Ventajas de los procesos AOP:** (1) Se pueden degradar compuestos tóxicos como los fenoles; (2) Su implementación es sencilla; (3) Las fuentes de radiación no son muy caras; (4) El tiempo de tratamiento es de minutos; (5) Existen procesos a nivel semi-industrial como el CAVOX, ULTROX y PEROX PURE (Trach, 1996).
- **Inconvenientes de los procesos AOP:** (1) La mayoría de los procesos son caros, debido al costo de los reactivos. La generación de ozono representa la mitad del costo operacional de un proceso AOP que lo empleé; (2) Los procesos AOP son sensibles al pH; (3) Cuando los carbonatos se encuentran presentes en el efluente a tratar, disminuye la potencia de los radicales OH; (4) Sólo es posible tratar efluentes con demandas químicas de oxígeno menores a 5.0 g/L; (5) El mantenimiento de los equipos es difícil.

#### **4.5 PROCESOS BIOLÓGICOS**

El tratamiento de aguas residuales que tienen un alto contenido de compuestos orgánicos nitrogenados ha llegado a ser muy importante, debido a que éstos causan problemas de contaminación. En aguas superficiales las aminas o  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  pueden inducir la eutroficación.

La eutroficación se refiere a la adición excesiva de nutrientes (fósforo/nitrógeno) en aguas superficiales. La adición de nutrientes causa el crecimiento desmedido de plantas, incluyendo algas (Schnoor, 1996).

El tratamiento biológico de los nutrientes generados por las actividades humanas ha sido una opción viable para degradar cantidades importantes de compuestos nitrogenados. Cuando la materia orgánica rica en nitrógeno se degrada a través de los procesos biológicos, experimenta una serie de reacciones que hacen posible su remoción.

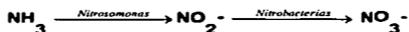


Como se observa, los microorganismos son los responsables de metabolizar los nutrientes orgánicos de acuerdo a ciertas secuencias de reacción (Droste, 1997). La reducción biológica del nitrógeno es un proceso de dos pasos.

#### 4.5.1 Degradación aeróbica (Nitrificación)

Es un proceso en donde el amoníaco es oxidado a "nitrito" en un medio ambiente aeróbico con la ayuda de bacterias (Nitrosococos y/o Nitrosomonas); mientras que las Nitrobacterias oxidan el nitrito a nitrato.

Durante la nitrificación el pH y la alcalinidad disminuyen.



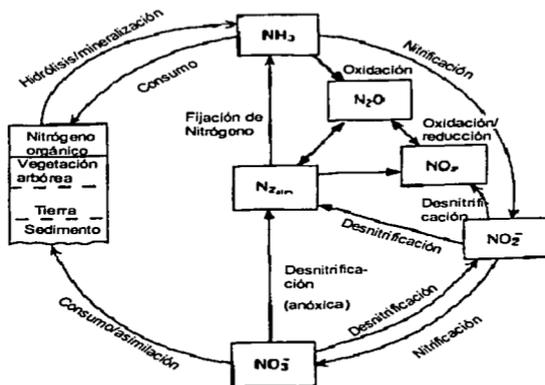
La velocidad de crecimiento de las bacterias nitrificantes es menor en comparación con las heterotróficas. Eso significa que la edad de los lodos se deberá mantener muy alta para tener un proceso de nitrificación estable. Muchos factores intervienen en el crecimiento de las bacterias nitrificantes, por ejemplo: Temperatura, pH, Concentración de Oxígeno, Concentración de Amoníaco y Sustancias Tóxicas. El incremento de la temperatura, concentración de oxígeno y/o amoníaco, aumenta la velocidad de crecimiento. El pH deberá mantenerse entre 7.0 y 9.0.

#### 4.5.2 Degradación anóxica (Desnitrificación)

En este proceso el nitrito y/o nitrato se reduce a nitrógeno gas en un medio ambiente anóxico (sin aire) por la acción de bacterias anaerobias, por ejemplo las Pseudomonas: p.pseuflava, p.stutzeri, p.perfectomarna, p.sacharofilia, etc.



Estas bacterias usan el oxígeno en el nitrato para oxidar el carbono orgánico. El gas de nitrógeno que se produce, escapa a la atmósfera para ser fijado por otros organismos (ver Figura 4.26. ) cumpliendo el ciclo del nitrógeno. La desnitrificación contribuye a la alcalinidad y el incremento del pH (Payne, 1981; Palmaren, 1992).



TESIS CON  
FALTA DE ORIGEN

**Figura 4.26. Ciclo del nitrógeno (Schnoor, 1998)**

Usualmente el factor limitante para la desnitrificación es una fuente de carbono. A menudo suele emplearse metanol para cubrir dicha fuente; sin embargo en la mayor parte de los procesos que remueven nitrógeno su empleo es sólo esporádico, ya que se han adaptado tecnologías que facilitan el suministro de carbono.

### **4.5.3 Procesos para la remoción biológica del nitrógeno**

El término "remoción biológica de nutrientes", representa una gama diversa de tecnologías que pueden emplearse para remover nitrógeno y fósforo de aguas residuales. Aunque existe una amplia variedad de sistemas, todos ellos consisten de un reactor biológico dividido en zonas aerobias y anóxicas; clarificadores secundarios; y varias corrientes de recirculación (**Daigger y Buttz, 1992**).

La descripción de los procesos se divide en dos categorías: Procesos de crecimiento suspendido y Procesos de crecimiento inherente. A continuación se presentan los procesos de crecimiento suspendido.

**PROCESO WUHRMANN.** Wuhrmann propuso una configuración única de lodos para la remoción de nitrógeno, misma que se muestra en la Figura 4.27 (a). La propuesta Wuhrmann en ocasiones es llamada post-nitrificación.

Sin la adición de un donador de electrones exógeno, el proceso actúa con la materia orgánica pasando a través de la primera etapa o sobre la respiración de la biomasa para proveer la fuente de energía en la desnitrificación. Si la nitrificación se completa con éxito (oxidación del carbono), la respiración endógena proporcionará la fuente principal de energía. Las remociones de nitrógeno que se han alcanzado oscilan entre 29 y 89%.

**PROCESO LUZACK-ETTINGER.** El diseño LE se muestra en la Figura 4.27 (b) en una secuencia inversa de las etapas anóxica y aerobia del proceso Wuhrmann. La ventaja de este diseño es el abastecimiento DBO del afluente hacia la etapa anóxica como donador de electrones exógeno.

La eficiencia total en la remoción de nitrógeno en el proceso está en función del flujo de recirculación. Una reducción del 88% de nitrógeno se ha logrado en un influente de 130 mg/L, usando una relación de recirculación de 8:1.

**PROCESO LUZACK-ETTINGER MODIFICADO.** Este proceso se muestra en la 4.27 (c), el cual incorpora una recirculación interna  $Q_{IR}$  de líquido mezcla de la etapa de aeración hacia la etapa anóxica. Esta modificación incrementa la velocidad desnitrificante y la eficiencia global de remoción.

El proceso LEM proporciona un control sobre la fracción de nitrato removido a través de la variación de recirculación interna. Adicionalmente, se obtienen altas velocidades en la desnitrificación debido a que el reactor recibe una fuente biodegradable (DQO).

Este proceso puede ser usado cuando la nitrificación necesite recobrar la alcalinidad, bajas demandas de oxígeno y proveer una mejor disposición de los lodos.

**PROCESO ORBAL.** Este es un proceso de oxidación concéntrica en canales que tienen múltiples reactores concéntricos en serie (Figura 4.29). Típicamente opera a una concentración de oxígeno disuelto cercana a cero en el circuito más externo, con incrementos en los circuitos internos. La recirculación de líquido mezcla desde el circuito interno al circuito externo, permite la desnitrificación de los nitratos resultantes de la nitrificación en los canales internos. La remoción de nitrógeno reportada es este proceso alcanza el 95%.

Por otra parte los procesos de crecimiento inherente incluyen la incorporación de equipo de proceso: filtros para desnitrificación, lechos fluidificados y contactores biológicos rotativos en sumersión. En el **ANEXO 2** se presentan las patentes que resumen los procesos biológicos para la eliminación de nitrógeno. Algunas emplean la remoción conjunta de fósforo y nitrógeno a través de los procesos: UCT, VIP, A<sup>2</sup>/O, BARDENPHO MODIFICADO, BIODENIPHO, PHOSTRIP y ANAMMOX.

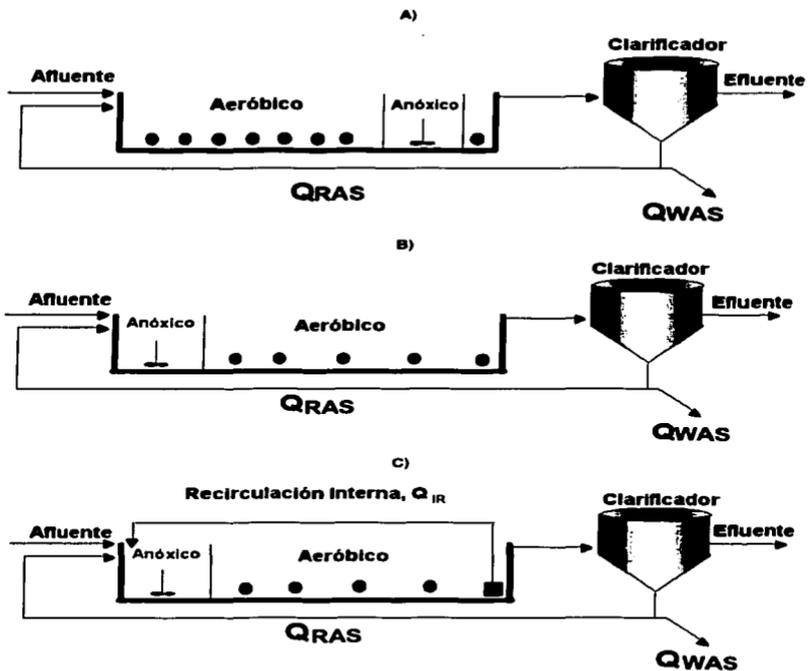
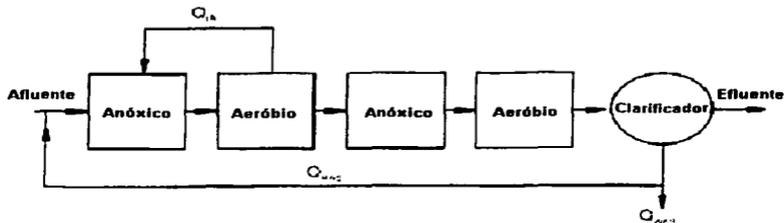


Figura 4.27. (a) Proceso Wuhmann ; (b) Proceso Luzack-Ettinger; (c) Proceso Luzack-Ettinger Modificado. (Force, 1992)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**PROCESO BARDENPHO.** El proceso consiste de una serie de cuatro zonas (aerobias y anóxicas) con recirculación de líquido mezcla de la primera zona aerobia a la primera zona anóxica a un flujo que es seis veces el flujo del afluente. Este proceso (Figura 4.28) intenta lograr la remoción más completa posible de nitrógeno, a comparación de un proceso de dos o tres etapas, no se puede completar la desnitrificación con la pre-aeración de las zonas anóxicas; ya que parte del efluente en la etapa aerobia no se recircula a través de la zona anóxica. La segunda zona anóxica provee una desnitrificación adicional usando el nitrato producido en la etapa aerobia como aceptor de electrones y el carbono como donador de los mismos.

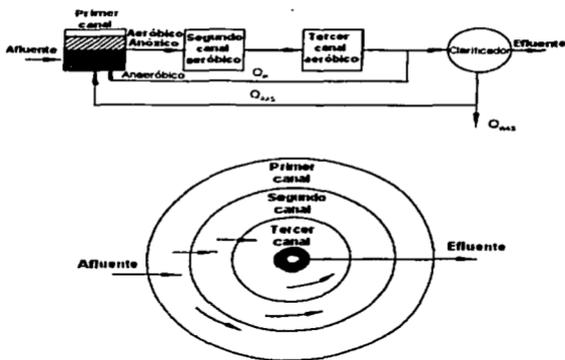


**Figura 4.28. Proceso Bardenpho de cuatro etapas (Force, 1992)**

La segunda zona anóxica (post-aeración) es capaz de remover completamente el nitrato en el efluente del tanque de aeración. La etapa final de aeración separa el nitrógeno residual  $N_2$  de la solución.

La habilidad de emplear exitosamente el proceso Bardenpho para lograr un efluente de concentración total de nitrógeno entre 2 y 4 mg/L, depende de la proporción (nitrógeno oxidable/carbono) en el efluente. Se recomienda que dicha proporción NTK:DQO sea menor a 0.08 para obtener una desnitrificación completa.

1998  
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura 4.29. Proceso Orbal Simple y Bionutra (Force, 1992)**

#### **4.5.4 Degradación biológica de aminas**

La degradación biológica de fenoles en los tratamientos de agua residual está bien documentada; sin embargo muy poco se ha reportado acerca de la biodegradabilidad de aminas. La viabilidad de utilizar las aminas y fenoles como fuentes de carbono orgánico por microorganismos para la desnitrificación en procesos biológicos ha sido examinada por **Nguyen y Shieh (1995)**.

En experimentos de laboratorio se pudo constatar que las alquilaminas (metilamina/diisopropilamina) se degradan satisfactoriamente. Para ello, se empearon dos reactores biológicos de lecho fluidificado (BFB) con las siguientes características: Volumen de lecho expandido 0.46-0.55 L, pH  $7.5 \pm 0.1$ , Temperatura  $25^\circ\text{C} \pm 0.1$ ,  $\text{DO} > 4.0$

mg/L en condiciones óxicas y  $DO < 1.0$  mg/L en condiciones anóxicas. El inóculo empleado en los reactores se obtuvo de un cultivo bacterial proveniente de lodos activados en una planta de tratamiento.

La solución a tratar fue agua sintética con la siguiente composición:

**Tabla 4.12. Solución alimentada al reactor (Nguyen y Shieh, 1995)**

Constituyente	Concentración (mg/L)
Fenol ( $C_6H_5OH$ )	150
Diisopropilamina ( $C_6H_{15}N$ )	50
Monoetilamina ( $C_2H_7N$ )	50
Bicarbonato de sodio ( $NaHCO_3$ )	300
Fosfato de potasio ( $K_2HPO_4$ )	30
Sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ )	20
Cloruro Férrico ( $FeCl_3$ )	10
Cloruro de cobalto ( $CoCl_2$ )	1
Extracto de fermento	1
Nitrato de sodio ( $NaNO_3$ )	1500*
Carbono orgánico total (TOC)	177
Nitrógeno total kjendal (TKN)	23

\*Usada únicamente en el experimento anóxico

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Los parámetros analizados a partir de muestras extraídas del reactor fueron: TOC, NTK,  $NH_4^+-N$ ,  $NO_2^-N$ ,  $NO_3^-N$  y sólidos suspendidos volátiles (SSV). A partir de aquí se pueden dilucidar los resultados que se obtienen en distintas corridas.

Durante condiciones óxicas se obtuvo una remoción completa para DIPA y MEA en TOC (>99%) para flujos de carga inferiores a 0.15 mg TOC/mg de biomasa-día, disminuyendo la remoción TOC al 90% cuando los flujos de carga se incrementan más de 0.207 mg/mg-día. La nitrificación correspondiente bajo estas condiciones fue aproximadamente del 50%.

En condiciones anóxicas el porcentaje de remoción para DIPA y MEA fue >85% con flujos de carga inferiores a 0.05 mg/mg-día; mientras que a flujos superiores la remoción disminuye al 60%.

Es claro que la degradación de alquilaminas se ve favorecida bajo condiciones óxicas. En cuanto a las alcanolaminas, la remoción de éstas en aguas residuales ha sido posible gracias al uso de microorganismos seleccionados, tal es el caso de las pseudomonas y los bacilos, ambos acondicionados sobre medios nutrientes que contienen altas concentraciones de Dietanolamina (**Benyaminovich, 1987**). La remoción de aminas empleando un pH de 7.2 a 8.8 y una proporción de biocenosis con respecto al agua residual de 1:1000-5000; ha sido del 98 a 99%.

La habilidad de algunas bacterias para degradar alcanolaminas depende sobre todo, de elegir las condiciones óptimas en las cuales éstas pueden realizar su función. En recientes estudios, se han empleado cultivos bacterianos obtenidos de sedimentos de río, con los cuales se examinan las distintas posibilidades de emplearlos en la degradación de aminas. El estudio realizado por **Knapp (1996)** analiza la biodegradación anaerobia para etanolaminas de una "cepa" aislada, la cual es capaz de usar Dietanolamina, Monoetanolamina, Trietanolamina y N-Metildietanolamina como fuentes de carbono y energía para su crecimiento.

La cepa empleada fue denominada como "DEA 4", la cual posee una bacteria gram-negativa en forma de bastón de 0.7 por 1.5  $\mu\text{m}$ . Esta bacteria reduce nitratos a nitritos, ya que los nitratos son aceptores de electrones. Los experimentos que se realizaron con este tipo de cepa, involucraron el crecimiento de ésta sobre distintos tipos de sustratos a fin de observar cuales son mayormente susceptibles a la degradación. Los resultados que se presentan en la Tabla 4.13., muestran claramente que el acetaldehído se acumula transitoriamente en todos los cultivos de aminas, normalmente a una concentración cercana de 100 mg/L (>2.2 mmol/L) antes de disminuir a concentraciones de trazas. Etanol y ácido acético también estuvieron presentes en bajas concentraciones.

**Tabla 4.13. Producción de Intermediarios durante el crecimiento anaerobio de la cepa DEA 4 sobre etanolaminas en presencia de nitratos (Knapp, 1986)**

AMINA	MEA			DEA			MDEA			TEA		
	3	7	14	3	7	14	3	7	14	3	7	14
Tiempo-días	3	7	14	3	7	14	3	7	14	3	7	14
Intermediarios	Concentración de intermediarios- mg/L											
Formaldehído	-	-	-	-	-	-	10-50	50-100	10-50	-	-	-
Metanol	-	-	-	-	-	-	1-10	1-10	1-10	-	-	-
Ácido fórmico	-	-	-	-	-	-	1-10	10-50	1-10	-	-	-
Acetaldehído	>100	1-10	1-10	10-50	50-100	1-10	50-100	>100	1-10	10-50	>100	1-10
Etanol	1-10	-	1-10	1-10	1-10	1-10	1-10	1-10	10-50	1-10	1-10	1-10
Ácido Acético	-	1-10	1-10	1-10	1-10	10-50	-	1-10	10-50	-	1-10	1-10
Glicolaldehído	-	-	-	1-10	50-100	10-50	10-50	>100	1-10	50-100	>100	1-10
Ácido glicólico	1-10	-	-	1-10	10-50	-	-	1-10	1-10	1-10	-	-
Glioxol	-	-	1-10	-	-	1-10	-	-	-	-	-	-
Ácido glioxílico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

La DEA presente en el medio fue 5 mmol/L

La presencia de intermediarios se determinó por cromatografía de gases, la estimación de las concentraciones fue únicamente semi-cuantitativa, por lo tanto las concentraciones están dadas como intervalos.

- Significa no detectable.

Formaldehído, ácido fórmico y metanol, se encontraron únicamente durante el crecimiento de N-Metildietanolamina. El glicolaldehído se encontró únicamente en cultivos de DEA, NMDEA y TEA; pero no en MEA.

De los datos presentados es claro que la MEA es un intermediario en la degradación de la DEA; ya que 5 días después de la inoculación, su concentración fue de 0.5 mmol/L junto con amoníaco de 1 a 1.75 mmol/L. Por su parte la DEA es un intermediario en la degradación de aminas terciarias. La acumulación de acetaldehído y glicolaldehído por DEA 4 y la habilidad del organismo para utilizarlos, sugiere que el acetaldehído es un intermediario para todas la etanolaminas, y el glicolaldehído como un intermediario de aminas secundarias y terciarias. Para la NMDEA parece que el grupo metil se convirtió

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



En la Figura 4.30.; TSA es Semialdehído Tartrónico. Las líneas continuas representan probables transformaciones. Las líneas discontinuas representan posibles transformaciones para las cuales no existe evidencia.

#### **4.5.5 Ventajas e inconvenientes de los procesos biológicos para la eliminación de nitrógeno:**

- **Ventajas:** (1) Se logra una remoción de nitrógeno de 60 a 80% en los procesos de crecimiento suspendido; (2) Eliminan la inclusión de fuentes externas de carbono; (3) Se logra una reducción en el volumen de aire necesario; (4) Disminución de clarificadores intermedios y lodos de recirculación; (5) Se obtienen buenos tiempos de retención hidráulica
- **Inconvenientes:** (1) La concentración de sólidos suspendidos en el efluente es relativamente alta; (2) Se requieren grandes áreas para la construcción de las plantas; (4) Los costos por concepto de bombeo y eliminación de lodos son ligeramente altos; (5) La remoción conjunta de fósforo incrementa la producción de lodos.

## **CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **5.1 CONCLUSIONES**

En el transcurso de este trabajo se han podido ver los distintos procesos y métodos que se emplean en el tratamiento de aminas gastadas, las conclusiones a las que aquí se llega no son únicas, ni definitivas; simplemente tratan de condensar el espectro informativo en realidades asequibles que sean de utilidad.

La mayor parte de los **métodos** de tratamiento se concentran en estudios a nivel laboratorio. En cuanto a los **procesos** de tratamiento, la mayoría se enfocan particularmente en tecnologías a nivel planta piloto y/o a escala industrial (en el menor de los casos).

Se cuenta con más desarrollo en los procesos de purificación de aminas, poco más del 90% de éstos se encuentran patentados, el resto está disperso en distintos medios especializados.

Las tecnologías que se emplean en la destrucción de aminas presentan dos posibilidades: (1) Tratamiento a gran escala (incineración, SCWO, WAO); (2) Tratamiento específico a bajos niveles (oxidación avanzada, degradación biológica). Generalmente el costo de los tratamientos específicos es alto. La mayoría de los equipos, reactivos y dispositivos; requieren cumplir –como se reitera- funciones muy específicas. Para lograr eficiencias de remoción >98% se debe contar con el equipo adecuado, la pureza de los reactivos debe ser R.A, que las condiciones de operación sean rigurosamente aplicadas, que las tecnologías sean susceptibles de ser reproducidas en el país. Por lo tanto este es un factor determinante para dilucidar la implementación de los tratamientos.

De acuerdo a la información que se recopiló, no hay aún procesos o métodos que se enfoquen al estudio concreto de tratamientos de aminas gastadas que provengan de

centros procesadores de gas mexicanos. Esto es, no existe una caracterización de los desechos que contienen aminas, conceptos tales como: Contenido orgánico, DQO, Nitrógeno (en todas sus formas), pH y Metales Inorgánicos; no son reportados. Por ende no hay suficiente información que haga posible la generación de estudios específicamente avocados en este rubro.

## **5.2 RECOMENDACIONES**

Es importante señalar el hecho de que es necesario contar con suficiente información en cuanto al tipo de desechos que se generan en los centros procesadores de gas. Cada uno presenta problemáticas distintas.

Se deberían generar reportes individuales que muestren el tipo y concentración de aminas gastadas, posibles productos de la degradación de las mismas, si están mezcladas con otros químicos se debe establecer cuáles son y sus respectivas concentraciones, volumen y frecuencia con que se generan, nivel de purificación o destrucción que busca satisfacerse.

La generación de estudios por parte de instituciones educativas, organismos gubernamentales y centros especializados; se debe enfocar al tratamiento específico de los desechos que contienen aminas gastadas a través de la caracterización de los mismos, ya que esto es fundamental para la implementación de las tecnologías aquí presentadas.

Se debería tener un centro especializado que coordine las actividades que se desprendan a partir de las propuestas anteriores, indicando asignación de responsabilidades y autoridad.

Se debe contar con el aprovisionamiento de consultores externos que lleven a cabo tareas específicas.

Una amina gastada puede llamarse así cuando el contenido de impurezas en la misma es tal que éstas rebasan ciertos niveles permisibles; ocasionando de esta manera la disminución en el poder absorbente, problemas de espumación, corrosión, etc. En el **Anexo III** se muestran los límites máximos permisibles para impurezas contenidas en cada una de las alcanolaminas más empleadas en el tratamiento de gas amargo.

Para mantener la eficiencia del proceso, las soluciones de aminas contaminadas deberán ser periódicamente sustituidas (parcial o completamente) con aminas vírgenes. Típicamente las soluciones de desecho contienen cerca del 80% de la amina activa original (**Abdi y Melsen, 1998**). Debido a esto, es muy frecuente realizar análisis químicos para determinar cual es el tipo de tecnología más conveniente para recuperar o eliminar las soluciones de amina. Para ello se debe monitorear la calidad de amina en el sistema.

La amina por sí misma es un buen parámetro para evaluar su calidad. El color, el olor y la capacidad para la emulsificación se pueden detectar fácilmente. Se deben realizar análisis de la solución en distintos sitios: La amina rica del absorbedor, La amina semirica del tanque flash, La amina pobre antes y después del filtro de carbón.

Se recomienda que las muestras sean cuantificadas en un laboratorio para su análisis en los siguientes rubros: Ácidos orgánicos (Cromatografía Iónica), Sales estables (Cromatografía Iónica), Concentración de amina (Cromatografía de Gases y Alcalinidad), Metales solubles (Absorción Atómica), Sulfuro de Hierro, Hidrocarburos Líquidos y Agua (**Pauley, 1991**).

Se debe tener en cuenta que los contaminantes presentes en las soluciones de aminas se pueden minimizar teniendo en cuenta sus orígenes. En la Tabla 4.14 se listan las fuentes comunes para los aniones que forman las sales térmicamente estables y es una guía para minimizar la formación de las HSS (por sus siglas en inglés). Como regla, las HSS no deberán exceder el 10% de la concentración total de amina.

**Tabla 4.14. Fuentes comunes para los aniones -sales térmicamente estables (DuPart, 1993)**

<b>Anion</b>	<b>Fuente</b>
Cloruro	Agua de reposición/ Salmuera con gases de alimentación
Nitrato/ Nitrito	Agua de reposición/ Inhibidores de corrosión
Sulfato/ Sulfito Tiosulfato	Productos de la oxidación de especies sulfuradas/ $H_2S + O_2 \rightarrow S_2O_3$ / Componente en los gases
Formato/ Oxalato Acetato	Ácidos en el gas de alimentación/ Degradación con $O_2$ / Degradación térmica
Tiocianato	Producto de la reacción entre $H_2S$ con CN
Fosfato	Inhibidores de corrosión/ Ácido fosfórico

Un agua de reposición de pobre calidad es a menudo fuente de cloruros y otros contaminantes. El uso de un agua con buena calidad debe sobre enfatizarse. En la Tabla 4.15 se listan los estándares mínimos de la calidad del agua:

**Tabla 4.15. Calidad del agua en plantas de amina (DuPart, 1993)**

<b>Elemento</b>	<b>Concentración</b>
Sólidos Totales Disueltos	<100 ppm
Dureza total	<3 granos/gal
Cloro	<2 ppm
Sodio	<3 ppm
Potasio	<3 ppm
Hierro	<10 ppm

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

A menudo surgen confusiones con respecto a los contaminantes en las soluciones de amina. De esta forma se establecieron distintos parámetros para caracterizar a los mismos. El residuo en una solución de amina se refiere al nivel total de contaminantes y productos de degradación. Se estima a través de la siguiente ecuación:

$$\% \text{Peso de Residuo} = 100 - \% \text{Peso de Amina Libre} - \% \text{Peso de Agua}$$

Con respecto a las HSS muchas ocasiones se pueden expresar de tres distintas formas, y es importante comprender la metodología empleada para evitar confusiones.

**Aniones HSS- Por ciento en peso de la solución**

Aniones HSS (aniones de ácidos fuertes) medidos como por ciento en peso de la solución total.

**Aniones HSS- Expresado como por ciento en peso de amina**

Los aniones HSS mencionados, como por ciento en peso de la amina. Significa, si el anión está enlazado a una molécula de amina, que es la cantidad de amina expresada como % peso de solución total.

**Aniones HSS- Expresado como por ciento de la capacidad de amina (como % peso de amina total)**

HSS expresados como el % en peso dividido entre la potencia de amina (amina libre)

Cuando se habla de un enlace con la amina, normalmente se hace referencia a las sales de amina térmicamente estables o HSAS (por sus siglas en inglés). Este valor quizá sea determinado directamente o calculado, usando la cantidad de aniones de ácidos fuertes y cationes fuertes en la solución. El enlace de amina (HSAS) NO ES IGUAL A LOS ANIONES HSS. Por lo tanto es importante comprender la diferencia entre ambos conceptos. La solución de amina en el sistema tiene que estar electrónicamente balanceada mediante la siguiente ecuación:

$$\sum \text{Cationes} = \sum \text{Aniones} \quad (1)$$

Relacionando los constituyentes químicos en el sistema de amina, la ecuación se puede escribir como sigue:

$$\sum (\text{Enlace de amina}) + (\text{Cationes fuertes}) = \sum (\text{Aniones HSS}) + (\text{Carga remanente}) \quad (2)$$

*Donde:*

Enlace de amina= Molécula de amina protonada

Cationes fuertes=  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$

Aniones HSS= Aniones de sales estables (acetatos, formatos, tiosulfatos, etc)

Carga remanente=  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$

A menudo las compañías reportan el nivel de sales térmicamente estables (HSS) igual a la cantidad de amina enlazada en la solución. Esta práctica simplifica el análisis; pero como se demuestra en la ecuación 2, técnicamente no es correcto. El nivel de cationes fuertes afectará el nivel de HSS en relación con la amina enlazada, es por ello que se debe tener precaución.

---

**BIBLIOGRAFÍA**

1. **Abdi M.A y Meisen A. (1998)**. "Vapor pressure measurements of bis(hydroxyethyl) piperazine and tris(hydroxyethyl) ethylenediamine". *Journal of Chemical and Engineering Data*. Vol 43. No.2, pp 133-137
2. **Abry G.R (1999)**. "Process for recovering processing liquids". US Patent 5,993,608
3. **Andreozzi R. (1999)**. "Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery". *Catalysis Today* 53, pp 51-59
4. **Atkins P.W (1994)**. "Physical chemistry". 5<sup>th</sup> Ed. Oxford University Press, Oxford
5. **Audeh A.C (1994)**. "Clean up ethanolamine solution by treating with weak ion exchange resins". US Patent 5,292,493
6. **Ban T. (1999)**. "Degradation reaction of Monoethanolamine using TS-1 zeolite as a photocatalyst". *Phys.Chem.Chem.Phys. No.1, pp 5745-5752*
7. **Barton H.R (1993)**. "The activation of dioxygen and homogeneous catalytic oxidation". Plenum Press, New York
8. **Beasley T. (1995)**. "Process for reclaiming and/or concentrating waste aqueous solutions of gas treating chemicals". US Patent 5,389,208
9. **Benyaminovich T.M (1988)**. "Method for biological purification of sewage from diethanolamine". Brit. Patent GB2,201,669 A
10. **Bond L.D (2000)**. "Method for the critical water oxidation of organic compounds". US Patent 6,103,129
11. **Brunner R.C (1994)**. "Hazardous waste incineration". 2<sup>nd</sup> Ed. McGraw-Hill International Editions
12. **Bryant S.J (1991)**. "Disposal of hazardous wastes from petroleum refineries". 45<sup>th</sup> Purdue industrial waste conference proceedings. Lewis Publishers, US
13. **Burns D. (1995)**. "The UCARSEP process for on-line removal of non-regenerable salts from amine units". Laurence Reid Gas Conditioning Conference, The University of Oklahoma
14. **Butwell K.F (1982)**. "Alkanolamine treating". Hydrocarbon Processing, March

15. **Castro G.J y Rivas P.C (2001)**. "Eliminación de óxidos de azufre de corrientes gaseosas: Estado del Arte". UNAM. Facultad de Química, Trabajo monográfico de actualización en ingeniería química
16. **Chávez P.J (1980)**. "Análisis de los procesos de endulzamiento de gas natural". UNAM. Facultad de Química, Tesis de licenciatura en ingeniería química
17. **Cheremisinoff N.P (1993)**. "Water treatment and waste recovery (advanced technology and applications)". Ed, Prentice-Hall. US
18. **Coberly H.S (1998)**. "Amine heat stable salt removal from type II anion exchange resin". US Patent 5,788,864
19. **Corbitt A.R (1990)**. "Standard handbook of environmental engineering". McGraw-Hill, US
20. **Cummings L.A (1992)**. "Process for monitoring and controlling an alkanolamine reaction process". US Patent 5,162,084
21. **Dalgger T.G y Buttz A.J (1992)**. "Upgrading waste water treatment plants". Technomic Publishing Co, Inc.
22. **Davis J.W (1997)**. "Reviews of environmental contamination and toxicology". Ed Springer-Verlag. Vol. 49, New York
23. **Dawson W.G (1986)**. "Hazardous waste management". John Wiley & Sons, New York
24. **Douglas M.C (1987)**. "Tecnología del gas natural". Publicaciones Marcombo, México-Barcelona
25. **Droste L.D (1997)**. "Theory and practice of water and wastewater treatment". John Wiley & Sons, New York
26. **Dupat M. (1993)**. "Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants". Part 1. Hydrocarbon Processing, April
27. **Dupat M. (1993)**. "Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants". Part 2. Hydrocarbon Processing, May
28. **EPA. (1998)**. "How nitrogen oxides affects the way we live and breathe". Office of Air Quality P&S, September
29. **EWT, Eco Waste Technologies (1994)**. "Supercritical water oxidation unit destroys organics wastes". Oil and Gas Journal, October

30. **Faucher A.J (1989)**. "Process for inhibition mono and diethanolamine degradation". US Patent 4,840,777
31. **Ferrer T.M (1998)**. "Alternativas para la modernización de la planta de destilación atmosférica y al vacío de la refinería de Cd. Madero, Tamaulipas". UNAM. Facultad de Química, Tesis de licenciatura en ingeniería química
32. **Force T.J (1992)**. "Desing of municipal wastewater treatment plants, Volume II". Book Press, Inc. Vermont
33. **Freeman M.H (1989)**. "Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal". Ed McGraw-Hill, US
34. **Gallager J.R (2001)**. "Biological treatment of amine wastes from the gas industry". University of North Dakota, EPA. Issue 41, June
35. **Grierson G.J (1997)**. "Dialysis separation of heat stable organic amine salts in an acid gas adsorption process". US Patent 5,622,681
36. **Haws R. (2001)**. "Contaminants in amine gas treating". GPA Houston Regional Meeting. CCR Technologies, Inc. Houston Texas
37. **Haws R. y Jenkins J. (2000)**. "Contaminant reporting in amine gas treating service". Sulfur Recovery Symposium. CCR Technologies, Inc. Houston Texas
38. **IIE, Instituto de Investigaciones eléctricas (1998)**. "Los crudos mexicanos y sus características". Boletín Informativo. Mayo-Junio  
<http://www.iie.org.mx/publica/bolmj98/secmj98.htm>
39. **Janikowsky K.S (2000)**. "Method for destroying hazardous organics and other combustible materials in a subcritical/ supercritical reactor". US Patent 6,150,580
40. **Jones A. y Turner J. (1973)**. "Microbial metabolism of amino alcohols; 1-aminopropan-2-ol and ethanolamine metabolism via propionaldehyde and acetaldehyde in a species of pseudomonas". *Biochemical Journal*. 134:167-182
41. **Jones A. y Turner J. (1973)**. "Microbial metabolism of amino alcohols". *Biochemical Journal*. 134:959-968
42. **Keller E.A (1991)**. "Reactivation of spent alkanolamine". US Patent 5,045,291
43. **Kern Q.D (1995)**. "Procesos de transferencia de calor". 27ª Ed. Compañía Editorial Continental, México D.F

44. **Kirk-Othmer (1994)**. "Encyclopedia of chemical technology". 4<sup>th</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York
45. **Klare M. (1999)**. "Degradation of nitrogen containing compounds by combined photocatalysis and ozonation". *Chemosphere*. Vol.38. No.9, pp 2013-2027
46. **Knapp S.J (1996)**. "The anaerobic biodegradation of diethanolamine by a nitrate reducing bacterium". *Biodegradation* 7:183-189
47. **Kohl L.A (1985)**. "Gas purification". 4<sup>th</sup> Ed. McGraw-Hill, New York
48. **Krutzler T. (1999)**. "Optimization of a photo-fenton prototype reactor". *Chemosphere*. Vol.38. No.11, pp 2517-2532
49. **Lahav O. y Green M. (1998)**. "Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration". *Water Research*. Vol.32. No.7, pp 2019-2028
50. **Lens P.N (2000)**. "Environmental technologies to treat sulfur pollution". IWA Publishing, London
51. **Maletzky P. y Bauer R. (1998)**. "The photo-fenton method– Degradation of nitrogen containing organic compounds". *Chemosphere*. Vol.37. No.5, pp 899-909
52. **Manahan E.S (1990)**. "Hazardous waste chemistry, toxicology and treatment". Lewis Publishers, US
53. **Martínez R.E (2000)**. "Criterios de diseño y operación para endulzadoras de gas a base de aminas". UNAM. Facultad de Química, Tesis de licenciatura en ingeniería química
54. **Metcalf y Eddy (1996)**. "Ingeniería de aguas residuales (tratamiento, vertido y reutilización)". Ed McGraw-Hill, México D.F
55. **Mihelic E.L (1982)**. "Chlorination of wastewater". European Patents Office EP 51967 A1
56. **Nelson A.P (1997)**. "Thermal and chemical remediation of mixed wastes". US Patent 5,697,307
57. **Nguyen T.V y Shieh K.W (1995)**. "Anoxic and oxic biological fluidized bed treatment of amines and fenol". *Water Science and Technology*. Vol.31. No.1, pp 185-193
58. **Norma Oficial Mexicana (1997)**. "Calidad del gas natural". NOM-001-SECRE-1997. Secretaría de Energía. México

59. **Palmgren T. (1992)**. "Nitrogen reduction-volume demand". *Water Science and Technology*. Vol.25. No.4-5, pp 233-240
60. **Parisheva Z. y Demirev A. (2000)**. "Ozonation of ethanolamine in aqueous medium". *Water Research*. Vol.34. No.4, pp 1340-1344
61. **Pauley C.R (1991)**. "Face the facts about amine foaming". *Chemical Engineering Progress*, July
62. **Payne W.J (1981)**. "Denitrification". John Wiley & Sons, New York
63. **PEMEX (2001)**. "Informe anual en materia ambiental: Descargas al agua". [http://www.pemex.com/files/pdf/descargas\\_agua\\_01\\_amb.pdf](http://www.pemex.com/files/pdf/descargas_agua_01_amb.pdf)
64. **Perry H.R (1992)**. "Manual de ingeniero químico". 3ª Edición en español, McGraw-Hill. México
65. **Razzaghi M. (2003)**. "Process for recovering processing liquids". US Patent 6,508,916
66. **Rickman S.W (1991)**. "Handbook of incineration of hazardous wastes". CRC Press, Boca Raton
67. **Rooney C.P (1999)**. "Amine heat salt neutralization having reduced solids". US Patent 5,912,387
68. **Schiavello M. (1997)**. "Heterogeneous photocatalysis". Wiley series in photoscience and photoengineering Vol.3. John Wiley & Sons, New York
69. **Schnoor L.J (1996)**. "Environmental modeling (fate and transport of pollutants in water, air, and soil)". John Wiley & Sons, New York
70. **Sedlak R. (1991)**. "Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater". 2<sup>nd</sup> Ed. Lewis Publishers, US
71. **Shiota Y. (2002)**. "Method for treating waste water". US Patent 6,423,236 B1
72. **Spero M.J (2000)**. "Regulatory chemicals handbook". Marcel Dekker, Inc. New York
73. **Stocchi E. (1990)**. "Industrial chemistry". Vol.1. Ed Ellis Horwood, England
74. **Tedder D.W y Pohland G.F (1991)**. "Emerging technologies in hazardous waste management II. ACS Symposium Series 468, American Chemical Society, Washington DC

75. **Tedder D.W y Pohland G.F (1993)**. "Emerging technologies in hazardous waste management III. ACS Symposium Series 518, American Chemical Society, Washington DC
76. **Texta G.C (1998)**. "Estudio técnico-económico para determinar el tipo de amina más rentable en el proceso de endulzamiento de gas". UNAM. Facultad de Química, Tesis de licenciatura en ingeniería química
77. **Trach J.R (1996)**. "Ultraviolet/Oxidation treatment". *Technology Overview Report*. Ground-Water Remediation Technology Analysis Center
78. **Union Carbide (1998)**. "Ethanolamines: Monoethanolamine, Diethanolamine and Triethanolamine". Technical papers. 39 Old Ridgebury Road, Danbury
79. **Van Grinsven P.F (2000)**. "Process for the purification of an alkanolamine". US Patent 6,152,994
80. **Villareal C.E (1997)**. "Evaluación de análisis de riesgos en procesos para la unidad de almacenamiento del área de aminas por las técnicas del índice Dow y Mond". UNAM. FES Zaragoza, Tesis de licenciatura en ingeniería química
81. **Wankat C.P (1988)**. "Equilibrium staged separations". Ed Prentice Hall, New Jersey
82. **Williams G.R y Callely A.G (1982)**. "The biodegradation of diethanolamine and triethanolamine by a yellow gram-negative rod". *Journal of General Microbiology*. 128:1203-1209
83. **Yan Y.T (1992)**. "Reclamation of alkanolamine solutions". US Patent 5,108,551

## **ANEXO 1. CORROSIVIDAD ASOCIADA A LAS AMINAS**

Existen factores fisicoquímicos que contribuyen al aumento de la corrosión dentro de una planta endulzadora. Entre los más severos están:

- a) La concentración de gases ácidos en la amina
- b) La concentración de la amina
- c) Las temperaturas elevadas
- d) La evaporación del gas ácido y la consecuente formación de dos fases en tuberías
- e) La formación de productos de degradación de la amina por efecto de la temperatura
- f) La presencia de sales estables al calor (productos de la oxidación de las aminas)

Los factores más críticos son la concentración de gases ácidos en la amina y la concentración de la amina en la solución, ya que de ellos depende directamente el tipo de material a utilizar y los costos por mantenimiento.

La mayor reactividad de las aminas primarias les permite alcanzar mayores concentraciones de gases en la solución por lo que mayores problemas de corrosión se han detectado en plantas operando con éstas.

### **Corrosión generalizada**

Se caracteriza por el deterioro uniforme sobre toda el área de exposición de un material. Este tipo es la más conocida y aunque anualmente destruye gran cantidad de material de construcción de equipos, la vida de los equipos puede ser monitoreada y predecida.

### **Corrosión localizada**

**En cavidades.** Las cavidades se encuentran frecuentemente donde los tubos se soportan (espejos de los tubos) y se presentan comúnmente en el rehervidor.

**Por picaduras.** Es muy localizada e intensa. Para las plantas que utilizan inhibidores de corrosión, la concentración de éstos es crítica cuando se trata de controlar este tipo de corrosión. El acero al carbón es más resistente a los inoxidable en estos casos.

**Ruptura por esfuerzo.** Resulta de la presencia de esfuerzos tensiles y un medio corrosivo. Agentes como aniones  $CN^-$  y  $S^{2-}$  impiden la formación de hidrógeno molecular y parte del hidrógeno atómico migra a la superficie del metal; la presión se puede incrementar mientras más hidrógeno molecular se forma pudiendo sobrepasar el esfuerzo permisible del metal provocando lo que se conoce como ruptura por hidrógeno (HCl). Una investigación reveló que este tipo de ruptura es mayor en plantas que operan con MEA que con DEA ó MDEA

Las condiciones necesarias para producir una ruptura por  $H_2S$  húmedo son por lo menos de 50 ppm , a presiones por arriba de los 4.6 kg/cm<sup>2</sup> (Martínez, 2000)

#### **Formación de espuma**

La espuma es causada por cambios en la química de la superficie de la solución. Los contaminantes químicos que disminuyen la tensión superficial de la solución de amina ayudan a la formación de espuma y de aerosoles. Cuando la tensión superficial es baja, la solución puede formar una capa delgada, elástica, capaz de formar una burbuja de gas o formar pequeñas gotas de líquido (aerosoles). Cuando la tensión superficial es alta sucede lo contrario, no hay formación de espuma estable. Contaminantes en la alimentación de gas, productos de la degradación de aminas, partículas finas de hierro y aditivos químicos que reducen la tensión superficial y aumentan la viscosidad superficial del líquido ayudan a la formación y estabilidad de la espuma, mientras que una amina limpia no tenderá a formar una espuma estable.

En el caso del oxígeno, las aminas reaccionan para formar ácidos orgánicos, a su vez éstos reaccionan con las aminas y sus productos de degradación (sales térmicamente estables) para formar ácidos orgánicos de cadena larga solubles. Los ácidos orgánicos

(carboxílicos) incrementan la solubilidad de los hidrocarburos líquidos causando formación de espuma. Por esto, el contacto con oxígeno atmosférico debe evitarse.

El efecto neto de la formación de espuma es la pérdida de la capacidad de absorción. Cuando la espuma en la columna de absorción se estabiliza, su altura aumenta y el espacio vacío dentro del recipiente disminuye. La reducción del espacio produce un incremento en la caída de presión, lo cual es el síntoma. La espuma reduce el área de contacto entre líquido y vapor, la zona de transferencia efectiva de masa es reducida y menos gas ácido puede ser absorbido.

#### **Concentración de gases ácidos en la solución de amina**

Desde el punto de vista del equilibrio químico, entre mayor sea la reactividad de la amina, mayor su capacidad de acarrear consigo gas ácido, sin embargo como ya se mencionó, los problemas de corrosión en las plantas endulzadoras no son debidos al tipo de amina; sino a los gases ácidos absorbidos que permanecen en la amina. Los valores mostrados a continuación son los recomendados aunque pueden diferir por autor:

**Tabla A1.1. Concentración de gas ácido en amina rica (Dupart, 1993)**

<b>Amina</b>	<b>% Peso</b>	<b>mol de gas/mol de amina</b>
MEA	15 a 20	0.30 a 0.35
DEA	25 a 30	0.35 a 0.40
MDEA	50 a 55	0.40 a 0.50

Las concentraciones de gas ácido en la amina pobre son función directa de la relación de reflujo. Las que se muestran a continuación son las que se pueden alcanzar con una relación de reflujo de entre 1 y 2 moles de gas ácido/ moles de amina. En general, las soluciones de MEA requieren relaciones de reflujo mayores de (2 a 1) ó (3 a 1)

**Tabla A1.2. Concentración máxima de gas ácido en amina pobre (Dupart, 1993)**

<b>Amina</b>	<b>mol de gas/mol de amina</b>
MEA	0.10 a 0.15
DEA	0.05 a 0.07
MDEA	0.004 a 0.010

La gran mayoría de las aminas se pueden agotar adecuadamente desde 110 a 133 kg de vapor por m<sup>3</sup> de solución de amina rica, esto implica que en las plantas endulzadoras se tienen rehervidores con esta capacidad . Si hay poca amina en relación con el gas ácido, la temperatura de la solución se incrementará mayormente en los domos de las columnas regeneradoras. Por otro lado si hay más amina que gas ácido, la temperatura se moverá hacia el fondo de la columna y la carga de gas será baja. Un funcionamiento óptimo es cuando el gradiente de temperaturas entre domo y fondo es de 8 a 10°C .

## ANEXO 2. PATENTES Y APLICACIONES PARA LA ELIMINACIÓN DE NITRÓGENO

US= Estados Unidos; GB= Gran Bretaña; Es= España; Ep= Organización Europea de Patentes; WO= Wipo (Organización Mundial de la Propiedad Intelectual)

<b>Número / Aplicación</b>	<b>Título de la invención</b>
<b>GB2369115</b>	Simultaneous removal process of nitrogen and phosphorus in wastewater
<b>GB2119357</b>	A process and apparatus for removing nitrogen from sewage
<b>GB2026462</b>	Method and apparatus for the biological removal of nitrogen from waste water
<b>GB2266298</b>	Treatment of effluent
<b>ES2128250</b>	Systems for the biological removal of nitrogen and phosphorus in a process using activated sludge
<b>EP0849230</b>	Dual-stage biological process for removing nitrogen from wastewater
<b>EP1142836</b>	Process and devise for the nitrification of polluted water
<b>EP0710826</b>	Process for reducing nitrogen content in waste waters
<b>WO9509130</b>	Method and system for treatment of water and wastewater
<b>EP0486199</b>	Wastewater treatment
<b>EP0170991</b>	Process for the removal of ammoniacal nitrogen in the bed sorption zone of a wastewater treatment plant
<b>ES2008021</b>	Biological sewage treatment
<b>WO9944951</b>	Surge anoxic mix sequencing batch reactor systems
<b>WO9833745</b>	Process, using ammonia rich water for the selection and enrichment of nitrifying micro-organisms for nitrification of wastewater
<b>WO0162678</b>	Wastewater treatment process
<b>WO03027022</b>	Wastewater treatment system
<b>WO0230833</b>	Method and apparatus for biological wastewater treatment
<b>WO0164590</b>	Method and system for sustainable treatment of municipal and industrial wastewater
<b>US6,485,646</b>	Process for the treatment of waste water containing ammonia
<b>US6,132,627</b>	Treatment method for water containing nitrogen compounds
<b>US6,562,237</b>	Biological nutrient removal using the olaopa process
<b>US6,413,427</b>	Nitrogen reduction wastewater treatment system
<b>US6,406,628</b>	Method for removing nitrogen and phosphorus in wastewater
<b>US6,163,932</b>	Process, using ammonia rich water for the selection and enrichment of nitrifying micro-organisms for nitrification of wastewater
<b>US6,106,718</b>	Enhanced denitrification process by monitoring and controlling carbonaceous nutrient addition
<b>US5,833,856</b>	Process for biologically removing phosphorus and nitrogen from wastewater by controlling carbohydrate content therein
<b>US5,811,009</b>	Method and system for improved biological nitrification of wastewater at low temperature
<b>US5,736,047</b>	Hybrid biological nutrient removal system
<b>US5,651,892</b>	Biodegradable effluent nutrient removal
<b>US5,605,629</b>	Method for the removal of nutrients containing nitrogen

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**Anexo 2. Patentes y aplicaciones para la eliminación de nitrógeno**

<b>US5,603,833</b>	Biological removal of phosphorus and nitrogen from wastewater using a stressed contact zone and a luxury contact zone
<b>US5,376,275</b>	Wastewater treatment
<b>US5,344,562</b>	Biological dephosphatization and (de)nitrification
<b>US5,252,214</b>	Biological dephosphatization and (de)nitrification
<b>US5,213,681</b>	Method for biologically removing nitrogen from wastewater
<b>US5,182,021</b>	Biological process for enhanced removal of ammonia, nitrite, nitrate, and phosphate from wastewater
<b>US5,022,993</b>	Process for treating wastewater
<b>US4,999,111</b>	Process for treating wastewater
<b>US4,975,197</b>	Orbal wastewater treatment process
<b>US4,874,519</b>	Process for treating wastewater
<b>US4,780,208</b>	Process for purification of effluent
<b>US2002074287</b>	Method for treating high-concentrated organic wastewater using bi-maker
<b>US2001045390</b>	Wastewater treatment process
<b>US2002104798</b>	Method and apparatus for wastewater treatment
<b>US2002185434</b>	Bioreactor systems for biological nutrient removal
<b>US2003038080</b>	Method and system for sustainable treatment of municipal and industrial waste water
<b>US20020148779</b>	Methods and apparatus for biological treatment of aqueous waste
<b>US20010045390</b>	Wastewater treatment process
<b>US20010027948</b>	Nitrogen reduction wastewater treatment system
<b>US6,572,773</b>	Nitrification process
<b>US6,569,334</b>	Method of high-concentration culture of nitrifying bacteria or denitrifying bacteria contained in activated sludge, culture promoter to be used in high-concentration culture method of nitrifying bacteria, and method of weight loss treatment of activated sludge
<b>US6,565,750</b>	Trickling filter system for biological nutrient removal
<b>US6,551,815</b>	In situ denitrification
<b>US6,551,511</b>	Denitrification promoter and a method of water treatment using the same
<b>US6,540,920</b>	Wastewater treatment system utilizing textile filter media
<b>US6,527,956</b>	Method for regulating aeration during waste water biological treatment
<b>US6,517,723</b>	Method and apparatus for treating wastewater using membrane filters
<b>US6,488,853</b>	Process and apparatus for treating wastewater
<b>US6,488,851</b>	Reactor and process for biologically treating sewage
<b>US6,447,682</b>	Process and system for enhanced nitrogen removal in a wetland wastewater treatment facility
<b>US6,444,125</b>	Method of treating waste water for removing nitrogen and phosphorus and apparatus there for
<b>US6,423,229</b>	Bioreactor systems for biological nutrient removal
<b>US6,419,837</b>	Process for destroying contaminants in contaminant-containing aqueous streams and catalysts used there for
<b>US6,416,852</b>	Method for measuring ammonia in biochemical processes
<b>US6,406,628</b>	Method for removing nitrogen and phosphorous in wastewater
<b>US6,406,827</b>	Method for removing pollutants from water
<b>US6,398,959</b>	Aerobic treatment of liquids to remove nutrients and control odors
<b>US6,398,957</b>	Surge anoxic mix sequencing batch reactor systems

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**Anexo 2. Patentes y aplicaciones para la eliminación de nitrógeno**

<b>US6,395,181</b>	Process and apparatus for treating wastewater
<b>US6,391,201</b>	Method for biological nutrient control
<b>US6,387,280</b>	Process for reducing the amount of nitrification-inhibiting sulfur compounds
<b>US6,387,267</b>	Liquid waste treatment bioreactor process and apparatus
<b>US6,383,390</b>	Method of treating ammonia-comprising waste water
<b>US6,379,546</b>	Method and device for sewage treatment
<b>US6,372,138</b>	Wastewater treatment method for removing organic matter and nitrogen, carrier used thereof and method for manufacturing the carrier
<b>US6,372,137</b>	Wastewater treatment system for maximizing effluent quality
<b>US6,368,508</b>	Method and apparatus for single reactor wastewater treatment system
<b>US6,344,143</b>	Process for wastewater treatment using intermittently decanted extended aeration process
<b>US6,328,891</b>	Process for the biological purification of a water containing ammonium
<b>US6,319,407</b>	Method and system for purification of waste water
<b>US6,312,600</b>	Method for automatically adjusting the aeration of an installation for biological treatment of waste water
<b>US6,312,599</b>	Method of using wastewater flow equalization basins for multiple biological treatments
<b>US6,297,033</b>	Means and process for nitrate removal
<b>US6,290,849</b>	Method for biological purification of waste water by the activated sludge method and apparatus for carrying out the method
<b>US6,268,154</b>	Method for detecting bacterial nitrite oxidizer
<b>US6,265,206</b>	Method of using bacterial nitrite oxidizer
<b>US6,261,456</b>	Waste water treatment method and waste water treatment equipment capable of treating waste water containing fuluorine, nitrogen and organic matter
<b>US6,248,595</b>	Method of measuring a nitrification rate for liquids
<b>US6,235,196</b>	Biological wastewater treatment system
<b>US6,221,650</b>	Waste treatment with a combination of denitrifying propionibacterium acidipropionici and protease-producing bacillus
<b>US6,214,228</b>	Liquid effluent treatment plant and process
<b>US6,207,440</b>	Bacterial nitrite oxidizer
<b>US6,183,642</b>	Biological treatment of wastewater
<b>US6,159,364</b>	Water treatment system based on denitrification
<b>US6,153,094</b>	Wastewater treatment method and apparatus
<b>US6,146,896</b>	Method and apparatus for measuring the nitrification effectiveness of activated sludge
<b>US6,143,246</b>	Apparatus for measuring ammonia in biochemical processes
<b>US6,139,743</b>	Wastewater treatment apparatus for removing nitrogen and phosphorus and method therefor
<b>US6,136,194</b>	Method and device for treating wastewater
<b>US6,126,827</b>	High-strength septage biological treatment system
<b>US6,120,690</b>	Clarification of water and wastewater
<b>US6,113,788</b>	Wastewater treatment process
<b>US6,113,787</b>	Process and device for treatment of water from a biodegradable process
<b>US6,096,215</b>	Liquid bio-nutrients for use in biological wastewater treatment processes and method for using them

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Anexo 2. Patentes y aplicaciones para la eliminación de nitrógeno**

<b>US6,083,377</b>	Electrochemical treatment of water contaminated with nitrogenous compounds
<b>US6,077,424</b>	Method for aerobically treating wastewater and a treatment tank for such method
<b>US6,066,190</b>	Combination of active ingredients for inhibiting or controlling nitrification
<b>US6,290,849</b>	Method for biological purification of waste water by the activated sludge method and apparatus for carrying out the method
<b>US5,906,746</b>	Method for the control of biodegradation
<b>US6,322,701</b>	Water treatment process
<b>US6,126,628</b>	Method and apparatus for treating organic waste water

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### ANEXO 3. Guías para contaminantes específicos de aminas

Aniones específicos HSS (Haws, 2001; Haws & Jenkins, 2000)

Aniones Orgánicos	Límite (ppm)	Aniones Inorgánicos	Límite (ppm)
Acetato	1000	Cloruro	500
Formato	500	Sulfato	500
Oxalato	250	Sulfito	500
Glicolato	500	Tiosulfato	10,000
Malonato	500	Tiocianato	10,000
Succinato	1000		

#### MEA

Amina libre (Alcalinidad)	20% en peso máximo
Agua	70% en peso mínimo
HSS	<2.5% Expresado como % en peso de MEA <8.0% en la capacidad de Amina
Formamidas (MEAF)	<3.0% en peso
HEED	<0.5% en peso
HEEU	<1.0% en peso

#### DEA

Amina libre (Alcalinidad)	30% en peso máximo
Agua	60% en peso mínimo
HSS	<2.5 Expresado como % en peso de DEA <8.0% en la capacidad de amina
Formamidas(DEAF)	<3.0% en peso
THEED	<1.5% en peso

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**MDEA**

<b>Amina libre (Alcalinidad)</b>	<b>50% en peso máximo</b>
Agua	40% en peso mínimo
HSS	<2.5% Expresado como % en peso de MDEA <8.0% en la capacidad de amina
Fragmentos de MDEA	<2.5% en peso
Bicina	<0.4% en peso

**DGA®**

<b>Amina libre (Alcalinidad)</b>	<b>50% en peso máximo</b>
Agua	40% en peso mínimo
HSS	<2.5% Expresado como % en peso de DGA® <8.0% en la capacidad de amina
Formamidas (DGAF)	<3.0% en peso
BHEEU	<6.0% en peso

**HEED**= Hidroxietil etilendiamina; **HEEU**=Hidroxietiletilén urea; **THEED**= Trihidroxietil etilendiamina; **BHEEU**= N,N Di-(hidroxietoxietil) urea; **Bicina**= Di-(hidroxietil) glicina; **Fragmentos de MDEA**=MMEA, DEA, Bicina, C<sub>2</sub>+Aniones HSS; **HSS**= Aniones de ácidos fuertes; **Formamidas** = Subproductos de la reacción con ácido fórmico; **DGA®**= Diglicolamina, Marca registrada por Huntsman Corp.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**