

REDUCCIÓN DE VERTIMIENTOS DE ALCANOLAMINAS, MEDIANTE LA REUTILIZACIÓN, RECUPERACIÓN Y REGENERACIÓN DE AMINAS DEGRADADAS, POR UN PROCESO EXPERIMENTAL DE NEUTRALIZACIÓN DE SALES TERMOESTABLES (HSAS), FORMADAS EN LA UNIDAD DE AMINA DE TURBOEXPANDER DE LA REFINERÍA DE PETROLEO EN BARRANCABERMEJA

JHON EDINSON CORDERO BAYONA

Proyecto presentado como requisito para optar al título de Ingeniero AMBIENTAL

**Directora
DIANA MARCELA IBARRA
Ing. Sanitario y Ambiental
MSc. Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA
Escuela de Ciencias Agrícolas, Pecuarias y del Medio Ambiente –ECAPMA-
BARRANCABERMEJA – SANTANDER
2019**

RESUMEN

Este estudio surge de la necesidad de darle un manejo ambiental y una disposición final, a un producto químico tóxico y degradado; comprende el reuso y recuperación de las alcanolaminas gastadas, en el proceso de endulzamiento de gases combustibles amargos con el fin de recobrar y reactivar estas aminas, evitando con ello vertimientos innecesarios. El estudio abarca la posibilidad de reactivación y regeneración de la Amina (DEA Pobre), de la unidad de proceso de endulzamiento de gases combustibles amargos, tras la neutralización con hidróxido de sodio de las Sales Estables al Calor (HSAS), que son un subproducto contaminante para la amina; se evaluará las propiedades de la amina tras la neutralización y sus óptimas condiciones para su reuso, se determinará el desempeño y la calidad de la amina.

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	7
2	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
3	MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	10
4	OBJETIVOS.....	14
4.1	Objetivo general	14
4.2	Objetivos específicos.....	14
5	METODOLOGÍA	15
5.1	Caracterización inicial de la amina	15
5.2	Etapa 1: Condiciones de favorabilidad para la neutralización y remoción de HSAS .	16
5.2.1	Diseño experimental neutralización por incrementos.....	17
5.2.2	Diseño experimental neutralización por bloques.....	18
5.2.3	Diseño experimental para la remoción de las HSAS precipitadas	19
5.3	Etapa 2. Efecto del exceso de soda caustica en la amina regenerada.....	19
5.3.1	Caracterización final de la amina regenerada.....	19
5.4	Etapa 3: Dinámica de formación de sales termoestables HSAS	19
6	RESULTADOS Y ANÁLISIS	20
6.1	Caracterización inicial de la amina	20
6.2	Etapa 1: Condiciones de favorabilidad para la neutralización y remoción de HSAS .	20
6.2.1	Neutralización por incrementos y bloques	21
6.2.2	Remoción de las HSAS precipitadas	24
6.3	Etapa 2. Efecto del exceso de soda caustica en la amina regenerada.....	30
6.3.1	Estabilidad química de la amina regenerada	32
6.3.2	Caracterización final de la amina regenerada.....	35
6.4	Etapa 3: Dinámica de formación de sales termoestables HSAS	37
6.4.1	Evaluación del ataque corrosivo de la amina.....	38
6.4.2	Dinámica de formación por área y alturas.....	42
6.4.3	Descripción grafica de la dinámica de formación por área y alturas.	43
6.4.4	Corridas cromatográficas para identificación de las HSAS en la solución de amina. 45	
7	CONCLUSIONES.....	47
8	RECOMENDACIONES	49
9	BIBLIOGRAFÍA	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. <i>Criterio de Evaluación</i>	16
Tabla 2. <i>Condiciones Experimentales y Operacionales</i>	17
Tabla 3. <i>Factores y niveles del diseño de experimento</i>	18
Tabla 4. <i>Caracterización preliminar DEA Pobre 2490-3.</i>	20
Tabla 5. <i>ÁREA BAJO LA CURVA: Identificación de los solidos de HSAS removidos de la amina.</i>	26
Tabla 6. <i>ÁREA BAJO LA CURVA: Estudio de la Eficiencia en la Remoción de las HSAS</i>	28
Tabla 7. <i>Valores de Absorbancia, en el espectro de amina regenerada</i>	33
Tabla 8. <i>Clasificación del deslustre o carácter corrosivo de la amina</i>	35
Tabla 9. <i>Evaluación de la reactivación en la concentración de amina regenerada</i>	35
Tabla 10. <i>Análisis comparativos y de caracterización DEA Pobre 2490-3 Regenerada</i>	36
Tabla 11. <i>Dopaje con anticorrosivo y ataque por sales estables (HSAS) a láminas de corrosión.</i>	39
Tabla 12. <i>Ataque corrosivo evidenciado en la lámina de cobre</i>	39
Tabla 13. <i>Áreas bajo la curva de las especies de HSAS evaluadas</i>	42

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. <i>Diagrama de flujo del proceso de endulzamiento del gas natural</i>	11
Ilustración 2. <i>Diseño del Experimento, Neutralización por Bloques</i>	18
Ilustración 3. <i>Estudio de la Eficiencia en la neutralización de las HSAS</i>	22
Ilustración 4. <i>Descripción General Determinación de HSAS en Aminas</i>	23
Ilustración 5. <i>Estudio de la Eficiencia en la Remoción de las HSAS</i>	25
Ilustración 6. <i>Sólidos Suspendidos Totales (SST) de Sales Estables Sódicas Removidas</i>	27
Ilustración 7. <i>Distribución espacial, detección y tipos de especies estudiadas HSAS</i>	29
Ilustración 8. <i>Intensidad de las señales de absorbanza</i>	33
Ilustración 9. <i>Estudio de la Regeneración de la DEA</i>	36
Ilustración 10. <i>Histórico del contenido de Sales Termoestables HSAS en Amina</i>	37

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1. <i>Neutralización por Incrementos.</i>	21
Fotografía 2. <i>Filtración al Vacío</i>	24
Fotografía 3. <i>Filtración por Carbón Activado</i>	25
Fotografía 4. <i>Sólidos Suspendidos Totales (SST) de Sales Estables Sódicas Removidas.</i> ..	27
Fotografía 5. <i>Estabilidad y Apariencia de la Amina Regenerada</i>	30
Fotografía 6. <i>Aspecto Final de la Amina Regenerada</i>	31
Fotografía 7. <i>Pruebas en diferentes etapas del Proceso</i>	34
Fotografía 8. <i>Resultados del deslustre corrosión lámina de cobre</i>	34
Fotografía 9. <i>Aspecto final de la amina regenerada tras su recuperación</i>	37
Fotografía 10. <i>Montaje de la prueba de ensayo</i>	38
Fotografía 11. <i>Finalización tras evidencia de ataque a la lámina de cobre</i>	40

1 INTRODUCCIÓN

El hombre en su afán de suplir las necesidades energéticas de su diario vivir, ha empleado fuentes de energía de origen mineral (combustibles fósiles), los cuales son pocos favorables debido a sus altas emisiones de gases contaminantes al medio ambiente, y como la mayor parte de las necesidades energéticas están cubiertas por los combustibles minerales, la demanda de éstos ha aumentado en estos últimos tiempos; este crecimiento en el uso de energía tiene graves consecuencias para la calidad del medio ambiente y es un factor acelerador del cambio climático mundial.

En la industria petroquímica, especialmente en el proceso de tratamientos de purificación de los gases combustibles para uso doméstico e industrial, se emplea frecuentemente la absorción química por alcanolaminas, en una unidad de proceso denominado “endulzamiento” de gases crudos o amargos, las aminas son solventes que por la naturaleza de su configuración química y por su alta eficiencia son ampliamente empleados, con el fin de remover cargas acidas expresadas como dióxido de carbono CO_2 , ácido sulfhídrico H_2S de los gases combustibles; de no eliminarse dicha carga acida del gas crudo, se pueden ocasionar muchos inconvenientes: industriales (ejemplo, deterioro por corrosión a la metalurgia), de salud pública (ejemplo, olores perniciosos, nauseabundos y muy tóxicos), y ambientales (ejemplo, lluvia acida).

La química de las aminas se utiliza frecuentemente en refinerías para eliminar dicha carga acida de los gases combustibles, como el GLP, con el propósito de cumplir con la normatividad ambiental, control de emisiones, entre otros requisitos propios del proceso de endulzamiento; en la operación de absorción o endulzamiento de dichos gases combustibles, el solvente amino puede alterarse químicamente o le pueden ingresar contaminantes que le restan efectividad al proceso. Dentro de los contaminantes tenemos sales térmicamente estables (HSAS), partículas sólidas, e hidrocarburos; contaminantes que en concentraciones altas resultan muy costosos para la operación, y que pueden afectar por corrosión a la metalurgia de los equipos en la unidad de procesamientos.

En el presente estudio se trató un contaminante que se forma en el proceso y son las llamadas sales térmicamente estables (HSAS), resultado de la degradación de la calidad de la amina por la interacción química con el oxígeno presente en los gases combustibles producto, bajo las condiciones de operación actuales; las formaciones de estas HSAS le restan capacidad de absorción de carga acida a la amina y la tornan en una solución muy corrosiva. Por lo que es necesario para prolongar la vida útil de la amina y de los equipos de proceso, mantener en control estas HSAS, vigilando que no excedan el 10% de la concentración total en la amina.

2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA:

Actualmente la calidad de la amina de la Unidad de TurboExpander se encuentra comprometida por contaminación con Sales Estables Totales al Calor (HSAS), estas HSAS son un subproducto que se forman en simultaneo en el sistema, debido a la interacción química con el oxígeno presente en los gases combustibles para endulzamiento, bajo las condiciones de operación actuales la formación de estas HSAS le restan efectividad en la capacidad de absorción de carga acida (principalmente Dióxido de Carbono CO_2 , Ácido Sulphídrico H_2S) a la amina, y la tornan en una solución corrosiva que afecta la metalurgia de la planta de operaciones.

La solución inmediata es la de reemplazar el volumen circulante de amina degradada del proceso, por amina virgen para refrescar el sistema de amina y recobrar la efectividad en la remoción de carga acida de los gases combustibles y, con ello cumplir con los estándares de calidad ambiental, los parámetros, regulaciones de control y de vigilancia emitidos por parte del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, con el fin de suministrar al país, gases combustibles (Gas Natural) más limpios y orientados a disminuir la huella de Azufre y de otros contaminantes ácidos en el ambiente, y para cubrir la demanda energética por gas natural en el país, se hace dispendioso reemplazar un volumen importantemente alto de amina de proceso para endulzamiento, cada vez que se detecta problemas en la calidad de la amina (índice de corrosión y/o degradabilidad) y todo esto, con el fin de mantener en control y en reglamentación ambiental los gases combustibles suministrados al país y/o usuarios finales.

Ante la situación anteriormente descrita y dada la dependencia actual de los combustibles de origen fósil, se hace imperativo asegurar tecnologías y procesos que permitan mantener en control los efectos nocivos al medio ambiente, sin descuidar a su vez la demanda y el suministro energético continuo al país y, como en la actualidad no es una opción el empleo y consumo de los combustibles de baja calidad por su agresividad al medio ambiente y a la salud pública, se hace muy necesario mantener en control y calidad los combustibles suministrados, por tal razón, la purificación de gases combustibles amargos (con carga acida por su contenido en dióxido de carbono CO_2 y ácido sulfhídrico H_2S entre otros) a través de su purificación con "alcanolaminas" es una opción razonable, en materia de salud ambiental y publica, sin embargo estos solventes aminos van perdiendo efectividad por diversas razones como la degradación termina del solvente, contaminación por reacciones secundarias con gases como el CO , SO_x , NO_x , O_2 y CO_2 , este último en menor proporción. (López F. L. 2015. Pág. 139-141).

Cuando el solvente se degrada y pierde efectividad, lo más conveniente es reemplazarle por solvente fresco, pero darles disposición final a estos químicos tóxicos y degradados se torna muy costoso y de mucho cuidado, debido a que evitaríamos un impacto ambiental al tratar los gases amargos, pero ocasionaríamos un nuevo impacto al realizar vertimientos a las corrientes de agua de PTAR de amina degradada, del proceso de purificación. Sin embargo el objetivo de este trabajo es evitar estos vertimientos innecesarios y/o disposición final del solvente químico alcanolamina; y se centra los esfuerzos en recuperar, reactivar y regenerar dicho solvente de amina, tras una neutralización de los componentes que la mantienen inactiva y le restan eficacia, esto con el fin de reutilizar "reciclar" la amina, otorgándole ciclos más de vida útil y evitando así impactos ambientales en la medida en que, no se le dé disposición final, y

se abstenga la unidad de gases combustibles de aumentar el consumo de solvente amino, por reemplazos de la amina deteriorada.

La recuperación de las aminas degradadas se perfila entonces como una opción para prolongar la vida útil del solvente, y de los equipos de proceso en el tratamiento de purificación de gases combustibles, por lo tanto, se planteó la recuperación y/o reactivación de la amina con la técnica de neutralización de las sales estables al calor (HSAS), con el fin de parametrizar y mantener en control las HSAS y con ello el carácter corrosivo de la Amina. A razón de ello, el presente trabajo también define un estudio experimental, en búsqueda de una superficie de respuesta que permita medir la eficiencia en la neutralización de la carga acida a la amina degradada, y correlacionarla con la concentración final de DEA Libre reactivada.

El efecto más destacable y provechoso de la reactivación de la amina degradada, es que representa una *alternativa ecologista real*, no sólo por el hecho de evitar incorporar agentes tóxicos como el solvente amino, a las corrientes de la planta de PTAR, sino que también se consiguen balances positivos evitando impactar el tratamiento a la calidad del agua en esta unidad, es decir, el volumen y calidad físico-química de las aguas de los vertimientos ya acostumbrados y caracterizados que ingresan a la unidad de PTAR, no se verían afectados en su composición y volumen, pues con la neutralización de las HSAS en la amina, el solvente se recupera y reutiliza, evitando hacer estos vertimientos de amina degradada, y con esto, las características físico-químicas de las aguas acostumbradas para una habitual operación en PTAR no se ven alterados, y la planta de PTAR no debería activar protocolos de tratamientos diferente por la incorporación a sus aguas del agente toxico amino, lo que se traduce en un alivio operacional y desde luego ambiental.

3 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

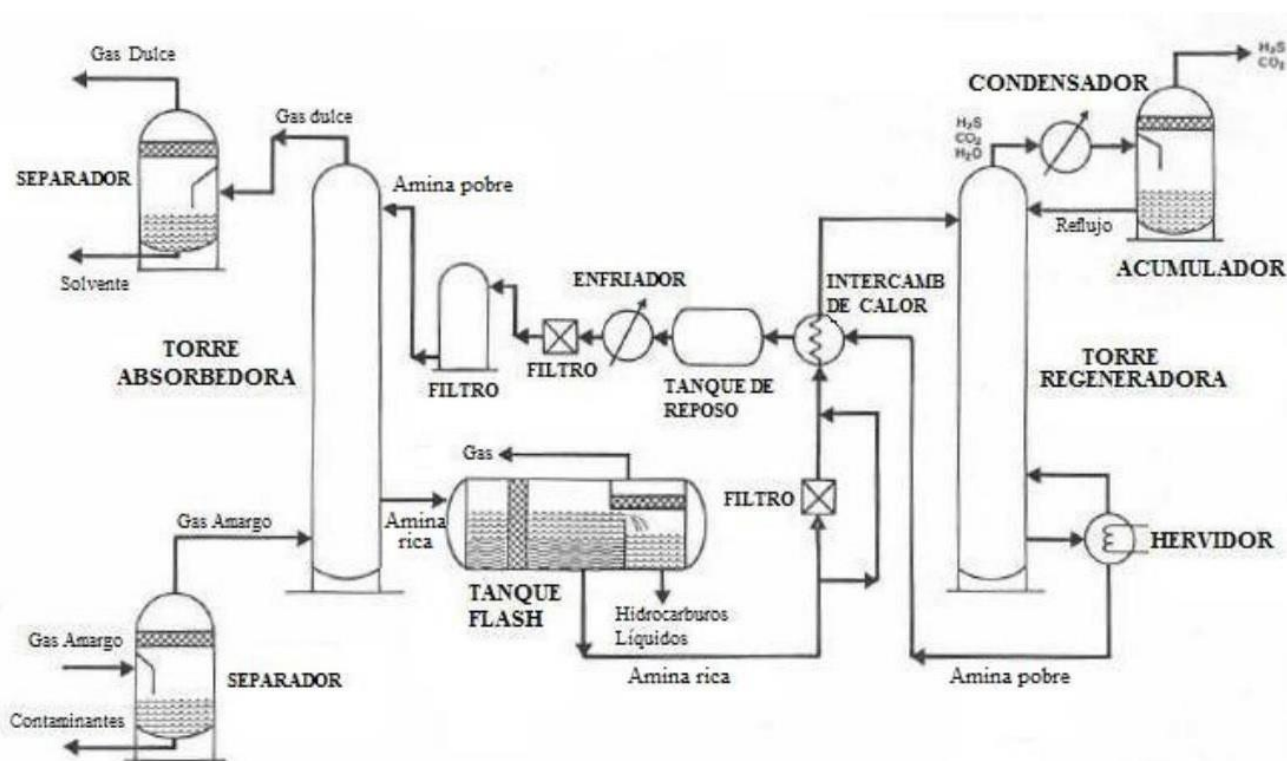
La permanente necesidad energética y el preocupante estado ambiental del planeta, han suscitado en las últimas décadas un creciente interés por encontrar fuentes alternativas de energía que sean menos contaminantes. Sin embargo, y mientras se migra a formas de energía más amigables con el ecosistema, las industrias petroquímicas se han preocupado por suministrar al país combustibles más limpios, es decir disminuir las huella de agentes contaminantes como el azufre y carbono; a su vez, la legislatura colombiana a través del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, han regulado y emitido parámetros de control ambiental cada vez más estrictos sobre los combustibles que se suministran al país; y es por ello que, la industria frecuentemente utiliza la química de las aminas para eliminar compuestos de carga acida en los gases combustibles amargos, carga acida expresada como dióxido de carbono CO_2 y ácido sulfhídrico H_2S entre otros, en el gas natural acido con el fin de cumplir las especificaciones de calidad y las normativas de control de emisiones y otros requisitos del proceso. (Velasquez L. M. 2018).

Un combustible es cualquier material capaz de liberar energía cuando cambia o transforma su estructura química. El principal combustible líquido para abastecimiento de energía es el petróleo, un mineral orgánico formando por depósitos de organismos fósiles que, bajo ciertas condiciones, de elevada presión y temperatura en presencia de ciertas bacterias y en ausencia de aire, da origen a este líquido de color oscuro y olor fuerte en un proceso de degradación que llevó muchos siglos para transformarse. Estos combustibles consisten principalmente en uniones de carbono e hidrogeno y, pequeñas proporciones de nitrógeno, oxígeno y algunos metales; además de un material altamente contaminante que es el azufre. Existen tres tipos de combustibles que pueden usarse para la provisión energética, los cuales son de tipo: sólidos (carbón), líquidos (petróleo) y gaseosos (gas natural). (Lenntech BV, 2017).

El Gas Natural es un recurso fósil muy versátil y relativamente limpio si se compara con el carbón o petróleo; al igual que el petróleo su origen procede de los microorganismos marinos, siendo una fuente de energía de gran importancia en países desarrollados. Aunque su composición varía en función del yacimiento del que se extrae, está compuesto principalmente por metano en cantidades que comúnmente pueden superar el 90 o 95% y, suele contener otros gases como nitrógeno, etano, CO_2 , H_2S , butano, propano, y trazas de hidrocarburos más pesados.

Este gas natural crudo contiene principalmente dos compuestos que le confieren características corrosivas o acidas, y son el dióxido de carbono CO_2 y ácido sulfhídrico H_2S , y por contener estos compuestos, inicialmente se le llama gas amargo, y se hace necesario pasarlo por una unidad que elimine estos compuestos tóxicos, a dicha unidad se le conoce como endulzamiento con aminas, el cual básicamente consiste en retirar o eliminar del gas natural amargo aquella carga acida indeseada (expresada como dióxido de carbono CO_2 y ácido sulfhídrico H_2S), y que es altamente contaminante para el ecosistema y para la salud pública, su uso comercial o doméstico es restringido en estado de gas natural amargo, porque pueden ocasionar problemas en el manejo, procesamiento y distribución del gas, inconvenientes en la metalurgia de los gasoductos por corrosión, olores perniciosos, nauseabundos, y emisiones de compuestos causantes de lluvia ácida, entre otros. (Garces, L. Guillen, L. 2011); (Campbell, 2001). (Ver figura 1).

Ilustración 1. Diagrama de flujo del proceso de endulzamiento del gas natural.

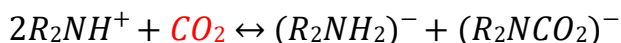
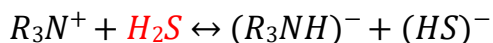


Tomado DOW Chemical, 2007.

La unidad de endulzamiento con aminas permite reducir o eliminar el impacto del uso del gas natural amargo, al remover esta carga ácida nociva, y disponer de un combustible más limpio y menos agresivo al ecosistema; los agentes ácidos indeseados presentan características inestables y muy tóxicas, el sulfuro de hidrógeno por ejemplo suele tener un olor muy desagradable, el dióxido de carbono es un gas incoloro e inodoro, pero en concentraciones altas puede llegar a producir sofocación y debido a que es muy soluble en agua, da lugar a la formación de ácido carbónico, otros componentes indeseables de naturaleza ácida son el sulfuro de carbonilo (COS) el cual es un compuesto inestable, corrosivo y tóxico que normalmente se descompone en CO_2 y H_2S , y los mercaptanos de fórmula general RSH a los que igualmente se le otorga poder corrosivo y olores nauseabundos. (Martínez & Velázquez de Bermúdez, 2006).

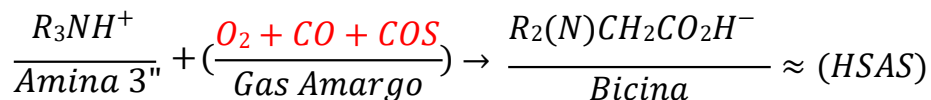
Un solvente amino degradado por sales estables al calor HSAS, es aquel cuyas moléculas forman un puente o unión entre la amina protonada y, un anión más fuerte que la carga ácida que se pretende retirar, estas uniones son irreversibles, por lo que su formación conlleva a pérdidas en la concentración activa de la amina. Una reacción de absorción de carga ácida ideal, se ilustra en la siguiente reacción. (Tamajón A.F. 2015) (Ver ecuación 1)

Ecuación 1. Absorción de carga ácida dióxido de carbono CO_2 y ácido sulfhídrico H_2S .



Este enlace o puente entre el dióxido de carbono CO₂ y ácido sulfhídrico H₂S con la amina de proceso, se puede romper fácilmente por acción del calor elevando la temperatura en la unidad despojadora de la unidad de amina; sin embargo, cuando estos enlaces se unen a un puente con el oxígeno en lugar del dióxido de carbono CO₂ y ácido sulfhídrico H₂S, se forma la HSAS indeseable y desactiva la amina, tornándola corrosiva al sistema. Una reacción de formación de HSAS, se ilustra en la siguiente reacción. (Tamajón A.F. 2015) (Ver ecuación 2)

Ecuación 2. *Formación de las HSAS por contaminantes como el O₂ + CO + COS.*



La neutralización de estas HSAS formadas permite determinar la posibilidad de regeneración y/o recuperación de la amina de la unidad de Turboexpander U2450; con un propósito ambiental adicional: Si bien la amina permite endulzar los gases combustibles amargos, eliminando carga acida expresada como dióxido de carbono CO₂ y ácido sulfhídrico H₂S entre otros, en este proceso la amina va perdiendo la capacidad de absorción y se desactiva, lo usual en la industria es reemplazar y/o reponer amina nueva y virgen a la amina que se descartada por degradación, y por lo tanto se le debe realizar disposición final; con el estudio propuesto se pretende recuperar, regenerar y reactivar dicha amina con el propósito de evitar vertimientos ambientales por disposición final de la amina, adicional a los sobrecostos por reemplazarla y, como en la industria se maneja volúmenes importantes de amina solo para la Unidad 2450, surge la necesidad de recuperar este volumen evitando así impacto ambientales por vertimientos de alcanolaminas.

La formación de sales estables al calor (HSAS) en amina usadas en aplicaciones de acondicionamiento de gas amargo ha sido un problema, particularmente en sistemas de refinería o cuando oxígeno o monóxido de carbono continuamente está presente en el gas de alimentación a la unidad de amina.

Las HSAS se denominan estables al calor puesto que no son regenerables no se pueden eliminar fácilmente y durante el proceso, en el que la amina circulante mantiene su capacidad de absorción de carga acida; usualmente la amina que absorbe la carga acida del gas natural en el proceso de endulzamiento, se le conoce como amina rica (rica, por absorción de carga acida), y en la unidad despojadora, la amina rica se somete a un incremento en su temperatura, para eliminar por calor esta carga acida y enviar el H₂S y CO₂ a otras corrientes, este proceso de despojo o desorción de esta carga acida en el solvente se le conoce como amina pobre (pobre, porque se le ha quitado la carga acida), sin embargo, las HSAS formadas en la amina ya son parte integral de la amina, se encuentran unidas y estabilizadas a la amina y no son fácilmente eliminadas, por consiguiente la amina pierde eficiencia, disminuye la capacidad portadora de gas ácido de la amina y aumentan la viscosidad de la solución, aumentando así los costos de funcionamiento de la unidad amina. (Erdmann E. 2012).

Con el fin de evitar que el HSAS se acumule más allá de los límites críticos, las unidades de operación purgan periódicamente estas aminas, y la reemplazan por amina nueva, elevando los costos de la operación y causando problemas ambientales. Varias técnicas se han empleado para minimizar o eliminar estas HSAS, como el intercambio iónico, un método para eliminar HSAS a niveles bajos (es decir, por debajo de 500 ppm), pero presenta como desventaja, el consumo de una gran cantidad de agua de lavado para regenerar los lechos de resina, y con la limitante de no eliminar impurezas como hidrocarburos. Otras opciones de purificación de amina son la destilación al vacío, o la electro-diálisis, pero no son tan practicadas en cierta medida porque tienen que emplear grandes equipos para su operación, y la recuperación de amina empleando este método se torna dispendioso y costoso, la destilación al vacío puede eliminar las impurezas orgánicas, pero el proceso requiere de enorme cantidad de energía, ya que la amina y el agua son evaporadas por encima de su punto de evaporación. (Shao, J. 2002).

La neutralización de las HSAS con base fuerte como la soda caustica es una alternativa de bajo costo, este agente caustico neutralizante reaccionan con HSAS para desplazar la amina y formar la sal de sodio correspondiente, liberando y regenerando la amina libre que se utilizará para la captación de gas ácido. Sin embargo, se hace necesario realizar adecuaciones, como un tanque aislado para adición de soda caustica a la amina y un homogenizador, garantizando que los sólidos neutralizados de HSAS precipiten en el tiempo y sean removidos con facilidad.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Evaluar la efectividad en la reutilización y recuperación de la calidad de la Amina (DEA Pobre 2490-3) de la unidad de Turboexpander U2450, mediante una reacción de neutralización y remoción de las Sales Termoestables (HSAS), devolviéndole la vida útil a la amina y reactivándola a la operación de endulzamiento de gases combustibles, y mejorando con ello, las condiciones de operación actuales.

4.2 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones y variables más favorables para llevar a cabo la neutralización y remoción de HSAS, para la recuperación y/o regeneración de la amina.
- Establecer el efecto del exceso de soda caustica en la amina regenerada y el de sus mezclas con amina degradada del proceso.

5 METODOLOGÍA

Para la metodología utilizada en el presente estudio se implementó ensayos a escala de laboratorio, en este proceso se lleva a cabo dos aspectos de interés, el primero relacionado con la cantidad optima dosificada de agente neutralizante (soda caustica), y el segundo atiende al tiempo de separación de la fase precipitable como HSAS en el solvente amino, evaluando las condiciones más relevantes y eficientes, que ofrecieron la mejor alternativa en esta etapa del proceso.

Se señalaron entonces las variables críticas y de mayor influencia en la experimentación. La propuesta para la regeneración de amina se basó en dos etapas, la primera etapa, neutralización por incrementos, en busca de la dosis optima del agente neutralizante de HSAS y, seguido a una neutralización por bloques, que consistió en una neutralización por baches o porciones, la segunda etapa atendió a evitar precipitaciones no controladas de HSAS en la solución madre, por efecto de un exceso de agente neutralizante, se buscó con esto determinar de las condiciones más favorables para la neutralización y remoción, y una superficie de respuesta que permita medir la eficiencia de la neutralización, y correlacionarla con la concentración final de DEA Libre reactivada.

Para el diseño experimental y el de sus réplicas, se realizaron 18 tratamientos en la etapa de neutralización por incrementos y 10 tratamientos en la etapa de neutralización por bloques, compuestos de dos variables estudiadas la primera atiende a la cantidad de soda caustica y la segunda al tiempo de separación, en los que se buscó la dosis optima y la reactivación de la amina, sin afectación a la estabilidad química.

5.1 Caracterización inicial de la amina

Se realizó una caracterización preliminar a la muestra de amina DEA Pobre 2490-3 de la unidad de Turboexpander, con el fin de conocer las propiedades iniciales de la amina, la cual se sometió a una reacción de neutralización, siguiendo las normas recomendadas por el proveedor de amina como DOW, UOP y/o los estándares internacionales como las ASTM; Se obtuvo información en los siguientes aspectos: concentración de amina, contenido de carga acida expresada como dióxido de Carbono CO_2 , ácido sulfhídrico H_2S , contenido de sales estables al calor "HSAS" (técnica de titulación convencional y técnica por cromatografía de Iones), absorbancia por espectrofotometría, análisis de pH y carácter corrosivo de la amina.

A continuación, se describen los métodos y ensayos analíticos para evaluar las propiedades o características físico-químicas más importantes en la calidad de la amina; bajo las normas recomendadas por el proveedor de la amina, así como los Standard Methods y/o ASTM. (Ver tabla 1)

Tabla 1. Criterio de Evaluación.

Equipo	Metodología de Análisis	Descripción
Corrosión	ASTM D130: Corrosión Lámina de Cobre	Este método de ensayo manual, cubre la determinación de la corrosividad de la sustancia evaluada, una tira de cobre pulida se sumerge en un volumen de muestra y se somete a condiciones de temperatura y tiempo específicas, al final de la prueba la tira de cobre se retira y lava, el nivel de deslustre o empañamiento se evalúa comparando la tira de cobre con el estándar ASTM.
Espectro Fotómetro UV-VIS 1700	ABSORBANCIA "Color"	El equipo Espectrofotómetro UV-VIS es un equipo que permite medir longitudes de onda de 190nm-1100nm, este parámetro de evaluación del color por reflexión y/o absorción en un rango visible, es un indicativo del nivel de degradación de la amina y para los fines del presente estudio, el color sirve como indicativo de reactivación de la amina.
Titulador Automático T-9	UOP-824: DEA en Aminas. ASTM D2420: Determinación de H ₂ S. SM-100: CO ₂ y HSAS TOTALES en Amina.	El titulador automático T-9 In Motion de METTLER TOLEDO es un instrumento de análisis controlados por microprocesadores e inteligencia integrada, capaces de obtener resultados exactos y reproducibles; capaces de realizar valoraciones a punto final, punto de equivalencia y de regulación del pH, también mediciones de potencial y de temperatura de disoluciones, valoraciones voltamétricas y amperométricas.
Cromatografo Iónico DIONIX	Técnica Cromatográfica de alta resolución: Concentración de Sales Termoestables HSAS por especie química.	Cromatógrafo Iónico THERMOLYTE. El Cromatógrafo ICS-1100 es un sistema integrado y pre configurado, diseñado para llevar a cabo separaciones isocráticas con detección por conductividad, su sistema incluye bomba isocrática de doble pistón, desgasificación por vacío en línea y, detector de conductividad con celda termostatazada que posibilita la supresión química como electroquímica proporcionada por el medio de arrastre "eluyente" del ácido metilsulfónico.

5.2 Etapa 1: Condiciones de favorabilidad para la neutralización y remoción de HSAS

El procedimiento es orden cuantitativo, un diseño experimental basado en adiciones por incrementos de soda caustica en la amina, al que se le buscó una variable respuesta para la evaluación de las condiciones más óptimas del proceso y, luego una neutralización por bloques evaluando la estabilidad química de la amina.

Variable de Respuesta: En este estudio se determinó como variable de respuesta, la concentración final de DEA Libre como amina regenerada o reactivada y, la mínima concentración de HSAS que puede tolerar la amina después de la neutralización, sin precipitaciones de las HSAS después de filtrada con carbón activado, la cual evaluó como eficiencia de la remoción.

Variables Fijas: Como objetivo del presente estudio es la remoción de los HSAS en amina, para ello se instauro como variable fija la temperatura (T), la cual se fijó en las condiciones ambientales del laboratorio de pruebas (entre 19.5°C a 23.5°C); con los ensayos preliminares se analiza en el sistema la variable de respuesta, y se estudió el efecto de las variaciones en la reacción de neutralización.

Se fijó entonces las siguientes variables o condiciones experimentales y operacionales, que llevaron determinar la posibilidad de regeneración y/o recuperación de la amina de la unidad de Turboexpandor U2450 a través de la neutralización de HSAS; los ensayos preliminares más relevantes y eficientes ofrecieron la mejor alternativa a ser replicados, posterior, un estudio de incrementos secuenciales con soda caustica grado reactivo, con el fin de simular las condiciones de operación de la unidad operativa. (Ver tabla 2)

Tabla 2. Condiciones Experimentales y Operacionales.

Variables Evaluadas	Criterio	Descripción
Relación Porcentual Agente neutralizante y HSAS	Equivalencia Química.	Representa la variable de mayor influencia en la reactivación de la DEA Libre; como selección del agente neutralizante se empleó Hidróxido de Sodio (NaOH) grado analítico, por su reactividad química con las HSAS, evitando un exceso del agente neutralizante en el sistema, no se utilizó soda grado industrial y/o comercial ya que no representa los intereses del presente estudio debido a la calidad y pureza de la misma.
Temperatura y Tiempo de Separación.	Formación de Sólidos Sedimentables o en Suspensión.	Estas son variables fijas en el ejercicio planteado, sin embargo, son de especial atención ya que permiten evaluar la efectividad de la neutralización. La temperatura de reacción influye de manera positiva en la velocidad de reacción, por lo que esta variable afecta principalmente la dinámica de formación de las sales sódicas precipitadas, sin embargo, para los intereses del presente estudio se fijó la temperatura en las condiciones ambientales del área del laboratorio de ambiental de la CID y el tiempo en 24 horas de separación.
Remoción de HSAS como Sólidos Totales	Separación por Filtración.	Se empleó para la separación de las HSAS sódicas filtración al vacío con filtros de 0.45 micras, el precipitado formado se retendrá y evaluará sus propiedades.
Filtración por Carbón Activado	Purificación	En esta etapa del proceso, se sometió la amina de baja concentración de HSAS a una nueva filtración, pero esta vez con carbón activado en búsqueda de mejorar el aspecto final de la amina, más específicamente en el color.
Reactivación DEA Libre	Concentración Final	Finalmente se caracterizó nuevamente la DEA Pobre 2490-3 midiendo los siguientes parámetros que son: carga acida como Dióxido de Carbono CO ₂ , concentración de amina (DEA Libre), y contenido de Sales Estables Totales al Calor (HSAS). Con estos análisis se espera verificar un aumento en la concentración de DEA libre y, una disminución de la concentración de HSAS, siendo esto un claro indicativo de la efectividad del agente neutralizante.

5.2.1 Diseño experimental neutralización por incrementos

Con base al modelo de exploración propuesto, se buscó determinar los valores óptimos para llevar a cabo una reacción de neutralización de HSAS en Amina. Se siguió entonces el diseño de experimentación con adiciones progresivas de soda caustica (NaOH) grado analítico; y se tomó como variables de estudio las señaladas en la tabla N° 2. Condiciones Experimentales y Operacionales. El sistema presentó restricciones de tiempo, primero en la homogenización del agente neutralizante en la amina y segundo en el tiempo de separación de las HSAS precipitadas. (Ver tabla 3)

Tabla 3. Factores y niveles del diseño de experimento.

Factores	Símbolo	Temp. (°C)	Unidad	Nº de Niveles de Adición de Soda					
				1.75	2.00	2.50	3.00	3.50	4.00
Relación Porcentual	RP S/HSAS	23.5	% w/w						
Remoción de HSAS	Eficiencia	23.5	% w/w						
Reactivación DEA Libre	DEA'L	23.5	% w/w						

En esta etapa de estudio exploratorio, se realizó progresivas adiciones de soda caustica (NaOH) grado analítico, con el fin de determinar el valor óptimo de adición, se evaluaron los siguientes valores de relación porcentual en 3 rangos Bajo – Medio – Alto, comprendidos así:

- Rango Bajo..... Adiciones de (0.10%), (0.25%), (0.50%), (0.75%), (1.00%), (1.50%).
- Rango Medio Adiciones de (1.75%), (2.00%), (2.50%), (3.00%), (3.50%), (4.00%).
- Rango Alto:..... Adiciones de (5.00%), (7.00%), (9.00%), (11.0%), (13.0%), (14.0%).

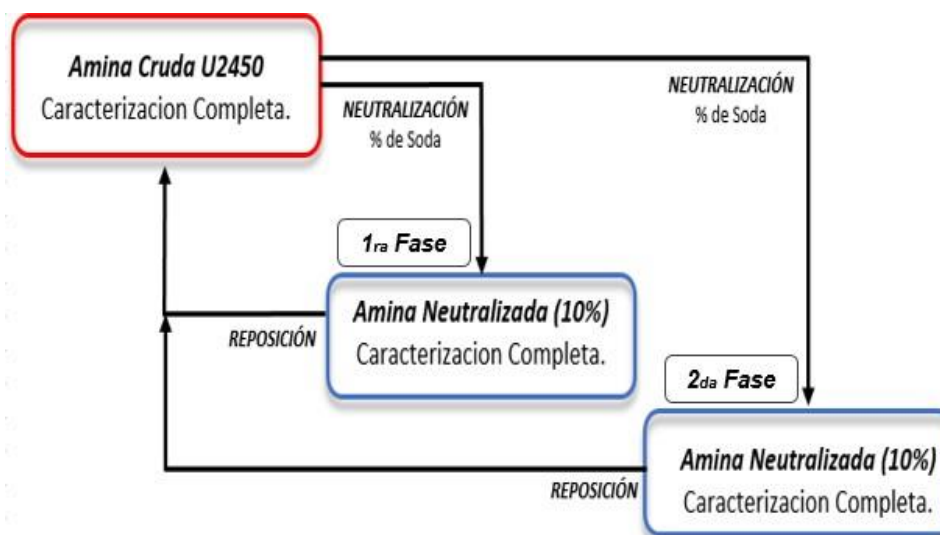
Valores de adición de soda caustica por debajo del porcentaje óptimo serian ineficientes y retrasaría la eliminación del contenido de HSAS Totales, y por encima de este valor se conseguirán probables precipitaciones de HSAS contenidas en la amina circulante, cuando la amina neutralizada y con exceso de soda ingresa en la unidad de proceso.

5.2.2 Diseño experimental neutralización por bloques

El valor fijado de soda caustica en el estudio de adiciones progresivas se empleó para la neutralización por bloques, ya que resulta ser el porcentaje de adición más eficiente en cuanto al rendimiento de la reacción.

Se neutralizó las HSAS en fracciones o en bloques del total de amina disponible, así las cosas, de la porción neutralizada se analiza el contenido de HSAS y la concentración de amina, esto permite calcular el rendimiento del proceso; luego se restituyó la fracción al total de amina a neutralizar y el proceso continuó hasta llegar a valores de proceso aceptables o dentro de la ventana operativa. (Ver ilustración 2)

Ilustración 2. Diseño del Experimento, Neutralización por Bloques.



5.2.3 Diseño experimental para la remoción de las HSAS precipitadas

Esta etapa del proceso se retiró el precipitado (Sólidos Totales ST) de Sales Estables Sódicas neutralizadas en la amina, por filtración mecánica al vacío con filtro de membrana celulosa de 0.45 micras de diámetro. Una vez aislados de la amina los sólidos precipitados de sales estables sódicas, se analizó por separado para identificar por Cromatografía iónica el tipo de HSAS que contiene el Sólido retirado.

Posterior a la remoción de los sólidos de HSAS se sometió la fase líquida; el solvente amina a pasar por un filtro de carbón activado para mejorar el aspecto final de la misma; esta filtración retiene productos en descomposición y mejora significativamente el color, debido a que el color es un indicativo de la degradabilidad en la amina.

5.3 Etapa 2. Efecto del exceso de soda caustica en la amina regenerada

Después de evidenciar neutralización y precipitación de las HSAS en la amina, se procede a su remoción y caracterización final de las propiedades y sus componentes, nuevamente los parámetros de medición son: carga ácida como dióxido de carbono CO₂, concentración de amina, y contenido de sales estables totales al calor (HSAS); esto permitirá evaluar la eficiencia en la neutralización. A continuación, se estudiará el comportamiento de la amina regenerada comparada con la amina de proceso. Se verifica los cambios en la estabilidad de la amina, al igual que el carácter corrosivo de la amina regenerada. Una vez se obtenga las condiciones de favorabilidad y éxito en la recuperación de la amina, se procede a caracterización final de la misma.

5.3.1 Caracterización final de la amina regenerada

En esta etapa se evaluó las mismas propiedades descritas en el numeral 5.1.1 Caracterización preliminar, y se midió la eficiencia de la recuperación y regeneración de la amina a través de la determinación de la concentración de amina (DEA), por titulación convencional, y se ciñe a la técnica empleada por el proveedor de amina, en la que se emplea un equipo analítico como el titulador automático T-9 In Motion de METTLER TOLEDO, una potenciometría en la cual un titulante ácido lleva la muestra de amina a unas inflexiones o puntos de pH determinados que determina los constituyentes básicos, es decir, amina libre y amina asociada con ácidos débiles. El valor obtenido es una medida de la eficiencia potencial de la solución para retirar carga ácida de los gases combustibles.

5.4 Etapa 3: Dinámica de formación de sales termoestables HSAS

Se dedicó una etapa del presente trabajo, a la evaluación de la dinámica de formación de las HSAS en la amina, a pesar de no ser el objeto del estudio, porque se consideró que el incremento del contenido de HSAS totales en la amina era muy acelerado. En consecuencia, tras la adición y restitución de amina fresca al sistema como medida cautelar al ataque metalúrgico de la unidad, no es del todo efectiva para aminorar el efecto corrosivo y detener la formación de HSAS; análisis de laboratorio por el método DOW, evidencia tras la restitución de amina nueva al sistema, un incremento progresivo y acelerado del contenido de HSAS en el punto 2490-3; razón por la cual se evalúa a nivel de laboratorio el grado de corrosión con las láminas de Cobre y Acero al Carbón tras cada nivel de dopaje con anticorrosivo en la amina objeto de estudio.

6 RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1 Caracterización inicial de la amina

Se realizó una caracterización preliminar a la muestra de amina DEA Pobre 2490-3 de la unidad de Turboexpander, con el fin de conocer las características iniciales de la amina a la cual se someterá a reacción de neutralización con soda caustica grado reactivo. (Ver tabla 4)

Tabla 4. Caracterización preliminar DEA Pobre 2490-3.

<i>Análisis</i>	<i>Método</i>	<i>Resultado</i>		<i>Unidad</i>
DETERMINAR DIETANOLAMINA EN SOLUCIONES	UOP 824	DEA Libre	21.38	% w/w
		DEA Combinada	2.22	% w/w
		DEA Total	23.60	% w/w
ANÁLISIS DE pH	ASTM D1293	pH Inicial	8.34	U. pH
CONTENIDO DE SALES TERMOESTABLES	DOW	HSAS	94750,31	mg/L
CONTENIDO DE SALES TERMOESTABLES POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA	Área bajo la Curva	Acetato	20.118	µS/cm x min
		Formato	11.264	
		Succinato	0.917	
		Oxalato	46.168	
COLOR POR ESPECTROFOTOMETRÍA	Absorbancia	WL 656,5	0,279	---
		WL 603,0	0,553	---
		WL 581,5	0,736	---
CORROSIÓN LAMINA DE COBRE	ASTM D130	Deslustre y/o Empañamiento	4A	---
METALES POR PLASMA	ASTM D-1976	Hierro	1079.000	mg/L
		Sodio	2.617	mg/L

Fecha de Muestreo: 03 de junio del 2019

6.2 Etapa 1: Condiciones de favorabilidad para la neutralización y remoción de HSAS

Las alcanolaminas son soluciones transparentes o ligeramente amarillos sin ningún contenido de sólidos, ni geles, o capas de hidrocarburos. Una vez realizado este procedimiento de regeneración (eliminación de HSAS) al producto obtenido se le realizaron ensayos de caracterización con el fin de evaluar sus propiedades y la efectividad de la neutralización, de acuerdo a lo mencionado en la sección 5.1 (Etapa 1) y bajo las normas de análisis mencionadas (Tabla 1).

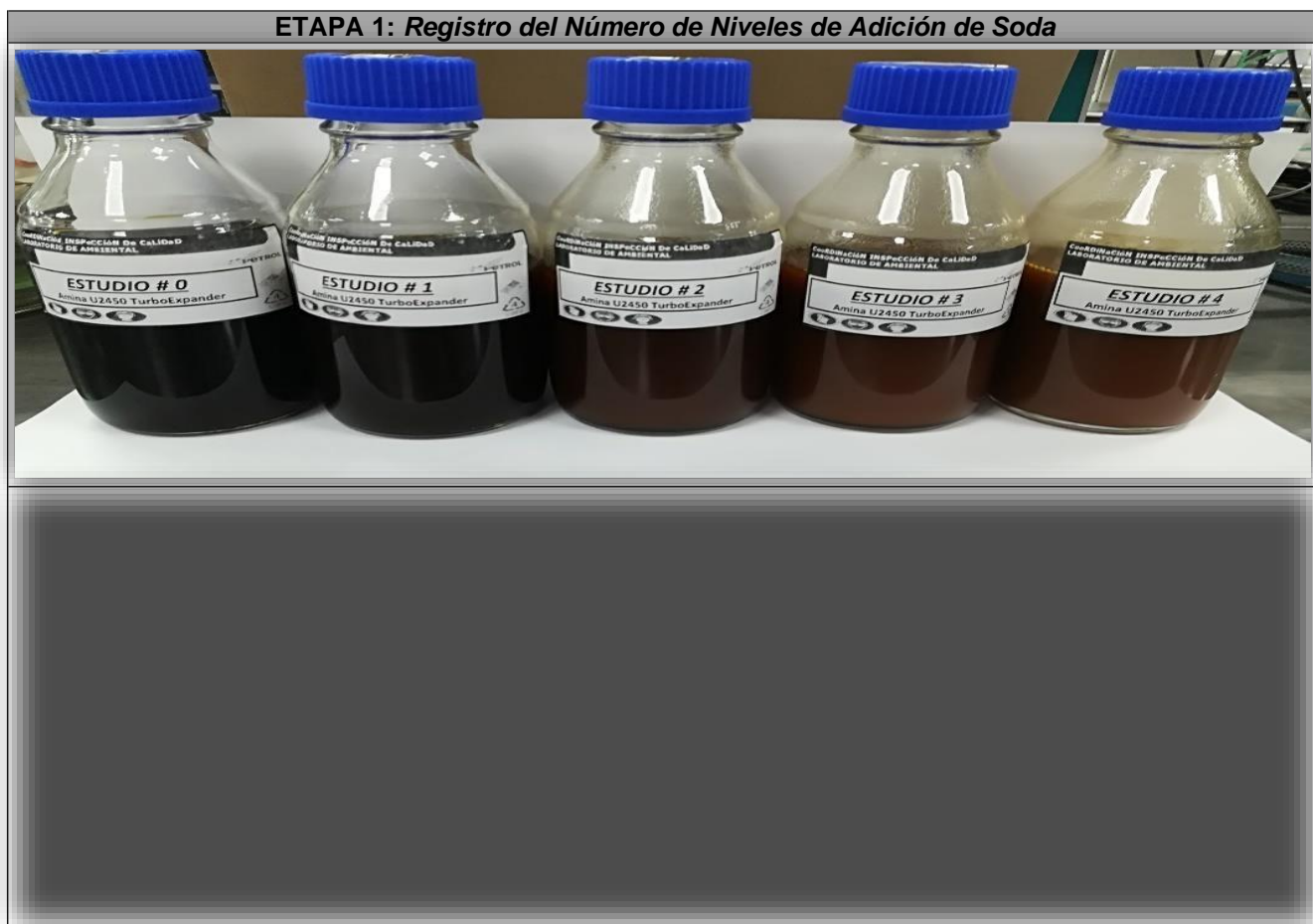
Y como el objetivo principal del presente estudio, es frenar la degradación de la calidad de la amina por la acción e incremento del contenido de HSAS. Para ello, y tras cada bloque de neutralización y de reposición, se cuantifico el contenido de HSAS por el método DOW recomendado por el proveedor, y con ello la eficiencia del agente neutralizante en la disminución de estos sólidos de sales termoestables sódicas. De acuerdo al diseño experimental descrito en metodología del presente estudio, se realizó 6 estudios secuenciales por incrementos de adición de soda cáustica, este tipo de estudio exploratorio se empleó para determinar la dosis óptima a emplear.

El resultado de la prueba mostró que la nubosidad o sólidos de HSAS sódicas que se aprecian en el fondo del recipiente (fotografía N° 1. Neutralización por incrementos), son el resultado de una cantidad elevada de agente neutralizante que se acumula tras cada bloque de neutralización, influyendo en la estabilidad química de la amina y por lo tanto en la apariencia final de éste; y tal vez la afectación más importante de las precipitaciones de estos sólidos, es que, de llegarse a formar estos precipitados en el sistema de amina circulante, podrían causar obstrucciones y/o alteraciones a las condiciones de operación de la planta. Por estas razones establecer una cantidad adecuada de agente neutralizante se torna de mucho cuidado para evitar estos tipos de problemas.

6.2.1 Neutralización por incrementos y bloques

Luego de evaluar y determinar las condiciones operativas más favorables en la reacción de neutralización de HSAS en Amina, se procedió a adicionar un 3% de soda cáustica a 400mL de amina caracterizada en el punto 6.1, de acuerdo al estudio exploratorio planteado en el punto 5.2.1 Neutralización por incrementos y descrito en la tabla N° 3. Factores y niveles del diseño de experimento.

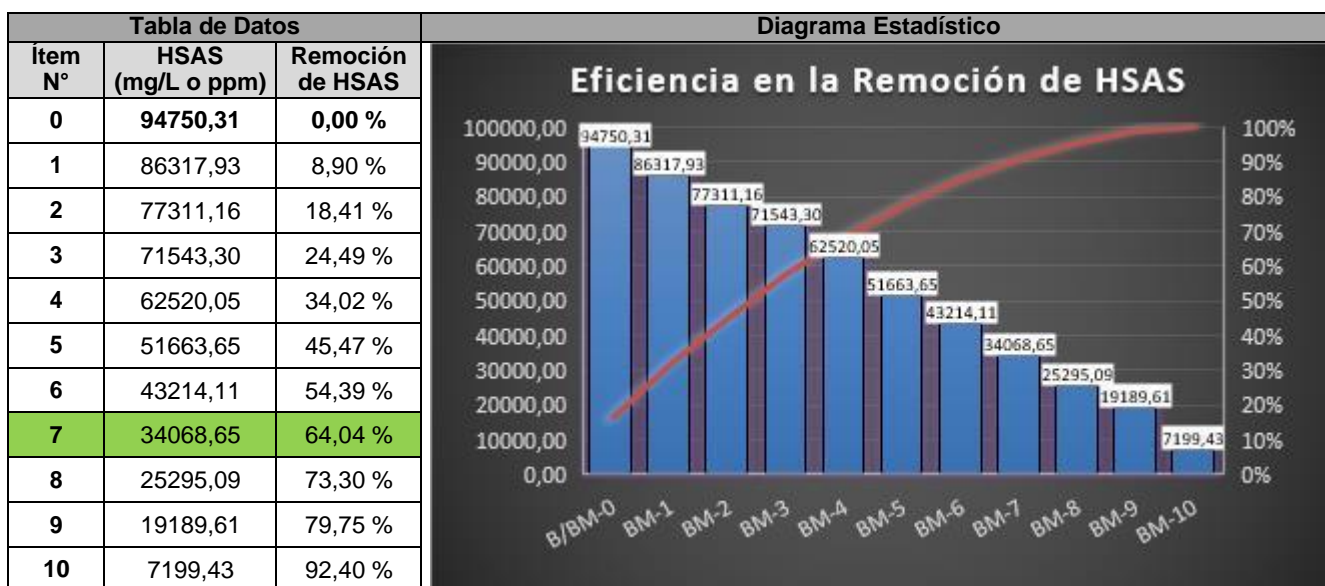
Fotografía 1. Neutralización por Incrementos.



6.2.1.1 Determinación del contenido total de HSAS por método DOW

Quantificación Total de HSAS: Tras cada bloque neutralizado de amina se le analiza el contenido de componentes ácidos totales, en el que se cuantifica en medio alcohólico (a de pH definido) tres tipos principales de componentes que son: dióxido de Carbono CO₂, ácido sulfhídrico H₂S, y las Sales Estables Totales al Calor HSAS, esta última, como resultado de la degradación de la calidad de la amina por la interacción química con el oxígeno presente en los gases combustibles, bajo las condiciones de operación de planta de procesos; en la ilustración N° 3 Estudio de la Eficiencia en la neutralización de las HSAS, nos muestra el comportamiento en la neutralización tras cada evaluación del contenido de HSAS cuantificando el total de especies en el solvente.

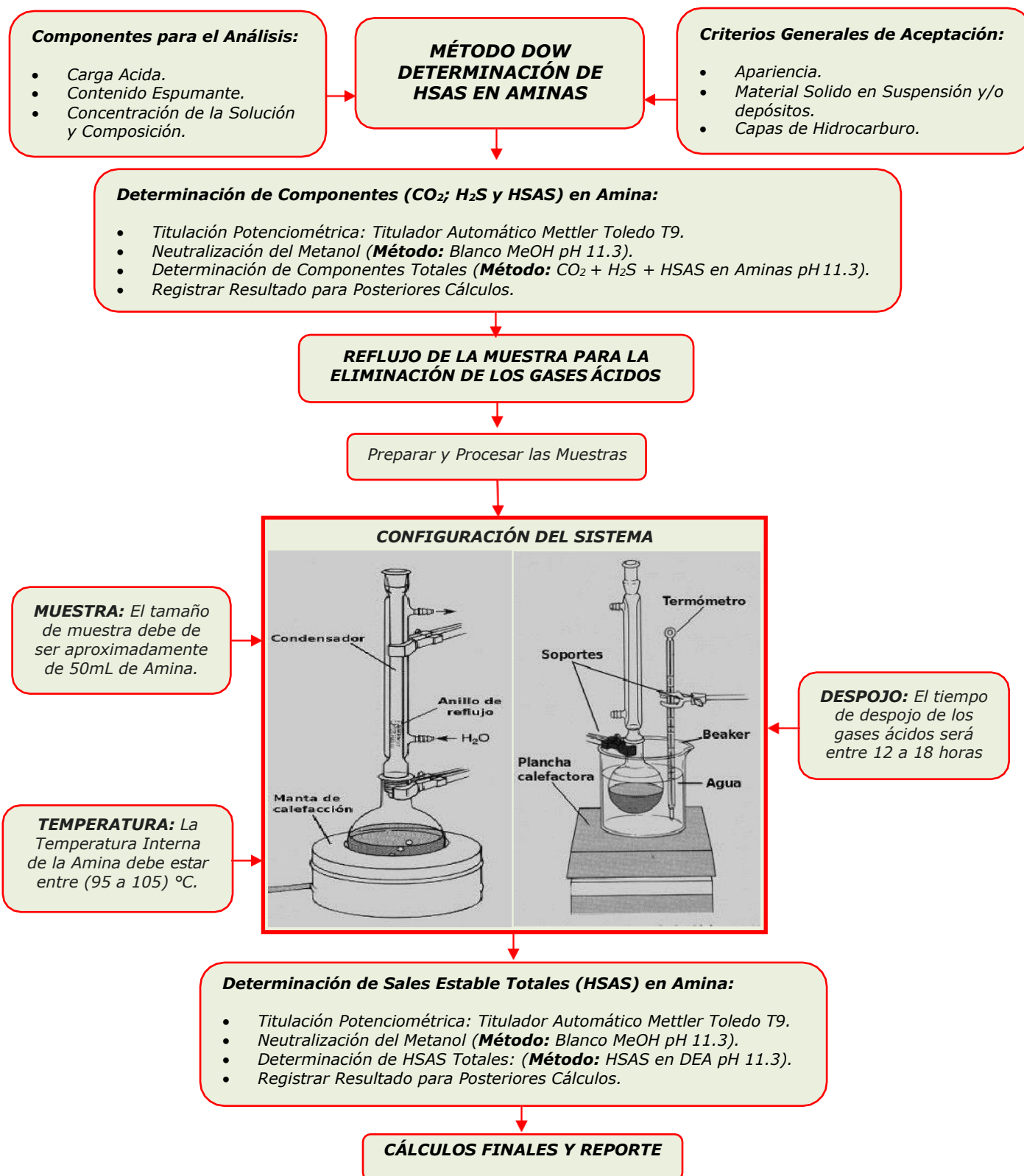
Ilustración 3. Estudio de la Eficiencia en la neutralización de las HSAS.
(Medido como % de remoción de HSAS en la Amina degradada)



El ensayo demostró una tendencia a la disminución del contenido de HSAS totales en solución, y se evidencia la eficiencia del agente neutralizador llegando cerca de un 93% de HSAS eliminadas de la amina; sin embargo, de acuerdo al estudio de estabilidad, neutralizar más allá del 65% las sales térmicamente estables en la amina, se incide en el riesgo de formar estos sólidos en la amina circulante.

6.2.1.2 Descripción grafica del método de ensayo DOW empleado, de acuerdo a lo establecido en la tabla N° 1. Criterios de evaluación, de la sección 5.1.

Ilustración 4. Descripción General Determinación de HSAS en Aminas.

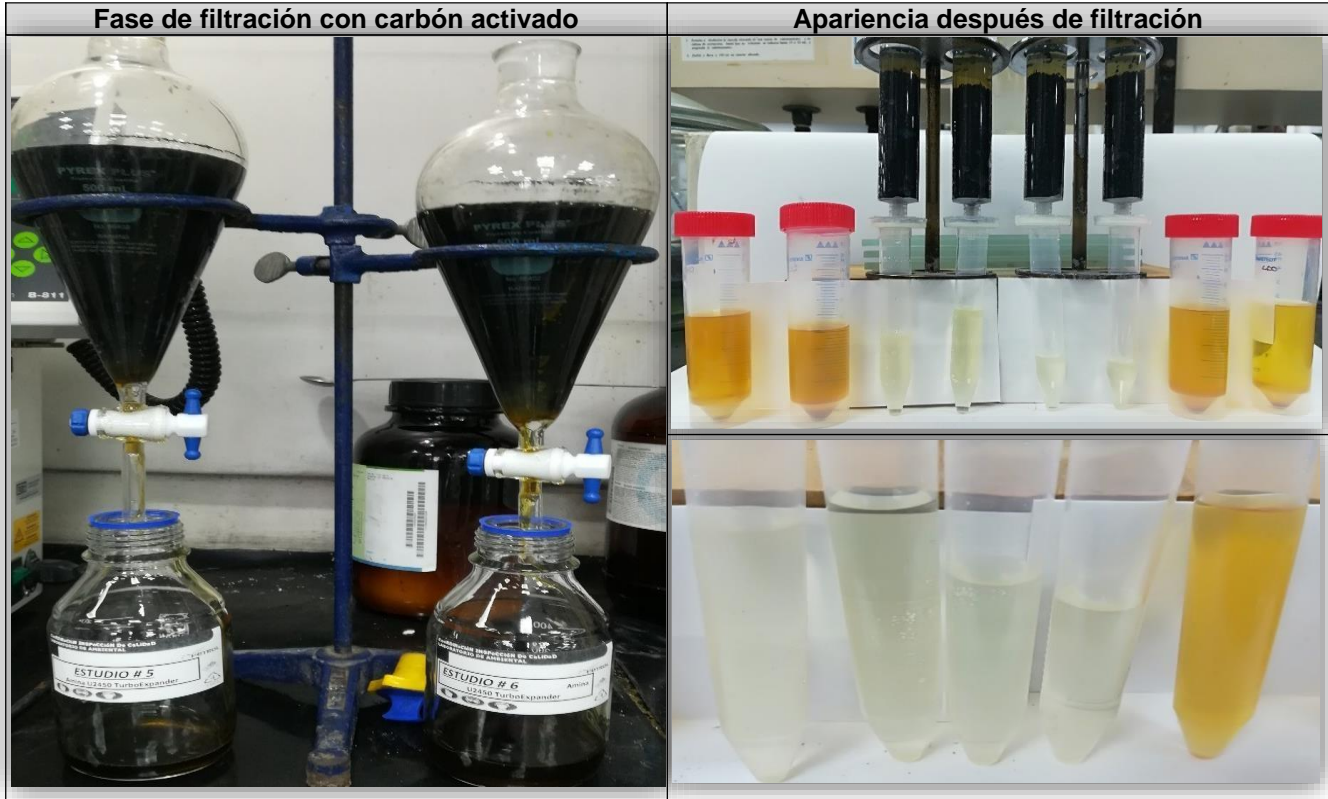


6.2.2 Remoción de las HSAS precipitadas

Fotografía 2. Filtración al Vacío.

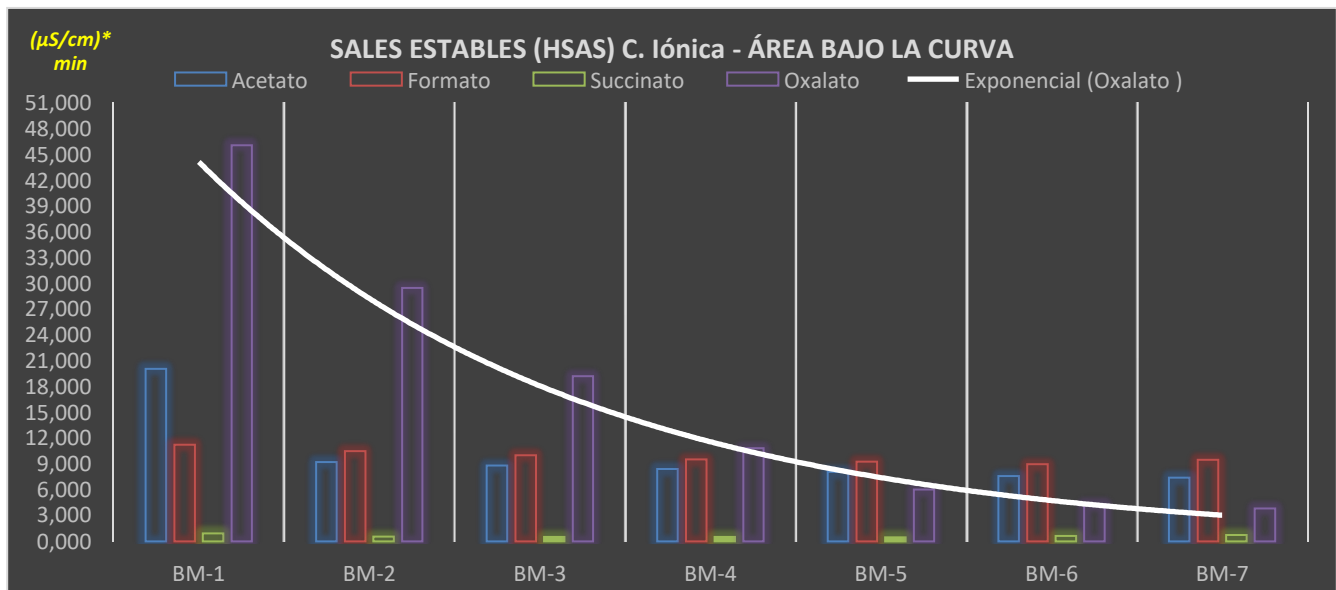


Fotografía 3. Filtración por Carbón Activado.



Se evidencia en la ilustración 5, una disminución drástica en el contenido de la Sal Estable de “Oxalato”, seguidos de una disminución no tan radical de las sales estables “Acetato, Formato, Succinato y la HSAS Desconocida”, es probable que sea debido a la configuración y la reactividad química con la soda caustica, sin embargo, la disminución de los demás compuestos se evidencia en un grado menor. (Ver ilustración 5)

Ilustración 5. Estudio de la Eficiencia en la Remoción de las HSAS.



Cromatógrama N°1. ÁREA BAJO LA CURVA: Solidos Suspendidos Totales (SST) de Sales Estables Sódicas removidas en la amina.

Curves overview

Comment

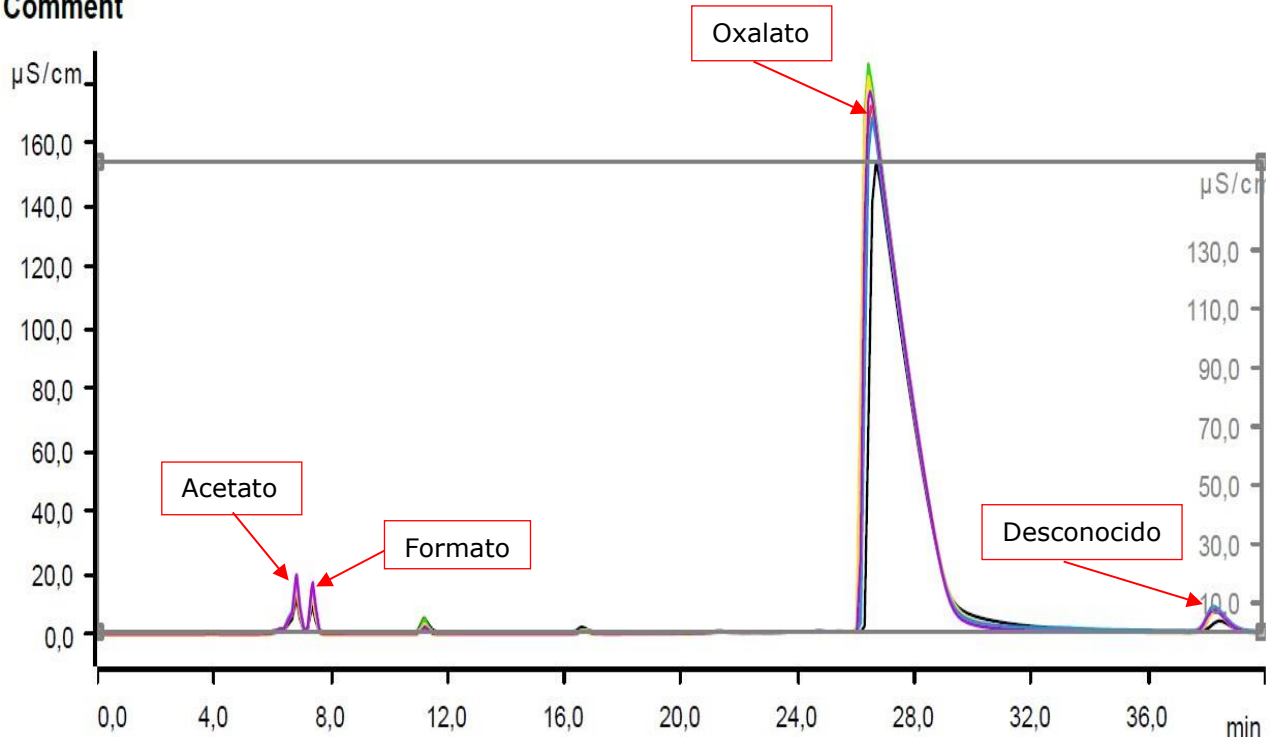
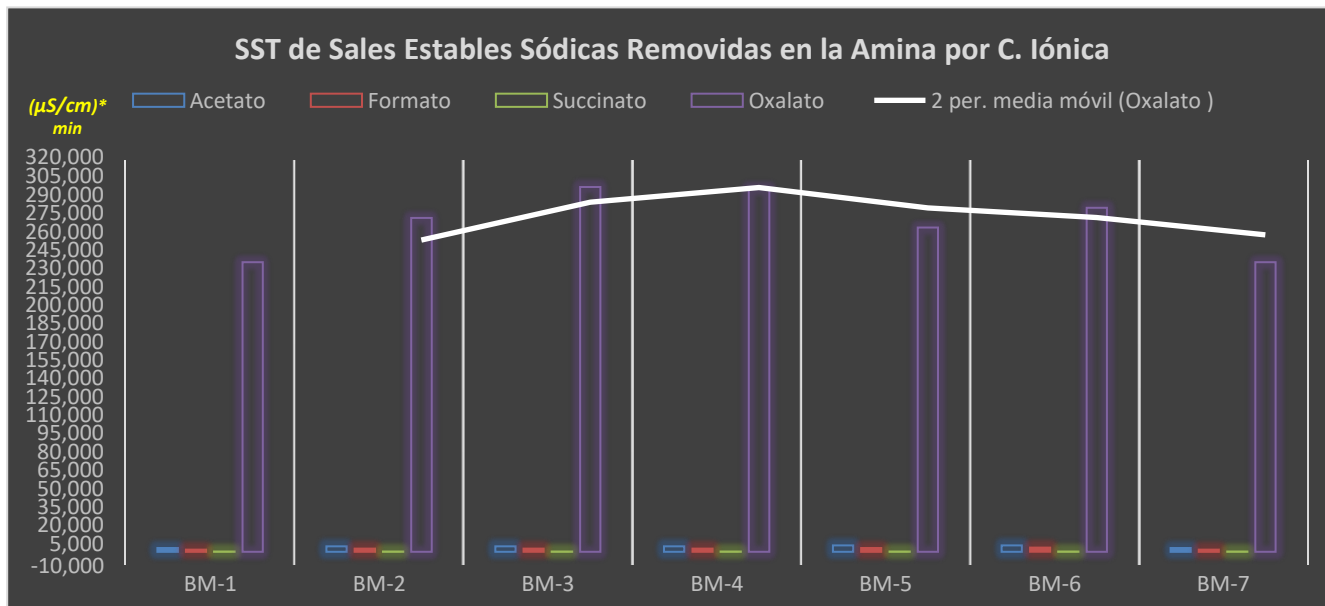


Tabla 5. ÁREA BAJO LA CURVA: Identificación de los solidos de HSAS removidos de la amina.

ÁREA BAJO LA CURVA: Cromatografía de los Solidos de HSAS precipitadas.				
Ensayo N°	Acetato (µS/cm)*min	Formato (µS/cm)*min	Succinato (µS/cm)*min	Oxalato (µS/cm)*min
1	3,052	1,703	0,027	236,958
2	4,416	2,625	0,064	273,111
3	4,539	2,633	0,048	298,690
4	4,541	2,647	0,044	297,412
5	5,311	3,191	0,073	265,366
6	5,154	3,439	0,064	281,472
7	3,052	1,703	0,027	236,958

Una vez separados los sólidos de las HSAS precipitadas en la amina, estos se disuelven en agua destila para analizarlos por cromatografía de iones, con el fin de confirmar que los sólidos formados sean efectivamente las HSAS retiradas de la amina, y que aparezcan de los tiempos de retención de cada especie química estudiada. (Ver ilustración N° 6)

Ilustración 6. *Solidos Suspendidos Totales (SST) de Sales Estables Sódicas Removidas.*



Fotografía 4. *Solidos Suspendidos Totales (SST) de Sales Estables Sódicas Removidas.*



6.2.2.1 Identificación del tipo de HSAS totales en amina, técnica cromatografía iónica

Quantificación por especies: La técnica por cromatografía iónica, es más sencilla y más eficiente, eliminando los errores por alteración de la concentración de amina, sin embargo, presenta como inconveniente que cuantifica una variedad definida de algunos tipos de HSAS y no las Totales presentes en la Amina, lo que dificulta su cuantificación si no se cuenta con los accesorios y reactantes adecuados, y si no se conoce previamente el tipo de HSAS que se formaron en la amina. A continuación, se evalúa por cromatografía iónica las especies químicas identificadas en los bloques de alcanolamina neutralizada:

Cromatógrama N° 2. ÁREA BAJO LA CURVA: Eficiencia en la Neutralización de las HSAS.

Comment

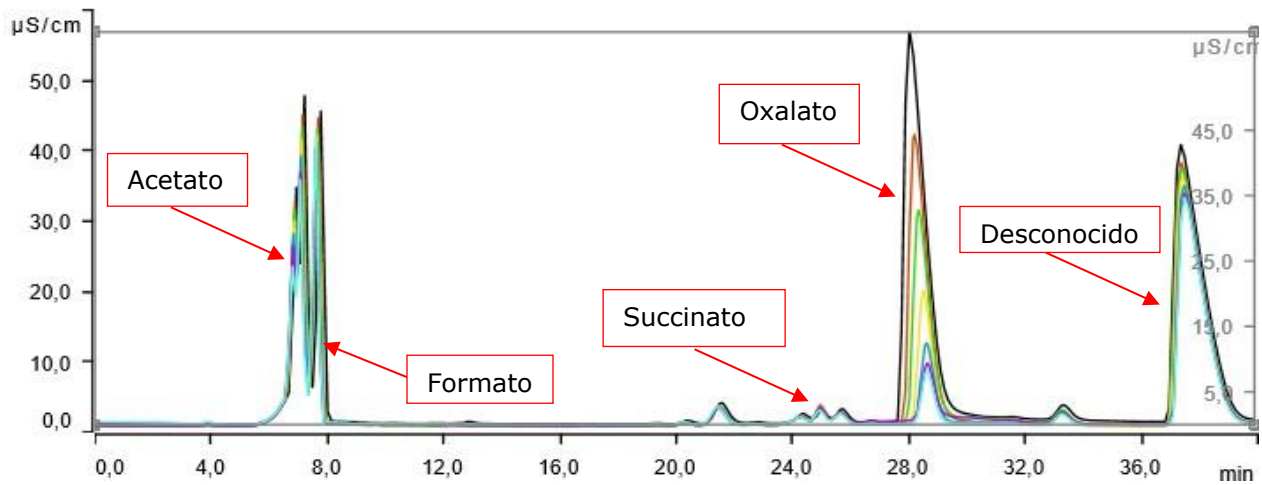


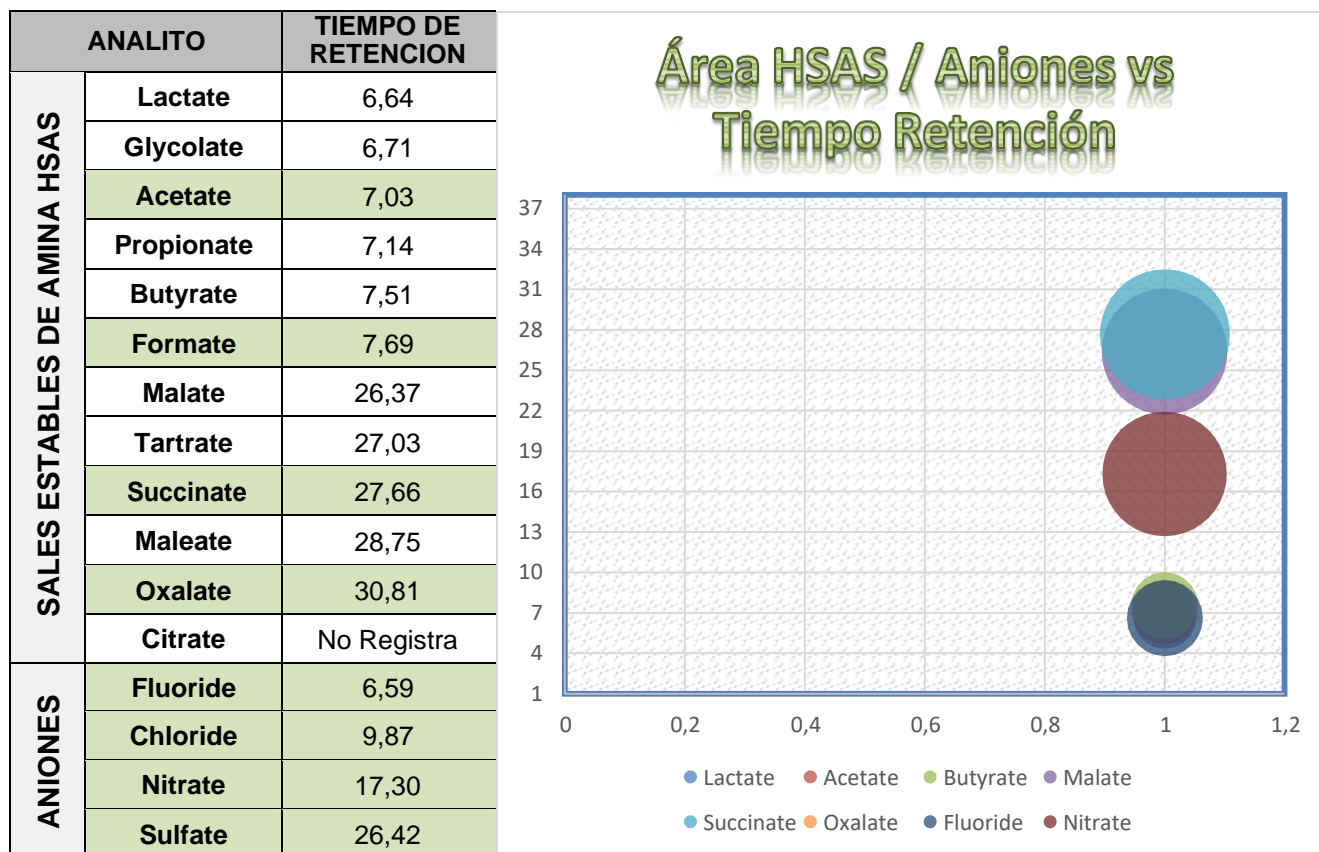
Tabla 6. ÁREA BAJO LA CURVA: Estudio de la Eficiencia en la Remoción de las HSAS.

ÁREA BAJO LA CURVA: Estudio de la Eficiencia en la Remoción de las HSAS.				
Ensayo N°	Acetato (µS/cm)*min	Formato (µS/cm)*min	Succinato (µS/cm)*min	Oxalato (µS/cm)*min
0	20,118	11,264	0,917	46,168
1	9,243	10,505	0,547	29,552
2	8,852	10,041	0,534	19,241
3	8,425	9,562	0,516	10,857
4	8,078	9,281	0,489	6,031
5	7,616	8,988	0,647	4,295
6	7,434	9,512	0,732	3,820

Dentro de las especies químicas de HSAS evaluadas, se presentó un inconveniente con base a los tiempos de retención para los accesorios y reactantes disponibles, ya que, de un total de 9 especies identificadas, los tiempos de retención en estas HSAS son muy cercanos e incide en solapamientos de los picos de análisis, con la operación de la columna aniónica METROSEP A SUPP 5 250/4.0

Reactivos	Instrumentos
Eluente Aniones: (NaHCO ₃ 1.0 Mm/L) + (NaCO ₃ 3.2Mm/L)	Columna: Metrosep A Supp 5 250/4.0 ; Pre-Columna: Metrosep a Supp 4/5 GUARD/4.0
Eluente Sales Estables: (NaHCO ₃ 1.0 Mm/L) + (NaCO ₃ 3.2 Mm/L)	Columna: Metrosep A Supp 5 250/4.3 ; Pre-Columna: Metrosep a Supp 4/5 GUARD/4.0

Ilustración 7. Distribución espacial, detección y tipos de especies estudiadas HSAS.

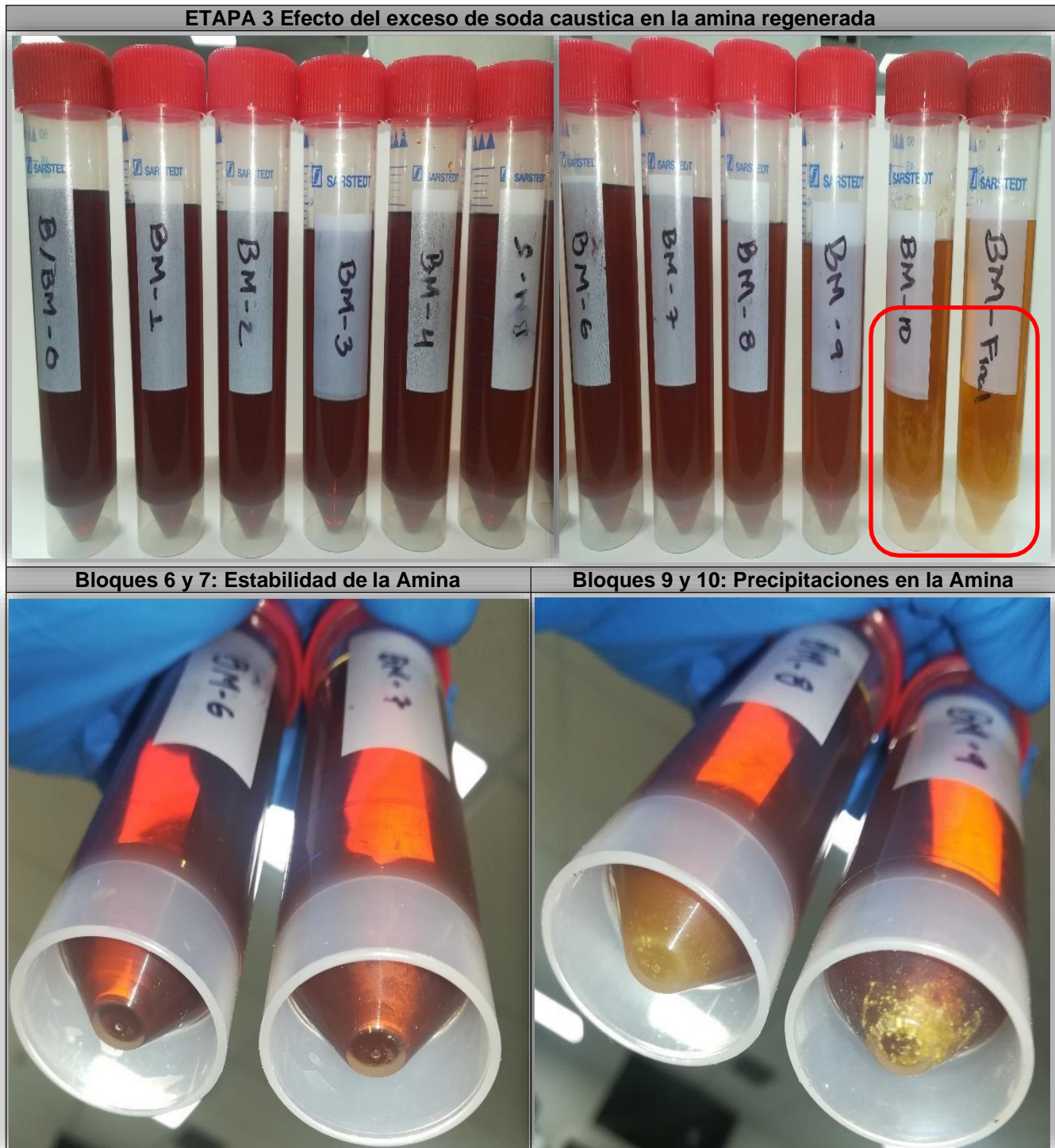


Como se logra apreciar son tres tipos de grupos entre Aniones y Sales Termoestables con tiempo de Retención muy Cercanos, en los patrones de calibración con los que se cuenta en el Laboratorio de pruebas químicas.

6.3 Etapa 2. Efecto del exceso de soda caustica en la amina regenerada

Establecer la relación porcentual adecuada de soda caustica neutralizante a la amina degradada para la neutralización de las HSAS, se torna en la variable más importante y de mayor cuidado; un exceso podría causar precipitaciones no controladas de HSAS y afectar la estabilidad química del solvente amino. (Ver fotografía 5)

Fotografía 5. Estabilidad y Apariencia de la Amina Regenerada.



Bloque Final: Neutralización y remoción del 95% de las HSAS en la Amina



Fotografía 6. Aspecto Final de la Amina Regenerada.

Registro del Aspecto Final de la Amina Regenerada.



Los ensayos analíticos realizados sobre la amina evaluada y detallados en el numeral 5.1 Caracterización preliminar del presente estudio, permitieron validar la eficiencia en la neutralización y la reactivación/regeneración de la DEA Libre, el estudio de estabilidad nos permitió identificar posteriores precipitaciones de HSAS y a su vez se evaluó el incremento de sodio en exceso que pudiera quedar en el sistema. De acuerdo a la discusión de los resultados

del numeral (8.1.2 Determinación del contenido total de HSAS por método DOW), el bloque de neutralización #7 que equivale al 64.04% de eliminación de HSAS en la amina presenta los mejores resultados, por lo que se elige este nivel para realiza el análisis comparativo, el estudio arrojo que porcentajes más alto de neutralización se presentan precipitaciones de SST de HSAS Sódicas en la amina circulante, como se muestra en el numeral 6.3 Etapa 3. Efecto del exceso de soda caustica en la amina regenerada.

6.3.1 Estabilidad química de la amina regenerada

La prueba indica la estabilidad al cambio en la apariencia transcurrido el tiempo; al restituir la porción o bloque de amina neutralizada a la solución madre, y una vez eliminados los Solidos Suspendidos Totales (SST) de Sales Estables Sódicas neutralizadas en la amina, una pequeña muestra testigo se aisló en un frasco por una semana, y pasado este tiempo se identificó algún cambio en la apariencia de la Amina. Durante los primeros 7 ensayos o bloques de neutralización equivalentes cerca al 65% de la remoción de las HSAS en la amina, no se observó alteraciones en la apariencia y homogeneidad de la solución; sin embargo, los bloques 8 y 9 que equivalen a una neutralización cerca del 80% de las HSAS en el solvente de amina, se observó una nubosidad tenue en el fondo del recipiente; las precipitaciones más fuertes fueron debido al exceso de soda en solución, y se dieron en el estudio 10, donde equivale a una neutralización cerca del 93% del total de las HSAS en Amina, como se puede apreciar en la fotografía N° 5. Estabilidad y Apariencia de la Amina Regenerada.

6.3.1.1 Aspecto visual de la DEA regenerada

El color en la amina es un indicativo del nivel de degradación y de las condiciones de un sistema de amina; una vez reactivada y recuperada la DEA, esta se sometió a un filtro de carbón activado con el fin de remover contaminantes químicos, hidrocarburos, partículas sólidas, metales en solución e incluso algunas fracciones de HSAS, con el fin de mantener la calidad de la amina. Se evaluó el color de la amina por la medida de absorbancia a través de un Espectrofotómetro UV-VIS 1700, en tres longitudes de ondas más intensas que son WL656.5; WL603.0 y WL581.5. (Ver fotografía N° 3. filtración por carbón activado).

Espectro N° 1. *Valores de Absorbancia, en el espectro de amina regenerada.*

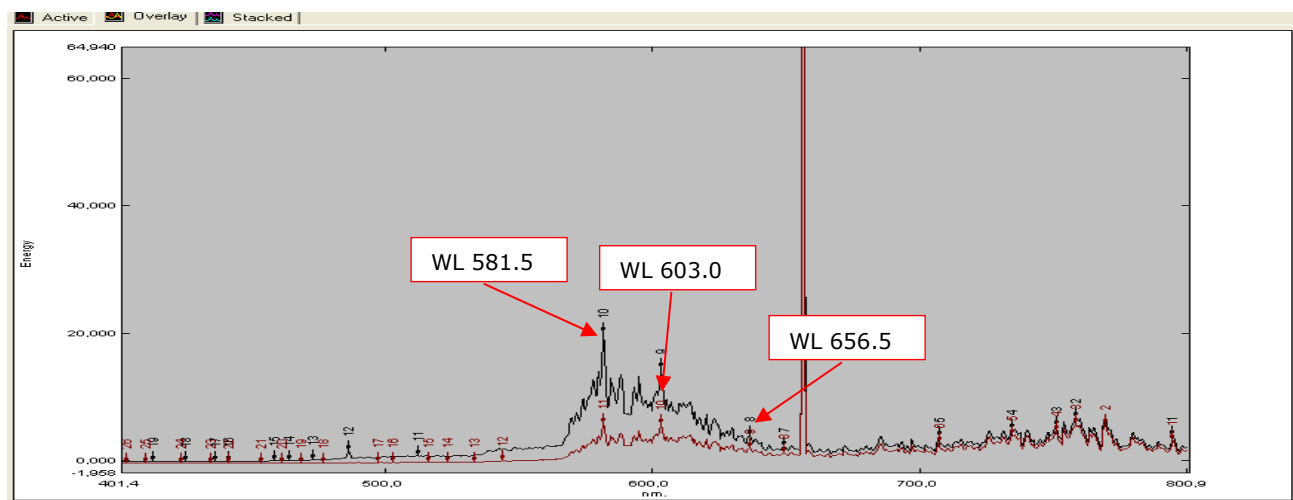
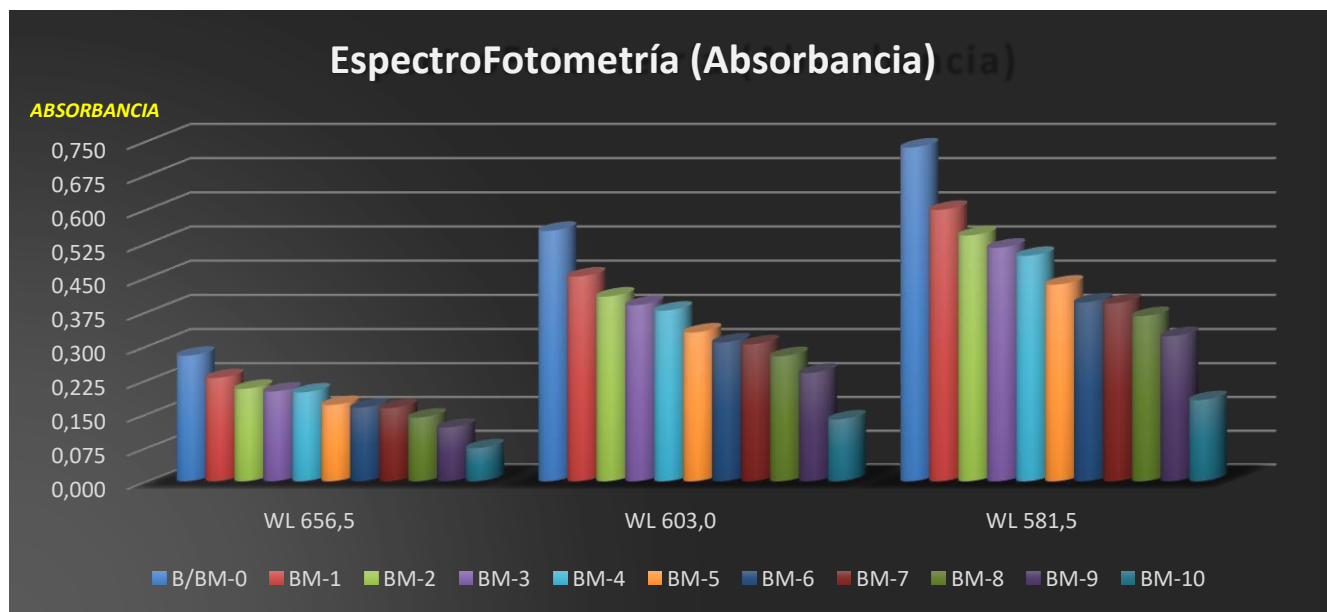


Tabla 7. Valores de Absorbancia, en el espectro de amina regenerada.

Ensayo N°	EspectroFotometría (Absorbancia)		
	WL 656,5	WL 603,0	WL 581,5
0	0,279	0,553	0,736
1	0,230	0,453	0,599
2	0,206	0,409	0,543
3	0,200	0,390	0,516
4	0,198	0,378	0,498
5	0,170	0,330	0,435
6	0,164	0,308	0,396
7	0,163	0,304	0,394
8	0,142	0,278	0,366
9	0,120	0,241	0,322
10	0,074	0,138	0,181

Muestras de Referencia	EspectroFotometría (Absorbancia)		
	WL 656,5	WL 603,0	WL 581,5
Amina Grado Reactivo al 100%	0,027	0,028	0,028
Amina Grado Reactivo al 25%	0,030	0,039	0,039
Agua Destilada	0,030	0,031	0,030

Ilustración 8. Intensidad de las señales de absorbancia.



6.3.1.2 Corrosión lámina de cobre Método ASTM D130

Una lámina de cobre pulido es sumergida en una cantidad de muestra de amina regenerada y filtrada, con el fin de identificar el ataque corrosivo al material de cobre en un tiempo determinado y a una temperatura específica, el grado de deslustre es un indicativo de la corrosión de la amina, el valor obtenido en la prueba se compara con el estándar de colores de la norma ASTM D130.

Variables del Ensayo:

- **Limpieza:** Se limpió la superficie de la lámina de cobre con el solvente y luego se pulió las láminas con lijas de diferentes grados de finura.
- **Temperatura:** Se fijó la temperatura para este ensayo en 110°C por que simula las condiciones actuales del proceso de la amina circulante en planta, un condensador se adaptó al recipiente de ensayo para evitar las pedidas por evaporación de solvente.
- **Tiempo:** Para esta variable se fijó un tiempo de 3 horas para el ensayo.
- Se realiza varios ensayos a la amina regenerada y se le realiza corrosión a una muestra de amina virgen.

Fotografía 7. Pruebas en diferentes etapas del Proceso.



Fotografía 8. Resultados del deslustre corrosión lámina de cobre.



Resultados y Análisis: Los resultados del ensayo ASTM D130 muestra evidencia del deslustre de las láminas, observando una opacidad de acuerdo al cuadro de colores estándar de la norma. El grado de corrosión de la amina se comparó y se registró a continuación: (ver tabla N°8)

Tabla 8. *Clasificación del deslustre o carácter corrosivo de la amina.*

Muestras de Referencia	Interpretación y Clasificación	
	Clasificación	Designación
Amina Virgen al 25% (Grado Reactivo)	1a	Deslustre Ligero
Amina de Proceso U2450 (Degradada)	4a	Corrosión
Amina Regenerada (Neutralizada)	2c	Deslustre Moderado

6.3.2 Caracterización final de la amina regenerada.

En esta etapa se evidencio un incremento en el contenido de DEA Libre y Total lo que se traduce en una reactivación y/o regeneración, de igual forma se evidencia un comportamiento muy estable en la amina enlazada con una tendencia mínima a la disminución.

La tendencia del pH se configura en dos importantes momentos, la tendencia indica ligero incremento del carácter alcalino en la amina entre los bloques #1 y 3, sin embargo, pasados los bloques de neutralización #4 y 7 se estabiliza el pH, siendo consecuente con la estabilidad de la amina al no evidenciar precipitaciones por exceso de soda caustica; los bloques de neutralización siguientes #8, 9 y 10, el pH se incrementa exponencialmente como consecuencia del exceso de soda y se evidencia en la aparición de SST de Sales Estables Sódicas formadas. (Ver ilustración 9)

Tabla 9. *Evaluación de la reactivación en la concentración de amina regenerada.*

Ensayo N°	(%) DEA Libre	(%) DEA Combinada	(%) DEA Total	ASTM D1293 PH
0	21,38	2,22	23,60	8,34
1	22,10	2,17	24,27	8,34
2	23,66	2,17	25,83	8,43
3	24,19	2,16	26,35	8,91
4	24,52	2,12	26,64	9,05
5	24,73	2,07	26,80	9,02
6	25,45	2,07	27,52	9,07
7	26,08	2,08	28,16	9,10
8	27,19	2,02	29,21	9,81
9	27,75	2,08	29,83	9,90
10	28,80	2,09	30,89	10,06

Ilustración 9. Estudio de la Regeneración de la DEA.

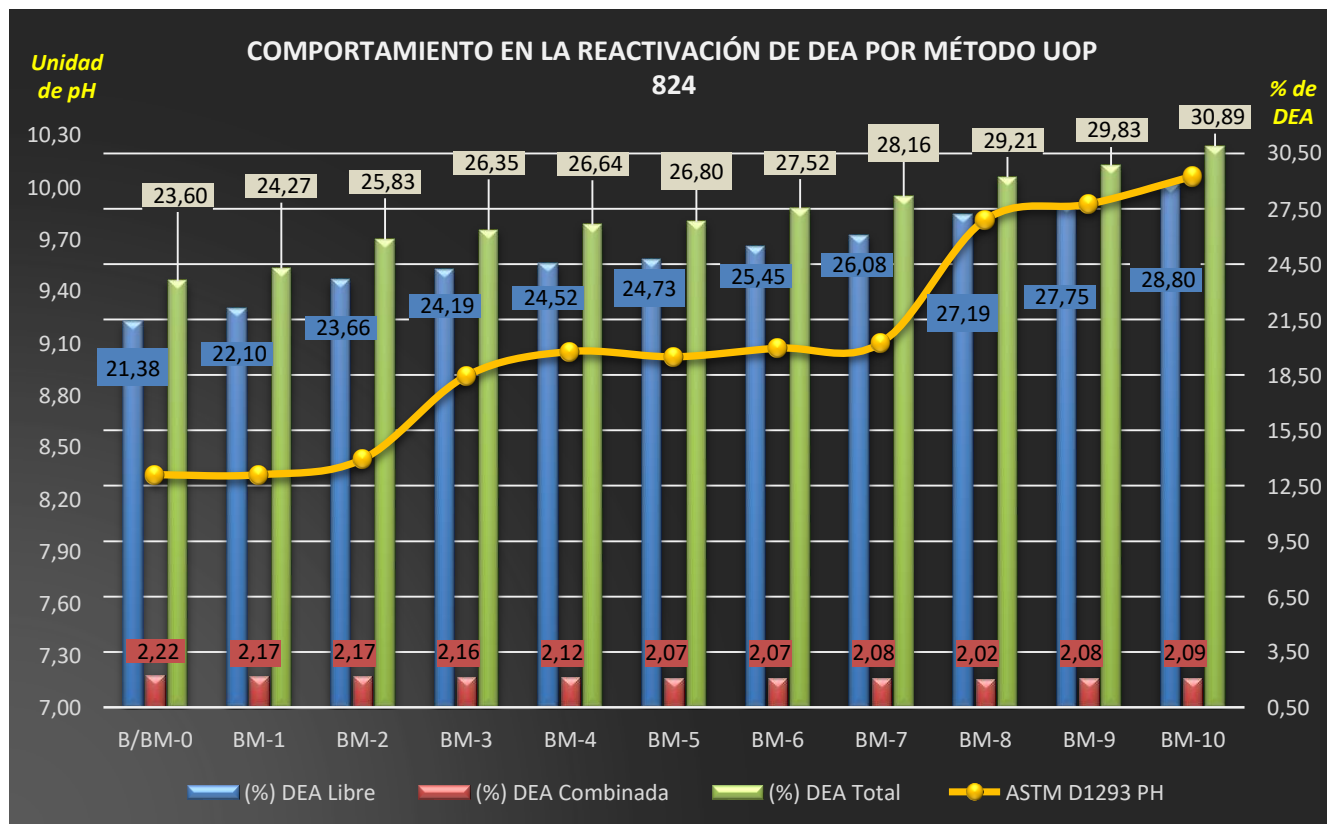
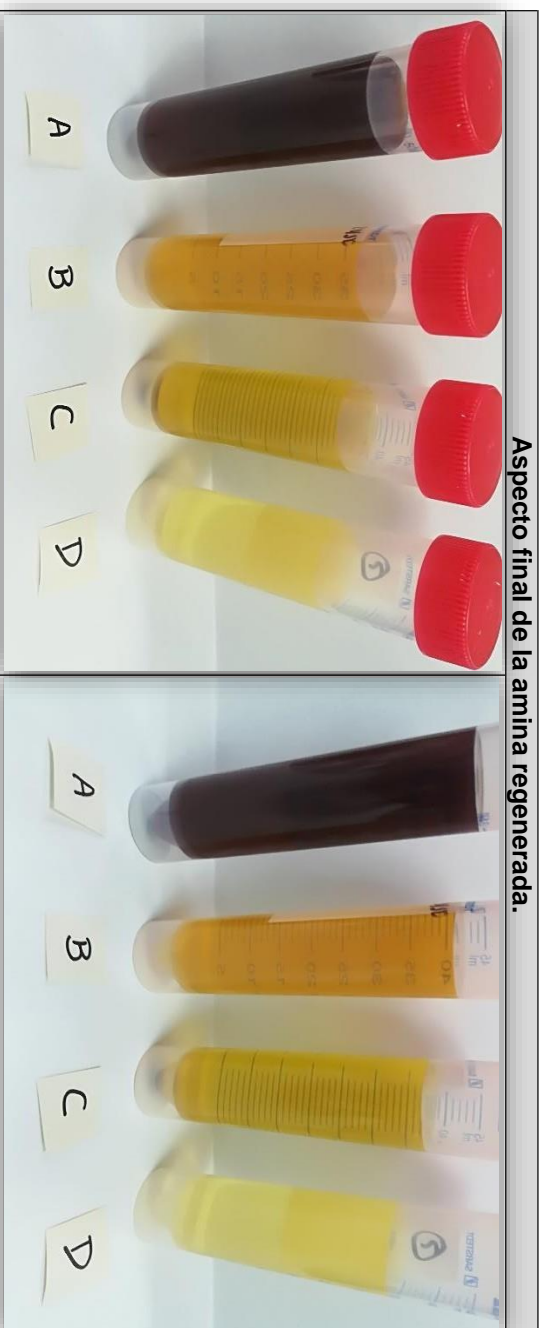


Tabla 10. Análisis comparativos y de caracterización DEA Pobre 2490-3 Regenerada.

Análisis	Método	Comparativo de Propiedades			Unidad
		Resultado	Amina de Proceso	Amina Regenerada	
DETERMINAR DIETANOLAMINA EN SOLUCIONES	UOP 824	DEA Libre	21.38	26.08	% W/w
		DEA Combinada	2.22	2.08	% W/w
		DEA Total	23.60	28.16	% W/w
ANÁLISIS DE pH	ASTM D1293	pH Inicial	8.34	9.10	U. pH
CONTENIDO DE SALES TERMOESTABLES	DOW	HSAS	94750,31	34068.65	mg/L
CONTENIDO DE SALES TERMOESTABLES POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA	Área bajo la Curva	Acetato	20.118	7.434	μS/cm x min
		Formato	11.264	9.512	
		Succinato	0.917	0.732	
		Oxalato	46.168	3.820	
COLOR POR ESPECTROFOTOMETRÍA	Absorbancia	WL 656,5	0,279	0.163	---
		WL 603,0	0,553	0.304	---
		WL 581,5	0,736	0.394	---
CORROSIÓN LAMINA DE COBRE	ASTM D130	Deslustre y/o Empañamiento	4A	2C	---
METALES POR PLASMA	ASTM D-1976	Hierro	1079.00	501.50	mg/L
		Sodio	2.62	23920.00	mg/L

Fecha de Muestreo: 01 de agosto del 2019

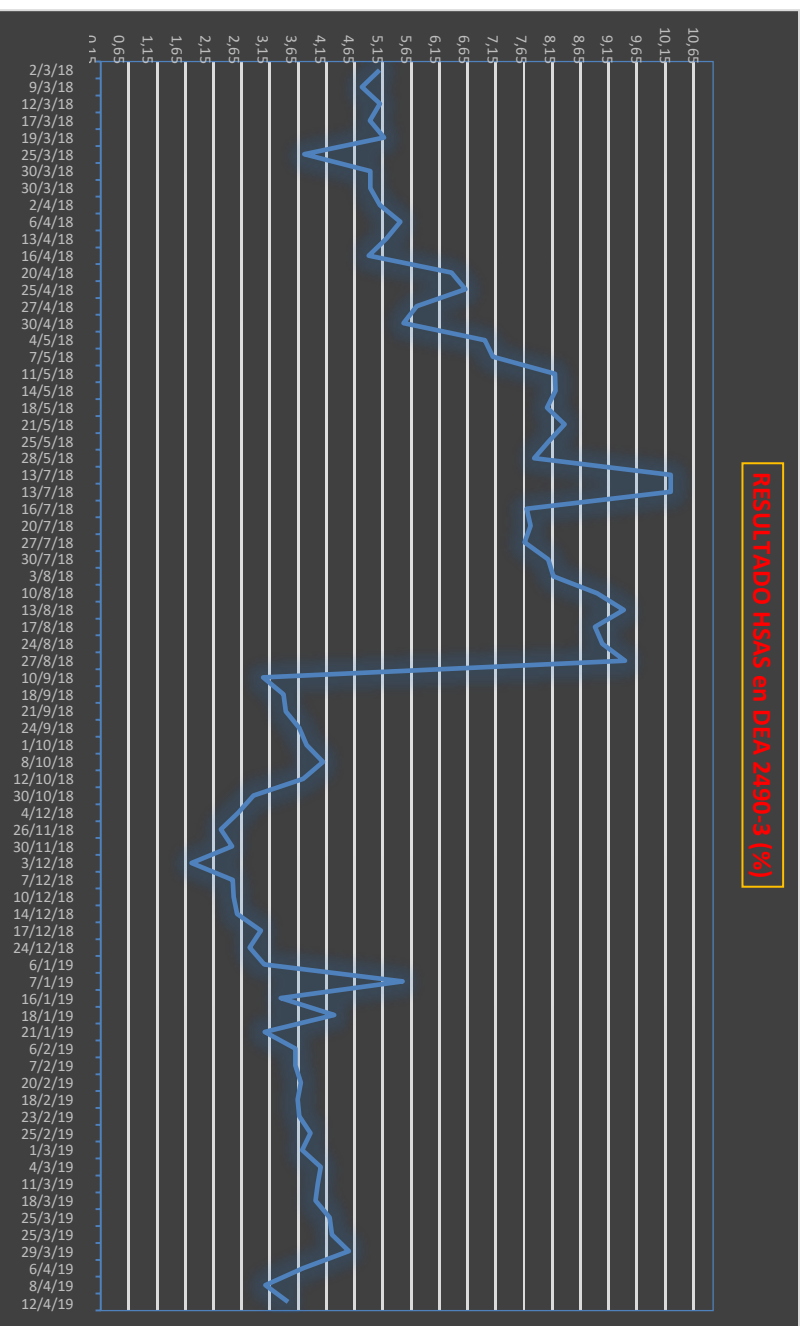
Fotografía 9. Aspecto final de la amina regenerada tras su recuperación.



6.4 Etapa 3: Dinámica de formación de sales termoestables HSAS

A continuación, se recopila un histórico (Enero/2018 a Abril/2019) del comportamiento en la formación de HSAS en la amina de la unidad de TurboExpander U2450:

Ilustración 10. Histórico del contenido de Sales Termoestables HSAS en Amina.



6.4.1 Evaluación del ataque corrosivo de la amina

Se preparó un 1 litro de amina grado reactivo Merck de concentración 25% en peso, y se determinó la concentración de partida para evaluar degradación de la amina tras las diferentes pruebas en el dopaje con el anticorrosivo:

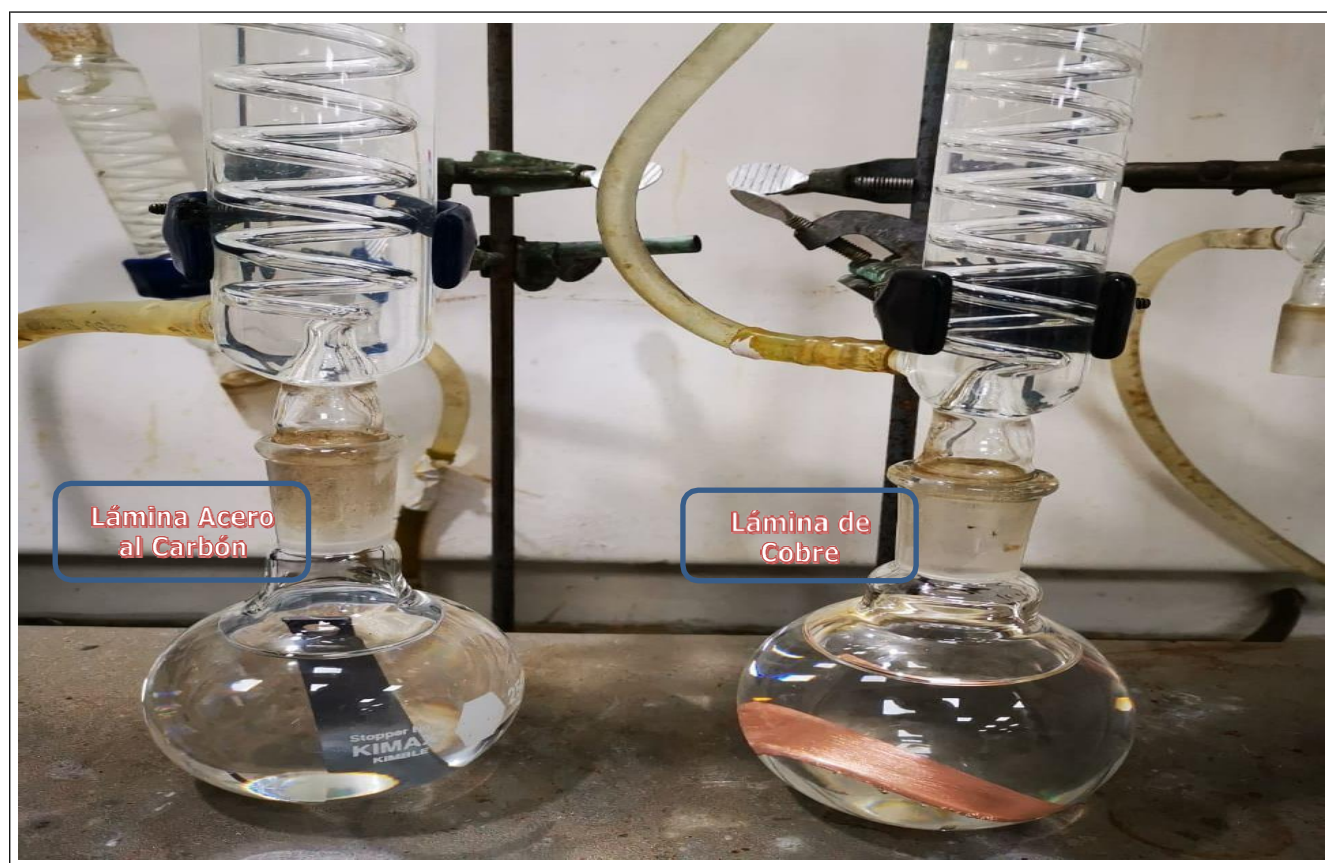
Análisis de Laboratorio Método UOP 824 concentración de DEA:

(%) DEA Libre	(%) DEA Combinada	(%) DEA Total
24,34	0,25	24,59

El ensayo consistió en dos montajes separados con tubos condensadores para evitar pérdidas por evaporación, cada balón contendrá 500ml de solución de amina, y se adicionaron 300ppm de anticorrosivo, se sube la temperatura en un rango de 105 a 110°C, en un sistema abierto a la presión del laboratorio, para permitir el contacto con el oxígeno atmosférico, dentro de cada balón una lámina de cobre y en el otro balón una lámina de acero al carbón.

Pasadas 3 horas continuas de calentamiento, se permite enfriar el sistema y se evalúa el incremento de las HSAS por Cromatografía Iónica, y el ataque a las láminas por el método ASTM D130, nuevamente se repite el procedimiento dopando la solución de amina, cada ensayo con 300ppm mas de anticorrosivo y evaluando el grado de corrosión en las láminas.

Fotografía 10. Montaje de la prueba de ensayo.





A continuación, se relaciona el grado de corrosión a la lámina de cobre en cada ensayo y el peso antes y después de cada lámina de acero al carbón:

Tabla 11. Dopaje con anticorrosivo y ataque por sales estables (HSAS) a láminas de corrosión.

DOPAJE ACUMULATIVO			Corrosión Lámina de ACERO CARBÓN			Corrosión Lámina de COBRE
Ensayo	mg/L	FECHA	Peso (g) inicial	Peso (g) Final	Evidencia Ataque	
1	300	26/04/2019	10,4527	10,4528	No Evidencia	1A
2	600	27/04/2019	10,4215	10,4213	No Evidencia	1A
3	900	29/04/2019	10,2322	10,2323	No Evidencia	1A
4	1200	30/04/2019	10,3379	10,3379	No Evidencia	1A
5	1500	01/05/2019	10,3990	10,3989	No Evidencia	1A
6	1800	04/05/2019	10,4781	10,4781	No Evidencia	1A
7	2100	05/05/2019	10,4515	10,4512	No Evidencia	2C

En la siguiente evidencia fotográfica (ver tabla 7) se muestra el antes (Ensayo #1) y el después (Ensayo #7) del ataque a la lámina de cobre y la clasificación por estado de corrosión:

Tabla 12. Ataque corrosivo evidenciado en la lámina de cobre.



Finalizado el set de análisis, hasta tomada evidencia del ataque a la lámina de cobre con clasificación 2C, también se evidencia coloración en las muestras de amina de experimentación, a continuación:

Fotografía 11. Finalización tras evidencia de ataque a la lámina de cobre.



Análisis de Laboratorio Método UOP 824 concentración de DEA: No se evidencia pérdidas considerables en la concentración de la amina total, después de terminado el set de pruebas de formación de HSAS.

LAMINA	(%) DEA Libre	(%) DEA Combinada	(%) DEA Total
Acero al CARBÓN	24,38	0,31	24,69
COBRE	23,94	0,28	24,22

6.4.2 Dinámica de formación por área y alturas

Tabla 13. Áreas bajo la curva de las especies de HSAS evaluadas

ACETATO LAMINA DE ACERO AL CARBÓN		FORMATO LAMINA DE ACERO AL CARBÓN		SUCCINATO LAMINA DE ACERO AL CARBÓN		OXALATO LAMINA DE ACERO AL CARBÓN		PICO DESCONOCIDO LAMINA DE ACERO AL CARBÓN	
AREA: ($\mu\text{S/cm}$)*min	ALTURA: $\mu\text{S/cm}$	AREA: ($\mu\text{S/cm}$)*min	ALTURA: $\mu\text{S/cm}$	AREA: ($\mu\text{S/cm}$)*min	ALTURA: $\mu\text{S/cm}$	AREA: ($\mu\text{S/cm}$)*min	ALTURA: $\mu\text{S/cm}$	AREA: ($\mu\text{S/cm}$)*min	ALTURA: $\mu\text{S/cm}$
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,158	0,432	0,137	0,691	0,568	1,294	0,288	0,644	3,523	5,352
0,505	1,475	0,526	2,595	1,059	2,358	1,824	4,182	5,588	7,961
0,411	1,443	0,669	3,796	0,894	1,993	2,495	5,764	5,741	8,096
0,696	2,075	1,264	5,723	0,796	1,946	2,960	7,281	6,548	9,787
0,939	2,626	1,583	7,638	0,808	1,928	3,436	8,346	7,643	11,143
1,036	3,094	1,918	9,493	0,558	1,358	4,218	10,253	6,791	10,088

ACETATO LAMINA DE COBRE		FORMATO LAMINA DE COBRE		SUCCINATO LAMINA DE COBRE		OXALATO LAMINA DE COBRE		PICO DESCONOCIDO LAMINA DE COBRE	
AREA: ($\mu\text{S/cm}$)*min	ALTURA: $\mu\text{S/cm}$	AREA: ($\mu\text{S/cm}$)*min	ALTURA: $\mu\text{S/cm}$	AREA: ($\mu\text{S/cm}$)*min	ALTURA: $\mu\text{S/cm}$	AREA: ($\mu\text{S/cm}$)*min	ALTURA: $\mu\text{S/cm}$	AREA: ($\mu\text{S/cm}$)*min	ALTURA: $\mu\text{S/cm}$
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,090	0,349	0,099	0,447	0,033	0,075	0,140	0,322	0,115	0,173
0,555	1,791	1,230	6,060	0,079	0,152	1,762	4,064	0,180	0,260
0,863	3,287	1,936	9,540	0,036	0,084	1,765	4,135	0,199	0,300
1,211	4,558	2,348	11,481	0,030	0,073	1,879	4,679	0,164	0,278
1,568	6,046	2,809	13,637	0,026	0,068	1,952	4,839	0,225	0,370
2,085	8,106	3,446	16,807	0,039	0,102	2,233	5,504	1,130	1,850

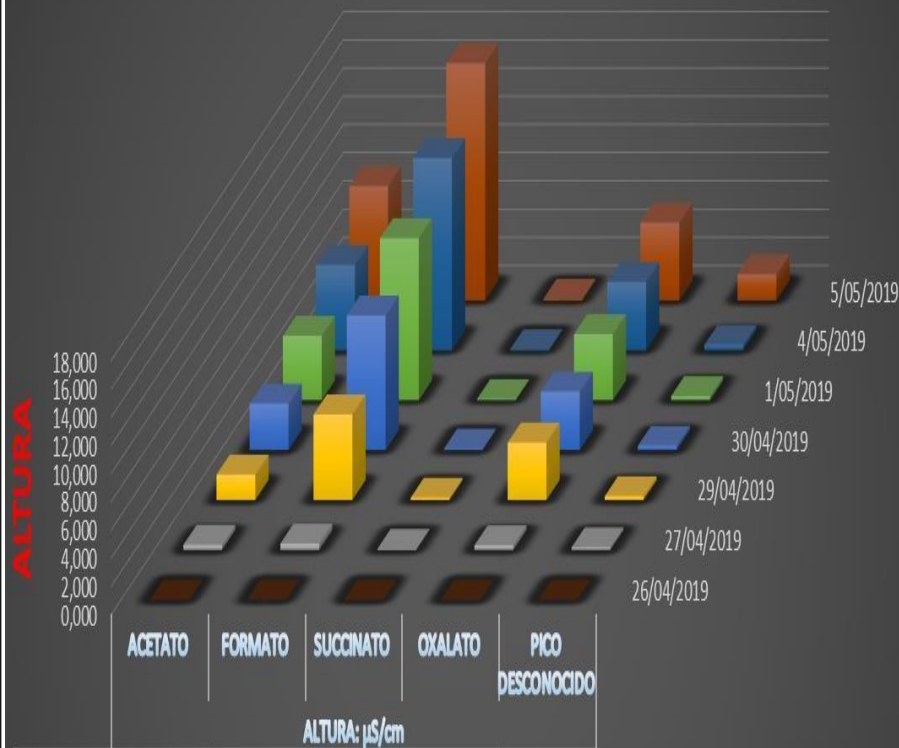
HSAS TOTALES MÉTODO DOW	
LAMINA DE ACERO CARBÓN	LAMINA DE COBRE
991,780	1086,090

6.4.3 Descripción grafica de la dinámica de formación por área y alturas.



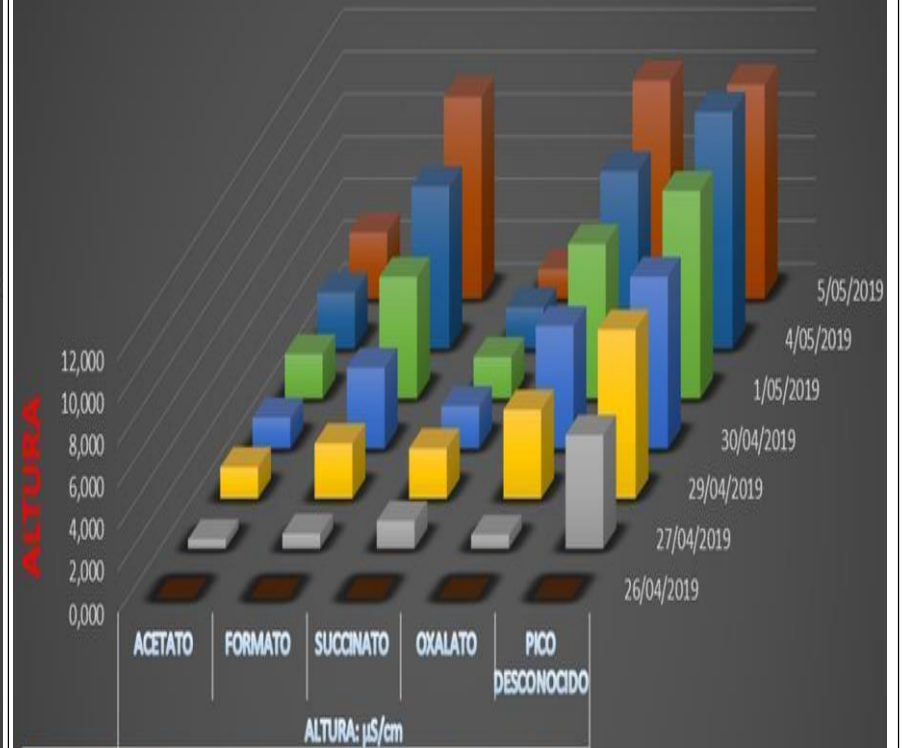
DINÁMICA DE FORMACIÓN DE HSAS POR ALTURA: $\mu\text{S}/\text{cm}$

CORROSIÓN LAMINA DE COBRE



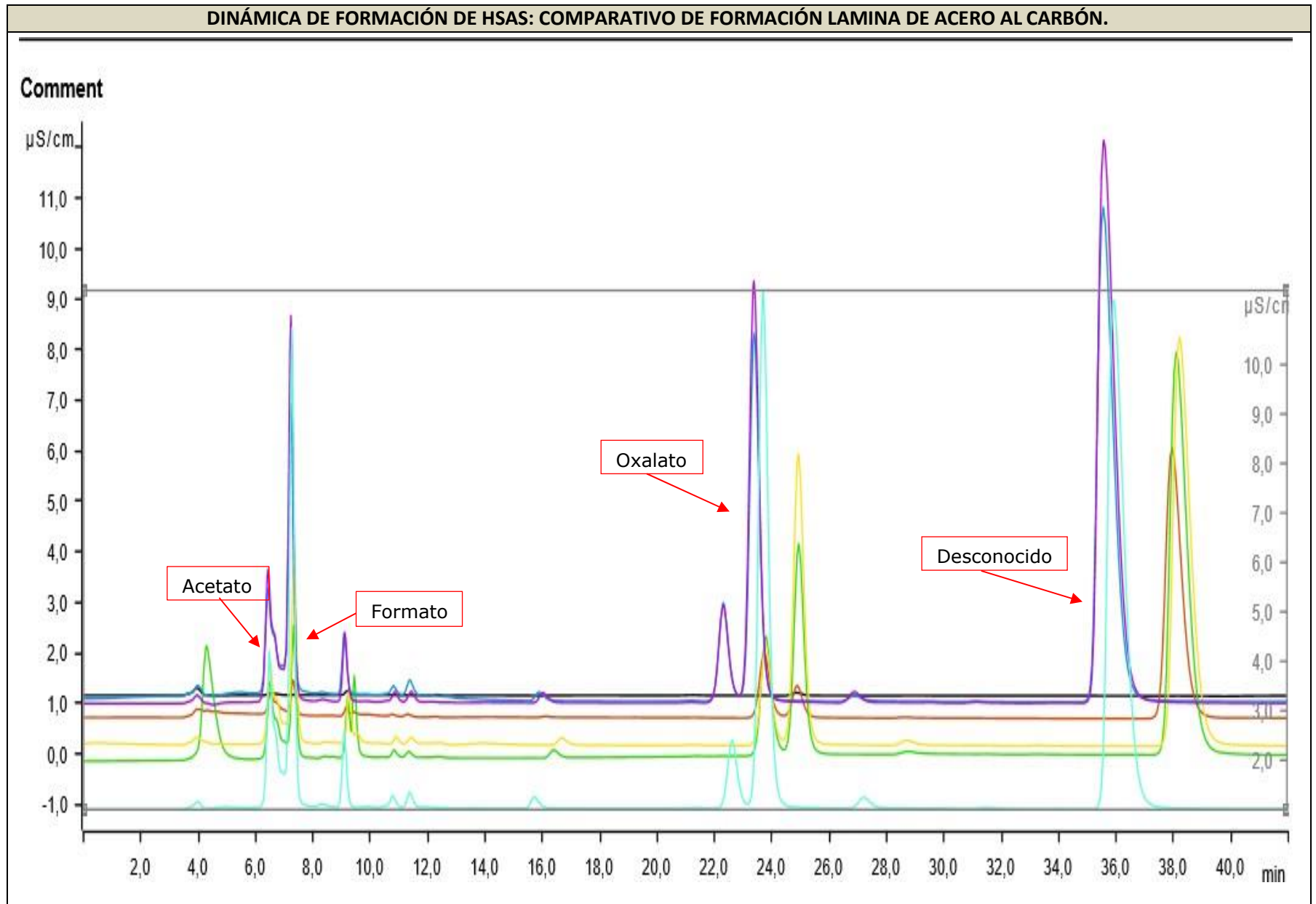
	ACETATO	FORMATO	SUCCINATO	OXALATO	PICO DESCONOCIDO
ALTURA: $\mu\text{S}/\text{cm}$					
■ 26/04/2019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
■ 27/04/2019	0,349	0,447	0,075	0,322	0,173
■ 29/04/2019	1,791	6,060	0,152	4,064	0,260
■ 30/04/2019	3,287	9,540	0,084	4,135	0,300
■ 1/05/2019	4,558	11,481	0,073	4,679	0,278
■ 4/05/2019	6,046	13,637	0,068	4,839	0,370
■ 5/05/2019	8,106	16,807	0,102	5,504	1,850

CORROSIÓN LAMINA DE ACERO AL CARBÓN



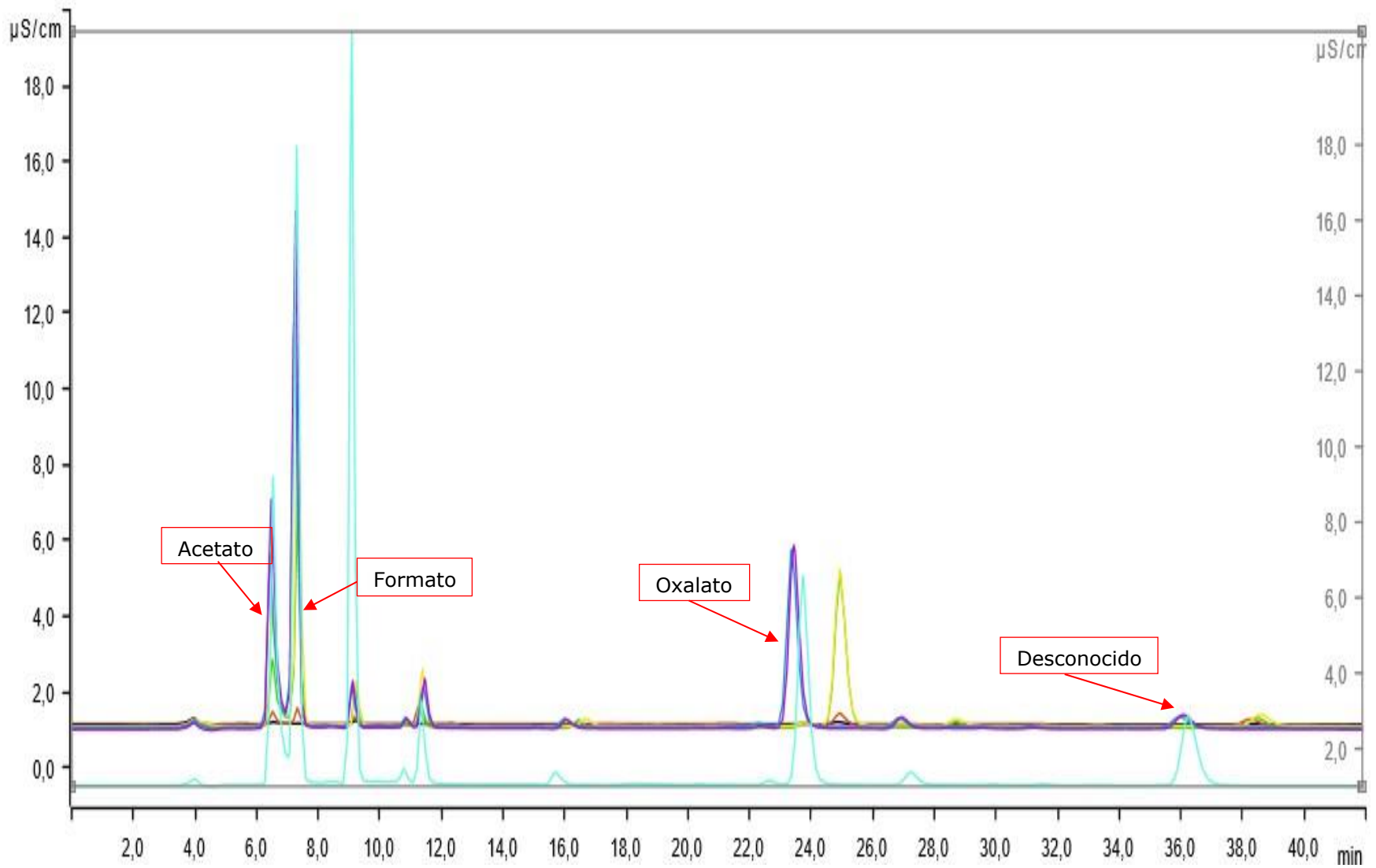
	ACETATO	FORMATO	SUCCINATO	OXALATO	PICO DESCONOCIDO
ALTURA: $\mu\text{S}/\text{cm}$					
■ 26/04/2019	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
■ 27/04/2019	0,432	0,691	1,294	0,644	5,352
■ 29/04/2019	1,475	2,595	2,358	4,182	7,961
■ 30/04/2019	1,443	3,796	1,993	5,764	8,096
■ 1/05/2019	2,075	5,723	1,946	7,281	9,787
■ 4/05/2019	2,626	7,638	1,928	8,346	11,143
■ 5/05/2019	3,094	9,493	1,358	10,253	10,088

6.4.4 Corridas cromatográficas para identificación de las HSAS en la solución de amina.



DINÁMICA DE FORMACIÓN DE HSAS: COMPARATIVO DE FORMACIÓN LAMINA DE COBRE.

Comment



7 CONCLUSIONES

La regeneración de la DEA de la unidad de endulzamiento mediante la neutralización y posterior remoción de las HSAS es una alternativa viable, con base en las propiedades evaluadas descritas en el Tabla N° 10. Análisis comparativos y de caracterización DEA Pobre 2490-3 Regenerada; que muestran que el proceso de recuperación de la amina, mejora significativamente removiendo cerca de la totalidad de HSAS en Amina como se describe en el ilustración N° 3. “Estudio de la Eficiencia en la Remoción de las HSAS”; sin embargo, se fijó una eficiencia de recuperación no mayor al 65% para la precipitación y remoción de HSAS en amina; esto con el fin de no afectar su estabilidad química, evitando con ello saturar el solvente con sodio (agente neutralizante); ya que un exceso de sodio en el solvente podría precipitar las demás HSAS de la amina circulante de proceso, cuando la amina regenerada entra a circulación en la unidad de procesamiento.

Con el presente estudio se concluyó que se puede prolongar el tiempo de vida útil de una solución de amina, logrando reutilizarla en numerosas veces y por varios ciclos en el proceso de endulzamiento, siempre y cuando se mantenga en control dichas HSAS, antes de incurrir en costos por descartar y/o disponer la amina degradada, y en costos por reponer una nueva solución de amina al sistema de circulación en planta.

El mayor efecto ambiental tras la recuperación de la amina, es el hecho de no realizar vertimientos de este agente toxico al sistema de tratamientos de aguas industriales PTAR, con ello se evita incorporar al ecosistema este tipo de agentes contaminante, permitiendo reutilizar este producto químico numerosas veces.

El estudio arrojó que un punto óptimo de recuperación y/o regeneración de amina, está alrededor de 65% de eliminación de estas sales estables al calor, superar este nivel supondría un riesgo, debido a que el solvente recuperado entraría con saturación de sodio (agente neutralizante); de llegar a ingresar el solvente en estas condiciones saturadas a la unidad de procesamiento, se incurriría en precipitaciones No Controladas de sales orgánicas sódicas “HSAS” neutralizadas. Este exceso de agente neutralizante es un problema mayor en planta, ya que afecta negativamente el carácter corrosivo en la amina por tornarla muy alcalina; además, este exceso de agente neutralizante precipitaría en las líneas de circulación las HSAS de la amina sin tratar, al entrar en contacto con la amina circulante en planta, causando problemas no solo de corrosión sino de obstrucción.

Para el estudio exploratorio por bloques de neutralización propuesto, los incrementos más favorables fueron de entre (0.25 a 0.50) % en relación al contenido de HSAS en peso con agente neutralizante alcalino, es requerido neutralizar los baches de amina de modo aislado a la amina circulante, ya que es necesario homogenizar la soda neutralizante y dar un tiempo de al menos 12 horas de espera para que los sólidos suspendidos totales de sales estables sódicas aparezcan.

La mayor influencia en el rendimiento del proceso es la variable relación porcentual Soda/Amina, la cual se fijó en el presente estudio en 65% o 2:3 (2 partes de agente neutralizante por cada 3 partes de HSAS contenidas en la amina degradada), siendo ésta la variable de mayor impacto, en el proceso de recuperación.

Se estimó una ventana operativa en la neutralización de HSAS en amina degradada, del 3% del contenido de HSAS en amina, tratar solventes alcanolaminos por debajo del 3% es infructuoso y dispendioso, pues es muy poca HSAS a retirar.

En el ensayo de formación de HSAS en Amina con adición de anticorrosivo y lámina de acero al carbón, se evidencio un crecimiento acelerado en el pico desconocido con tiempo de retención 37min, en la gráfica por área:($\mu\text{S}/\text{cm}$)*min se evidencia dicho incremento.

8 RECOMENDACIONES

El presente estudio señalo que el nivel óptimo de neutralización está en remover el 65% de las HSAS, para una amina con las características y propiedades evaluadas en la unidad 2450 de Turboexpander, es recomendable para no comprometer la calidad de la amina a recuperar, realizar un estudio exploratorio para evaluar el estado de degradación y fijar las variables de proceso.

No se recomendable usar soda grado industrial como agente neutralizante, ya que contiene cloruros y estos aniones causan problemas en la metalurgia de la amina circulante.

Se recomienda realizar la neutralización por baches y evaluar sus propiedades, para tener en control el grado de recuperación y no comprometer la calidad final de la amina regenerada.

Es necesario la instalación de filtros para retener los SST de HSAS precipitadas y un filtro de carbón activado, ya que estas etapas son influyentes en el proceso e inciden directamente en la calidad del producto terminado.

9 BIBLIOGRAFÍA

- Erdmann E; Ale Ruiz L; (diciembre, 2012). Endulzamiento de Gas Natural con Aminas. Simulación del Proceso y Análisis de Sensibilidad Paramétrico. Junio, 2018, de Avances en Ciencias e Ingeniería - ISSN: 0718-8706 Sitio web: <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4134741.pdf>
- Garces, L. Guillen, L. (2011). PRODUCCION Y PROCESAMIENTO DE GAS NATURAL. Santo Domingo Rep. Dom.: UASD.
- Gutiérrez, J.P. Sosa, T.S. (2013). Diseño del proceso de endulzamiento de gas natural. simulación y comparación. Instituto de Investigaciones para la Industria Química. Universidad Nacional de Salta. Buenos Aires – Argentina. Sitio Web: http://www.aaiq.org.ar/SCongresos/docs/04_025/papers/05f/05f_1423_589.pdf
- Lenntech BV. (2017). Características, origen, aplicaciones y efectos de los combustibles fósiles. 26, junio de 2018, de Lenntech BV, Distributieweg 3 Sitio web: <https://www.lenntech.es/efecto-invernadero/combustibles-fosiles.htm>.
- López F. L. (2015). Diseño y montaje de una instalación de laboratorio para la caracterización y desarrollo de absorbentes de CO₂ basados en aminas. (Publicado febrero 2015) pág. 139-141. Sitio web: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/20214/>
- Navarro E. Daher. Endulzamiento del gas natural. (Publicado el 20 de ago. de 2014). Sitio Web: https://es.slideshare.net/carlita_daher/endulzamiento-del-gas-natural
- Shao, J. (Diciembre, 2002.). Removal of Heat Stable Salts – A Solution to Amine Plant Operational Problems. Agosto, 2018. de Eco-Tec Inc. Chemical Engineering in Petroleum & Natural Gas Journal, China. Sitio web: <http://www.eco-tec.com/techpapers/TP%20157%20HSS%20Removal.pdf>
- Tamajón A.F. Tratamiento de corrientes gaseosas mediante absorción en disoluciones organo-acuosas de n-metildietanolamina. Tesis Doctoral. Universidad de Vigo. España. Noviembre del 2015. Sitio web: http://www.investigacion.biblioteca.uvigo.es/xmlui/bitstream/handle/11093/622/Tratamiento_de_corrientes_gaseosas_mediante.pdf?sequence=1
- The Dow Chemical Company. (septiembre, 2016). Dow Oil & Gas Soluciones para la industria del Petróleo y Gas. Agosto 2018, de The Dow Chemical Company. Sitio web: <http://docplayer.es/85879907-The-dow-chemical-company-dow-oil-gas-soluciones-para-la-industria-del-petroleo-y-gas.html>
- Velasquez L. M. Estimación de la huella de carbono de fuentes fijas. Programa de maestría de ingeniería ambiental. Barranquilla – Colombia. Universidad del Norte. 2018. Sitio Web: <http://manglar.uninorte.edu.co/bitstream/handle/10584/8238/133561.pdf?sequence=1&isAllowed=y>