

22
24.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
QUIMICA

"CARACTERIZACION CON EL FIN DE
REVALORIZAR Y REUTILIZAR LAS CORRIENTES
DE SOSAS GASTADAS DE LAS REFINERIAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

MARIA CAROLINA GUADALUPE BERMUDEZ HERNANDEZ



MEXICO, D. F.

1998.



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 está 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.

JURADO ASIGNADO

Presidente.	Prof.	MEDINA OROPEZA JAIME
Vocal.	Prof.	MARAMBIO DENNETT EDUARDO
Secretario.	Prof.	CRUZ GOMEZ MODESTO JAVIER
1er. Suplente.	Prof.	CRUZ ALMANZA RAYMUNDO
2do. Suplente.	Prof.	TORRES BARRERA RODOLFO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio E-212
Edificio E, Facultad de Química, UNAM.

Refinería de Tula

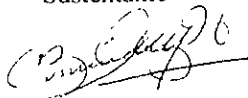
Refinería de Salamanca

Asesor



Dr. M. Javier Cruz Gómez

Sustentante



Maria Carolina Guadalupe Bermúdez Hernández

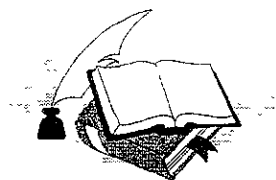


DEDICATORIAS

Al Señor, Nuestro Dios, que nos permite ser parte importante de su creación.

A mis padres Ángel y Virginia porque han sido unos excelentes guías y por enseñarme que la vida tiene muchas cosas maravillosas.

A mi hermano Javier que me alienta a superarme.



AGRADECIMIENTOS

Al Señor, Nuestro Dios, por concederme vida hasta alcanzar este momento.

A mis padres Ángel y Virginia porque sin ellos no sería quien soy y por ese gran apoyo que siempre me han brindado.

A mi hermano Javier por su espíritu de fortaleza y ayuda incondicional.

A mis abuelos, tíos y primos porque en todos ellos he encontrado un motivo para seguir adelante

Al Dr. Javier Cruz G por la confianza depositada para la realización de la presente tesis y otros proyectos

A la Gerencia de Investigación y Desarrollo Tecnológico de PEMEX-Refinación por el apoyo financiero para la realización del Proyecto FQ-292 y en especial a

Ing. Oliverio Moreno Lamonte

Ing. Gerardo Bazán Navarrete.

Ing. Francisco Rentería Arroyave

Ing. Rosa Ma. Vázquez

Ing. Carlos del Olmo

A todos mis amigos y profesores que conocí en la Facultad de Química y en el laboratorio E-212 con quienes compartí inolvidables momentos de mi vida

A la Q. Maricela Gutiérrez del USAI y a la Q. F. B. Marganta Rodríguez del Departamento de Farmacia por su apoyo técnico

Todo pasa y todo queda,
pero lo nuestro es pasar,
pasar haciendo caminos,
caminos sobre la mar...

Caminante son tus huellas,
el camino y nada más;
caminante no hay camino,
se hace camino al andar.

Al andar se hace camino
y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.

Manuel Machado

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

ABREVIATURAS

CAPITULO I	INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO II	ANTECEDENTES	4
2.1	ORIGEN DE LAS SOSAS GASTADAS	4
2.1.1	Métodos de Depuración	4
2.1.2	Depuración por álcali (hidróxido de sodio)	6
2.1.3	Depuración catalítica	9
2.1.4	Proceso Merox	9
2.1.5	Proceso Oximer	11
2.2	CLASIFICACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS	13
2.2.1	Sosas gastadas sulfurosas	13
2.2.2	Sosas gastadas fenólicas	14
2.2.3	Sosas gastadas nafténicas	15
2.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS	17
2.3.1	Métodos analíticos empleados para la caracterización	17
2.3.2	Parámetros de Caracterización	18
2.4	COMPUESTOS RECUPERABLES DE LAS SOSAS GASTADAS: FENOLES	24
2.4.1	Propiedades Físicas	26
2.4.2	Propiedades Químicas	29
2.4.3	Usos	31
2.5	MÉTODOS DE DISPOSICIÓN Y TRATAMIENTO DE LAS SOSAS GASTADAS	32
2.5.1	Métodos Químicos	32
2.5.1.1	Neutralización con ácidos minerales	32

2.5.1.2 Neutralización con gas de FCC	34
2.5.1.3 Oxidación con peróxido de hidrógeno	35
2.5.1.4 Oxidación con aire	37
2.5.2 Métodos Físicos	38
2.5.2.1 Extracción	38
2.5.2.2 Neutralización y separación con vapor (Químico y Físico)	40
2.5.3 Última disposición	40
2.5.3.1 Incineración	40
2.6 PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE SOSAS GASTADAS	41
2.6.1 Merichem Co.	42
2.6.2 Northwest Petrochemical	43
2.6.3 Pittsburgh Consolidated Chemical Co.	44
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	45
3.1 MUESTREO EN LAS REFINERÍAS DE TULA Y SALAMANCA	45
3.1.1 Muestreo en la "RIAMA", Salamanca, Gto.	45
3.1.2 Muestreo en la Refinería "Miguel Hidalgo", Tula, Hgo.	47
3.2 MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL MANEJO DE SOSAS GASTADAS EN EL LABORATORIO	49
3.2.1 Manejo de Sosas Gastadas	49
3.2.2 Sistema de eliminación de H ₂ S	50
3.3 CARACTERIZACIÓN.	52
3.3.1 Determinación de pH	52
3.3.2 Determinación de gravedad específica	53
3.3.3 Determinación de alcalinidad y porcentaje gastado	54
3.3.4 Determinación de aceites ácidos	55
3.3.5 Determinación de sulfuros y mercapturos	57
3.3.6 Determinación de fenoles y trofenoles	58

3.4 PRUEBAS PRELIMINARES.	59
3.4.1 Neutralización	59
3.4.2 Extracción	61
CAPITULO IV RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	63
4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN	63
4.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES	76
4.2.1 Neutralización	76
4.2.2 Extracción	78
4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS	81
CAPITULO V CONCLUSIONES	87
TRABAJO FUTURO	89
BIBLIOGRAFÍA	90
APÉNDICE A. PROPIEDADES FÍSICAS:	93
ÉTER ETÍLICO	93
TOLUENO	94
DIETANOLAMINA	95
APÉNDICE B. CURVAS POTENCIOMÉTRICAS	97
APÉNDICE C. GRÁFICAS DE LA PRIMERA DERIVADA	111
APÉNDICE D. ESPECTROS DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA	125
APÉNDICE E. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS	132

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1	CARACTERÍSTICAS DE LOS EFLUENTES CÁUSTICOS GASTADOS SULFUROSOS	14
TABLA 2	CARACTERÍSTICAS DE LOS EFLUENTES CÁUSTICOS GASTADOS FENÓLICOS	15
TABLA 3	CARACTERÍSTICAS DE LOS EFLUENTES CÁUSTICOS GASTADOS NAFTÉNICOS	17
TABLA 4	MÉTODOS ANALÍTICOS EMPLEADOS PARA LA CARACTERIZACIÓN	17
TABLA 5	LONGITUDES DE ONDA EN LA REGIÓN U.V. DE ALGUNOS COMPUESTOS PRESENTES EN LAS SOSAS GASTADAS.	23
TABLA 6	PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS FENOLES PRESENTES EN LAS SOSAS GASTADAS	26
TABLA 7	SOLUBILIDADES RELATIVAS DE FENOL Y AGUA	28
TABLA 8	SOLUBILIDAD DE CRESOL EN AGUA (% PESO)	28
TABLA 9	SOLUBILIDAD DE AGUA EN CRESOL (% PESO)	28
TABLA 10	SERVICIO Y CONCENTRACIÓN DE LA SOSA USADA EN LA REFINERÍA DE SALAMANCA	46
TABLA 11	MUESTRAS OBTENIDAS EN LA REFINERÍA DE SALAMANCA	46
TABLA 12	TANQUES QUE UTILIZAN SOSA EN LA PLANTA FCC2 DE LA REFINERÍA DE TULA	47
TABLA 13	CONSUMO DE SOSA EN LA REFINERÍA DE TULA	47

TABLA 14	GASOLINA Y LPG PROCESADOS EN FCC1 (BLS/DÍA)	48
TABLA 15	GASOLINA Y LPG PROCESADOS EN FCC2 (BLS/DÍA)	48
TABLA 16	MUESTRAS OBTENIDAS EN LA REFINERÍA DE TULA	48
TABLA 17	NEUTRALIZACIONES CON ÁCIDO SULFÚRICO	61
TABLA 18	EXTRACCIONES CON ÉTER	62
TABLA 19	EXTRACCIONES CON TOLUENO	62
TABLA 20	APARIENCIA DE LAS SOSAS OBTENIDAS EN LA REFINERÍA DE SALAMANCA	63
TABLA 21	APARIENCIA DE LAS SOSAS OBTENIDAS EN LA REFINERÍA DE TULA	64
TABLA 22	RESULTADOS ANALÍTICOS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS EN LA REFINERÍA DE SALAMANCA (Primera Visita. Muestras obtenidas el 14/VII/97)	65
TABLA 23	RESULTADOS ANALÍTICOS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS EN LA REFINERÍA DE SALAMANCA (Segunda Visita. Muestras obtenidas el 9/IX/97.)	66
TABLA 24	RESULTADOS ANALÍTICOS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS EN LA REFINERÍA DE TULA (Primera Visita. Muestras obtenidas el 12/V/97)	67
TABLA 25	RESULTADOS ANALÍTICOS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS EN LA REFINERÍA DE TULA (Segunda Visita. Muestras obtenidas el 19/IX/97)	68

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	PROCESO MEROX	12a
FIGURA 2	PROCESO OXIMER	12b
FIGURA 3	PROCESO DE RECUPERACIÓN DE ÁCIDOS CRESÍLICOS A PARTIR DE SOSAS GASTADAS	44
FIGURA 4	SISTEMA PARA TRANSFERIR SOSAS GASTADAS	50
FIGURA 5	SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE pH	53
FIGURA 6	SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD TOTAL, % GASTADO, SULFUROS Y MERCAPTUROS	55
FIGURA 7	SISTEMA PARA LA DETERMINACIÓN DE ACEITES ÁCIDOS	57

ABREVIATURAS

LPG	Gas licuado de petróleo
pH	Potencial hidrógeno = $-\log_{10} ([\text{H}_3\text{O}^+])$
ASTM	American Society for Testing Materials
UOP	Union Oil Petrochemical
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
FCC	Desintegración catalítica en fase fluida
TCC	Desintegración catalítica térmica
ΔpH	Diferencial de pH
ΔmV	Diferencial de voltaje
ΔV	Diferencial de volumen
λ	Longitud de onda
U.V.	Radiación ultravioleta (200-400 nm.)
DQO (COD)	Demanda química de oxígeno Volumen de oxígeno requerido para oxidar la fracción orgánica de una muestra susceptible de oxidación al dicromato o permanganato, en medio ácido.
DBO (BOD)	Demanda bioquímica de oxígeno Cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica biodegradable presente en la muestra de agua y como resultado de la acción de oxidación bioquímica acrobica
DEA	Dictanolamina

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la vida en este planeta se encuentra en riesgo, muchas especies están desapareciendo y otras están en peligro de extinción, debido al incremento en la contaminación de sus aguas, tierra y aire, así como en la disminución de sus recursos naturales. La industria se ha desarrollado vertiginosamente y sus desechos han incrementado.

Se han tomado muchas medidas por parte de los industriales y las autoridades para lograr un ambiente libre de contaminación. La disposición adecuada de los desechos para mantener limpio el ambiente es un gran reto para todos los que aquí habitamos pero particularmente para los ingenieros químicos quienes debemos desarrollar nuevas técnicas para el tratamiento, reuso y/o disposición de estos desechos.

Además de los problemas ambientales, estos desechos representan pérdidas de materiales valiosos y energía del proceso de producción y una significativa inversión en el control de la contaminación.

El valor de recuperar y reutilizar los residuos se ha convertido en un tema importante para las industrias ya que representa un beneficio económico y una mejora en la calidad ambiental, además de que existe actualmente un control más estricto en los límites máximos permisibles para la descarga de residuos peligrosos en los cuerpos receptores.

Las industrias deben utilizar programas de minimización que reduzcan el volumen y la toxicidad de los residuos peligrosos por razones económicas, ambientales y regulatorias

Dentro de la industria petrolera una de estas corrientes de desecho son las sosas gastadas que se generan durante los procesos de depuración de los destilados ligeros del petróleo como gasolina, LPG, kerosina, etc.

Las sosas gastadas son consideradas como residuos peligrosos, presentan características como corrosividad (presentan un pH mayor a 12.5), reactividad (reaccionan violentamente con ácidos fuertes y agentes oxidantes liberando calor) y toxicidad (contienen compuestos tóxicos como mercapturos, sulfuros, fenoles y tiofenoles; además de liberar sulfuro de hidrógeno durante las reacciones o cuando se calientan).

Uno de los principales contaminantes presentes en estas corrientes son los fenoles, estos compuestos son tóxicos debido a su efecto degenerativo en las proteínas por lo que son corrosivos a la piel y membranas mucosas por donde se pueden absorber causando severas quemaduras. La presencia de mercapturos, sulfuro de hidrógeno, fenoles y tiofenoles originan un olor detestable en estas corrientes, por lo anterior las sosas gastadas son potenciales contaminantes del agua y del aire.

Actualmente en las Refinerías de Tula y Salamanca, estas corrientes provenientes de las diferentes plantas como son las primarias, de desintegración catalítica e hidrodeseintegradora de residuos se mezclan en un tanque de almacenamiento de donde posteriormente son enviadas a un quemador, dejando sólo un residuo sólido de óxido de sodio por lo que no cuentan con un tratamiento adecuado para revalorizarlas y reutilizarlas.

De acuerdo a lo anterior, la Gerencia de Investigación y Desarrollo Tecnológico de PEMEX-Refinación solicitó a la Facultad de Química un estudio inicial para tratar las sosas gastadas, en un proyecto denominado "Manejo ecológico del agua e industrialización de los aromáticos contenidos en las sosas gastadas de las refinerías". La presente tesis forma parte de dicho proyecto.

El objetivo de esta tesis es el caracterizar las corrientes de sosas gastadas que tratan gasolina, obtenidas de las Refinerías de Tula y Salamanca para conocer cuáles son los principales compuestos presentes de forma cualitativa y cuantitativa y categorizarse a fin de separarse para su posterior recuperación, reuso y/o disposición.

Para alcanzar este objetivo se realiza un muestreo de las corrientes de sosas gastadas generadas en las plantas primarias, de desintegración catalítica e hidrodeseintegradora de residuos y se realiza una revisión de los métodos analíticos para la determinación de los parámetros de pH, gravedad específica, alcalinidad total, % gastado de sosa, sulfuros, mercapturos, fenoles y tiofenoles en las normas ASTM (American Society for Testing Materials) y UOP (Union Oil Petrochemical).

Además se realiza una revisión de las principales técnicas y métodos de tratamiento útiles para la revalorización y reutilización de dichas corrientes y se realizan pruebas preliminares a nivel laboratorio de separación de los compuestos orgánicos de las sosas gastadas fenólicas

En estas pruebas preliminares se obtiene una fase orgánica rica en compuestos aromáticos: Fenoles, cresoles, xilenoles que pueden venderse ya sea como una mezcla o bien purificarse para obtener fracciones con un uso o aplicación posterior. Al mismo tiempo se genera una fase acuosa con menos cantidad de fenoles, la cual podrá descargarse a los cuerpos receptores siempre y cuando contenga como límite máximo permisible (promedio diario) 0.5 ppm de este contaminante de acuerdo con la normatividad ecológica⁷ o bien reutilizarse dentro de la misma refinería para preparar más sosa, como agua de proceso o bien como agua de enfriamiento. Los análisis de los fenoles presentes se realizan por técnicas analíticas de espectroscopía de ultravioleta y por cromatografía de gases.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

2.1 ORIGEN DE LAS SOSAS GASTADAS

2.1.1 Métodos de Depuración.¹⁶

Las fracciones obtenidas por destilación primaria y por procesos secundarios de refinación, desintegración catalítica, desintegración térmica y reformación catalítica, contienen toda clase de impurezas cuya presencia hace a las fracciones de gasolina, queroseno, combustible para motores Diesel y aceites lubricantes no adecuadas para su utilización.

Los productos de la destilación primaria de algunos petróleos contienen ácidos nafténicos y otros compuestos ácidos. La eliminación de estos compuestos se realiza por depuración alcalina.¹⁶

Los compuestos sulfurosos de alta actividad corrosiva como el sulfuro de hidrógeno y mercaptanos inferiores, se encuentran en todas las fracciones separadas durante la destilación primaria de los petróleos sulfurosos, así como en los productos obtenidos en la desintegración catalítica y térmica, la coquización y otros procedimientos secundarios.

Los gases contienen principalmente sulfuro de hidrógeno y mercaptanos inferiores que se purifican por medio de álcalis, distintos absorbentes, sales y adsorbentes. En las fracciones líquidas la eliminación se realiza por el método alcalino y diferentes tipos de desmercaptanización oxidante, por ejemplo la depuración por plumbito de sodio, hipoclorito de calcio y cloruro de cobre. La eliminación de compuestos sulfurosos más complejos -tiofenos, sulfuros, disulfuros y mercaptanos superiores- se lleva a cabo por medio de depuración por hidrogenación.

Las gasolinas provenientes de la desintegración catalítica necesitan que se les purifique no sólo de los compuestos sulfurados, sino también de los alcadienos y compuestos cíclicos no saturados que se polimerizan fácilmente con la formación de resinas. Para la eliminación de compuestos sulfurados se utilizan álcalis y para la eliminación de compuestos no saturados se emplea ácido sulfúrico y distintos catalizadores y adsorbentes.

Los destilados medios (de queroseno y de combustible para motores Diesel), así como las fracciones para aceites lubricantes se someten a la desparafinación, que se efectúa con aplicación de distintos disolventes selectivos (acetona, metiletilcetona, etc.)

Los objetivos y los métodos de depuración dependen de la naturaleza del derivado del petróleo y la orientación de su posterior empleo.

Existen diferentes métodos de depuración:

-Químicos: Por ácido sulfúrico, por álcali, por álcali con agentes reforzantes, por soluciones absorbentes (monoetanolaminas, dietanolaminas).

-Adsorción: En arcillas naturales como silicatos de aluminio sintéticos, gel de sílice y de aluminio para la depuración de las fracciones de aceites lubricantes.

-Catalíticos: Hidrosulfuración, depuración para eliminar hidrocarburos no saturados con silicatos de aluminio, depuración por medio de bauxitas naturales o catalizadores de silicatos de aluminio para eliminar compuestos sulfurados, desmercaptanización catalítica (Proceso Merox)

-Disolventes Selectivos: Alcoholes, aldehídos, cetonas, aminas, nitroderivados, éteres y ésteres que se aplica en mayor escala para aceites lubricantes y fracciones para motores Diesel eliminando las parafinas

2.1.2 Depuración por álcali (hidróxido de sodio).¹⁶

El hidróxido de sodio es un agente efectivo de tratamiento, mejora el olor y el color, reduce la acidez orgánica y disminuye el contenido de azufre. Es fácilmente disponible y relativamente barato.

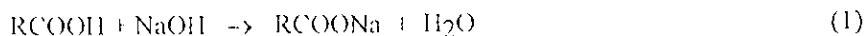
La depuración por álcali está destinada para eliminar de los derivados del petróleo compuestos ácidos y sulfurosos. Los destilados pueden contener los siguientes compuestos ácidos: 1) Ácidos nafténicos y fenoles los cuales pasan a los destilados a partir del petróleo o se forman en los procesos de refinación secundaria 2) Ácidos aparecidos en el producto después de su depuración por medio de ácido sulfúrico como ácido sulfúrico libre, ésteres ácidos del ácido sulfúrico y ácidos naftenosulfónicos.

Entre los compuestos sulfurosos eliminados por álcali están el sulfuro de hidrógeno y los mercaptanos inferiores. La destilación en presencia de álcalis es una antigua práctica de refinación todavía con uso comercial. Esta elimina los ácidos nafténicos en los destilados.

La aplicación de sosa a los destilados previene el progreso de algunas reacciones indeseables. El sulfuro de hidrógeno se elimina y la formación de azufre elemental por oxidación con aire se previene.

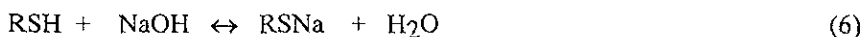
Las reacciones que ocurren durante la depuración por hidróxido de sodio son:

-Reacción de los ácidos libres que se encuentran en el destilado, formando sales que se concentran en la solución alcalina.



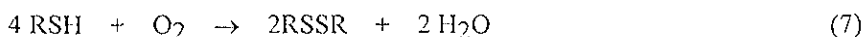
El sulfuro de sodio se forma con el exceso de sosa; si la cantidad de ésta es insuficiente, se forma el hidrosulfuro. El hidróxido de sodio remueve sulfuro de hidrógeno y mercaptanos.

-Los mercaptanos, al reaccionar con sosa forman mercapturos:



Los mercaptanos son ácidos muy débiles y sus características ácidas caen rápidamente con el incremento en el peso molecular. La facilidad del hidróxido de sodio para extraer mercaptanos es reforzada por el uso de reactivos anhidros o por la presencia de disolventes orgánicos. La solubilidad de los mercaptanos varía con la temperatura, fuerza de la disolución cáustica y la naturaleza de la nafta.¹⁶

Las propiedades ácidas de los mercaptanos disminuyen al aumentar la longitud de la cadena carbonada por lo que los mercaptanos superiores, en general, difícilmente se eliminan por álcali. Además, los mercaptanos se oxidan con facilidad en presencia del oxígeno del aire, formándose los disulfuros:



Los disulfuros son insolubles en agua y pasan al destilado que se somete a la depuración. Los disulfuros se pueden remover por tratamiento con cloro, el cual los convierte a haluros de sulfenilo solubles en soluciones de hidróxido de sodio caliente.

El efecto del tiempo y la temperatura en la eficiencia de extracción de soluciones alcalinas, son variables importantes en la remoción de sustancias que reaccionan lentamente tales como los ésteres neutros del ácido sulfúrico.

Las disoluciones de hidróxido de sodio débiles pueden emplearse antes de que las disoluciones fuertes sean aplicadas. Las soluciones de hidróxido de sodio fuertes pueden usarse para separar fenoles de mercaptanos o remover mercaptanos de alto peso molecular. En estas separaciones las temperaturas se varían desde el punto de congelación de la disolución cáustica hasta 149°C. Los fenoles son extraídos a elevadas temperaturas y los mercaptanos a temperaturas menores a 15°C. El hidróxido de sodio es útil para el pretratamiento de fracciones refinadas con otros químicos para reducir el costo de agentes de tratamiento más caros como plumbito de sodio, hipocloritos, sulfuro de plomo, carbón activado y otros.

2.1.3. Depuración catalítica¹⁵

Para mejorar la calidad de los productos derivados del petróleo obtenidos durante la destilación primaria y en los procesos secundarios se utiliza la depuración catalítica.

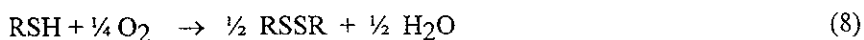
Habitualmente, se someten a la depuración catalítica para eliminar los hidrocarburos no saturados las gasolinas obtenidas por desintegración catalítica, dejando pasar sus vapores a través de una capa de catalizador de silicato de aluminio.

En presencia del catalizador de silicato de aluminio también se someten a transformaciones los distintos compuestos sulfurosos que entran en la composición de las fracciones de petróleo. Por regla general, los compuestos sulfurosos se descomponen con la formación de sulfuro de hidrógeno.

2.1.4 Proceso Merox¹⁶

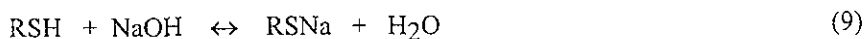
El proceso Merox desarrollado por la UOP consiste en la remoción de mercaptanos o en la conversión de mercaptanos a disulfuros del gas licuado y algunas fracciones de petróleo, en presencia de un catalizador o catalizadores compuestos de sales de cobalto usando aire como fuente de oxígeno

La reacción global es la siguiente:



La reacción se lleva a cabo en presencia de una disolución alcalina tal como hidróxido de potasio o hidróxido de sodio. Los mercaptanos, al menos aquellos de bajo peso molecular, son solubles en disolución cáustica.

Cuando los mercaptanos se ponen en contacto con la disolución cáustica se lleva a cabo la siguiente reacción:

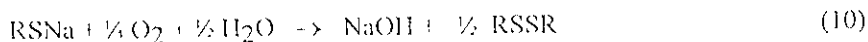


La extracción de los mercaptanos se favorece por:

1. Una baja temperatura
2. Incrementando el flujo de sosa
3. Incrementando la concentración de la sosa cerca de 20^oBe (14.33% en peso)
4. La presencia de aceites ácidos

Para el mismo peso molecular, el grado de extracción es mayor para los mercaptanos normales, seguido por los mercaptanos secundarios y es menor para los mercaptanos terciarios.

Después ocurre la oxidación en presencia del catalizador:



La velocidad de la reacción se incrementa por:

1. Incremento en la temperatura
2. Incremento en la cantidad de aire
3. Incremento en la velocidad de mezclado
4. Incremento en la concentración del catalizador

La temperatura de la sosa en el oxidador no debe exceder los 120°F (48°C), pero puede ser necesario que vaya hasta 130°F(54.4°C), o incluso 140°F(60°C). La oxidación se realiza sobre catalizador sólido, soporte impregnado de sales de cobalto. La cantidad del catalizador Merox necesario puede variar de 50 a 250 ppm.

La ventaja de usar el proceso Merox es que se utilizan concentraciones de sosa más bajas, lo cual disminuye los costos de operación, esto implica que deberán de cumplirse los niveles de reducción de mercaptanos en la corriente tratada.

2.1.5 Proceso Oximer

El proceso Oximer desarrollado por el IMP, consiste en dos secciones, una de prelavado donde se utiliza sosa al 6% en peso (que se obtiene cuando se diluye la sosa fresca con agua de proceso) y otra sección de endulzamiento que utiliza sosa a una concentración del 19 % en peso.

En la sección de prelavado, la sosa se pone en contacto con la gasolina en un mezclador para eliminar el sulfuro de hidrógeno presente en el hidrocarburo antes de entrar al mezclador de endulzamiento u oxidador debido a que el sulfuro de sodio resultante en la alimentación se oxidaría a tiosulfato de sodio. Esta es una sal que puede causar interferencias. Esta depuración previa puede realizarse también con etanolaminas.

Después del prelavado, la mezcla pasa a un tanque separador donde se separan la sosa y la gasolina, la sosa se recircula al mezclador y la gasolina se lleva a la sección de endulzamiento.

En la sección de endulzamiento, la corriente de hidrocarburo se mezcla con sosa al 19 % en peso y aire de planta en un mezclador de endulzamiento. En este mezclador de endulzamiento los mercaptanos son oxidados a disulfuros. El catalizador se encuentra disperso en la sosa, por lo que generalmente esta forma de endulzamiento es llamada líquido-líquido. El azufre presente en la gasolina es el mismo pero ahora en la forma de disulfuros

Posteriormente la mezcla que sale del oxidador, se lleva a un separador donde se separan los ligeros, la gasolina tratada y la sosa gastada que se recircula al mezclador de endulzamiento. La sosa se volverá gastada con ácidos débiles tales como CO_2 , ácidos nafténicos, ácidos alifáticos, fenoles y otros ácidos débiles si están presentes en la alimentación. Si la alcalinidad de la sosa es disminuida, su capacidad para extraer mercaptanos disminuirá. Será probablemente necesario remover una parte de la sosa de vez en cuando y remplazarla con sosa fresca para restablecer su alcalinidad.

La ventaja de este proceso es que se obtiene un mayor contacto entre la sosa, el catalizador, el aire y la corriente de hidrocarburo, aumentando la eficiencia en la conversión de mercaptanos a disulfuros.

FIGURA 1

DIAGRAMA DE PROCESO DE LA UNIDAD MEROX DE GASOLINA
DE LA PLANTA DE DESINTEGRACION CATALITICA No.1
DE LA REFINERIA 'MIGUEL HIDALGO', TULA, HGO.

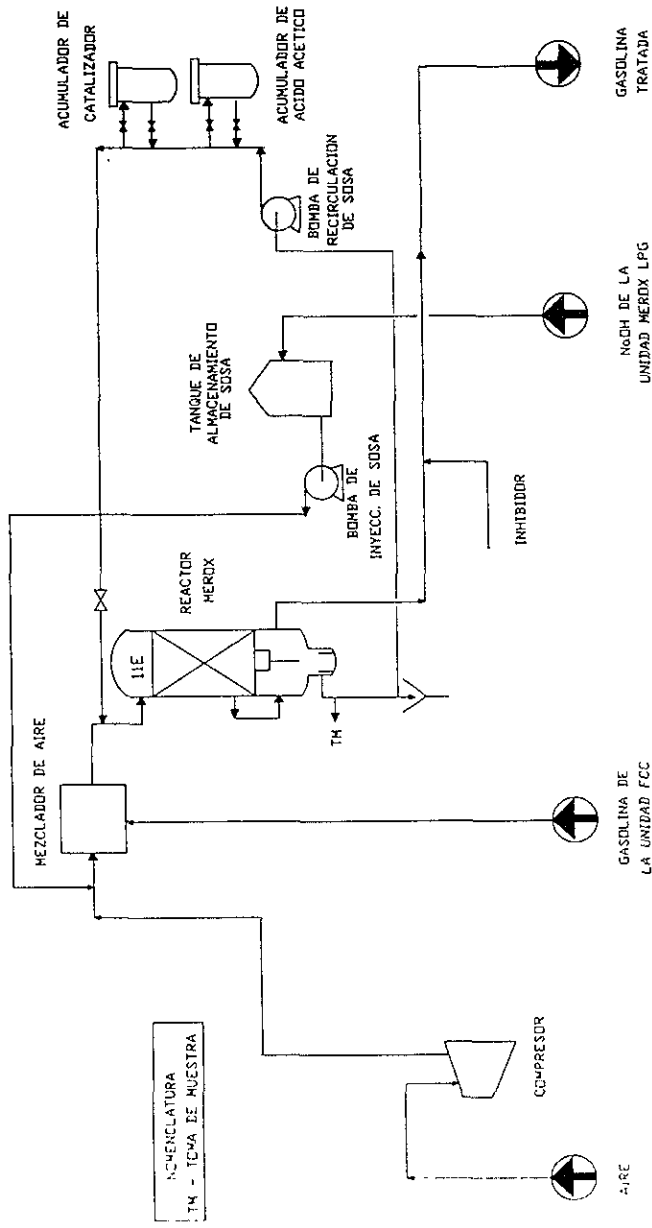
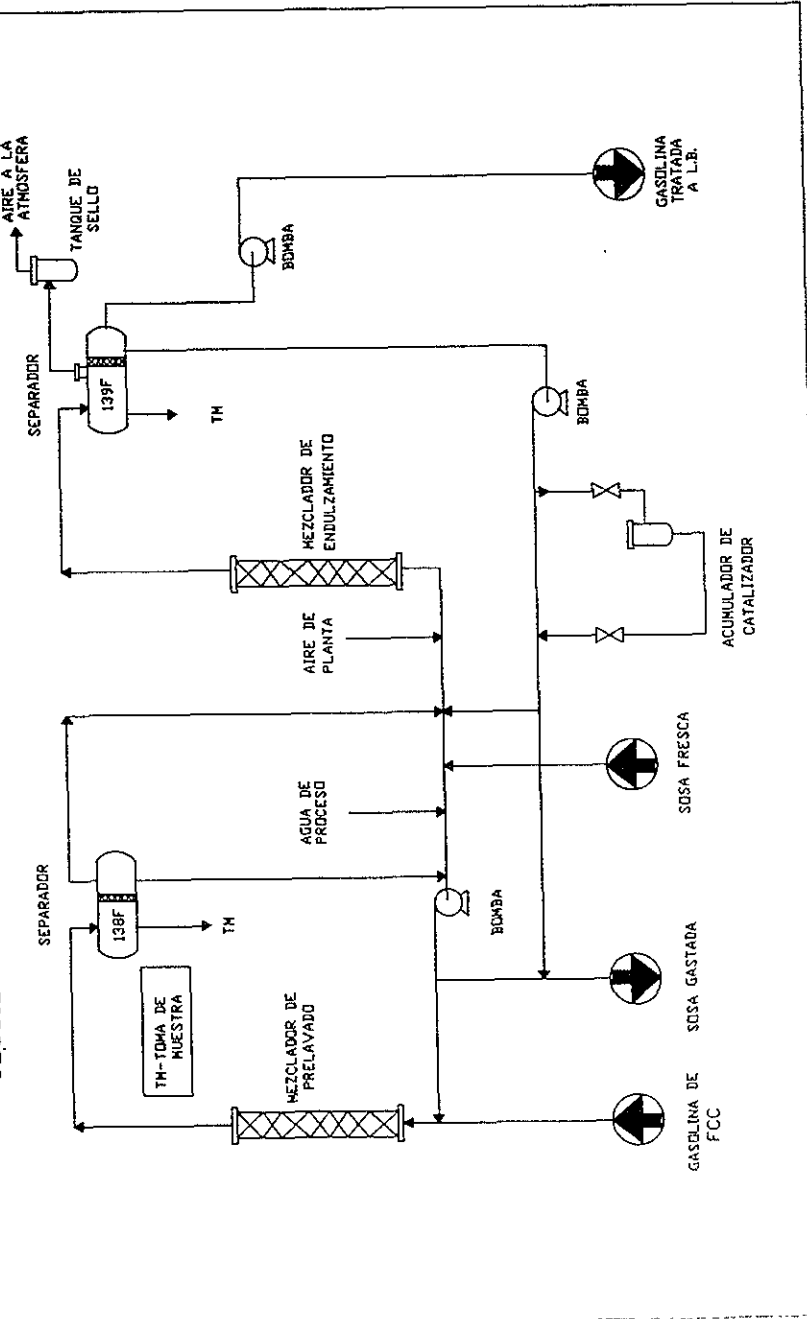


DIAGRAMA DE PROCESO DE LA UNIDAD OXIMER DE GASOLINA
 DE LA PLANTA DE DESINTEGRACION CATALITICA No. 2
 REFINERIA "MIGUEL HIDALGO", TULA HGO.

SECCION DE PRELAVADO SECCION DE ENDULZAMIENTO



2.2 CLASIFICACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS ⁸

El proceso Merox puede ser aplicado a una amplia variedad de corrientes de hidrocarburos. Las corrientes de alimentación como gases ligeros, gasolinas, gasolina diesel y pesados son tratadas por procesos Merox. Las propiedades físicas de efluentes cáusticos Merox no son similares y requieren caracterización.

Las características del efluente cáustico Merox, dependen del tipo de proceso Merox que generó el efluente.

2.2.1 Efluentes cáusticos gastados sulfurosos⁸

Estos efluentes provienen de sosas que han sido usadas para remover H_2S de corrientes de hidrocarburos. Los recipientes de lavado cáustico se localizan corriente arriba de la unidad Merox para remover cualquier H_2S residual que pueda estar presente en la alimentación de la unidad Merox

La sosa remueve también mercaptanos, los metil y etil mercaptanos son los únicos mercaptanos que son muy solubles en disoluciones de hidróxido de sodio. La solubilidad de los mercaptanos que tienen más de siete átomos de carbono es muy baja.¹⁶

El prelavador cáustico está conformado por un recipiente donde se tiene un cierto nivel de sosa (con o sin recirculación) a la cual se le hace pasar la corriente de hidrocarburo a tratar. La densidad de la sosa fresca del prelavador es típicamente 10° a 15° Baumé (Be) es decir, 6.6 a 10.3 % en peso máximo para prevenir la precipitación de cristales de sulfuro de sodio (Na_2S) en el recipiente prelavador o tanque de almacenamiento de sosa gastada

Las sosas gastadas de un prelavador de LPG tienen propiedades similares a las siguientes⁸

Tabla 1. Características de las sosas gastadas sulfurosas

Apariencia	Amarilla a café oscuro
Porcentaje gastado	50 - 70
Alcalinidad total	6-7 % peso como NaOH
Azufre total	3-4 % peso
Sulfuro de Sodio (Na_2S)	3-4 % peso
Bisulfuro de Sodio (NaHS)	3-4 % peso

2.2.2. Efluentes cáusticos gastados fenólicos⁸

Estos efluentes se producen cuando la sosa se usa para tratar corrientes de hidrocarburos que contienen ácidos orgánicos, fenoles, cresoles y xilenoles (conocidos colectivamente como aceites ácidos). Los aceites ácidos no se encuentran usualmente en el petróleo crudo pero son un producto de la reacción de desintegración catalítica en fase fluida (FCC) y de desintegración catalítica térmica (TCC), por lo tanto estos efluentes son soluciones cáusticas que han sido usadas para tratar gasolinas de FCC y gasolinas de TCC.

Los fenoles son de naturaleza ácida y reaccionan con la sosa para formar fenolatos de sodio. Los fenolatos de sodio de bajo peso molecular son solubles en agua y permanecen en la sosa.

El volumen, la concentración y el contenido de aceites ácidos de estos efluentes está determinado por las propiedades de la gasolina de FCC y el tipo de unidad de tratamiento usada para el endulzamiento. Una unidad de tratamiento Merox líquido-líquido genera un gran volumen de efluentes cáusticos fenólicos con una alta concentración de aceites ácidos en comparación con una unidad de tratamiento Merox Minalk de lecho fijo.

Tabla 3. Características de las sosas gastadas nafténicas

	Prelavador de Kerosina	Reactor Merox de Kerosina
Apariencia	Amarilla a negra	Amarilla clara a Café
Porcentaje gastado	30 - 50	10 - 30
Alcalinidad total	0.5-2 % peso como NaOH	5-10 % peso como NaOH
Aceites ácidos	< 6 % peso	< 2 % peso

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS

Cada efluente cáustico es único y debe caracterizarse; los efluentes cáusticos deben posteriormente categorizarse dentro de los tres tipos básicos de efluentes cáusticos (sulfurosos, fenólicos o nafténicos) y separarse para su reuso, recuperación y/o disposición.

2.3.1 Métodos analíticos empleados para la caracterización

En la siguiente tabla se encuentran los métodos analíticos empleados basados en las normas ASTM y UOP.

Tabla 4. Métodos analíticos empleados para la caracterización

DETERMINACIÓN DE	MÉTODO
pH (25°C)	ASTM D 1293-84
Gravedad específica 20°/4°C	ASTM D 1298
Alcalinidad total (% peso de NaOH)	UOP 209-76T
% Gastado (bases débiles)	UOP 209-76T
Fenoles y tiofenoles (% peso)	UOP 262-59
Sulfuro de sodio Na ₂ S (% peso)	UOP 209-76T
Mercapturo de sodio RNa (% peso)	UOP 209-76T
Aceites ácidos (% peso)	UOP 743-73 F

2.3.2 Parámetros de Caracterización

1. Determinación de pH

El valor de pH de una disolución se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno, expresada en equivalentes gramo por litro. El pH se usa como un índice aproximado de la acidez o alcalinidad de una disolución y no es una medida de la acidez o alcalinidad. Un valor de pH menor a 7 indica su tendencia hacia la acidez, un valor de 7 es neutro y un valor mayor a 7 indica su tendencia a la alcalinidad.¹⁷

La acidez y alcalinidad de residuos químicos influye en la concentración de iones hidrógeno de las aguas residuales de la refinería. Las fuentes de residuos ácidos o alcalinos afectan el valor del pH del agua efluente.

La determinación del pH es una consideración importante en la determinación de la acción corrosiva del agua y para evaluar las prácticas de tratamiento de agua para procesos industriales. El pH de una disolución acuosa o extracto es afectado por la temperatura

La técnica analítica utilizada para la determinación del pH es la potenciometría, que consiste en la medida de la fuerza electromotriz de una celda galvánica, a través de la cual la corriente que pasa es virtualmente cero. El par de electrodos de la celda consiste en un electrodo de referencia que mantiene un potencial constante (de calomel) y un electrodo indicador (de membrana de vidrio), cuyo potencial depende de la composición de la disolución electrolítica

2. Determinación de la gravedad específica

La gravedad específica o densidad relativa es la relación entre la densidad de la sustancia que se considera y la de la sustancia patrón (agua) a una temperatura de referencia. Los derivados del petróleo y del agua tienen diferentes coeficientes de dilatación, por esta causa, al determinar la densidad relativa, es necesario indicar las temperaturas del agua y del derivado a las cuales se ha realizado la determinación.¹⁸

En la determinación de la gravedad específica se utilizó el método del hidrómetro, que consiste en sumergir el hidrómetro de la escala adecuada, en la muestra, la cual se encuentra a la misma temperatura que éste. Se lee la escala en el hidrómetro y se registra la temperatura de la muestra.

3. Determinación de la alcalinidad Total y % gastado (bases débiles)

La alcalinidad de una disolución se define como la cantidad de un ácido con el cual una cantidad unitaria de disolución puede reaccionar para formar una sal. La alcalinidad de un agua residual se debe principalmente a la presencia de compuestos básicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, carbonato de sodio e hidróxido de amonio. Los compuestos básicos pueden originarse en los siguientes procesos dentro de una refinería:¹⁷

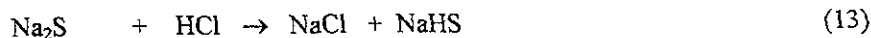
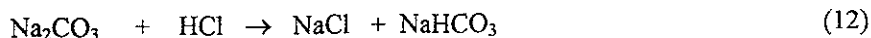
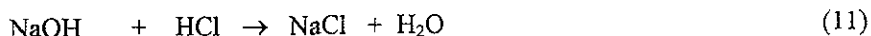
- a. Tratamiento alcalino de destilados y otros productos.
- b. Procesos de endulzamiento y purificación de gases.
- c. Control de corrosión con agentes neutralizantes.
- d. Unidades de refrigeración que usan amoniaco.

En las sosas gastadas de las refinerías, la alcalinidad se debe a la presencia de bases fuertes como hidróxido de sodio, sulfuro de sodio, mercapturos alquilados de sodio y fenolatos de sodio y por la presencia de bases débiles que incluyen bisulfuro de sodio, naftenato de sodio y tiofenolatos de sodio (aril mercapturos de sodio).

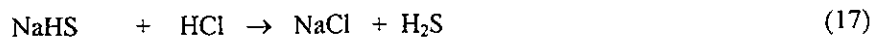
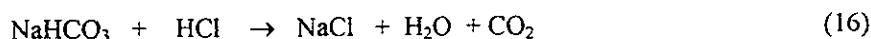
La determinación de la alcalinidad y el % gastado se realizó por titulación potenciométrica con ácido clorhídrico, obteniéndose una curva de titulación donde ocasionalmente más de un punto de inflexión puede observarse

El volumen utilizado para alcanzar el último punto de equivalencia determina la alcalinidad total. El porcentaje gastado es un aproximado pero una medición útil de la condición de una sosa gastada utilizada para remover ácidos débiles

La titulación de las bases fuertes donde el punto de equivalencia se encuentra en el rango de pH de 9 a 6 incluye las siguientes reacciones:



La titulación de bases débiles desde un pH de cerca de 6 a un punto final en un rango de pH de 4 a 3, incluye las siguientes reacciones:



El punto final para cualquier inflexión se toma donde $\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$ es un máximo, donde el cambio de pH por unidad de volumen de titulante añadido es el mayor.

4. Determinación de los aceites ácidos

Los aceites ácidos son una mezcla de fenoles, cresoles, xilenoles, ácidos carboxílicos y ácidos nafténicos (ciclohexano, ciclopentano, etc) que se obtienen cuando se neutralizan las corrientes de sosas gastadas.

La determinación de aceites ácidos se basa en la neutralización de las sosas hasta un pH de 3 para asegurar la liberación de éstos. Esta reacción se lleva a cabo a baja

temperatura para disminuir la solubilidad de los fenoles en agua. La determinación se basa en un método gravimétrico. En los métodos gravimétricos se determina el peso de algún constituyente o sustancia derivada.

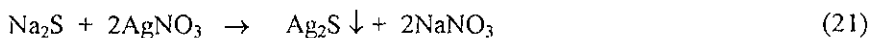
Cuando la fase orgánica no es claramente visible, se lleva a cabo la extracción de los aceites ácidos con éter, se separa la fase orgánica y se evapora el disolvente de ésta, dejando un extracto de aceites ácidos.

5. Determinación del sulfuro de sodio Na_2S y mercapturo de sodio RSNa

El sulfuro de sodio se obtiene por la interacción del sulfuro de hidrógeno y el hidróxido de sodio. Las disoluciones de hidróxido de sodio concentradas son capaces de remover azufre elemental, particularmente si estos reactivos se disuelven en alcohol o disolventes orgánicos.

Los mercapturos de sodio presentes en las sosas gastadas son principalmente metil y etil mercapturos los cuales son muy solubles en disoluciones de hidróxido de sodio.

La determinación de sulfuros y mercapturos de sodio se basa en la titulación potenciométrica con nitrato de plata en disolución alcohólica. Las reacciones que se llevan a cabo son



El primer punto de equivalencia representa los sulfuros de sodio presentes, el segundo punto representa los mercapturos de sodio presentes. El punto final para cualquier inflexión se toma donde $\Delta mV / \Delta V$ es un máximo, donde el cambio de voltaje por unidad de volumen de titulante añadido es el mayor

6. Determinación de fenoles y tiofenoles

Los fenoles presentes en las sosas gastadas se encuentran como sus sales es decir como fenolatos de sodio, xilenatos de sodio, cresolatos de sodio y tiofenolatos de sodio. El tiofenol es un líquido incoloro con un olor penetrante y muy desagradable, su gravedad específica es cerca de 1.073. Rápidamente forma sales metálicas por el remplazo del hidrógeno en el grupo tiol.

Para la identificación de los fenoles y tiofenoles en las sosas gastadas se recurrió a los espectros electrónicos de absorción que se encuentran en la región de ultravioleta media ($\lambda = 220-400$ nm.), que es la porción del espectro electromagnético de mayor interés en química orgánica.

La cantidad exacta de radiación U.V. absorbida se expresa como la absortividad o coeficiente de extinción, a , de la muestra definida por la Ley de Beer como:

$$a = \frac{A}{C \times l}$$

donde:

A = Absorbancia

l = trayecto óptico de la muestra, en cm.

C = Concentración, en g/L.

a = absortividad, en L/g.cm.

La absorción de energía en la región ultravioleta viene condicionada por la variación del estado energético de los electrones exteriores.¹⁵ Cuando se usa radiación ultravioleta, la energía absorbida por una molécula corresponde a la cantidad necesaria para excitar el salto de electrones de un orbital a otro. Un espectro U.V se obtiene aplicando a la muestra radiación U.V de una longitud de onda en cambio continuo. Cuando la longitud de onda de la radiación corresponde al nivel de energía requerido para excitar un electrón a un nivel mayor, se absorbe energía. Esta absorción se detecta y se representa en una gráfica de longitud de onda contra porcentaje de radiación absorbida.¹⁸

Debido a su alta sensibilidad la espectroscopia ultravioleta encuentra aplicación para detectar fenoles y tiofenoles en las sosas gastadas.

Tabla 5 . Longitudes de onda en la región U.V. de algunos compuestos presentes en las sosas gastadas¹⁹

GRUPO FUNCIONAL o COMPUESTO DETERMINADO	MÉTODO o CONDICIONES	λ max (nm.)
Fenoles	DR*/10% NaOH <i>Interferencia: tiofenoles</i> (determine la A^{265} para corrección)	290
	DR*/H ₂ O (pH 5 y 12)	301
Fenol	DR*/H ₂ O DR*/NaOH acuoso	211 [270] [235] [287]
Fenoles alquilados y 2,6-di-tert-Bu fenoles	DR*/EtOH	301
mezclas de o-, m- y p-cresol	DR*/i-C ₈ H ₁₈ <i>Interferencia: fenol y xilenoles</i>	273,277, 286
o-y p- (α -fenil-etil) fenoles	DR*/ciclohexano	273,285
o- fenil fenol	DR*/ciclohexano DR*/NaOH acuoso	284, 295 300, 320
dimetil sulfuro y otros dialquil sulfuros	DR*/EtOH	210
tioles	H ₂ O, pH 6	300
	H ₂ O, pH 4,6 ó 7	250
tiolésteres	DR*/MeOH	231
tiofenol	DR*/C ₆ H ₁₄	236 [269]
1-Butanotiol	DR*/NaOH acuoso	240
Bencensulfonamida	DR*/H ₂ O	218 [265]

*DR = lectura directa

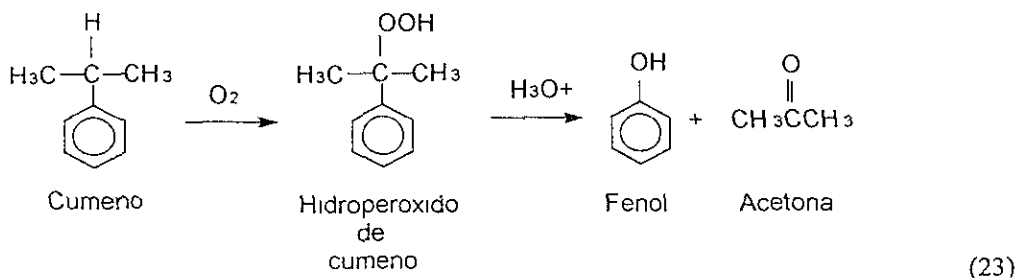
El valor entre corchetes denota una longitud de onda alterna para las mediciones, especialmente para hidrocarburos aromáticos donde algunas interferencias son encontradas. El uso de la técnica de línea base y otras técnicas similares con frecuencia se hacen necesarias para dar un rango de longitudes de onda o una serie de dos o tres longitudes de onda.

2.4 COMPUESTOS RECUPERABLES DE LAS SOSAS GASTADAS: FENOLES ¹⁸

Los fenoles son compuestos con un grupo hidroxilo unido directamente a un anillo aromático, sirven como intermediarios en la síntesis industrial de productos tan diversos como adhesivos y antisépticos.

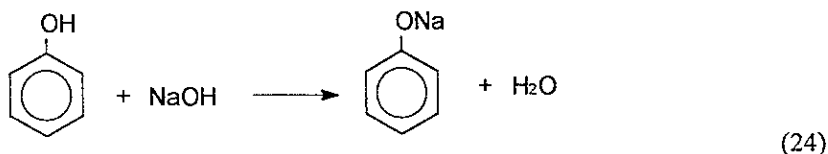
Generalmente a la mezcla de homólogos del fenol recuperados del alquitrán de hulla y/o del petróleo se le llama ácidos cresílicos, tales mezclas típicamente contienen fenol, los tres cresoles, los seis xilenoles (dimetilfenoles) con pequeñas cantidades de etil fenoles, y C₃- y C₄- fenoles sustituidos (trimetil, etil-metil, propil, butil, dietil, metil-propil). Los ácidos cresílicos están limitados a constituyentes fenólicos cuyos puntos normales de ebullición son 230 °C o menos. Algunos sinónimos del ácido cresílico son cresoles, metilfenol, bacillol, hidroxitolueno, tekresol, ar-toluenol, tricresol.

El fenol se obtiene principalmente a partir de la oxidación de cumeno (Proceso Hock):

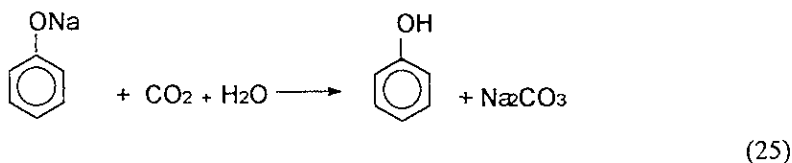


La mezcla de cresoles se obtiene a partir del alquitrán de hulla y usualmente contiene un bajo porcentaje de fenol. El ácido cresílico típicamente representa cerca del 2 al 3% del alquitrán original y está principalmente presente en las fracciones de aceite ligero (arriba de 200 °C) y aceite medio (200 a 250 °C) El proceso clásico para recuperar ácido cresílico de estos destilados de alquitrán fue iniciado por Charles Mansfield en 1848.

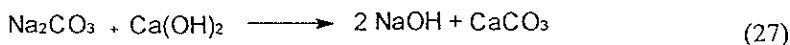
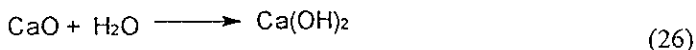
La fracción apropiada que contiene los ácidos de alquitrán se lava con una disolución de sosa cáustica, formando las sales de sodio llamadas cresilatos de sodio. Después de que el hidróxido de sodio ha sido utilizado en un 70 al 75 % el cresilato es retirado del lavador. Los aceites neutros y bases de piridina que están presentes en esta disolución de cresilatos se remueven por destilación con arrastre de vapor y bajo vacío. Las impurezas se concentran en el condensado acuoso.



Los fenoles se recuperan reaccionando los cresilatos separados con un gas rico en CO_2 y removiendo el ácido cresílico liberado por decantación.



La disolución de carbonato de sodio resultante es caustizada con cal en solución para regenerar la disolución de sosa cáustica para los lavadores.



En el lavado de la fracción de aceite medio del destilado de alquitrán, que es típicamente rico en nafteno, es normalmente necesario operar a una temperatura de 75°C para evitar los depósitos de cristales de naftenato.

El ácido cresílico crudo del decantador después de separarse es normalmente deshidratado por destilación y fraccionado en varios isómeros o mezclas de isómeros. El ácido cresílico recuperado del alquitrán de hulla típicamente contiene 45% de fenol, 35% de cresoles, 15% de xilenoles, y 5% de otros homólogos fenólicos.

En muchas refinerías, los destilados de los procesos de desintegración catalítica y térmica son endulzados con sosa para remover los mercaptanos; componentes coincidentes de las sosas gastadas son materiales fenólicos que están contenidos en la forma de cresilatos de sodio. Muchos de los ácidos cresílicos hierven en el rango de la gasolina de FCC y TCC.

Una sosa gastada típica, contiene 15% de hidróxido de sodio, 20% de ácidos cresílicos, 10% de compuestos sulfurados y el resto de agua de balance y otras impurezas. La distribución aproximada de isómeros en ácidos cresílicos naturales de fuentes de petróleo es fenol 20%, o-cresol 18%, m,p-cresol 30%, xilenoles (principalmente 2,4 xilenol, 3,5 xilenol y 3,4 xilenol) 22% y fenoles con 3 o más alquilos en el anillo de benceno 10%.

2.4.1 Propiedades físicas ¹⁰

Las propiedades de los fenoles son semejantes en muchos aspectos a las de los alcoholes. Los fenoles de bajo peso molecular son por lo general un tanto hidrosolubles y tienen altos puntos de ebullición debido a puentes de hidrógeno intermoleculares.

En las siguientes tablas se presentan algunas propiedades de los fenoles presentes en las sosas gastadas:

Tabla 6. Propiedades físicas de algunos compuestos presentes en las sosas gastadas.

PROPIEDAD	Fenol	o-Cresol	m-Cresol	p-Cresol
Punto de ebullición (°C)	181.8	191	202.2	201.9
Punto de fusión (°C)	40.9	30.99	12.22	34.69
Densidad del líquido 20 °C (g/ml.)	1.07	1.04	1.03	1.03
Temperatura de solución crítica en agua (°C)	68.4	164.8	148.6	143.7
a % en peso de fenol	38	34	36	34
Densidad del vapor (aire ⁻¹)	3.24	3.72	3.72	3.72
Punto flash (°C)	81	81	86	86
Temperatura de ignición (°C)	595	555	555	555

PROPIEDAD	2,3-Xilenol	2,4 Xilenol	2,5 Xilenol
Punto de ebullición* (°C)	216.87	210.93	211.13
Punto de fusión (°C)	72.57	24.54	74.85
Densidad del líquido 25 °C (g/ml)	1.164	1.016	1.189
Temperatura de solución crítica en agua(°C)	210	213	219
a % en peso de xilenol	38	34	42
Solubilidad en agua 25 °C, % peso	0.47	0.61	0.49

PROPIEDAD	2,6-Xilenol	3,4 Xilenol	3,5 Xilenol
Punto de ebullición* (°C)	201.03	226.95	221.69
Punto de fusión (°C)	45.62	65.11	63.27
Densidad del líquido 25 °C (g/ml)	1.132	1.138	1.115
Temperatura de solución crítica en agua (°C)	237	189	198
a % en peso de xilenol	45	35	35
Solubilidad en agua 25 °C, % peso	0.64	0.50	0.49

* A 760 mmHg

Como sustancias puras, el o- y p-cresol son cristalinos; el m-cresol es un aceite viscoso a temperatura ambiente. El fenol cristaliza en prismas incoloros y tiene un olor característico ligeramente picante. En el estado líquido es incoloro. Los xilenoles cristalizan en agujas o en prismas.

SOLUBILIDAD DEL FENOL¹⁰

En todo el rango de temperatura hasta 68.4°C, su solubilidad con el agua está limitada, arriba de ésta temperatura es completamente miscible. El fenol es fácilmente soluble en muchos disolventes orgánicos (hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, éteres, hidrocarburos halogenados, etc.) y algo menos soluble en hidrocarburos alifáticos.

Tabla 7. Solubilidades relativas de fenol y agua

TEMPERATURA (°C)	Fase fenol % en peso de fenol	Fase acuosa % en peso de fenol
2.6	75.6	6.9
23.9	71.2	7.8
29.6	70.7	7.5
32.5	69.0	8.0
38.8	66.6	7.8
50.0	62.0	11.5
59.8	57.7	13.6
66.8	34.5	34.5

SOLUBILIDAD DE LOS CRESOLES ¹⁰

Los cresoles son ligeramente solubles en agua (1-10 % en peso) y miscibles en alcohol, benceno, éter, glicerol o en soluciones de hidróxidos alcalinos. Debido a que el agua se disuelve libremente en los cresoles, éstos pueden absorber humedad del aire.

Tabla 8.

Solubilidad de cresol en agua (% peso)

TEMPERATURA	25 °C	100 °C
o-Cresol	2.6	4.8
m-Cresol	2.3	5.3
p-Cresol	1.9	4.8

Tabla 9.

Solubilidad de agua en cresol (% peso)

TEMPERATURA	25 °C	100 °C
o-Cresol	13.4	18.4
m-Cresol	13.1	20.8
p-Cresol	15.8	24.9

La solubilidad de los cresoles en fenol y muchos disolventes orgánicos como el etanol, éter etílico, acetona, benceno y tetracloruro de carbono, es alta.

Los cresoles son menos solubles en agua que el fenol. La presencia de otros compuestos orgánicos solubles en agua, por ejemplo metanol, incrementa su solubilidad en agua y reduce su temperatura de disolución crítica. Sales inorgánicas disueltas disminuyen la solubilidad en agua de los cresoles.

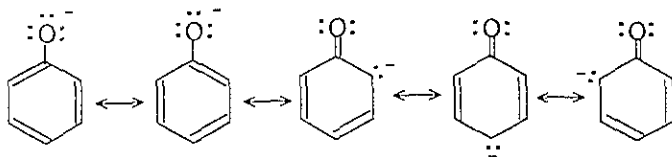
Los cresoles pueden destilarse con vapor y formar azeótropos con numerosos compuestos: Decano, dodecano, divinilbenceno, etilenglicol, acetofenona, benzoato de metilo, etc. El fenol forma mezclas azeotrópicas con agua, isopropilbenceno, n-propilbenceno, etc.

2.4.2. Propiedades químicas^{10,18}

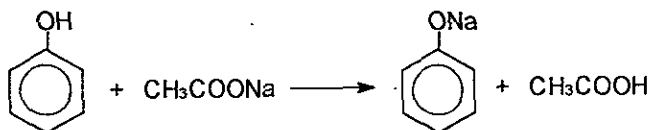
- *Acidez*

La propiedad más importante de los fenoles es su acidez. Los fenoles son ácidos débiles, pero más ácidos que los alcoholes y algunos fenoles, sustituidos con grupos nitro, se aproximan o sobrepasan en acidez a los ácidos carboxílicos.

Los fenoles son más ácidos que los alcoholes debido a que la estabilización por resonancia del ión fenóxido es mayor que la del fenol libre.



Una consecuencia de esta acidez es que los fenoles son solubles en hidróxido de sodio acuoso diluido, formando sales. El fenol puede ser liberado de sus sales incluso con dióxido de carbono. A temperaturas cerca del punto de ebullición, el fenol puede formar ácidos carboxílicos por ejemplo ácido acético:



(28)

Los cresoles son ácidos débiles y se disuelven en álcalis acuosos para formar sales estables en agua llamadas cresolatos. Por lo tanto, se pueden extraer en una disolución de hidróxido de sodio de solventes que no son miscibles en agua. Sin embargo su acidez es tan baja (pKa 10.1-10.3) que incluso el sulfuro de hidrógeno (pKa 7.2) y el dióxido de carbono (pKa 6.4) son capaces de liberarlos de los cresolatos. De este modo, éstos difícilmente se disolverán del todo en disoluciones de carbonato de sodio o bicarbonato de sodio.

Los alquilfenoles son menos ácidos que el fenol. La acidez disminuye en la dirección de sustitución meta > para > orto. El 4-tert-butilfenol, 2-isopropilfenol, 2,6-dietilfenol, 4-tert-butil-2,5-dimetilfenol y 4-tert-butil-2,6-dimetilfenol son solubles en disoluciones diluidas de hidróxido de sodio acuoso.

• Oxidación

Con agentes oxidantes el fenol fácilmente forma un radical libre, el cual puede dimerizarse para formar difenoles o puede ser posteriormente oxidado para formar dihidroxibencenos y quinonas. Agentes fuertemente oxidantes como el permanganato de potasio, rompen el anillo del fenol.

Los cresoles son sensibles a la oxidación. Dependiendo del agente oxidante, las condiciones de reacción y la posición del grupo metilo, las reacciones de oxidación pueden ocurrir por mecanismos de radicales libres, produciendo un gran número de compuestos como hidroquinonas, quinonas, cetonas cíclicas, furanos, etc. A diferencia de los otros isómeros, el p-cresol puede oxidarse directamente con oxígeno para producir para-hidroxibenzaldehído

La coloración de los alquilfenoles en presencia de aire indica que éstos son sensibles a la oxidación. La oxidación generalmente inicia con la formación de radicales fenoxi, posteriormente pueden formarse diferentes compuestos: Hidroquinonas, quinonas, cetonas, aldehídos, di-, tri- y polifenoles. Dependiendo de las condiciones de reacción, el agente oxidante, el catalizador y la naturaleza y posición de los grupos alquilo, ciertos productos se forman preferencialmente.

2.4.3 Usos¹²

El fenol producido posteriormente es procesado para obtener resinas fenol-formaldehído. El bisfenol A, que se obtiene a partir de fenol y acetona, es un material importante como materia prima para los policarbonatos y las resinas epoxicas. La anilina se obtiene a partir de fenol por el proceso Halcon. El ácido salicílico se sintetiza por adición de CO₂ al fenol.

Los cresoles han sido ampliamente usados en resinas sintéticas, explosivos, fotografía, pintura e industrias agroquímicas (herbicidas, insecticidas). Se usan también en flotación de minerales, en agentes limpiadores textiles, en la manufactura de fosfato de tricresilo y cumarino; y como desinfectantes y antisépticos. El o-cresol, se usa como intermediario en los herbicidas y en la formulación de aditivos para lubricantes. Tres herbicidas se preparan del o-cresol son el ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCP), el ácido 2-metil-4-clorofenoxipropiónico y el 2,4-dinitro-o-cresol (DNOC). El p-cresol de alta pureza se usa como un intermediario en la manufactura del antioxidante 2,6-diterbutil-p-cresol. Los usos mayores de la mezcla de m y p-cresoles son en la producción de ésteres fosfatados, en resinas fenólicas industriales y como disolventes.

Las mezclas de xilenoles se usan en resinas fenólicas industriales, como desinfectantes, en flotación de minerales y en solventes para esmaltes. Las mezclas de xilenoles ricas en 3,5-xilenol y xilenoles con dos átomos de hidrógeno en la posición orto

y/o para, se usan en la producción de resinas fenol-formaldehído. Las mezclas de 3,4-xilenol y 3,5-xilenol, se usan para producir plásticos no tóxicos.

Las mezclas de 2,4-/2,5-xilenol constituyen una materia prima para antioxidantes, especialmente aquellos aplicados a las gasolinas y caucho. El 2,6-xilenol se usa principalmente para producir resinas de óxido de polifenileno y se usa como intermediario para producir policarbonatos

2.5 MÉTODOS DE DISPOSICIÓN Y TRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS

Antes del reuso o disposición, los efluentes cáusticos se llevan a un tanque de evaporación instantánea (flash tank) para remover los hidrocarburos ligeros disueltos.

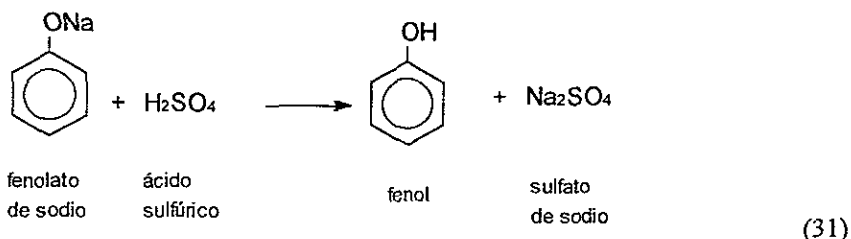
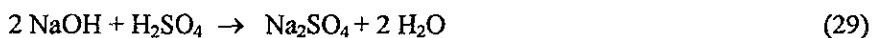
Después de que las opciones para el reuso se han agotado, entonces los efluentes cáusticos, deben disponerse. Los efluentes cáusticos sulfurosos tienen pocas opciones para el reuso y son los más probables de requerir una disposición.

La mayor parte de las refinerías en Estados Unidos, eligen el tratar los efluentes cáusticos a una condición aceptable para la descarga hacia el sistema de tratamiento de aguas de los efluentes de las refinerías.

2.5.1 Métodos Químicos

2.5.1.1 Neutralización de efluentes cáusticos con ácidos minerales^{8,9,17}

Los efluentes cáusticos pueden ser neutralizados por ácidos fuertes, como ácidos minerales. Típicamente, se usa ácido sulfúrico concentrado (98%) para neutralizar la sosa gastada. El ácido sulfúrico reacciona con la sosa, sulfuros, mercapturos, fenolatos y naftenatos para formar sulfato de sodio (Na_2SO_4), agua, H_2S , mercaptanos, fenoles y ácidos nafténicos, respectivamente



Cualquier H_2S generado por la neutralización se envía a incineración, a un quemador de ácidos ó a una unidad de recuperación de azufre. Generalmente, los ácidos nafténicos y fenoles liberados de la sosa son parcialmente solubles en agua pero formarán una fase separada.

La neutralización de las sosas gastadas es una operación por cargas. Una porción de la sosa gastada se transfiere del tanque de residuos cáusticos hacia el tanque de neutralización. Una vez que la circulación de la sosa gastada ha sido establecida, el H_2SO_4 es lentamente bombeado del tanque de almacenamiento hacia el tanque de neutralización. El mezclado del H_2SO_4 con la sosa gastada se lleva a cabo por la acción de agitación de la circulación de sosa gastada a través de un mezclador jet. El calor de neutralización incrementa la temperatura de la disolución cáustica gastada y ayuda a la liberación del H_2S .

La inyección de H_2SO_4 debe ser cuidadosamente monitoreada para controlar la temperatura y el pH. Una vez que la neutralización se ha completado, se continúa la recirculación de sosa gastada por 1 a 2 h. adicionales para asegurar la remoción de H_2S .

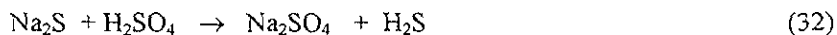
Finalmente, la disolución cáustica neutralizada se enfría y parte de la solución se envía al sistema de tratamiento de residuos. Los tiempos de carga típicos para la neutralización y desagüe hacia el tratamiento de los residuos son de 8 a 24 h.

La determinación del pH para el efluente de la neutralización es crítica para la operación exitosa de la unidad, porque la neutralización de la sosa gastada con H_2SO_4 es una titulación ácido-base. La sosa gastada puede tener sosa libre y una variedad de sales básicas. Consecuentemente, la curva de titulación de la sosa gastada puede tener muchos puntos de inflexión.

Una muestra de alimentación de sosa gastada a la unidad se analiza diariamente en el laboratorio para determinar bases fuertes, alcalinidad total, contenido de sulfuros y contenido de mercapturos. A partir de los resultados de laboratorio y la curva de titulación, la posición del punto final y la velocidad de ácido requerida puede ser determinada.

Los efluentes cáusticos con una alta concentración de fenolatos de sodio y naftenatos pueden causar la formación de una capa de aceites ácidos en el tanque de neutralización. Si se espera esta formación, se pueden instalar orificios desnatadores en el tanque de neutralización. Los ácidos nafténicos y aceites ácidos pueden ser mezclados hacia una unidad de carga de aceite para gas de alumbrado o aceite combustible.

El COD de la sosa neutralizada depende del pH del producto; operando a un pH bajo se convierte más Na_2S y se reduce el COD.



El BOD depende de qué tan efectivamente los fenoles y los ácidos nafténicos son separados y removidos del efluente neutralizado.

2.5.1.2 Neutralización de efluentes cáusticos con gas de FCC⁸

El bióxido de carbono (CO_2) en el gas de ductos de FCC puede utilizarse para neutralizar la sosa gastada. El ácido carbónico se forma cuando el CO_2 se disuelve en agua. El ácido carbónico es un ácido ligeramente más fuerte que el H_2S y es un ácido mucho más

fuerte que el fenol, mercaptanos y algunos ácidos nafténicos. El ácido carbónico libera fenoles y mercaptanos de la disolución de sosa gastada. El CO₂ reacciona con la sosa gastada para formar carbonato de sodio (Na₂CO₃).

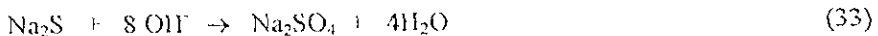
El bióxido de azufre del gas de flujo y los óxidos de nitrógeno forman ácidos cuando se disuelven en la solución de sosa gastada y estos ácidos rápidamente reaccionan con la sosa gastada para formar sales neutras.

El gas de ductos de una FCC está típicamente disponible a una presión de 15 a 20 psig. (1 a 1.4 kg./cm²), esta presión es suficiente para permitir el contacto y el mezclado con las soluciones de sosas gastadas. El gas de flujo de una unidad FCC tiene entre un 10 y 12 % de CO₂ y está a una temperatura de 450 a 550 °F (230 a 290 °C), temperatura suficiente para prevenir la condensación de vapor de agua y la formación de ácido antes de entrar al neutralizador. La sosa gastada se neutraliza en una operación por cargas en un recipiente de acero al carbón horizontal. Un distribuidor rocía el gas a través de la sosa. Los gases que salen del recipiente de neutralización se llevan a incineración.

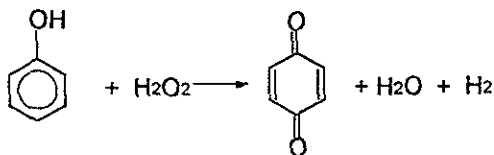
La neutralización se considera completa cuando la concentración del ion sulfuro es 0.2% o menor por titulación potenciométrica con nitrato de plata. En este punto la solución carbonatada caliente está libre de olor y tiene muy poco COD. Un neutralizador que procesa sosas gastadas que contienen gran cantidad de aceites ácidos debe incluir agentes antiespumantes.

2.5.1.3 Oxidación del efluente cáustico con peróxido de hidrógeno^{8,9}

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es un fuerte oxidante que puede utilizarse para neutralizar los efluentes cáusticos sulfurosos. En un ambiente alcalino, el H₂O₂ rápidamente oxida el sulfuro de sodio (Na₂S) a sulfato de sodio (Na₂SO₄)



Los fenoles son oxidados a quinonas:

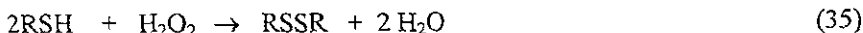


(34)

fenol

p-benzoquinona

Los mercaptanos son oxidados a disulfuros:



La oxidación a sulfato de sodio Na_2SO_4 fácilmente se lleva a cabo cuando las condiciones de reacción como temperatura, tiempo de residencia y concentraciones de reactivos son controladas.

La sosa gastada sulfurosa se bombea a un reactor agitado, donde se mezcla con H_2O_2 . El producto del primer reactor fluye a un segundo reactor donde el pH es ajustado a menos de 9 con H_2SO_4 . Cada reactor está equipado con serpentines de agua de enfriamiento para remover el calor de reacción y una línea de venteo para remover cualquier H_2S o hidrocarburos ligeros que son liberados por las reacciones de neutralización. El gas de venteo es predominantemente H_2S y puede ser enviado a una unidad de recuperación de azufre o a incineración.

Las ventajas de la unidad de neutralización de H_2O_2 son la reducción del COD de la sosa sulfurosa y los bajos costos de inversión de capital. Sin embargo, los costos químicos son altos debido al uso de H_2O_2 .

Algunas refinerías neutralizan parcialmente la sosa gastada usando la oxidación con aire, éste es un método menos costoso y eficiente, y usan el H_2O_2 como paso final de la oxidación.

2.5.1.4 Oxidación con aire de efluentes cáusticos ^{2,4,8,9}

Introduciendo un efluente cáustico sulfuroso a un ambiente de reacción con temperatura y presión elevadas y exceso de oxígeno se promueve la oxidación de Na_2S a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y Na_2SO_4 . La oxidación de Na_2S se mejora conforme la temperatura y presión se incrementan. Sin embargo, las unidades diseñadas para alta temperatura y presión tienen altos costos de capital.

En una unidad de oxidación de aire a baja temperatura y presión, la sosa gastada se bombea desde un tanque de almacenamiento y se presuriza a 100 psig. (7 kg/cm^2). La temperatura de la sosa se incrementa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por intercambio de calor con el producto y por la inyección directa de vapor. La sosa gastada fluye hacia un reactor agitado donde se inyecta aire. El producto oxidado del reactor se envía a un tanque de evaporación instantánea, donde se eliminan los ligeros, se enfría, se ajusta el pH y se envía hacia una planta de tratamiento biológico. El gas de venteo se incinera en un calentador de fuego directo. La unidad de oxidación a baja presión puede tener múltiples etapas. Esta unidad tiene bajos costos de capital y operación.

La unidad de oxidación a baja presión reduce el COD de la sosa gastada aproximadamente un 50% y el BOD en un 20%. Subsecuentemente, la sosa tratada puede requerir una oxidación posterior o un tratamiento aerobio

La oxidación de la sosa gastada puede incrementarse en una unidad que opera a alta temperatura y presión. La presión de la sosa gastada se incrementa a aproximadamente 500 psig. (35 kg/cm^2) y el aire se inyecta. La temperatura de la sosa gastada se incrementa a aproximadamente $220 \text{ }^\circ\text{C}$ por intercambio de calor con el producto e inyección de vapor al reactor. El producto oxidado se envía a un tanque de evaporación instantánea, donde se eliminan los ligeros, se enfría, ajusta el pH y se envía a tratamiento biológico. El gas de venteo se incinera

La oxidación a alta temperatura y presión puede llevarse a cabo en presencia de catalizadores como óxido de cobre u óxido de manganeso soportados en alumina.⁴ La oxidación a alta temperatura y presión reduce el COD de la sosa gastada aproximadamente en un 70% y el BOD a aproximadamente un 50%. La oxidación es mayor que en una unidad a baja presión pero los costos de capital y operación se incrementan.

2.5.2 Métodos Físicos

2.5.2.1 Extracción^{17,21}

La extracción líquido-líquido con disolvente se usa para la separación de compuestos de una disolución líquida por contacto con otro líquido inmiscible en el cual los compuestos son más solubles. En el área de tratamiento de residuos peligrosos se refiere a la extracción de compuestos orgánicos de soluciones acuosas en solventes inmiscibles. Su aplicación principal en el tratamiento de aguas es la remoción de fenoles presentes en los efluentes de las refinerías y plantas de resinas fenólicas.

Los fenoles transferidos a la fase disolvente pueden recuperarse por una subsecuente extracción con sosa. Las eficiencias en la remoción están en el rango del 90 al 98% y pueden exceder el 99% en algunas aplicaciones con el uso de equipo especial. Lurgi desarrolló el proceso Phenosolvan en 1940. Éste usa como disolvente de extracción éter diisopropílico. El disolvente se recupera por destilación y se remueve del refinado por separación con nitrógeno. El proceso Chem-Pro reportó usos de metilisobutilcetona como el disolvente con recuperación por destilación y remoción del refinado por separación con vapor.

Se han medido los coeficientes de distribución entre el fenol y las soluciones acuosas y en mezclas de disolventes orgánicos (acetato de n-butilo y éter isopropílico, acetato de n-butilo y octano, éter isopropílico y octanol, éter isopropílico y benceno, éter isopropílico y tetracloruro de carbono y éter isopropílico y octano). Los máximos coeficientes de

distribución fueron obtenidos con mezclas de alrededor del 50% de éter isopropílico y 50% de 1-octanol en volumen.

La Metil-isobutil cetona es un disolvente preferido debido a su alto coeficiente de distribución y sus propiedades físicas adecuadas para la recuperación del disolvente.

Los disolventes comúnmente empleados para la extracción de fenoles son:

- a) Aromáticos: Benceno, toluéno, cumeno.
- b) Aceites ligeros y alquitranes: Aceite lubricante de gravedad 24.5 °API y temperatura flash 227 °C, aceites hidrogenados.
- c) Fosfatos de tricresilo.
- d) Mezcla de ésteres de ácidos orgánicos: Phenosolvan (mezcla de ésteres alifáticos que ebulen entre 110 a 114 °C, subproducto de la síntesis del metanol que contiene arriba del 85% de acetato de butilo).
- e) Ésteres y cetonas. n-Propil acetato, n-butil acetato, sec-butil acetato, metil-iso-butil-cetona, metil n-butil cetona
- f) Éteres: Éter isopropílico, éter etílico
- g) Otros disolventes: Mezclas de benceno y tricloroetileno (en uso comercial), óxido de difenilo, etc.

Como un proceso de tratamiento, la extracción con disolventes se emplea para remover fenoles en concentraciones de 5,000 ppm. a 10,000 ppm. Una columna de extracción de varias etapas probablemente se requiera para un residuo de baja concentración en fenol.

Los datos necesarios para el diseño de unidades de extracción son: Las solubilidades que determinan el volumen de disolvente requerido, las densidades de la disolución que determinan que tan fácilmente las disoluciones se mezclan y separan, las características de espumación o emulsificación de las soluciones, la selectividad, inmiscibilidad, costo y recuperación del disolvente.

2.5.2.2 Neutralización y separación con vapor ^{2,17} (Químico y Físico)

Otro método de disposición ampliamente usado es la separación con vapor o gas de flujo, por el cual fenoles, mercaptanos, sulfuro de hidrógeno y otros compuestos son removidos. Los gases residuales de la separación son usualmente quemados bajo control.

El proceso de separación permite una gran remoción de H_2S del producto neutralizado. La sosa se bombea a un recipiente de neutralización donde reacciona con H_2SO_4 . El producto se mantiene a un pH de al menos 6, para convertir un gran porcentaje de sulfuro de sodio a H_2S por separación, de acuerdo a la reacción 32.

La torre de separación opera a $140^\circ F$ ($60^\circ C$) y 17.5 psig. (1.2 kg./cm^2). El gas de salida del separador tiene un alto contenido de H_2S el cual debe incinerarse o llevarse a una unidad de recuperación de azufre. El efluente cáustico separado se envía a un reactor con agitación donde se ajusta el pH a 7 con NaOH y después se envía a tratamiento biológico.

La unidad de neutralización y de separación reduce el COD del efluente cáustico en 60% y el BOD en 50%. Sin embargo, un efluente cáustico que contiene altas concentraciones de fenolato de sodio y naftenatos puede tener un alto BOD porque estos hidrocarburos no se remueven por la columna de separación. Los costos de operación son bajos pero los costos de capital son relativamente altos comparados con otras unidades de tratamiento.

2.5.3 Última disposición

2.5.3.1 Incineración ^{3,8}

Como una disposición final algunas refinerías usan incineradores de lecho fluidizado para disponer las soluciones de sosas gastadas. El efluente cáustico se quema a ceniza de óxido de sodio (Na_2O) en presencia de un lecho caliente de arena o arcilla fluidizada. El gas de flujo del incinerador se trata en un lavador de gases húmedos. Esta opción no es atractiva debido a la desventaja de su alto costo de capital y operación, debido a la gran cantidad de

combustible requerido para vaporizar el agua y producir altas temperaturas necesarias para oxidar la materia orgánica. Esta técnica es particularmente aplicable a pequeños flujos que contienen sustancias altamente olorosas o tóxicas.

2.6 PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE SOSAS GASTADAS

Existen varias técnicas de minimización y generalmente se usan en combinación para alcanzar una máxima reducción de residuos. Estas técnicas se usan para reducir el volumen y el costo de disposición de un material residual. La reducción de volumen de residuos incluye una de las técnicas que remueve la porción peligrosa es decir, realizar una separación de la fuente.

La separación de los residuos de la fuente de generación manejando el residuo peligroso separadamente del no peligroso reduce el volumen de residuo que debe ser tratado, el costo de disposición y la posibilidad de contaminación con otro material residual. Adicionalmente el residuo no contaminado puede ser reutilizable en el proceso o puede ser enviado a otro proceso para su recuperación.

Los ácidos cresílicos pueden removerse de la sosa gastada por neutralización. Las impurezas de azufre pueden removerse antes de la neutralización por oxidación a disulfuros y/o después de la neutralización por extracción.

La neutralización puede llevarse a cabo con gases ácidos como CO_2 , SO_2 o H_2S o por ácidos minerales. Los subproductos de la neutralización son carbonato de sodio, sulfito de sodio y sulfuro de sodio. (Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_2S)

Después de la neutralización y la remoción de aceite, agua y azufre, el ácido cresílico puede separarse en una variedad de fracciones homólogas fenólicas.

2.6.1 Merichem Co.^{5,6}

El proceso básico incluye muchas innovaciones ecológicas como la incineración de aire contaminado y un sistema de manejo de agua.

La sosa gastada, recolectada de muchas refinerías y mezclada con agua reciclada, se burbujea con aire para eliminar trazas de componentes nocivos. El aire de salida se incinera antes de liberarlo a la atmósfera. La sosa gastada se extrae entonces con un solvente inmiscible para la remoción de los compuestos sulfurados.

La sosa gastada purificada se neutraliza con sulfuro de hidrógeno, un producto residual de las refinerías en Houston, Texas, en un sistema de reacción y se separa una fase principal de ácido cresílico crudo y otra de sulfuro de sodio acuoso.

El licor de sulfuro de sodio, después de extraerse para la remoción de fenoles es alimentado a un evaporador de triple efecto y posteriormente separado para la venta como concentrado de sulfuro de sodio/ hidrosulfuro de sodio para uso en la industria del papel y en la limpieza y concentración de minerales.

El condensado de vapor de agua formado en esta etapa se pone en contacto con gas natural para remover compuestos olorosos, después se pasa a una torre de enfriamiento. El gas natural se usa como combustible en el incinerador de aire del proceso final.

Antes de ser introducido en el incinerador de aire residual, que opera a 1370°C, el aire de proceso de todas las otras partes de la planta se lava con solución alcalina

El agua condensada de los evaporadores se envía al sistema de manejo de agua para su reuso y disposición. Toda el agua de la planta (incluyendo el agua de lluvia) se recicla en un sistema integrado. El agua se libera al ambiente casi completamente como vapor de agua de las torres de enfriamiento

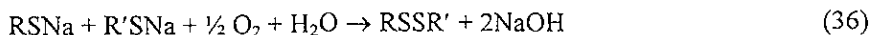
Después de la separación de la fase principal, el ácido cresílico crudo se destila para remover el residuo alquitranado. Finalmente, el ácido cresílico crudo entra a un tren de fraccionamiento donde se separa en sus constituyentes y/o mezclas comerciables.

Las fracciones de isómeros fenólicos recuperadas que son comercialmente significativas son:

- | | |
|-----------------|--|
| a) Fenol. | d) Xilenoles mezclados y etilfenoles. |
| b) o-Cresol. | e) Alquilfenoles (C ₃ y C ₄). |
| c) m,p -Cresol. | f) Varias mezclas de ácido cresílico combinadas. |

2.6.2 Northwest Petrochemical ¹⁰

El proceso inicia con la oxidación de los toles en la solución alcalina con aire para dar disulfuros, los cuales son decantados como una capa oleosa.



Los fenoles son entonces obtenidos de la fase acuosa alcalina en una columna empacada con un flujo a contracorriente de CO₂ y separados.

Los fenoles todavía presentes en la fase carbonato-bicarbonato (2-6%) se extraen con un solvente orgánico, de los cuales son extraídos nuevamente con una fase acuosa alcalina, la cual se regresa a la columna

La composición típica de la mezcla de fenoles obtenida de esta forma es, 20% fenol, 18% o-cresol, 22% m-cresol, 9% p-cresol, 28% xilenol (los 6 isómeros mas etilfenol), y 3% de fenoles de alto peso molecular. Esta mezcla es separada por destilación en fenol, o-cresol, una mezcla de m-/p-cresol y xilenoles, o mezclas en las cuales los constituyentes particulares predominan.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MUESTREO EN LAS REFINERÍAS DE TULA Y SALAMANCA

Se realizaron dos visitas a la Refinería de Tula y dos visitas a la Refinería de Salamanca. Estas visitas tuvieron como objetivos, primero conocer la forma en que son manejadas las sosas gastadas en cada Refinería y por otro lado obtener información por parte de los Ingenieros que están a cargo de su manejo. Otro de los objetivos fue poder obtener muestras representativas de las sosas gastadas, estas muestras fueron obtenidas en cada uno de los puntos en que son generadas, ya sea directamente de un tanque o en la purga de alguna bomba así como también del tanque donde se mezclan.

Actualmente en ambas refinerías, las sosas gastadas se incineran en el quemador, diluyéndolas con hidrocarburos ligeros (butanos, pentanos, hexanos) quedando solo un residuo sólido de óxido de sodio y un poco de líquido, del cual no se pudo obtener una muestra por ser muy riesgoso obtenerla a la orilla del quemador.

3.1.1 Muestreo en la "RIAMA", Salamanca, Gto.

Durante la visita a la Refinería Ing. Antonio M. Amor (RIAMA) se obtuvo información de campo. Se visitaron las plantas primarias, de desintegración catalítica en fase fluida (FCC2), hidrodesintegradora de residuos (U13) y alquilación.

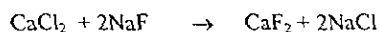
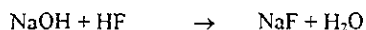
El consumo de sosa en la planta de FCC2 durante el mes de septiembre fue de 7.2 kg/ MBls (5 580 kg./mes) para gasolina y 16 kg /MBls (4 960 kg /mes) para LPG. En total se consumen aproximadamente 10 540 kg/mes.

Tabla 10. Servicio y concentración de la sosa usada en la refinería de Salamanca

PLANTA	PROCESO	SERVICIO	CONCENTRACION
Primaria No.1	Tradicional de endulzamiento (solo prelavador)	Gasolina	15 % peso
Primaria No.2*	Tradicional de endulzamiento (solo prelavador)	Gasolina	15 % peso
FCC2	Merox	Gasolina	5-7 % peso
	Merox	LPG	5-7 % peso
U13	Oximer	Gasolina	5-10 % peso
	Merox	LPG	5-7 % peso
Alquilación**	Tradicional de endulzamiento (solo prelavador)	ASA ¹	5 % peso

*A esta planta llega gasolina del proceso TCC cuando esta planta está en operación

**Esta sosa recibe un tratamiento posterior:



1 Aceite soluble en ácido

Las muestras obtenidas durante las visitas a la Refinería de Salamanca se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 11. Muestras obtenidas en la refinería de Salamanca.

PLANTA	FCC 2		U.13	Primaria No. 2 con TCC en operación	Mezcla de sosas gastadas
PROCESO	Merox Gasolina		Oximer	Tradicional de endulzamiento Gasolina	
TANQUE:	TV 44F	11E*	FA 106	FB 901	TV 907 A

*Obtenida durante la segunda visita a la refinería

3.1.2 Muestreo en la Refinería "Miguel Hidalgo", Tula, Hgo.

En la planta de desintegración catalítica en fase fluida FCC2 se obtuvo información sobre los tanques que utilizan sosa:

Tabla 12. Tanques que utilizan sosa en la planta FCC2 de la Refinería de Tula

TANQUE	ESPECIFICACIÓN (% peso)	SERVICIO
138 F	6	Gasolina
139 F	19	Gasolina
143 F	19	LPG
145 F	19	LPG
146 F	19	LPG
147 F	10	LPG
175 F	6	Pentanos
176 F	19	Pentanos

El consumo de sosa en la refinería de Tula durante el mes de junio y julio se presenta a continuación.

Tabla 13. Consumo de sosa* en la refinería de Tula

	CATALITICA 1	CATALITICA 2
Junio	9050 kg/mes= 14.92 kg/MBIs	11069 kg/mes= 13 kg/MBIs
Julio	8100 kg/mes= 14.82 kg/MBIs	9513 kg/mes= 9.59 kg/MBIs

* Sosa al 50% en peso

En la Refinería no se cuentan con medidores de flujo de sosas gastadas, sin embargo en planta se informó que los tanques que más consumen sosa son los que lavan gasolina. Para el endulzado de LPG se utiliza amina y sosa. Para el endulzado de pentanos se utiliza sosa. La gasolina y LPG procesados en la FCC1 y FCC2 se presentan en las siguientes tablas:

Tabla 14. Gasolina y LPG procesados en FCC1 (Bls/día)

	GASOLINA	LPG
Junio	20 054	7 543
Julio	17 195	6 580
Agosto	16 271	6 034

Tabla 15. Gasolina y LPG procesados en FCC2 (Bls/día)

	GASOLINA	LPG
Junio	21 813	7 272
Julio	23 717	8 255
Agosto	21 907	7 601

Aproximadamente se procesan 4 500 Bls/día de pentanos.

Las muestras obtenidas durante las visitas a la Refinería de Tula se presentan en la siguiente tabla

Tabla 16. Muestras obtenidas en la refinería de Tula

PLANTA	FCC 1	FCC 2		Mezcla de sosas gastadas
PROCESO	Mercox Gasolina	Oximer Gasolina		
TANQUE	11 E	138 F*	139 F*	TV 100

* Durante la segunda visita se obtuvieron otras muestras de estos tanques

3.2 MEDIDAS DE SEGURIDAD PARA EL MANEJO DE EFLUENTES CÁUSTICOS EN EL LABORATORIO

3.2.1 Manejo de Sosas Gastadas.

Debido a su gran alcalinidad, su olor fuertemente penetrante y desagradable por la presencia de mercapturos, sulfuros, fenolatos y su contenido de sulfuro de hidrógeno disuelto, las sosas gastadas son consideradas como residuos peligrosos, por tal motivo es necesario tomar medidas para prevenir cualquier riesgo durante su manejo en el laboratorio.

Las soluciones fuertemente alcalinas, producen quemaduras al contacto con la piel y los ojos. El fenol y los cresoles obtenidos durante las neutralizaciones son corrosivos y tóxicos si son absorbidos por la piel, causando severas quemaduras.

Para el manejo de sosas gastadas debe prevenirse todo contacto con el líquido usando:

- a) Guantes de seguridad
- b) Goggles
- c) Bata
- d) Zapato de seguridad

Cualquier ropa o zapato que estuvo en contacto debe removerse inmediatamente y puede volver a usarse sólo después de lavarse. Si llega a caer en alguna parte del cuerpo es necesario lavarse con abundantes cantidades de agua. La piel puede neutralizarse con una solución buffer de un ácido débil, como ácido acético-acetato de sodio.

Las precauciones generales tomadas para minimizar la concentración en el aire de gases de sulfuro de hidrógeno y olores desagradables característicos de los mercapturos, sulfuros, sulfuro de hidrógeno y fenoles son

- Mantener todos los recipientes que contengan sosa gastada bien cerrados con tapones de hule y alejados de ácidos fuertes (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico) y sustancias fuertemente oxidantes como peróxido de hidrógeno ó permanganato de potasio, ya que algún contacto con éstos produciría una reacción de neutralización con una rápida liberación de gases tóxicos.
- De preferencia trabajar con la menor cantidad posible de sosas gastadas durante las determinaciones analíticas.
- Al transferir el líquido de un recipiente a otro realizarlo en la campana, con la ayuda de agujas de transferencia a través del sistema que se muestra :

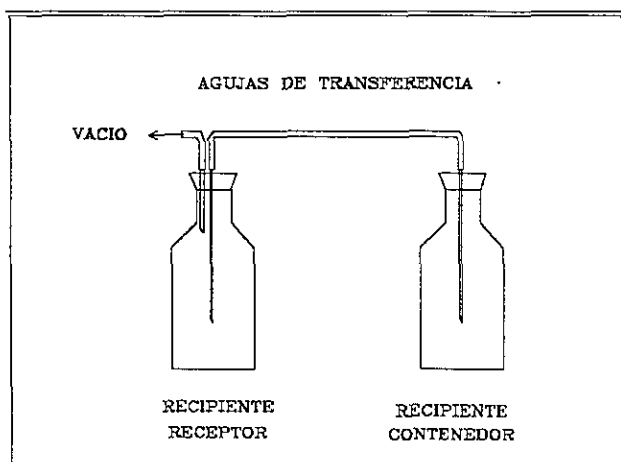


Figura 4. Sistema para transferir sosas gastadas.

- Todo material que haya estado en contacto con sosas gastadas debe lavarse inmediatamente.

3.2.2 Sistema de eliminación de H_2S

Durante la titulación con ácido clorhídrico de las muestras de sosas gastadas, se libera H_2S . En las sosas gastadas sulfurosas la cantidad de este gas es apreciable.

detectándose su olor característico a huevo podrido. El sulfuro de hidrógeno tiene algunas propiedades²³ que lo hacen muy peligroso:

1. Alta toxicidad
2. Flamabilidad, se enciende espontáneamente a 260 °C (comparado con 537 °C para el metano) y forma una mezcla explosiva con el aire cuando el contenido de sulfuro de hidrógeno es 4-44% en volumen (comparado con 5-15 % para el metano).
3. Densidad: Es un gas más denso que el aire, por lo que se acumula en las áreas bajas de las instalaciones.
4. Capacidad de corroer al acero.
5. Insidioso. Personas intoxicadas con sulfuro de hidrógeno, no perciben su olor característico a huevo podrido antes de alcanzar la concentración umbral peligrosa (50-100 ppm) .

La máxima concentración tolerable de sulfuro de hidrógeno durante una exposición prolongada es de 10 ppm. Si se trabaja a concentraciones entre 50 y 250 ppm se necesitan medidas protectoras. Existe riesgo de muerte a concentraciones mayores a 300 ppm.

Debido a que este gas es altamente tóxico y venenoso fue necesario diseñar un sistema cerrado para la eliminación de éste, realizando las pruebas analíticas y reacciones de neutralización en la campana de extracción. Se utilizan columnas de absorción con DEA (5 N) y NaOH (1 N) y los gases que no se absorbieron se queman en el mechero antes de ser liberados a la atmósfera.

3.3 CARACTERIZACIÓN.

3.3.1. Determinación de pH

La determinación del pH se realizó de acuerdo al método ASTM D-1293-84 "Standard Test Method for pH of Water"²⁴ el cual consiste básicamente en lo siguiente:

Se calibra el potenciómetro con soluciones buffer de pH 12.45 (solución de hidróxido de calcio), 10 (bicarbonato de sodio y carbonato de sodio), 7 (solución de fosfato dihidrógeno de potasio y fosfato hidrógeno de disodio anhidro) y 4 (solución de ftalato hidrógeno de potasio). El potenciómetro que se utilizó es de la marca Extech modelo 695 que viene integrado con un termómetro y un electrodo de membrana de vidrio-calomel y permite hacer mediciones de pH, voltaje y conductividad. La muestra se coloca en un matraz de 3 bocas debidamente cerrado; con el electrodo y el termómetro sumergidos en la muestra. De una de las bocas se conecta una manguera de hule "Nalgene" a una columna con solución de DEA(5N) y de ésta se conecta otra manguera a una columna de NaOH(1N) de donde sale un tubo de acero inoxidable hacia un mechero como se muestra en la figura 5 La determinación se realiza manteniendo una agitación constante y registrando el pH a una temperatura de 25°C.

El material necesario es.

- Potenciómetro integrado con electrodo y termómetro
- Matraz de 3 bocas de 250 mL
- Agitador electromagnético
- Probetas de 70 y 45 mL.
- Mechero
- Manguera de hule "Nalgene"
- Tapones de hule o septum

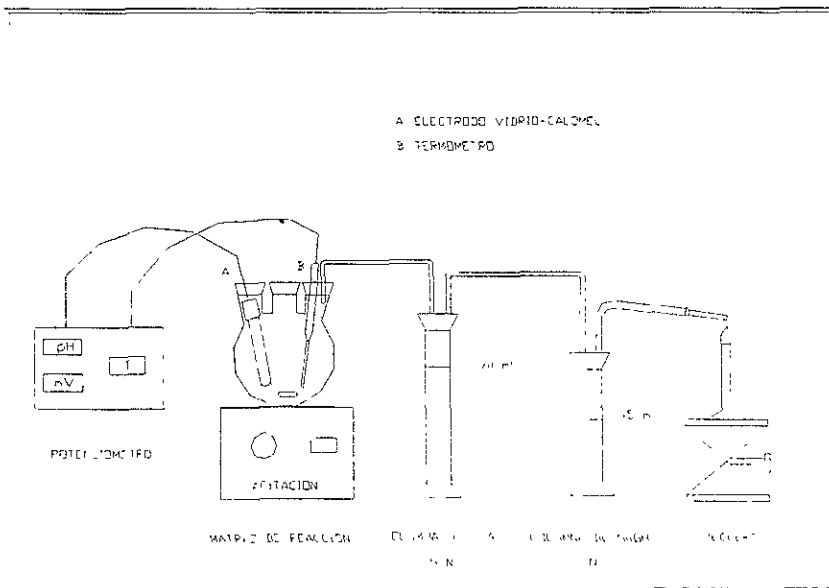


Figura 5 Sistema para la determinación de pH

3.3.2. Determinación de la gravedad específica

Este parámetro se determinó de acuerdo al método ASTM D 1298 "Standard Practice for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method"²⁵ El método consiste en colocar la muestra en un cilindro, en este caso se utilizó una probeta de 250 mL, se sumerge el hidrómetro y se registra la lectura. Se registra la temperatura de la muestra. Los hidrómetros utilizados están calibrados para obtener una lectura de la gravedad específica a 20/4°C

El material necesario es:

- Hidrómetros graduados en los intervalos de 1.0-1.1, 1.1-1.2, 1.2-1.3 y 1.0-1.5 y calibrados a 20/4°C
- Probeta 250 mL
- Termómetro
- Tapones de hule o septum

3.3.3 Determinación de alcalinidad total y % gastado (bases débiles)

La determinación de la alcalinidad total y el % gastado de sosa se realizó de acuerdo con el método UOP 209-76T “ Potentiometric Analysis of Used Refinery Caustic Solutions”²⁶. El método consiste básicamente en lo siguiente:

Se toman 25 mL de la muestra y se aforan a 500 mL con agua destilada, de ahí se toma una alícuota de 10 mL a la que se agrega 100 mL de agua destilada. Esta solución se coloca en el matraz de 3 bocas debidamente cerrado en un sistema como el que se muestra en la figura 6. Se inicia la agitación y posteriormente la titulación de la muestra con HCl 0.1N agregándolo en incrementos de 0.2 mL. Se registran los datos de pH contra volumen de ácido agregado. Las curvas de titulación potenciométrica se encuentran en el apéndice B.

Se utilizó el mismo potenciómetro empleado para la determinación de pH. El electrodo es de membrana de vidrio-calomel, de la misma marca del potenciómetro. Las especificaciones del electrodo proporcionadas por el distribuidor son:

- Rango de Medición de pH: 0-14
- Rango de Temperatura: 0 - 100° C
- Electrodo de referencia: Calomel.
- Electrodo indicador: Membrana de vidrio.

El material necesario es:

- Bureta de 50 mL;
- Potenciómetro integrado con electrodo y termómetro
- Matraz de 3 bocas de 250 mL.
- Agitador electromagnético
- Probetas de 70 y 45 mL.

- Mangueras de hule “Nalgene”
- Mechero
- Tapones de hule o septum

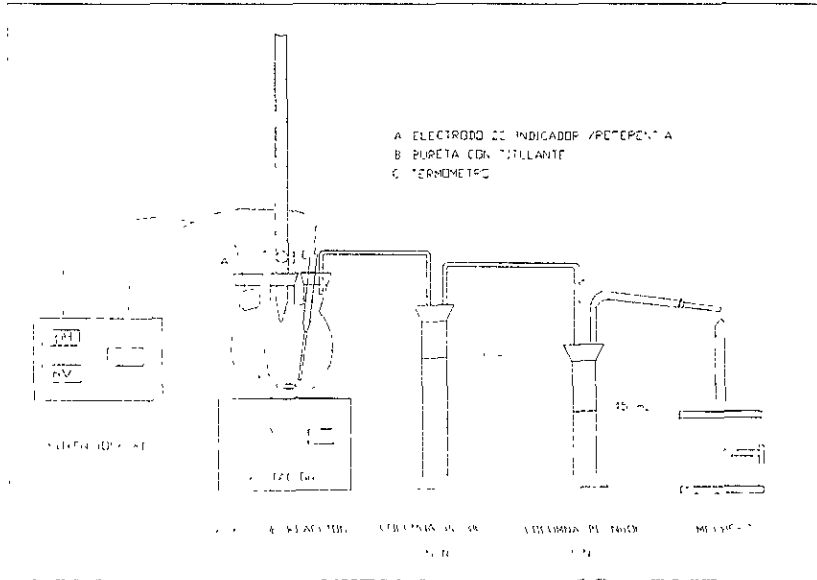


Figura 6. Sistema para la determinación de alcalinidad total, % gastado de soda, sulfuros y mercapturos.

3.3.4. Determinación de aceites ácidos (% peso)

La determinación de aceites ácidos se realizó siguiendo el método UOP 743-73T “Acid Oils in Refinery Caustic by Liberation”²⁸ Este método consiste en la neutralización de la soda hasta un pH de 3 con HCl para asegurar la liberación de los aceites ácidos, determinando el porcentaje en peso por gravimetría.

El procedimiento es el siguiente. Se determina el peso de una muestra de soda gastada de 50 ml. y se coloca en un matraz de 3 bocas en un sistema como el que se muestra en la figura 7. La neutralización se realiza con HCl (37.6 %) agregando éste

lentamente para prevenir un rápido aumento de la temperatura y una gran liberación de gases. El baño de enfriamiento es una mezcla de hielo y agua, la temperatura de la muestra durante la determinación estuvo entre 4 y 6°C. Una vez alcanzado el valor de pH de 3, se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente; posteriormente se vacía a un embudo de separación. Se separa la fase orgánica y se determina el peso de ésta.

En algunas muestras como la 11E del proceso Merox Gasolina, la separación de fases no es claramente visible y es necesario extraer los aceites ácidos con éter. Se realizaron 3 extracciones de 100 mL con éter. El solvente se evaporó en un rotavapor y se determinó el peso del extracto de aceites ácidos.

El material necesario es:

- Bureta de 50 mL:
- Potenciómetro integrado con electrodo y termómetro
- Matraz de 3 bocas de 250 mL
- Agitador electromagnético
- Probetas de 70 y 45 mL
- Mangueras de hule “Nalgene”
- Mechero
- Tapones de hule o septum
- Balanza analítica
- Embudo de separación
- Rotavapor

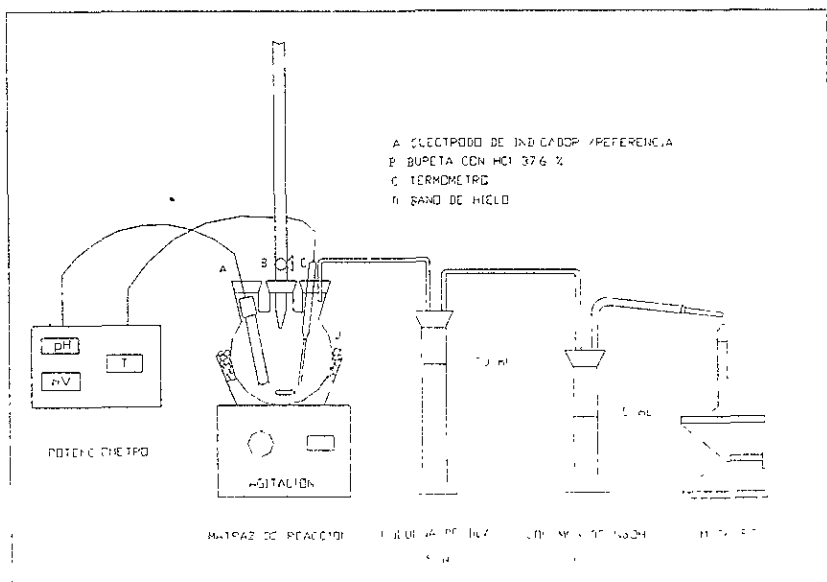


Figura 7. Sistema para la determinación de aceites ácidos

3.3.5. Determinación de sulfuro de sodio Na_2S y mercapturo de sodio RSNa

La determinación de sulfuros y mercapturos de sodio se realizó de acuerdo a la norma UOP 209-76T "Potentiometric Analysis of Used Refinery Caustic Solutions"²⁶ que consiste básicamente en lo siguiente:

Se pesa una cantidad de muestra que depende de la cantidad de sulfuros y mercapturos esperada y se mezcla con 100 mL de solvente de titulación. Este solvente permite que la muestra permanezca en un ambiente inerte, previniendo la oxidación con el aire de los mercaptanos antes de su determinación. El solvente está preparado con iguales volúmenes de alcohol isopropílico y solución 1N de hidróxido de sodio y 1% en volumen de hidróxido de amonio. La solución se almacena bajo nitrógeno.

La muestra se titula con AgNO_3 en solución alcohólica 0.1 N ó 0.01 N dependiendo de la cantidad de sulfuros y mercapturos presentes. El titulante se agrega en incrementos de

0.5 mL y cerca del punto de equivalencia de 0.2 mL. Se registran los datos de milivoltios (mV) contra volumen de nitrato de plata agregado. Las curvas de titulación potenciométrica se encuentran en el apéndice B.

El equipo y material utilizado es similar al empleado en la determinación de alcalinidad y porcentaje gastado mostrado en la figura 3, sólo que el electrodo es de ion selectivo $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ de la marca Phoenix y el titulante es AgNO_3 . Las especificaciones del electrodo proporcionadas por el distribuidor son:

- Rango de Medición: Iones plata $\text{Ag}^+ = 1.0 \cdot 10^{-7}$ M (107 900 - 0.01 ppm)
Iones sulfuro $\text{S}^{2-} = 1.0 \cdot 10^{-7}$ M (32100 - 0.003 ppm)
- Rango de Temperatura: 0 - 80° C
- Tiempo de respuesta: 20 seg.
- Interferencias: Hg^{2+} , Hg^+
- Electrodo de referencia. Doble unión.
- Electrolito de referencia: KNO_3

3.3.6. Determinación de fenoles y tiofenoles

Para la determinación del contenido de fenoles y tiofenoles en las muestras se consideró el método UOP 262-59 "Phenols and Thiophenols in Petroleum Products"²⁷ que se basa en la técnica analítica de espectrofotometría de ultravioleta

El procedimiento resumido es el siguiente. Se calibra el espectrofotómetro a absorbancia cero en el rango de longitud de onda de 220 a 400 nm con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 0.4%. A continuación, se preparan las muestras pesando de 25 a 30 mg (aproximadamente una gota) de sosa gastada y aforando a 50 mL con solución de hidróxido de sodio al 10% en peso. Se mide la absorbancia a 265 nm (corrección por interferencia con tiofenoles) y 290 nm (fenoles). Si las lecturas no están entre 0 y 0.8 de absorbancia, se hacen diluciones sucesivas de la solución original con hidróxido de sodio al

0.4% en peso, registrando los volúmenes de alícuota tomados y el volumen a la cual se afora. Se determinan también las absorbancias a 238 (tiofenoles), 325 y 350 nm. (corrección por línea base). Los espectros de absorción ultravioleta se encuentran en el apéndice D.

El equipo y material empleado es.

- Espectrofotómetro de ultravioleta Perkin Elmer UV/V/S Spectrometer Lambda 2 en línea con software.
- Pipetas volumétricas de 1 y 5 mL
- Gotero
- Matraces aforados de 25, 50 y 100 mL.
- Celdas de cuarzo de 1cm de longitud

3.4 PRUEBAS PRELIMINARES

3.4.1 Neutralización

Se realizan algunas pruebas preliminares de separación de fenoles de la muestra 11E obtenida en la segunda visita a la refinería de Salamanca y de la muestra 139F obtenida en la segunda visita a la refinería de Tula tomando en consideración lo siguiente:

1. De las metodologías anteriormente mencionadas a nivel laboratorio se aplicará la neutralización con ácido sulfúrico. Se descarta el uso de HCl, por ser un ácido muy corrosivo y el uso de H₂S por ser un gas muy tóxico.

2. En cuanto a la neutralización con gas de FCC se descarta por la dificultad de manejo dentro del laboratorio E-212 de la Facultad de Química, U.N.A.M.

El equipo empleado para realizar las neutralizaciones, es similar al utilizado en la determinación de alcalinidad mostrado en la Figura 3

El material necesario es:

- Bureta de 50 mL:
- Matraz de 3 bocas de 250 mL.
- Potenciómetro integrado con electrodo y termómetro
- Agitador electromagnético
- Probetas de 70 y 45 mL.
- Manguera de hule “Nalgene”
- Mechero
- Tapones de hule o septum
- Embudo de separación de 250 mL.

Metodología:

- 1 Se transvasan 50 mL de la muestra de sosas gastadas al matraz de 3 bocas de 250 mL por medio de las agujas de transferencia en la campana de extracción.
2. Se llena la bureta de 50 mL con ácido sulfúrico concentrado al 98% o diluido 1:1 en volumen
- 3 Se monta el equipo, asegurándose que no haya fugas para evitar la salida de gases.
- 4 Se inicia la agitación.
5. Se adiciona lentamente gota a gota el ácido sulfúrico, controlando la dosificación del ácido para evitar un rápido aumento de la temperatura y una gran liberación de gases.
- 6 Después de aproximadamente cada 2 mL agregados, suspender la agitación y la dosificación y dejar reposar un momento para observar si se han formado las dos fases
- 7 Una vez apreciadas las dos fases, registrar la temperatura, el pH y la cantidad de ácido utilizado

8. Transferir el matraz a la campana y vaciar la mezcla a un embudo de separación, dejar reposar para permitir la separación de fases.

9. Drenar la fase acuosa por la parte inferior del embudo y separar la fase orgánica por la parte superior.

A continuación en la tabla 17 se encuentran las neutralizaciones realizadas:

Tabla 17. Neutralizaciones con ácido sulfúrico

MUESTRA	VOLUMEN DE LA MUESTRA	CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO
11E	50 mL	Diluido 1:1 en vol.
11E	50 mL	98 % peso
139F	50 mL	98 % peso

3.4.2 Extracción

Se realiza la extracción con éter y con tolueno de los fenoles contenidos en las fases acuosas obtenidas de la neutralización y se determina el contenido de fenoles remanente en la fase acuosa por espectroscopía U.V de acuerdo al método UOP 262-59.

El material necesario es

- Embudo de separación de 250 mL.
- Matraces Erlen Meyer de 125 mL.
- Probeta graduada
- Tapones de hule o septum
- Soporte universal con pinzas y aro
- Espectrofotómetro de U V

Metodología.

1. Se mide el volumen de la fase acuosa y se vacía al embudo de separación
2. Se mide y adiciona la cantidad de solvente al embudo
3. Se tapa el embudo y se agita la mezcla

4. Se abre la válvula para eliminar la presión del sistema. Se repite la agitación.
5. Se deja reposar la mezcla hasta que se observa la separación de fases
6. Se drena primero la fase acuosa por la parte inferior del embudo a un matraz y se vacía la fase orgánica por la parte superior a otro matraz.
7. Se regresa la fase acuosa al embudo y se continúan las extracciones.

Se realizaron las siguientes extracciones con éter de los fenoles contenidos en las fases acuosas:

Tabla 18. Extracciones con éter

MUESTRA	NEUTRALIZADA CON ACIDO	VOLUMEN FASE ACUOSA	VOLUMEN DE ETHER	NUMERO DE EXTRACCIONES
11E	Diluido 1:1	30 mL.	30 mL.	3
11E	98 % peso	20 mL.	20 mL.	3
139F	98 % peso	5 mL.	5 mL	3

Se realizaron las siguientes extracciones con tolueno de los fenoles contenidos en las fases acuosas:

Tabla 19. Extracciones con tolueno

MUESTRA	NEUTRALIZADA CON ACIDO	VOLUMEN FASE ACUOSA	VOLUMEN DE TOLUENO	NUMERO DE EXTRACCIONES
11E	Diluido 1:1	30 mL.	30 mL.	3
11E	98 % peso	25 mL	25 mL.	3
139F	98 % peso	5 mL.	5 mL	3

Para el análisis de las muestras y de las fases orgánicas obtenidas después de las neutralizaciones y extracciones se utilizó un cromatógrafo de gases de la marca HP5890 Serie II con detector infrarrojo. El porcentaje en área reportado es directamente proporcional al porcentaje en peso del compuesto en la muestra. Los análisis cromatográficos se encuentran contenidos en el apéndice E.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN

En el capítulo III se especificaron las muestras obtenidas en la refinería de Salamanca (Tabla 11) y en la refinería de Tula (Tabla 16). Como primer paso para la caracterización de las muestras se identificó su apariencia. El color y la viscosidad son parámetros que nos pueden indicar en cierta forma la procedencia de la muestra y los posibles compuestos presentes. Es importante identificar si la muestra lleva ligeros que muchas veces se arrastran durante el lavado de las gasolinas formando una fase en la superficie. Por análisis cromatográfico se identificaron los compuestos presentes siendo éstos pentanos, hexanos y heptanos.

En las siguientes tablas se presenta la apariencia de las muestras:

Tabla 20. REFINERÍA “ING. ANTONIO M. AMOR”, SALAMANCA, GTO.

PLANTA	PROCESO	TANQUE	APARIENCIA
FCC 2	Merox Gasolina	TV 44F	Presenta una sola fase de coloración café rojiza a negra
U13 Recuperadora de vapores	Oximer	FA 106	Líquido amarillo paja, no viscoso y con sólidos negros que se depositan en el fondo
Primaria No 2	Tradicional endulzamiento de gasolina	FB901	Líquido de color amarillo a café claro que presenta una sola fase sin presencia de sólidos sedimentados o en suspensión
FCC2	Merox Gasolina	11E	Presenta una sola fase de coloración negra a café oscuro y ligeramente viscosa.
Mezcla de todas las sosas gastadas		TV907A	Se encuentra mezclada con ligeros que forman una fase superior de coloración amarilla, la fase inferior es de color café rojizo a negro y viscosa

Tabla 21. REFINERÍA “MIGUEL HIDALGO”, TULA, HGO.

PLANTA	PROCESO	TANQUE	APARIENCIA
FCC1	Merox Gasolina	11E	Presenta una sola fase de coloración negra a café oscuro y ligeramente viscosa.
FCC2	Oximer Gasolina	138F	Presenta una sola fase de coloración amarilla a café, con sólidos negros en la superficie
	Oximer Gasolina	139F	Se encuentra mezclada con ligeros. La fase inferior es de color negro y altamente viscosa, con olor fuertemente penetrante
Mezcla de todas las sosas gastadas		TV100	Se encuentra mezclada con ligeros que forman una fase superior. La fase inferior acuosa tiene un color café rojizo y es de aspecto viscoso

En las tablas 22 a 25 se muestran los resultados analíticos de los parámetros de caracterización de las muestras obtenidas en las refinerías durante las visitas

Tabla 22. REFINERÍA "ING. ANTONIO M. AMOR", SALAMANCA, GTO.
(Primera Visita. Muestras obtenidas el 14/VII/97.)

PLANTA	FCC 2	E 13	Primaria No. 2 con TCC en operación	Mezcla de sosas gastadas
PROCESO	Merox Gasolina	Oximer	Tradicional de endulzamiento Gasolina	
TANQUE	TV 44F	FA 106	FB 901	TV 907 A
pH (25 °C)	13.42	12.15	12.82	13.62
Gravedad específica 20 / 4°C	1.081	1.045	1.047	1.078
Alcalinidad Total (% peso de NaOH)	6.51	5.52	6.52	4.47
% Gastado (bases débiles)	61.36	94.44	71.12	23.33
Accites Ácidos (% en peso)	2.41	< 1	18.11	3.91
Na ₂ S (% en peso)	2.27	3.52	2.88	0.096
Mercaptanos (% en peso)	0.23	0.0	1.504	0.096
Fenoles (% en peso)	2.39	1.33	13.71	2.29
Tiofenoles (% en peso)	0.29	0.89	11.68	0.24

Tabla 23. REFINERÍA “ING. ANTONIO M. AMOR”, SALAMANCA, GTO.
(Segunda Visita. Muestras obtenidas el 9/IX/97.)

PLANTA	FCC 2
PROCESO	Merox Gasolina
TANQUE	11E
pH (25°C)	13.62
Gravedad específica 20 / 4°C	1.136
Alcalinidad Total (% peso de NaOH)	5.91
% Gastado (bases débiles)	30.95
Aceites Ácidos (% en peso)	25.57
Na ₂ S (% en peso)	0.029
Mercaptanos (% en peso)	0.026
Fenoles (% en peso)	5.76
Tiofenoles (% en peso)	0.53

Tabla 24. REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.
(Primera Visita. Muestras obtenidas el 12/V/97.)

PLANTA	FCC 1	FCC 2		Mezcla de sosas gastadas
PROCESO	Mercox Gasolina	Oximer Gasolina		
TANQUE	11 E	138 F	139 F	TV 100
pH (25 °C)	13.06	13.51	13.78	13.4
Gravedad específica 20 / 4°C	1.242	1.141	1.253	1.153
Alcalinidad Total (% peso de NaOH)	7.47	11.64	22.37	14.99
% Gastado (bases débiles)	42.87	41.09	24.19	54.69
Accites Ácidos (% en peso)	11.44	14.33	23.5	4.56
Na ₂ S (% en peso)	0.0	0.73	0.14	5.8
Mercaptanos (% en peso)	0.64	2.62	3.66	0.66
Fenoles (% en peso)	4.77	8.84	12.16	1.98
Tiofenoles (% en peso)	2.13	12.12	13.22	1.64

Tabla 25. REFINERÍA “MIGUEL HIDALGO”, TULA, HGO.
(Segunda Visita. Muestras obtenidas el 19/IX/97.)

PLANTA	FCC 2	
	Oximer Gasolina	
PROCESO		
TANQUE	138 F	139 F
pH (25 °C)	13.34	13.57
Gravedad específica 20 / 4 °C	1 096	1.182
Alcalinidad Total (% peso de NaOH)	8.76	19.28
% Gastado (bases débiles)	18.38	57.88
Aceites Ácidos (% en peso)	<1	61.93
Na ₂ S (% en peso)	0.93	1.38
Mercaptanos (% en peso)	0 0	7 85
Fenoles (% en peso)	0 013	16.16
Tiofenoles (% en peso)	0 08	13.95

A continuación se explica de qué forma se obtuvieron los resultados de los parámetros de la caracterización a partir de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio.

A) Determinación de pH

El pH se determinó por lectura directa a una temperatura de 25°C. Algunas veces fue necesario calentar un poco la muestra para determinar su valor a dicha temperatura.

B) Determinación de la gravedad específica

La determinación de la gravedad específica se realizó también por lectura directa a una temperatura de 20°C.

C) Determinación de la alcalinidad y el % gastado de sosa

La determinación de la alcalinidad se realiza a partir de las curvas potenciométricas de pH. Como se puede observar en la curva potenciométrica 1 para la muestra 139F, se observan dos cambios de pH. Para determinar los puntos de equivalencia se traza una gráfica de diferencial de pH contra diferencial de volumen (primera derivada), el máximo determina el punto final o punto de equivalencia. En la gráfica 1 se encuentra la primera derivada, observándose claramente dos puntos de equivalencia. El primer punto determina la base fuerte presente que se registra a un volumen de 28.2 mL y a un pH de 8.27.

La base fuerte se calcula como sigue

$$\text{Base fuerte (B). \% en peso de NaOH} = \frac{4 \cdot I \cdot D \cdot E}{W \cdot V}$$

donde:

F = Volumen de ácido utilizado en mililitros para alcanzar el primer punto de equivalencia aproximadamente a un pH entre 9 y 6 = 28.2

D = Concentración del ácido en normalidad = 0.0917 N

E = Volumen en mililitros al cual la muestra es originalmente diluida = 500

W = Peso de la muestra en gramos = 30.497

V = Volumen en mililitros de la alícuota utilizada para la medición = 10

Base fuerte (B), % en peso de NaOH = 16.958 %

La alcalinidad total se determina a partir del segundo punto de equivalencia, como se puede observar en la gráfica 1, éste corresponde a un volumen de 37.2 mL y como se muestra en la curva potenciométrica 1 corresponde a un valor de pH de 4.32

$$\text{Alcalinidad total (A) \% en peso de NaOH} = \frac{4 \cdot C \cdot D \cdot E}{W \cdot V}$$

donde:

C = Volumen de ácido utilizado en mililitros para alcanzar el segundo punto de equivalencia aproximadamente a un pH entre 4 y 3 = 37.2

D = Concentración del ácido en normalidad = 0.0917 N

E = Volumen en mililitros al cual la muestra es originalmente diluida = 500

W = Peso de la muestra en gramos = 30.497

V = Volumen en mililitros de la alícuota utilizada para la medición = 10

Alcalinidad total (A) % en peso de NaOH = 22.37 %

El porcentaje gastado se calcula de la siguiente forma:

$$\% \text{ Gastado (bases débiles)} = \frac{100 \cdot (A - B)}{A}$$

A = Alcalinidad total (% en peso) = 22.37 %

B = Base fuerte (% en peso) = 16.958 %

$$\% \text{ Gastado (bases débiles)} = 24.19 \%$$

Estos valores corresponden a la muestra 139F que se encuentra en la tabla 24.

D) Determinación de aceites ácidos

El porcentaje en peso de aceites ácidos se determina a partir del peso de la muestra y del peso de los aceites ácidos recuperados.

La cantidad de aceites ácidos se calcula:

$$\text{Aceites ácidos, \% en peso} = \frac{100 \cdot E}{F}$$

Para la muestra 139F de la tabla 24 se tiene.

E = Peso de aceites ácidos recuperados (gramos) = 14.698

F = Peso de la muestra tomada para análisis (gramos) = 62.537

$$\text{Aceites ácidos, \% en peso} = 23.5 \%$$

E) Determinación de sulfuros y mercapturos

La determinación de sulfuros y mercapturos se realiza a partir de las curvas potenciométricas de mV. Como se puede observar en la curva potenciométrica 12 para la muestra 139F, se detectan dos cambios de voltaje. Para determinar los puntos de equivalencia se traza una gráfica de diferencial de voltaje contra diferencial de volumen (primera derivada), el máximo determina el punto final o punto de equivalencia. En la gráfica 12 se encuentra la primera derivada, observándose claramente dos puntos de equivalencia. El primer punto determina la cantidad de sulfuros presentes y se registra a -662 mV que corresponde a un volumen de AgNO_3 agregado de 1 mL.

La cantidad de sulfuro de sodio se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Sulfuro de sodio, \% en peso} = \frac{1.6 \cdot A \cdot N}{W_1}$$

donde:

A = Volumen de nitrato de plata en mililitros para alcanzar el punto

final del ion sulfuro a un voltaje aproximado de $-0.35 \text{ v} = 1$

N = Normalidad de la solución de nitrato de plata = 0.1

W_1 = Peso de la muestra en gramos = 1.1

$$\text{Sulfuro de sodio, \% en peso} = 0.14 \%$$

El segundo punto de equivalencia determina la cantidad de mercapturos de sodio presentes, en la gráfica 12 se observa que este valor corresponde a un volumen de 13.6 mL y como se muestra en la curva potenciométrica 12 corresponde a un voltaje de -225 mV.

La cantidad de mercapturos de sodio se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Mercapturo de sodio, \% en peso} = \frac{32 \cdot (B - A) \cdot N}{W_1}$$

donde:

B = Volumen de nitrato de plata en mililitros para alcanzar el punto final del ion mercapturo a un voltaje aproximado de +0.1v = 13.6

A = Volumen de nitrato de plata en mililitros para alcanzar el punto final del ion sulfuro a un voltaje aproximado de -0.35 v = 1

N = Normalidad de la solución de nitrato de plata = 0.1

W₁ = Peso de la muestra en gramos = 1.1

$$\text{Mercapturo de sodio, \% en peso} = 3.66 \%$$

Estos valores se encuentran reportados en la tabla 24 para la muestra 139F.

F) Determinación de fenoles y tiofenoles

La cantidad de fenoles y tiofenoles se determina a partir de los valores de absorbancia obtenidos de los espectros de absorción ultravioleta.

En el espectro I se observan las bandas de absorción. Los picos reportados para la muestra 139F a las diferentes longitudes de onda son:

λ (nm)	235.92	262.63	289.82	325.19	350.13
Absorbancia	0.448	0.443	0.150	0.0065	0.00415

A partir de estos valores se determina la absorbancia de corrección a las longitudes de onda 290, 265 y 238 nm

$$A_d^{290} = A^{325} + \left(\frac{325 - 290}{350 - 325} \right) (A^{325} - A^{350}) = 0.0099$$

$$A_d^{265} = A^{325} + \left(\frac{325 - 265}{350 - 325} \right) (A^{325} - A^{350}) = 0.0124$$

$$A_d^{238} = A^{325} + \left(\frac{325 - 238}{350 - 325} \right) (A^{325} - A^{350}) = 0.0150$$

Con la absorbancia de corrección, se calcula la absorbancia base:

$$A_b^{290} = A^{290} - A_d^{290} = 0.1409$$

$$A_b^{265} = A^{265} - A_d^{265} = 0.4313$$

$$A_b^{238} = A^{238} - A_d^{238} = 0.4337$$

Para calcular la absortividad que determinará la cantidad de fenoles y tiofenoles, es necesario conocer la concentración de la muestra. Para la muestra 139F fue necesario hacer tres diluciones para obtener un valor de absorbancias entre 0 y 0.8. La concentración se calcula de la siguiente forma:

$$C = \frac{W \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot V_5}{50 \cdot V_2 \cdot V_4 \cdot V_6}$$

donde

W = peso de la muestra en miligramos = 31

V₁ = volumen en mililitros de la alícuota tomada en la primera dilución = 7.5

V₂ = volumen en mililitros a la cual se afora en la primera dilución = 50

V₃ = volumen en mililitros de la alícuota tomada en la segunda dilución = 12.5

V₄ = volumen en mililitros a la cual se afora en la segunda dilución = 25

V₅ = volumen en mililitros de la alícuota tomada en la tercera dilución = 14

V₆ = volumen en mililitros a la cual se afora en la tercera dilución = 25

$$\text{Concentración} = 0.026 \text{ g/L}$$

A continuación se calcula la absortividad:

$$a^{290} = A_b^{290} / l \cdot C = 5.41 \text{ L/gcm}$$

$$a^{265} = A_b^{265} / l \cdot C = 16.56 \text{ L/gcm}$$

$$a^{238} = A_b^{238} / l \cdot C = 16.65 \text{ L/gcm}$$

donde l es la longitud de la celda= 1 cm.

Si a^{238}/a^{290} es menor que 4, la interferencia por mercaptanos es despreciable y la cantidad de fenoles presentes se calcula de la siguiente forma:

$$\text{Fenoles, \% en peso} = 4.42 a^{290} - 0.71 a^{265}$$

$$\text{Tiofenoles, \% en peso} = -0.25 a^{290} + 0.88 a^{265}$$

Si a^{238}/a^{290} es mayor que 4, la interferencia por mercaptanos es apreciable y es necesario calcular la cantidad de fenoles y tiofenoles de la siguiente forma:

$$\text{Fenoles + Tiofenoles, \% en peso} = 4.42 a^{290}$$

$$\text{Tiofenoles, \% en peso} = 5.30 a^{290}$$

La cantidad de fenoles se calcula por la diferencia entre estos dos valores obtenidos

Para la muestra 139F de la tabla 24, se tiene que $a^{238}/a^{290} = 3.07$. Esta relación es menor a 4, por lo tanto la interferencia por mercaptanos es despreciable y la cantidad de fenoles y tiofenoles es

$$\text{Fenoles, \% en peso} = 4.42 a^{290} - 0.71 a^{265} = 12.16 \%$$

$$\text{Tiofenoles, \% en peso} = -0.25 a^{290} + 0.88 a^{265} = 13.22 \%$$

4.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES

4.2.1 Neutralización

- Se neutralizaron 50 mL (56.8g) de la muestra 11E obtenida en la Refinería de Salamanca con ácido sulfúrico diluido 1:1, observándose la formación de dos fases: Una acuosa, inferior y otra orgánica, superior. La fase orgánica es ligeramente viscosa y de coloración café obscuro, se recuperan 5.4 gr. Las condiciones al final de la reacción son. pH = 2, temperatura = 27.2°C y volumen de ácido agregado = 48 mL.

El análisis cromatográfico de la muestra original reporta:

fenol	18.02 %
m-cresol	6.14 %
otros*	75.84 %

* Incluye el agua, m-butyl fenol, 2,3,5-trimetilfenol y 2,4-xilenol

Del análisis cromatográfico de la fase orgánica se obtiene:

fenol	72.43 %
m-cresol	8.63 %
otros*	18.94 %

* Incluye m-butyl fenol, 2,3,5-trimetilfenol y 2,4-xilenol

Fenol recuperado	38.21 %
m-cresol recuperado	13.36 %

- Se neutralizaron otros 50 mL de la muestra 11E con ácido sulfúrico concentrado, observándose una clara separación de fases. La fase orgánica superior es ligeramente viscosa y de coloración café obscuro, de esta fase se recuperan 15.1 g. Las condiciones al final de la reacción son pH = 1.62, temperatura = 37.5 °C y volumen de ácido agregado = 19 mL.

El porcentaje en peso de fenoles y tiofenoles en la fase acuosa obtenida de las extracciones con tolueno es:

0.2452 % de fenoles = 2452 ppm.

0.3640 % de tiofenoles = 3640 ppm.

De la neutralización con ácido sulfúrico concentrado de la muestra 11E se toman 20 mL de la fase acuosa y se realizan 3 extracciones de 20 mL con éter. Se toman 25 mL de la fase acuosa y se realizan 3 extracciones de 25 mL con tolueno.

Los pesos en gramos de las fases orgánicas y acuosas son las siguientes:

Solvente	Orgánica	Acuosa
Éter	40.60	18.91
Tolueno	70.25	25.97

Del análisis cromatográfico de la fase etérea se obtiene:

éter 96.04 %
 fenoles 3.43 %
 otros 0.53 %

Del análisis cromatográfico de la fase de tolueno se obtiene:

tolueno 97.45 %
 fenoles 2.08 %
 otros 0.47 %

A las fases acuosas se determina el contenido de fenoles por espectroscopía de ultravioleta. Las absorbancias a las diferentes longitudes de onda son:

Solvente	$\lambda=238$	$\lambda=265$	$\lambda=290$	$\lambda=325$	$\lambda=350$
Éter	0.393	0.290	0.139	0.055	0.026
Tolueno	0.369	0.285	0.130	0.051	0.024

El porcentaje en peso de fenoles y tiofenoles en la fase acuosa obtenida de las extracciones con éter es:

0.1127 % de fenoles = 1127 ppm.

0.204 % de tiofenoles = 2040 ppm

El porcentaje en peso de fenoles y tiofenoles en la fase acuosa obtenida de las extracciones con tolueno es:

0.1147 % de fenoles = 1147 ppm

0.2560 % de tiofenoles = 2560 ppm

De la neutralización con ácido sulfúrico concentrado de la muestra 139F se toman 5 mL de la fase acuosa y se realizan 3 extracciones de 5 mL con éter. Se toman otros 5 mL de la fase acuosa y se realizan 3 extracciones de 5 mL con tolueno.

Los pesos en gramos de las fases orgánicas y acuosas son las siguientes:

Solvente	Orgánica	Acuosa
Éter	7.66	3.62
Tolueno	11.66	3.99

Del análisis cromatográfico de la fase etérea se obtiene:

éter 89.17 %

fenoles 5.25 %

otros 5.58 %

Del análisis cromatográfico de la fase de tolueno se obtiene:

tolueno 90.31 %

fenoles 2.93 %

otros 6.76 %

Se determina el contenido de fenoles por espectroscopía de ultravioleta en las fases acuosas. Los espectros de absorción se encuentran en el apéndice D. El espectro 9

es de la fase acuosa obtenida después de la extracción con éter y el espectro 10 es de la fase acuosa obtenida después de la extracción con tolueno. Las absorbancias a las diferentes longitudes de onda son:

Solvente	$\lambda = 238$	$\lambda = 265$	$\lambda = 290$	$\lambda = 325$	$\lambda = 350$
Éter	0.347	0.417	0.108	0.005	0
Tolueno	0.606	0.310	0.183	0.009	0

El porcentaje en peso de fenoles y tiofenoles en la fase acuosa obtenida de las extracciones con éter es:

$$3.094 \% \text{ de fenoles} = 30\,940 \text{ ppm.}$$

$$7.089 \% \text{ de tiofenoles} = 70\,890 \text{ ppm}$$

El porcentaje en peso de fenoles y tiofenoles en la fase acuosa obtenida de las extracciones con tolueno es:

$$7.426 \% \text{ de fenoles} = 74\,260 \text{ ppm}$$

$$2.969 \% \text{ de tiofenoles} = 29\,690 \text{ ppm}$$

4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Muestreo

Algunos inconvenientes encontrados durante el muestreo son los siguientes:

1. Algunas veces las plantas no estaban en operación
2. Algunas veces la sosa estaba recién preparada por lo que no tenía objeto el obtener una muestra.

Es necesario realizar un muestreo general de todas las corrientes existentes provenientes de los procesos implicados ya que pueden existir corrientes intermitentes con contaminantes que no se tenían identificadas.

Caracterización

De la caracterización de las muestras obtenidas de la Refinería "Miguel Hidalgo", Tula, Hgo. se observa que:

1. La cantidad de mercaptanos y tiofenoles presentes en las muestras de FCC2 y en la mezcla de todas las sosas gastadas es mayor que la presente en las muestras de Salamanca debido a que se procesa diferente tipo de crudo en ambas Refinerías. En Salamanca se procesa el crudo de Poza Rica, en Tula, se procesa el crudo Maya. El crudo que se procesa en Tula, es más rico en azufre.

2. Las muestras que presentan mayor contenido de fenoles y aceites ácidos son las que provienen del proceso Oximer de la planta FCC2 pertenecientes a los tanques 138 F de la sección de prelavado y del tanque 139 F de la sección de endulzamiento. También son estas muestras las que presentan mayor contenido de mercaptanos, lo que explica su olor fuertemente penetrante.

3. En particular la muestra obtenida del tanque 139 F es la que contiene mayor cantidad de fenoles y es de esperarse ya que la sosa que se utiliza para el lavado en la sección de endulzamiento está a una concentración mayor del 19% en peso en comparación con la sosa utilizada para la sección de prelavado del tanque 138 F que es del 6% en peso como se informó por el Jefe de Turno de la FCC2.

De la caracterización de las muestras obtenidas de la Refinería "Ing. Antonio M. Amor", Salamanca, Gto se observa que

1. La planta Primaria No 2 presenta gran cantidad de fenoles debido a que cuando se realizó el muestreo estaba en operación la planta de TCC (Desintegración catalítica térmica) que opera intermitentemente (solo 3 meses al año)

2. La muestra del tanque TV 44F de la FCC2 es del tanque de almacenamiento de sosas gastadas. Su contenido de fenoles es muy bajo y no proviene directamente del proceso Merox de gasolina. Por lo anterior, se decidió obtener una muestra del reactor 11E que corresponde a este proceso.

De los resultados obtenidos en la segunda visita a las refinerías se concluye:

1. Cuando se realizó el muestreo del tanque 138F, la sosa no se encontraba suficientemente gastada.

2. Se comprueba que la muestra del tanque 139F es la que presenta mayor cantidad de fenoles en una operación continua.

3. La muestra 11E proveniente del proceso Merox-Gasolina contiene menos cantidad de fenoles que las muestras provenientes del proceso Oximer-Gasolina pero contiene más cantidad que la muestra proveniente del tanque de la mezcla de sosas gastadas.

Neutralización

De los resultados obtenidos se interpreta que:

1. La neutralización con ácido sulfúrico concentrado permite una mejor separación de la fase orgánica y una mayor recuperación de fenoles que la neutralización con ácido sulfúrico diluido. Se obtiene una recuperación de fenol original contenido en las sosas del 84.29% y del m-cresol del 42.21% de la muestra 11E. De la muestra 139F se recupera un 24.16% de fenol y un 36.85 % de m-cresol, de acuerdo con los análisis en el cromatógrafo de gases.

2. El pH que se alcanza al final de la reacción para observar la separación de fases en las dos muestras es ácido.

3. La reacción es exotérmica y con liberación de gases como H_2S por lo que se debe tener un control cuidadoso durante las adiciones del ácido sulfúrico y mantener el sistema bien cerrado y dentro de la campana de extracción de vapores para evitar malos olores en el resto del laboratorio o lugar de trabajo.

Extracción

Al realizar las extracciones con éter y tolueno de los fenoles contenidos en la fase acuosa obtenida de la neutralización con ácido sulfúrico concentrado de las muestras 11E y 139F se observa que:

1. Existe una mayor concentración de fenol en la fase orgánica obtenida de la extracción con éter que en la fase orgánica obtenida de la extracción con tolueno, lo que coincide con los resultados de las fases acuosas de dichas extracciones.

2. En ambos casos se usa la misma relación de 3 partes de solvente a 1 parte de agua residual

3. Las pérdidas por evaporación del solvente son mayores para el éter que para el tolueno.

4. Observamos que los resultados del análisis cromatográfico no coinciden con la determinación de fenoles por ultravioleta. Para evaluar la eficiencia de extracción se toman los datos generados por el análisis U.V. a partir de los cuales se obtienen los siguientes resultados:

A) Para la muestra 11E, de la cual tomamos 50 mL., equivalentes a 56.8 g., tenemos:

COMPUESTO	% EN PESO	GRAMOS
Fenoles	5.76	3.27
Tiofenoles	0.53	0.301

Para una fase acuosa de 18.91 g., obtenida después de la neutralización y extracción con éter se tiene:

EXTRACCIÓN CON ÉTER		
COMPUESTO	% EN PESO	GRAMOS
Fenoles	0.1127	0.0213
Tiofenoles	0.204	0.0385

Para una fase acuosa de 25.97 g., obtenida después de la neutralización y extracción con tolueno se tiene:

EXTRACCIÓN CON TOLUENO		
COMPUESTO	% EN PESO	GRAMOS
Fenoles	0.1147	0.0297
Tiofenoles	0.256	0.06648

Con los resultados anteriores, obtenemos la eficiencia de extracción:

COMPUESTO	ÉTER	TOLUENO
Fenol	99.3%	99.1%
Tiofenol	87.2%	77.9%

B) Para la muestra 139F, de la cual tomamos 50 mL., equivalentes a 59.1 g., tenemos:

COMPUESTO	% EN PESO	GRAMOS
Fenoles	16.16	9.55
Tiofenoles	13.95	8.24

Para una fase acuosa de 3.62 g., obtenida después de la neutralización y extracción con éter se tiene:

EXTRACCIÓN CON ÉTER		
COMPUESTO	% EN PESO	GRAMOS
Fenoles	3.09	0.11
Tiofenoles	7.09	0.26

Para una fase acuosa de 3.99 g., obtenida después de la neutralización y extracción con tolueno se tiene:

EXTRACCIÓN CON TOLUENO		
COMPUESTO	% EN PESO	GRAMOS
Fenoles	7.43	0.30
Tiofenoles	2.97	0.12

Con los resultados anteriores, obtenemos la eficiencia de extracción

COMPUESTO	ÉTER	TOLUENO
Fenol	98.8%	96.8%
Tiofenol	96.8%	98.5%

CAPITULO V

CONCLUSIONES

Después de haber realizado la parte experimental y obtener resultados que posteriormente son analizados se llegan a las siguientes conclusiones:

1. Dependiendo del tipo de crudo que se procese en cada refinería, del origen del destilado y del proceso de depuración en el que se utilice la sosa, serán las características y los compuestos presentes en cada corriente.

2. Las sosas gastadas son consideradas como residuos peligrosos por lo que las medidas de seguridad para su manejo en el laboratorio deben seguirse rigurosamente.

3. Las corrientes que contienen mayor cantidad de fenoles son sosas que trataron destilados provenientes de procesos de cracking catalítico a través del proceso Oximer, en particular la muestra 139F es la que contiene mayor cantidad de fenoles en una operación continua.

4. Es posible eliminar de las corrientes de sosas gastadas fenólicas, después de la neutralización con ácido sulfúrico concentrado y posterior extracción con éter, el 99.3% de los fenoles y aproximadamente el 87.2 % de los tiofenoles presentes en la muestra 11E. Si la extracción se realiza con tolueno se elimina el 99.1% de fenoles y aproximadamente el 77.9% de tiofenoles.

5. Es posible eliminar de las corrientes de sosas gastadas fenólicas, después de la neutralización con ácido sulfúrico concentrado y posterior extracción con éter, el 98.8% de los fenoles y aproximadamente el 96.8 % de los tiofenoles presentes en la muestra 139F. Si la extracción se realiza con tolueno se eliminan 96.8% de fenoles y aproximadamente el 98.5% de tiofenoles.

6. Las concentraciones de fenoles y tiofenoles remanentes en las fases acuosas todavía son elevadas, por lo que se recomienda hacer las extracciones con otros disolventes disponibles como mezclas de ésteres alifáticos, metil-isobutil-cetona, acetato de n-butilo o bien aceites ligeros o alquitranes que pueden disponerse dentro de las mismas refinerías, posteriormente se puede oxidar el agua para disminuir su contenido de fenoles y reutilizarse en el proceso.

TRABAJO FUTURO

La presente tesis es un inicio que permitió tener un panorama general de la problemática, una vez realizada la caracterización es posible determinar las corrientes que contienen mayor cantidad de fenoles y con éstas realizar las pruebas experimentales para la revalorización y reutilización de las corrientes de sosas gastadas fenólicas. Como trabajo futuro se tiene:

- a. Disminuir el contenido de fenoles en la fase acuosa para su reuso o descarga dentro de los límites máximos permisibles de 0.5 ppm a través de la extracción con otros disolventes, posterior oxidación química y tratamiento biológico.
- b. Purificación de los fenoles recuperados a través de la destilación para obtener fracciones que puedan reutilizarse posteriormente.

BIBLIOGRAFÍA

ARTÍCULOS:

1. Eckenfelder W., "Treatment of petrochemical wastewaters-the State of the Art", *Water Science Technology*, Vol. 10, 20 (1988), pp.1-12
2. Davis M., "Use Advanced Methods to Treat Wastewater", *Hydrocarbon Processing*, (August 1994), pp.43-46.
3. Grover R., Goma H. M., "Proven Technologies Manage Olefin Plant's Spent Caustic", *Hydrocarbon Processing*, (September 1993), pp.61-70
4. Joglekar H. S., Samant S. D., "Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol and Substitute Phenols", *Water Research*, Vol. 25, No. 2, (1991), pp.135-145
5. Maple R., Price R., "Recovery and Use of Products from Petroleum Treating Wastes", *AIChE Symposium Series*, Vol. 73 No. 162, , (1977), pp 200-206.
6. Maple R., Price R., "Waste Chemicals Have Value. Sometimes", *Hydrocarbon Processing*, (October 1972), pp.168-172.

PUBLICACIONES ESPECIALES:

7. Norma Oficial Mexicana NOM-CCA 003-ECOL./1993, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores provenientes de la industria de refinación del petróleo y petroquímica.
8. Long R J, Dewhurst T., "Merox Caustic Effluent Handling", Merox Symposium, Technical Service Department, UOP, 1991

9. Bryant, J. S., "Disposal of Hazardous Wastes from Petroleum Refineries", *45th Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings*, (May 1990).

ENCICLOPEDIAS:

10. Ullmann's Encyclopedia Industrial Chemistry, Editorial Advisory Board VCH., 5a ed., Vol. A8, pp 25-55, Vol. A13, pp 467-483, Vol. A19, pp 299-335.

11. Wall, et. al, *Materials and Technology*, Vol. IV: Petroleum and Organic Chemicals, Longman, Londres, U.K., 1972, pp.162-170.

12. Mc. Ketta, *Encyclopedia of Chemical Processing and Desing*, Vol. 35, (1991), pp 373-391.

13. Kirk Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1, 4a ed., p.p. 944- 950 Vol. 9, 4a ed., p.p. 388-390 Vol. 12, 4a ed., (1995), p.p. 658-662

14. *Chemical Safety Data Sheets, "Toxic Chemicals"*, Vol. 4a The Royal Society of Chemistry. U. K., (1992), pp. 166-169 y 283-286

LIBROS:

15. Bogomólov, Gailc, et. al, "Química del petróleo y del gas", Mir Moscú, Moscú, U R S.S , 1984.

16. Kalichevsky, Kobe, "Petroleum Refining with Chemicals", Elsevier Publishing Company, New York, 1956

7. API Manual on Disposal of Refinery Wastes, Capítulos 1,6,8 y 9.
8. Mc Murry, "Química Orgánica", Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1994.
9. Meites, Handbook of Analytical Chemistry, 1st. edition, Mc. Graw Hill Book Co., N.Y, U.S.A.,1963.
10. Beychok M.R., "Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants", J.Wiley & Sons, N.Y., London, 1967.
11. Freeman, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Mc. Graw Hill, México, 1989.
12. Manual de Toxicología en la Industria Petrolera, Departamento General de Medicina del Trabajo. PEMEX, 1988.
13. Chemical Safety Data Sheets, "Corrosives and irritants", Vol. 3. The Royal Society of Chemistry. U K., (1990), pp 192-197 y 245-250

MÉTODOS ANALÍTICOS:

24. ASTM D 1293-84. "Standard Test Methods for pH of Water" 1979.
25. ASTM D 1298 "Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method" 1979
- 26 UOP 209-76T "Potentiometric Analysis of Used Refinery Caustic Solutions" 1993.
- 27 UOP 262-59 "Phenols and Thiophenols in Petroleum Products" 1993
- 28 UOP 743-73T "Acid Oils in Refinery Caustic by Liberation" 1993

APÉNDICE A

PROPIEDADES FÍSICAS DEL ÉTER ETÍLICO

Es un líquido incoloro, muy volátil, altamente flamable, con un olor dulce picante y sabor ardiente. Se usa en la manufactura química, como solvente extractante, como medio de reacción y en general como anestésico. Sus principales propiedades físicas son:

Formula Molecular	C ₄ H ₁₀ O
Peso molecular	74.12
Punto de fusión (°C)	-116.3
Punto de ebullición (°C)	34.48
Densidad (g/cm ³) 20 °C y 0.53 KPa	0.714
Densidad del vapor (aire=1)	2.55
Calor de combustión 20°C (KJ/mol)	2,726.7
Punto flash (°C) campana cerrada	-49
Temperatura de autoignición (°C)	180-190
Explosividad en aire (% vol)	1.85-48

El éter etílico es ligeramente soluble en agua. Una solución saturada con éter contiene 8.43 % peso de éter a 15°C y 6.05 % en peso a 25°C. El éter saturado con agua contiene 1.2 % de agua a 20 °C.

El manejo del éter es riesgoso debido a sus propiedades de alta flamabilidad , su uso involucra riesgos de fuego, efectos tóxicos y reacciones inesperadas. Puede generar cargas eléctricas estáticas que pueden resultar en explosión.

La toxicidad es baja y la prevención y control de riesgos de salud dependen de la prevención a la exposición a concentraciones atmosféricas tóxicas y precauciones escrupulosas para prevenir fuego y explosión

PROPIEDADES FÍSICAS DEL TOLUENO²²

Es un líquido incoloro muy ligeramente soluble en agua, con un olor aromático característico. Es miscible en alcohol, cloroformo, éter, acetona y ácido acético glacial.

Sus principales propiedades físicas son:

Formula Molecular	C ₇ H ₈
Peso molecular	92.14
Punto de fusión (°C)	-94.96
Punto de ebullición (°C)	110.63
Densidad (g/cm ³) 20 °C y 0.53 KPa	0.866
Densidad del vapor (aire=1)	3.14
Calor de combustión 25°C (KJ./mol)	3,910.3
Punto flash (°C) campana cerrada	4.44
Temperatura de autoignición (°C)	552
Explosividad en aire (% vol.)	1.27-7

La solubilidad del tolueno en agua a 23 5°C es 0.067 % en peso.

La exposición a concentraciones muy por arriba del máximo permitido, 200 ppm , durante periodos prolongados pueden provocar irritación de ojos, lagrimeo, dolor de cabeza resultando narcótico

El tolueno se usa como solvente en la industria de las pinturas, adhesivos, tintas, farmacéuticos y otros productos formulados

PROPIEDADES FÍSICAS DE LA DIETANOLAMINA (DI (2-HIDROXIETIL) AMINA)²³

La dietanolamina es un líquido claro libre de materia en suspensión. A temperaturas mayores a la ambiente es un líquido claro, higroscópico y viscoso, con suave olor amoniacal. A temperaturas menores a 26.5 °C puede solidificarse.

Sus principales propiedades físicas son:

Fórmula	HN (CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	
Peso molecular	105.14	
Gravedad específica 30/20°C	1.090 mín.	1.094 máx.
Peso equivalente	104 mín.	106 máx.
Punto de ebullición (760 mmHg)	268 °C	
Punto de fusión	28 °C	
Punto flash	172 °C	
Temperatura de ignición	662 °C	
Viscosidad (25 °C)	580 mPa s	
Densidad del vapor (aire=1)	3.6	
Solubilidad en agua (% en peso)	95.4 a 96	

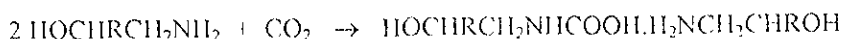
Propiedades Químicas

-Ácidas

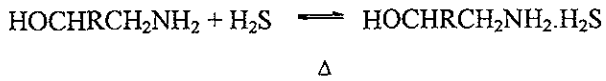
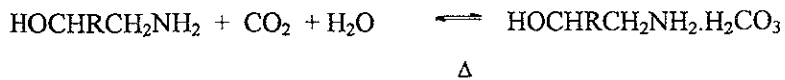
Las dialcanolaminas son bases más débiles que el amoníaco en disolución acuosa

En general, la basicidad disminuye en el orden mono > di > tri

Bajo condiciones anhidras las mono y dietanolaminas e isopropanolaminas forman carbonatos con bióxido de carbono



Las alcanolaminas en disolución acuosa reaccionan con dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno para dar sales que son solubles en agua y que se disocian por calentamiento



Estas reacciones forman la base de una importante aplicación industrial: El endulzamiento del gas natural.

APÉNDICE B

CURVAS POTENCIOMÉTRICAS

En las siguientes páginas se presentan las curvas potenciométricas de pH y mV obtenidas durante las titulaciones para la determinación de alcalinidad, % gastado de sosa, sulfuros de sodio y mercapturos de sodio de las muestras obtenidas en la Refinería de Tula y en la Refinería de Salamanca.

INDICE

CURVAS POTENCIOMETRICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD Y % GASTADO

REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.

CURVA POTENCIOMETRICA 1.	Muestra 139 F	obtenida el día 12/V/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 2.	Muestra 138 F	obtenida el día 12/V/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 3.	Muestra 11 E	obtenida el día 12/V/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 4.	Muestra TV100	obtenida el día 12/V/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 5.	Muestra 138 F2	obtenida el día 19/IX/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 6	Muestra 139 F2	obtenida el día 19/IX/97.

REFINERÍA "ING. ANTONIO M. AMOR", SALAMANCA, GTO.

CURVA POTENCIOMETRICA 7.	Muestra FA106	obtenida el día 14/VII/97
CURVA POTENCIOMETRICA 8.	Muestra FB 901	obtenida el día 14/VII/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 9.	Muestra TV44 F	obtenida el día 14/VII/97
CURVA POTENCIOMETRICA 10.	Muestra TV907A	obtenida el día 14/VII/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 11.	Muestra 11 E	obtenida el día 9/IX/97.

CURVAS POTENCIOMETRICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFUROS Y MERCAPTUROS

REFINERÍA “MIGUEL HIDALGO”, TULA, HGO.

CURVA POTENCIOMETRICA 12.	Muestra 139 F	obtenida el día 12/V/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 13.	Muestra 138 F	obtenida el día 12/V/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 14.	Muestra 11 E	obtenida el día 12/V/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 15.	Muestra TV100	obtenida el día 12/V/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 16.	Muestra 138 F2	obtenida el día 19/IX/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 17.	Muestra 139 F2	obtenida el día 19/IX/97.

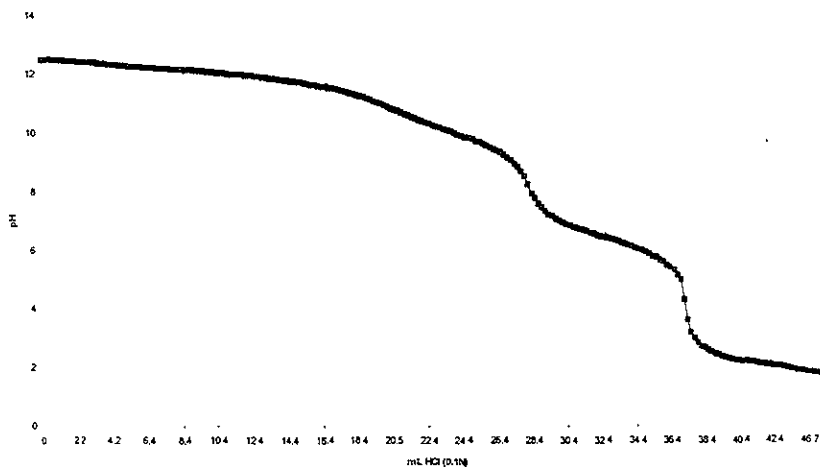
REFINERÍA “ING. ANTONIO M. AMOR”, SALAMANCA, GTO.

CURVA POTENCIOMETRICA 18.	Muestra FA106	obtenida el día 14/VII/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 19.	Muestra FB 901	obtenida el día 14/VII/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 20.	Muestra TV44 F	obtenida el día 14/VII/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 21	Muestra TV907A	obtenida el día 14/VII/97.
CURVA POTENCIOMETRICA 22.	Muestra 11 E	obtenida el día 9/IX/97.

Curvas Potenciométricas de pH para la determinación de la alcalinidad y % gastado

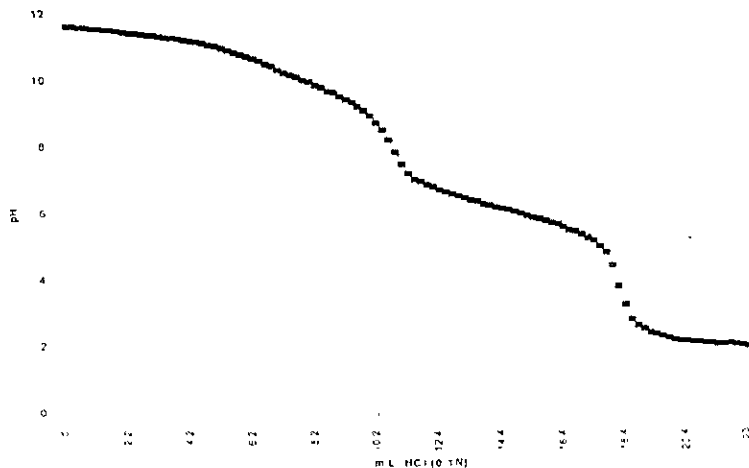
REFINERIA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Alcalinidad) 138F



CURVA POTENCIOMETRICA 1

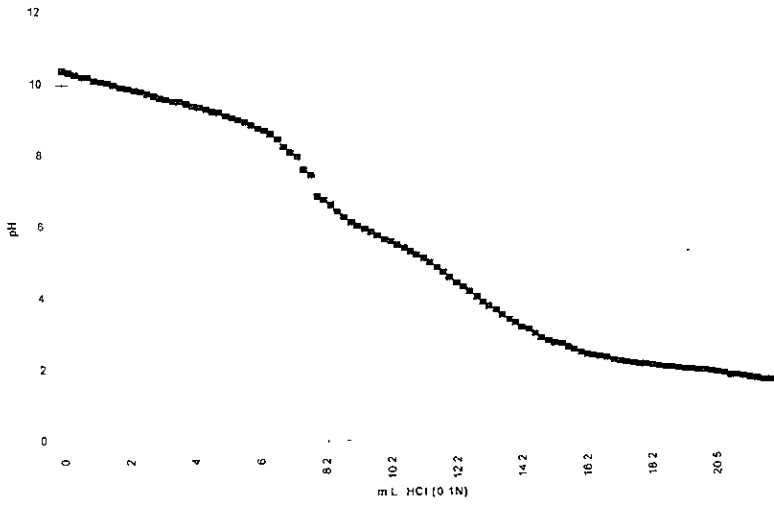
CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Alcalinidad) 138 F



CURVA POTENCIOMETRICA 2

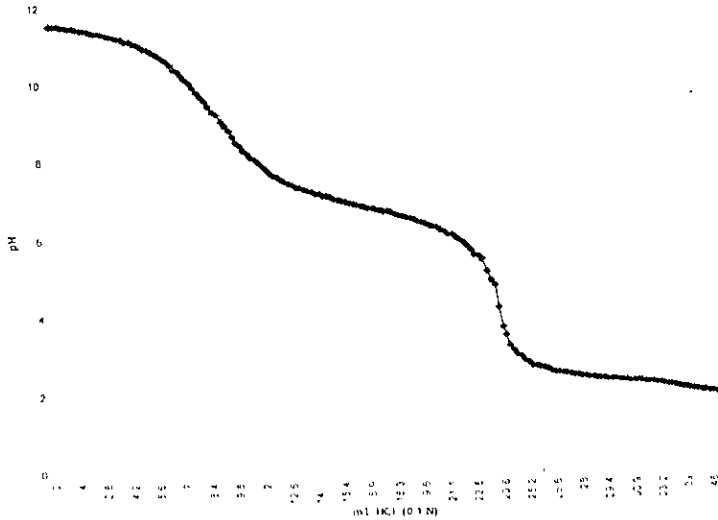
CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Alcalinidad)

11E



CURVA POTENCIOMETRICA 3

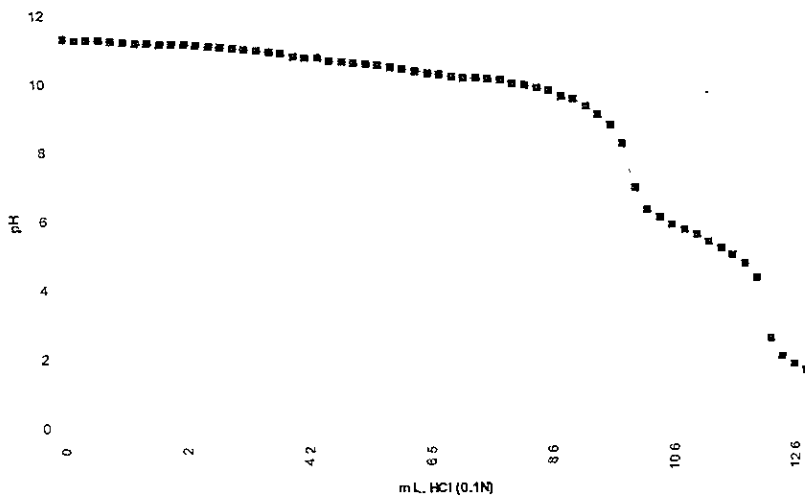
CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Alcalinidad)
TV100



CURVA POTENCIOMETRICA 4

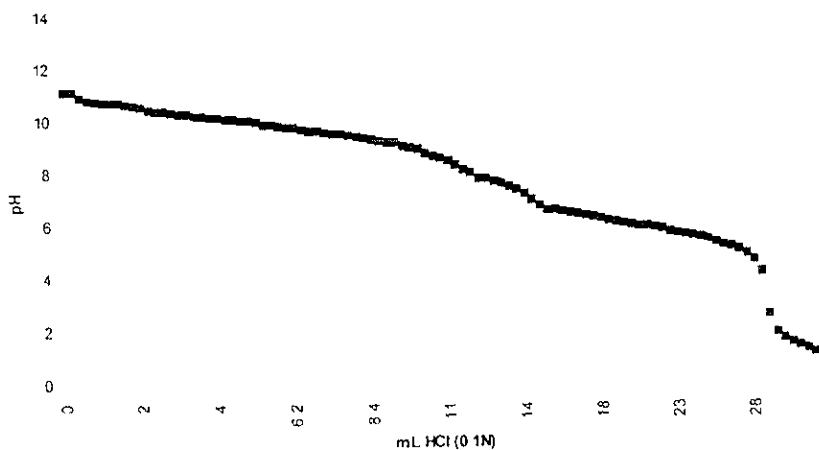
CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Alcalinidad)

138F2



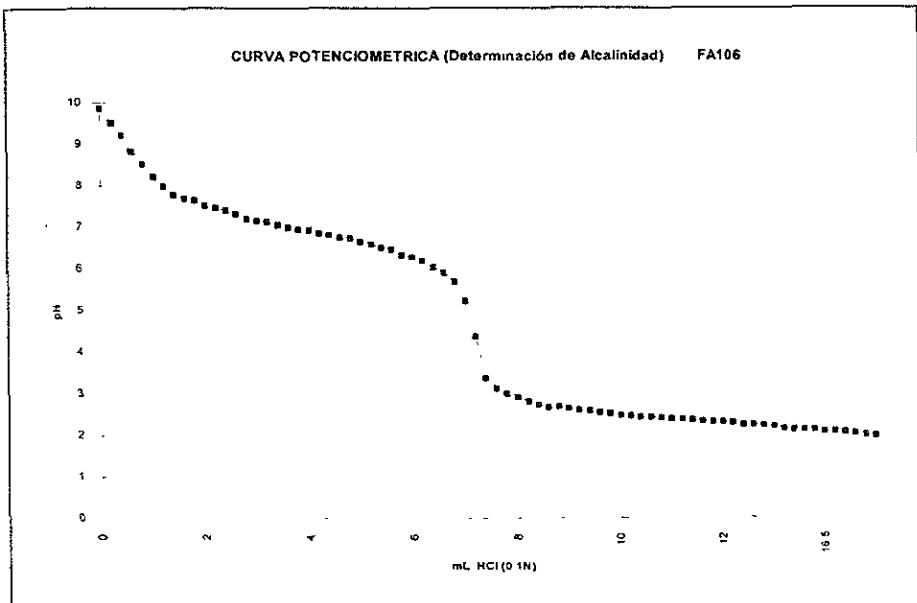
CURVA POTENCIOMETRICA 5

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Alcalinidad)
139 F2

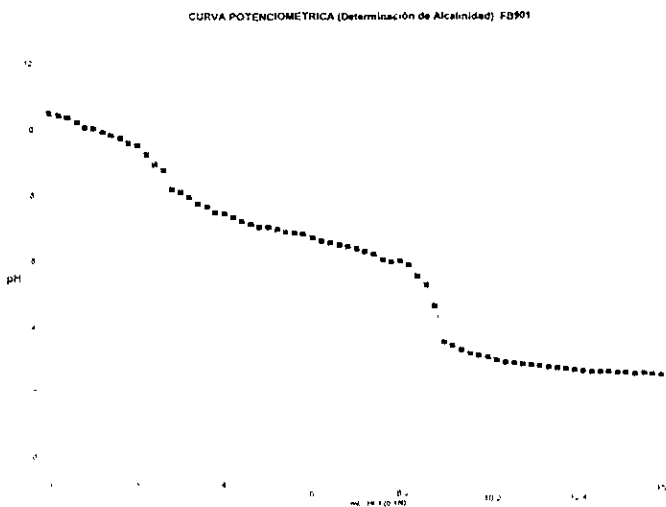


CURVA POTENCIOMETRICA 6

REFINERIA "ING. ANTONIO M. AMOR", SALAMANCA, GTO.

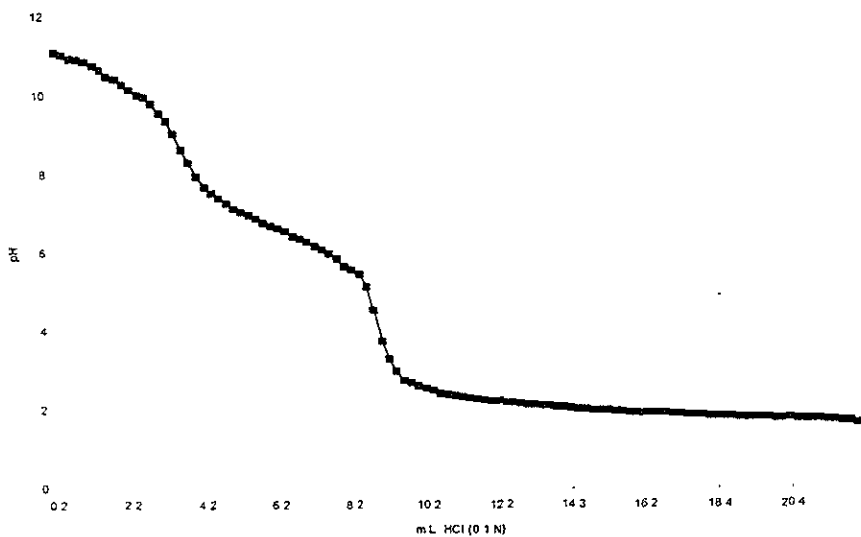


CURVA POTENCIOMETRICA 7



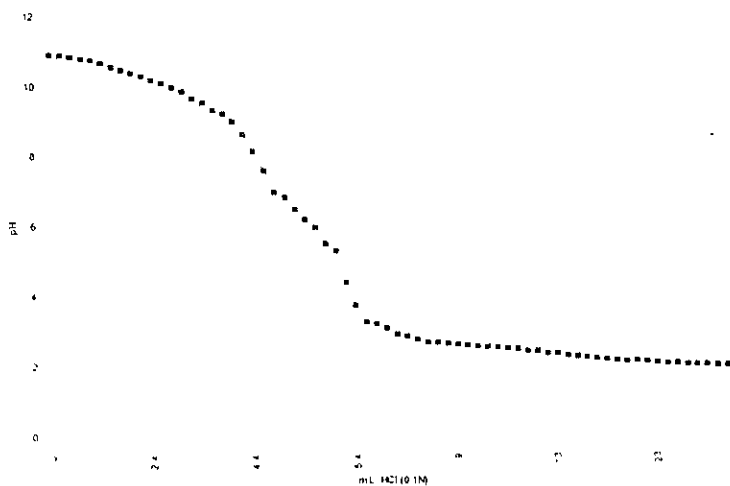
CURVA POTENCIOMETRICA 8

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Alcalinidad)
TV44F

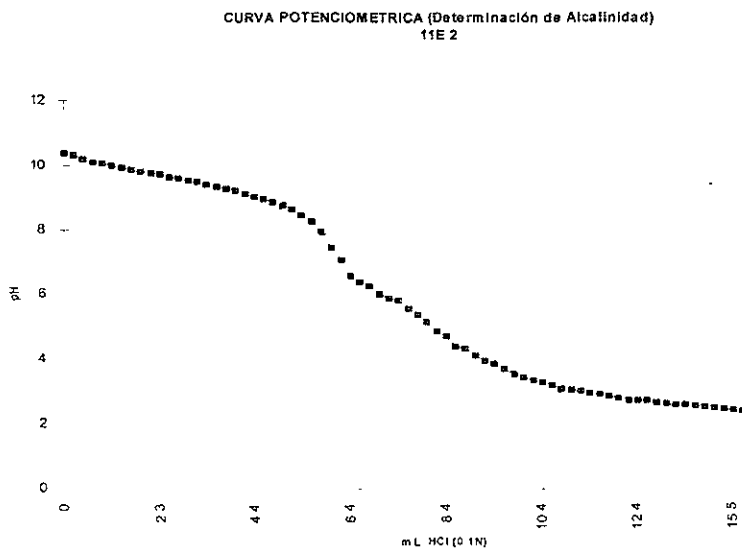


CURVA POTENCIOMETRICA 9

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Alcalinidad) TV907A



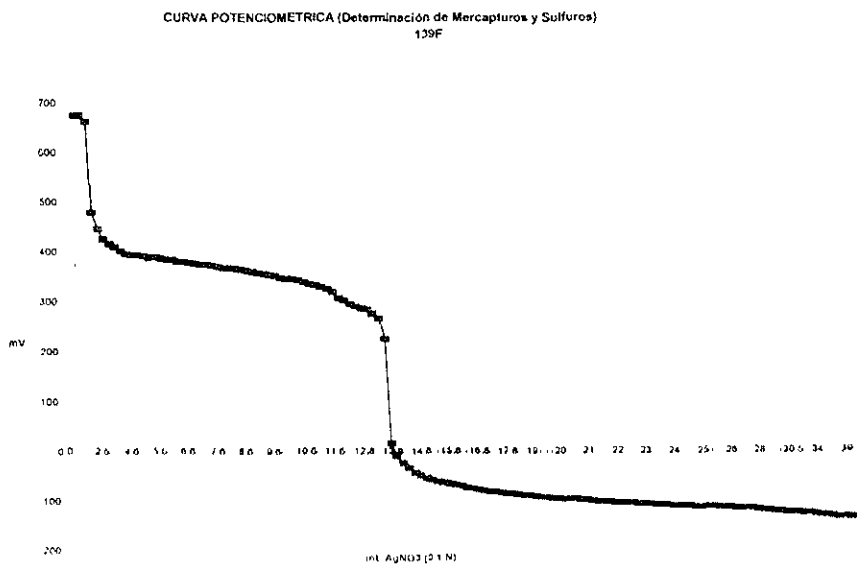
CURVA POTENCIOMETRICA 10



CURVA POTENCIOMETRICA I I

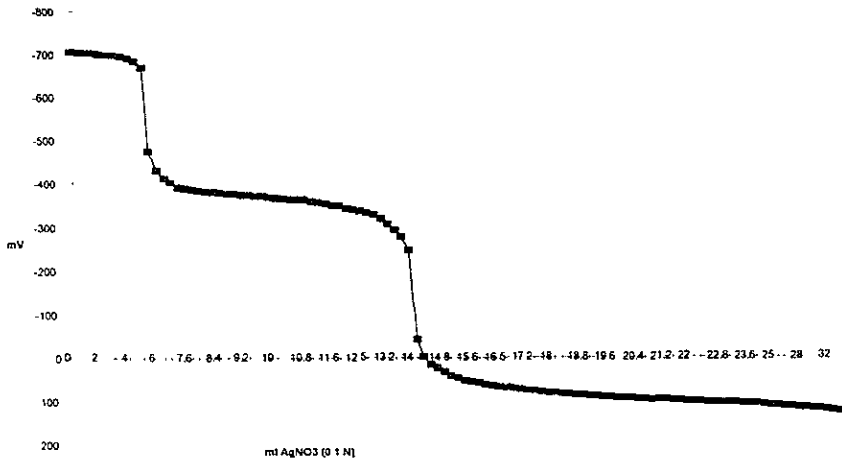
Curvas potenciométricas de voltaje para la determinación de sulfuros y mercapturos

REFINERIA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.



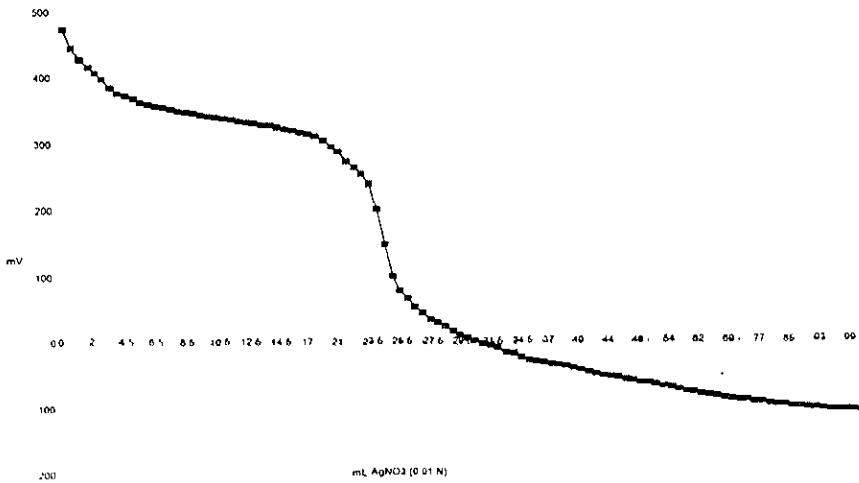
CURVA POTENCIOMETRICA I 2

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)
138 F



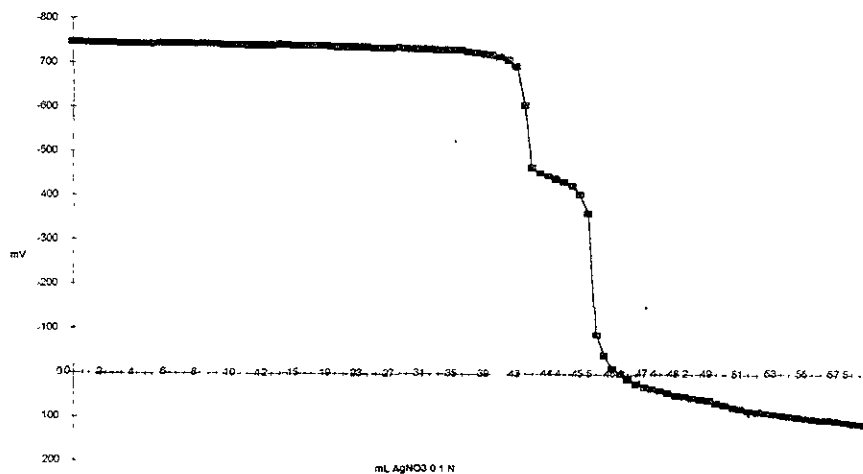
CURVA POTENCIOMETRICA 13

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)
11E



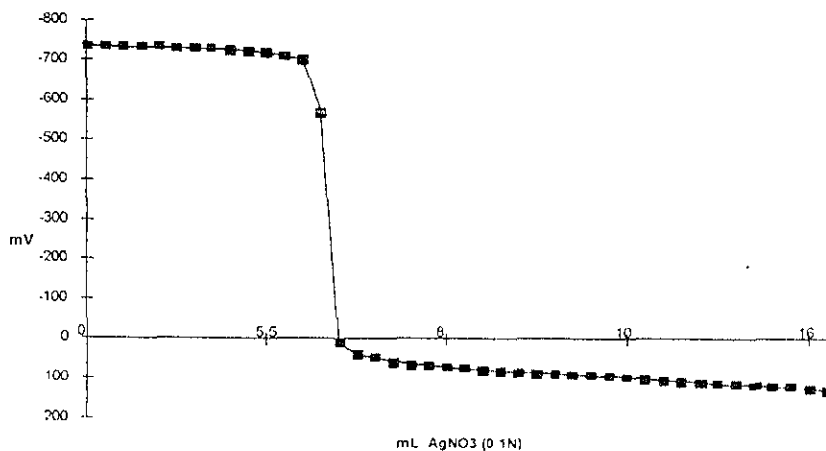
CURVA POTENCIOMETRICA 14

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)
TV100



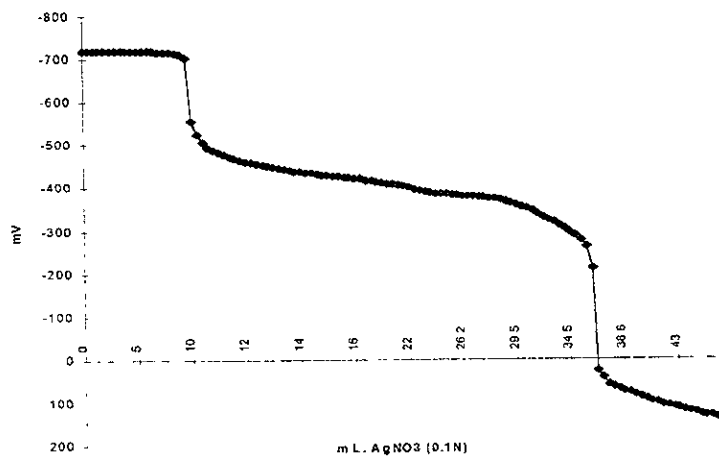
CURVA POTENCIOMETRICA 15

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)
138 F2



CURVA POTENCIOMETRICA 16

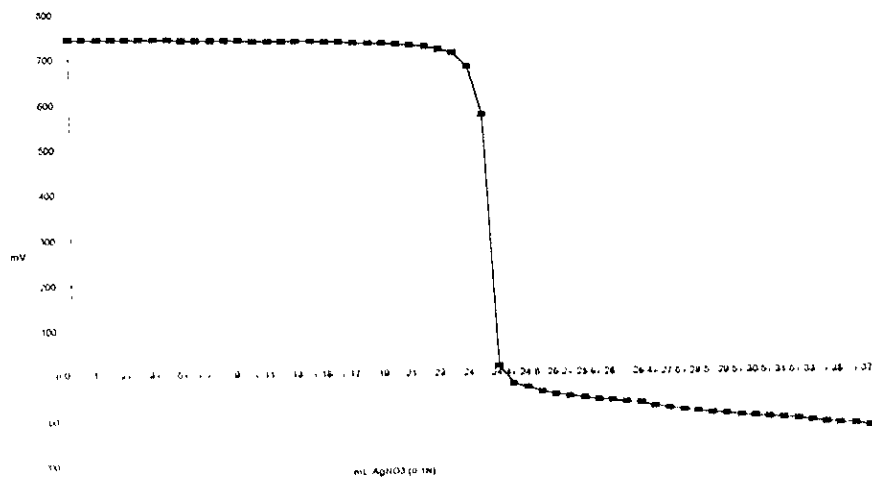
CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)
139F2



CURVA POTENCIOMETRICA 17

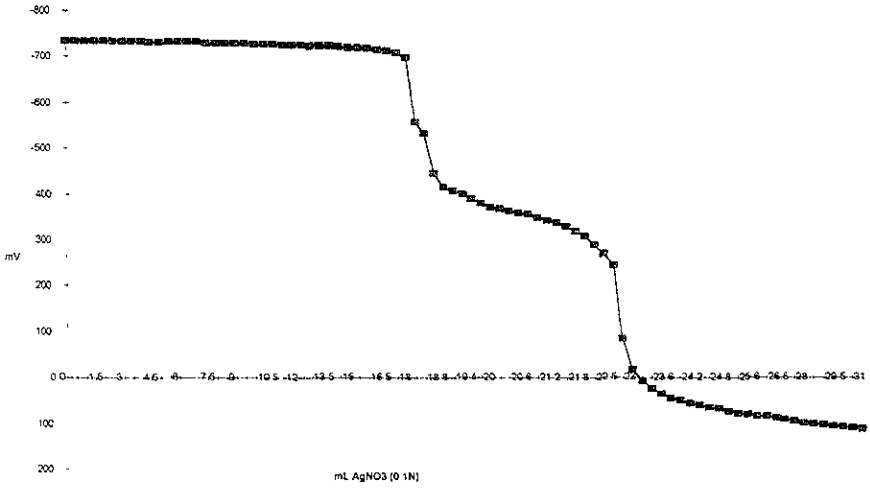
REFINERIA "ING. ANTONIO M. AMOR", SALAMANCA, GTO

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)
FA106



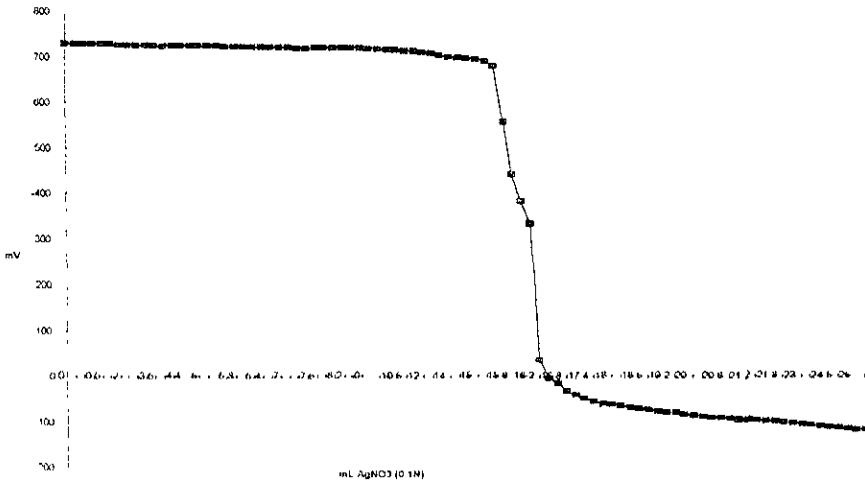
CURVA POTENCIOMETRICA 18

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)
FB901



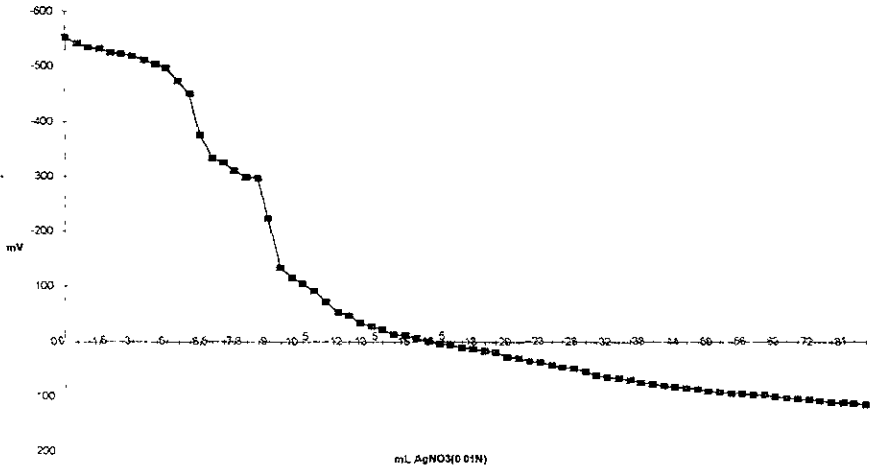
CURVA POTENCIOMETRICA 19

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)
TV44F



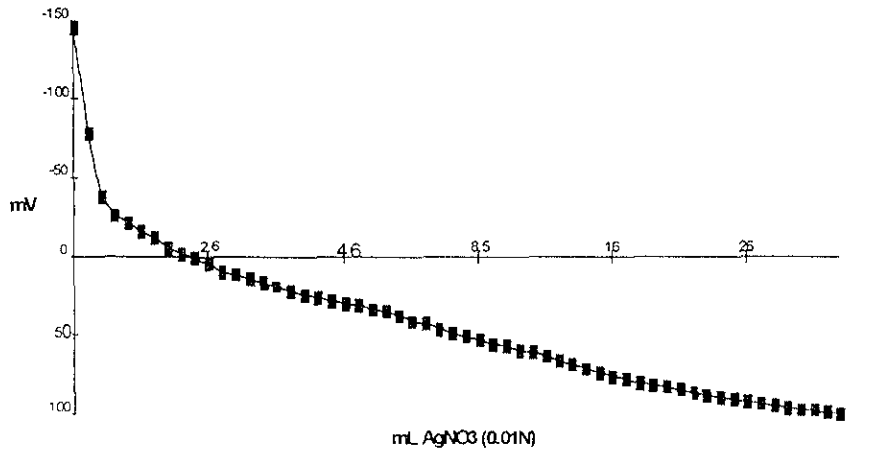
CURVA POTENCIOMETRICA 20

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)
TV907A



CURVA POTENCIOMETRICA 21

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Sulfuros y Mercapturos)
11E2



CURVA POTENCIOMETRICA 22

APÉNDICE C

GRÁFICAS DE LA PRIMERA DERIVADA

En las siguientes páginas se presentan las gráficas de la primera derivada para la determinación de los puntos de equivalencia de las curvas potenciométricas obtenidas durante las titulaciones en la determinación de alcalinidad, % gastado de sosa, sulfuros de sodio y mercapturos de sodio.

INDICE

GRÁFICAS DE LA PRIMERA DERIVADA PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD Y % GASTADO

REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.

GRAFICA 1.	Muestra 139 F	obtenida el día 12/V/97.
GRAFICA 2.	Muestra 138 F	obtenida el día 12/V/97.
GRAFICA 3.	Muestra 11 E	obtenida el día 12/V/97.
GRAFICA 4.	Muestra TV100	obtenida el día 12/V/97.
GRAFICA 5	Muestra 138 F2	obtenida el día 19/IX/97.
GRAFICA 6.	Muestra 139 F2	obtenida el día 19/IX/97.

REFINERÍA "ING. ANTONIO M. AMOR", SALAMANCA, GTO.

GRAFICA 7	Muestra FA106	obtenida el día 14/VII/97.
GRAFICA 8.	Muestra FB 901	obtenida el día 14/VII/97
GRAFICA 9	Muestra TV44 F	obtenida el día 14/VII/97
GRAFICA 10.	Muestra TV907A	obtenida el día 14/VII/97
GRAFICA 11	Muestra 11 E	obtenida el día 9/IX/97

GRÁFICAS DE LA PRIMERA DERIVADA PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFUROS Y MERCAPTUROS

REFINERÍA “MIGUEL HIDALGO”, TULA, HGO.

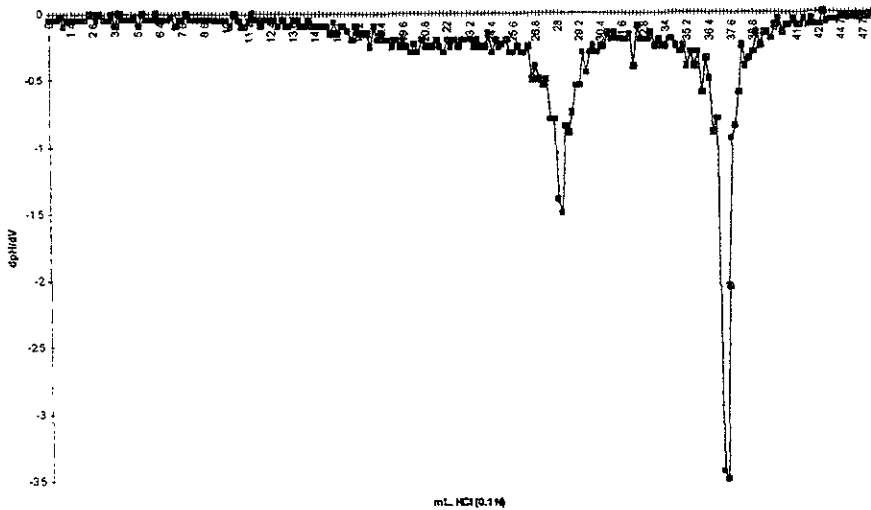
GRAFICA 12.	Muestra 139 F	obtenida el día 12/V/97.
GRAFICA 13.	Muestra 138 F	obtenida el día 12/V/97.
GRAFICA 14.	Muestra 11 E	obtenida el día 12/V/97.
GRAFICA 15.	Muestra TV100	obtenida el día 12/V/97.
GRAFICA 16.	Muestra 138 F2	obtenida el día 19/IX/97.
GRAFICA 17.	Muestra 139 F2	obtenida el día 19/IX/97.

REFINERÍA “ING. ANTONIO M. AMOR”, SALAMANCA, GTO.

GRAFICA 18.	Muestra FA106	obtenida el día 14/VII/97.
GRAFICA 19.	Muestra FB 901	obtenida el día 14/VII/97.
GRAFICA 20.	Muestra TV44 F	obtenida el día 14/VII/97.
GRAFICA 21	Muestra TV907A	obtenida el día 14/VII/97.
GRAFICA 22.	Muestra 11 E	obtenida el día 9/IX/97

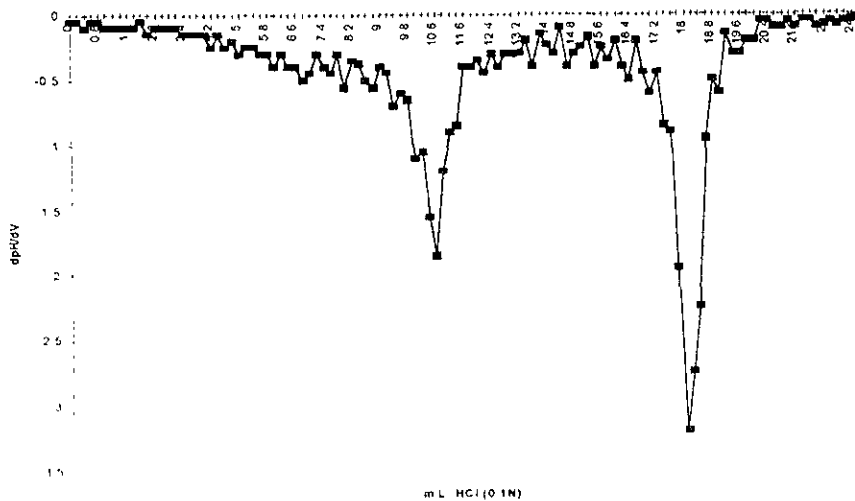
Alcalinidad y % gastado REFINERIA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
138F



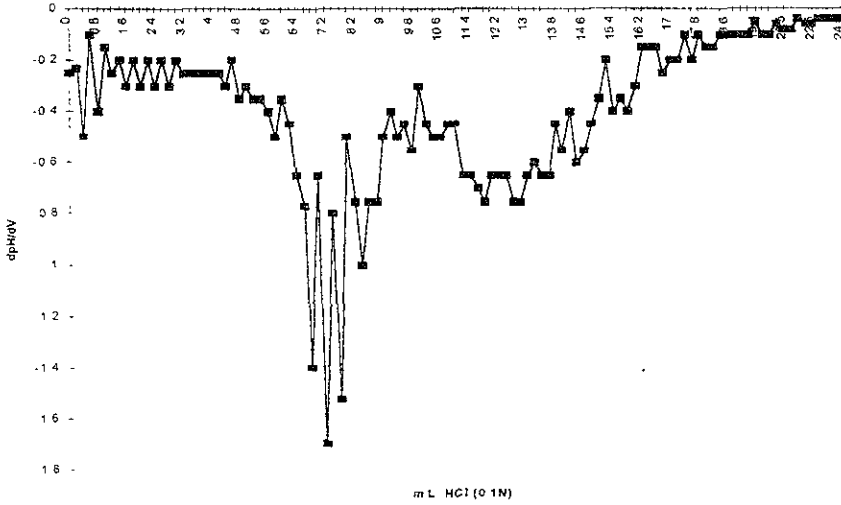
GRAFICA 1

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
138F



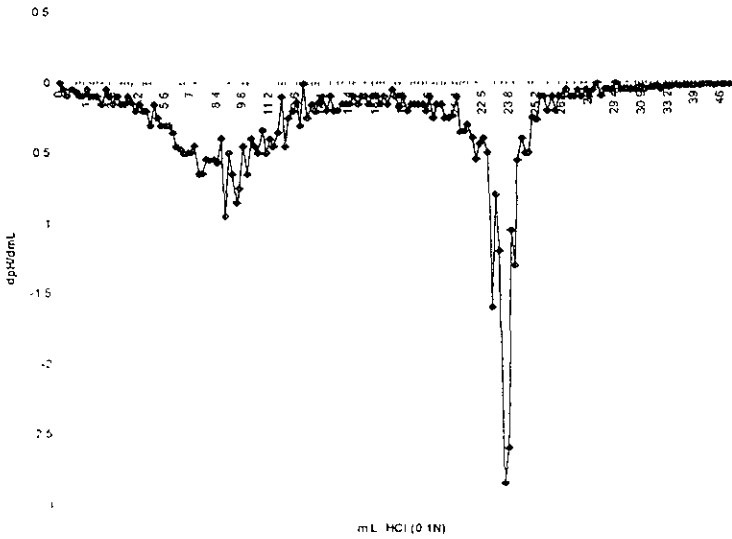
GRAFICA 2

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
11E



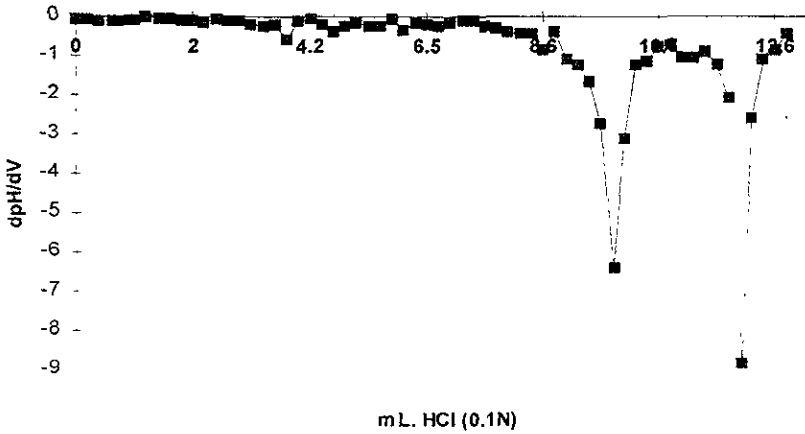
GRAFICA 3

CURVA DE PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR EL PUNTO DE EQUIVALENCIA
TV100



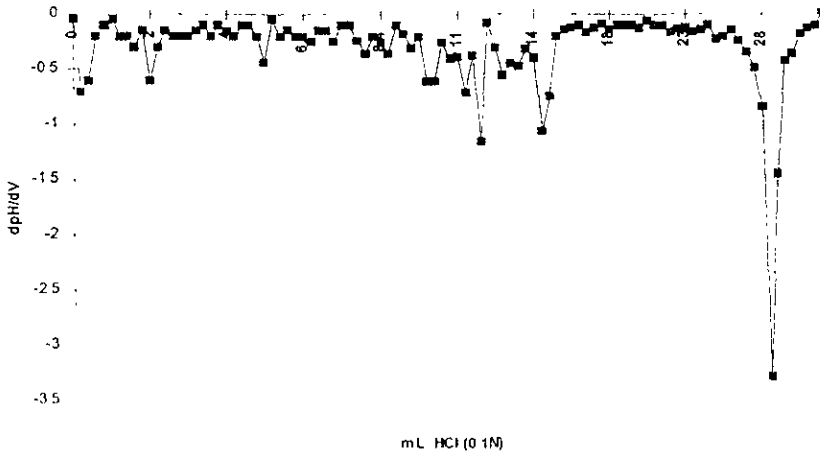
GRAFICA 4

**CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR
LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
138F2**



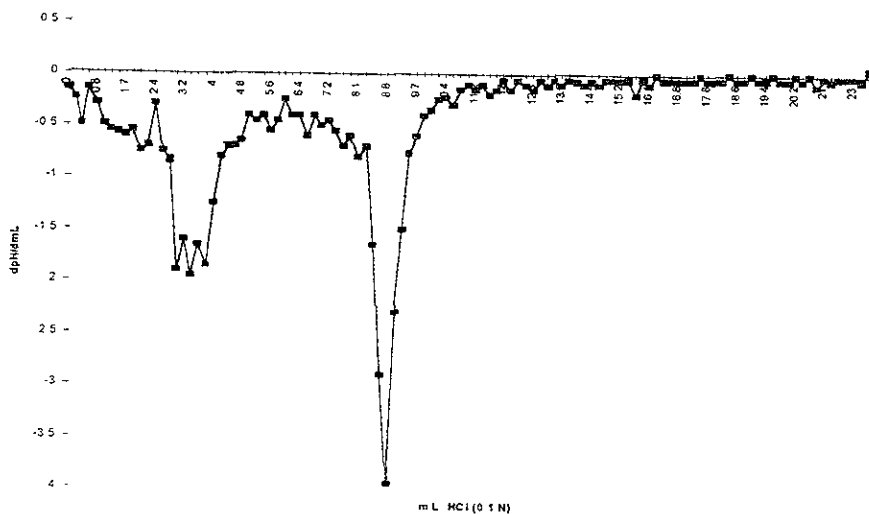
GRAFICA 5

**CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE
EQUIVALENCIA 139 F2**



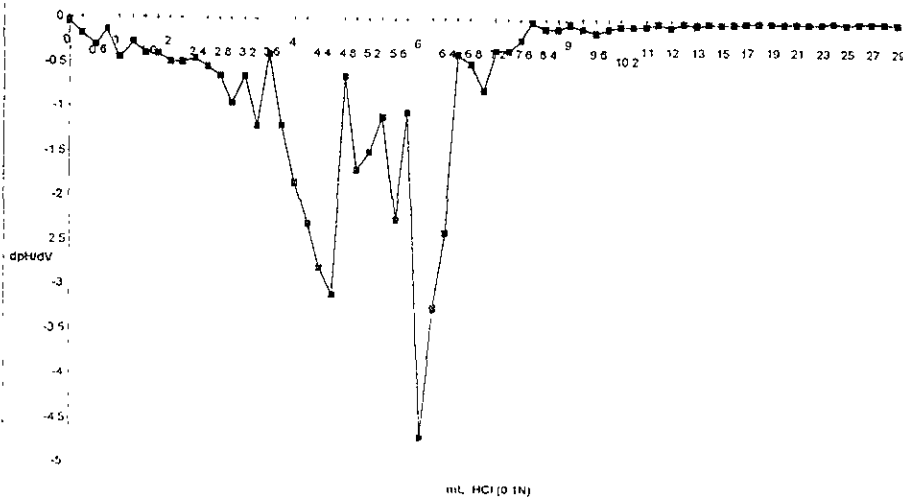
GRAFICA 6

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR EL PUNTO DE EQUIVALENCIA
TV44F



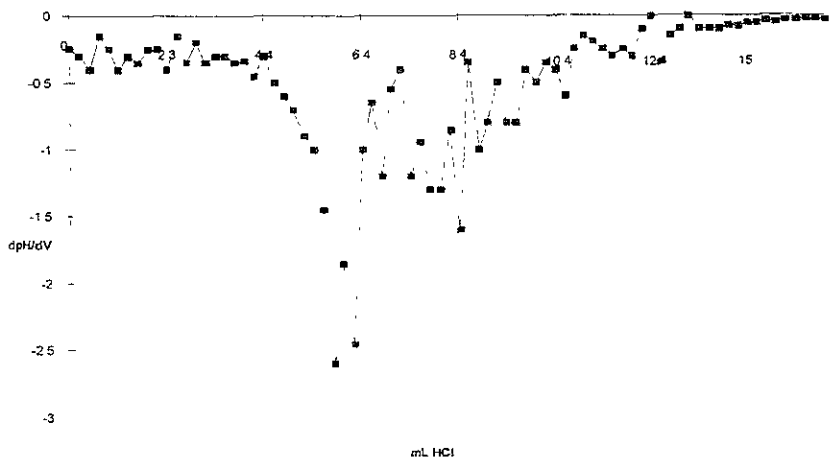
GRAFICA 9

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
TV907A



GRAFICA 10

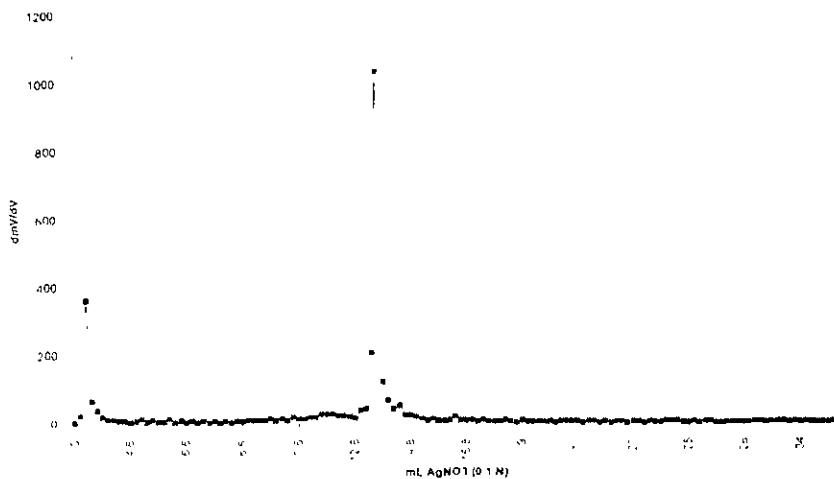
CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
11E 2



GRAFICA 11

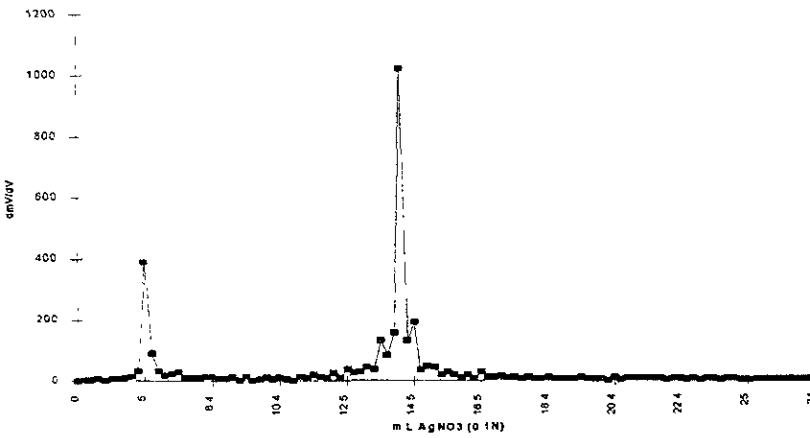
Sulfuros y Mercapturos REFINERIA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
139F



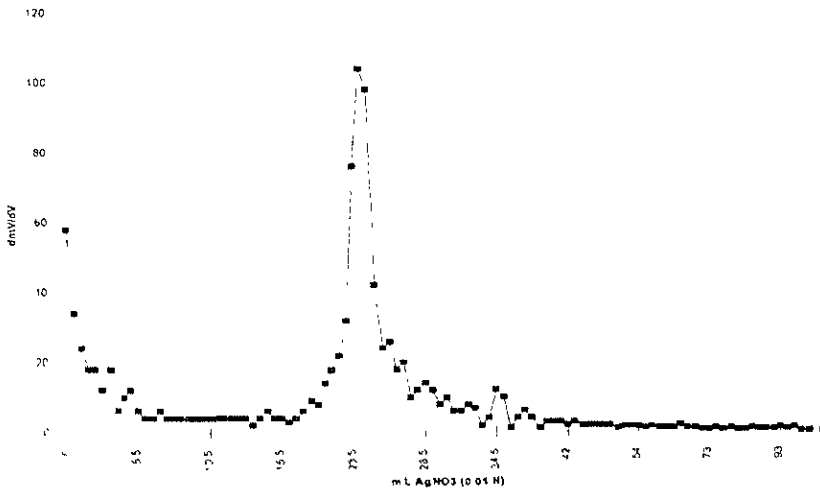
GRAFICA 12

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
138F



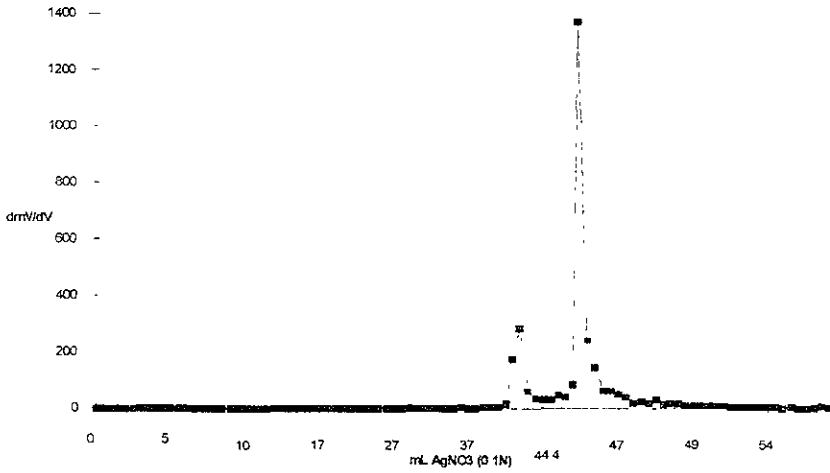
GRAFICA 13

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
11E



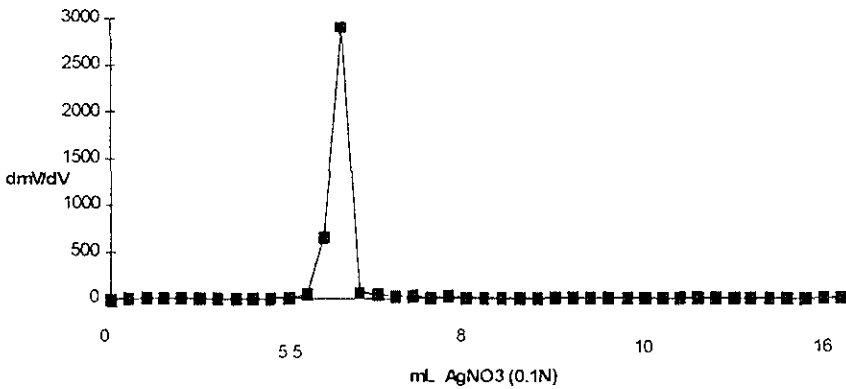
GRAFICA 14

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
TV100



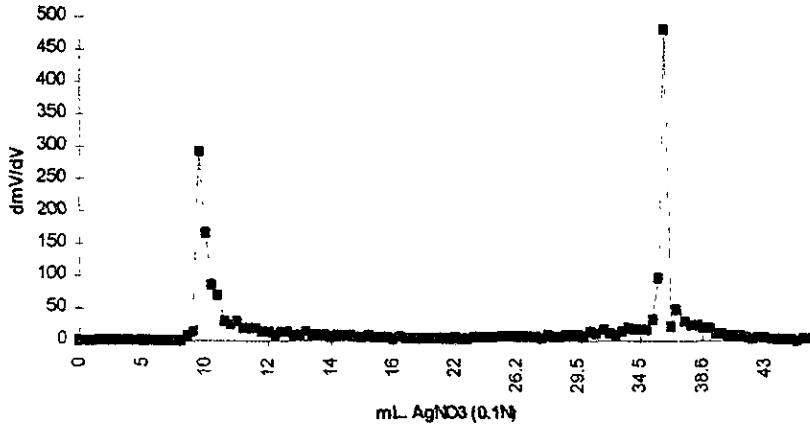
GRAFICA 15

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS
PUNTOS DE EQUIVALENCIA
138 F2



GRAFICA 16

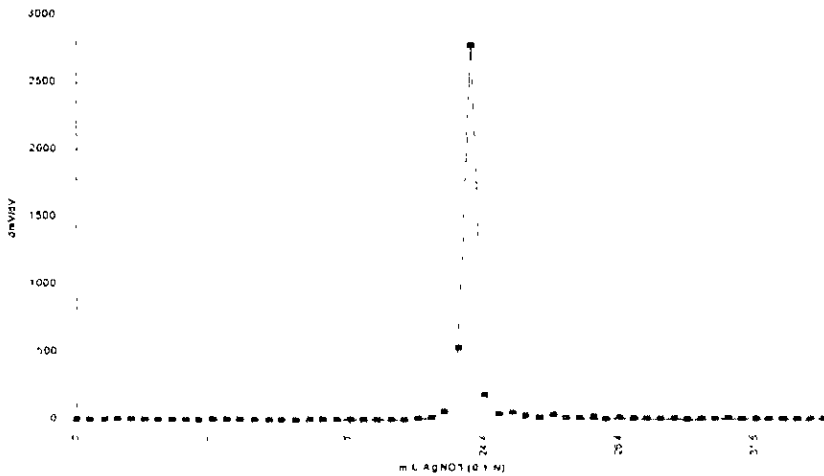
**CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS
PUNTOS DE EQUIVALENCIA
139 F2**



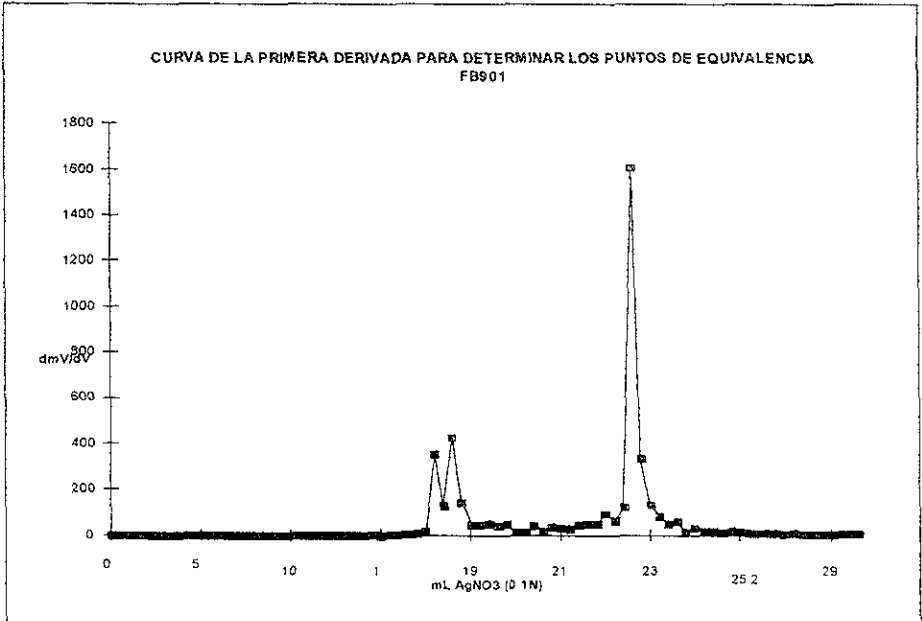
GRAFICA 17

REFINERIA "ING ANTONIO M. AMOR", SALAMANCA, GTO.

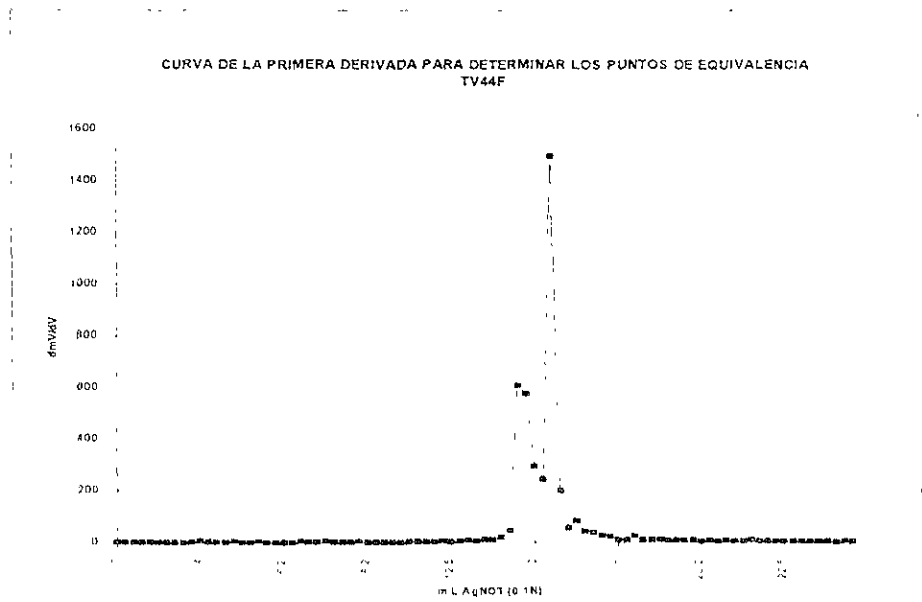
**CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
FA106**



GRAFICA 18

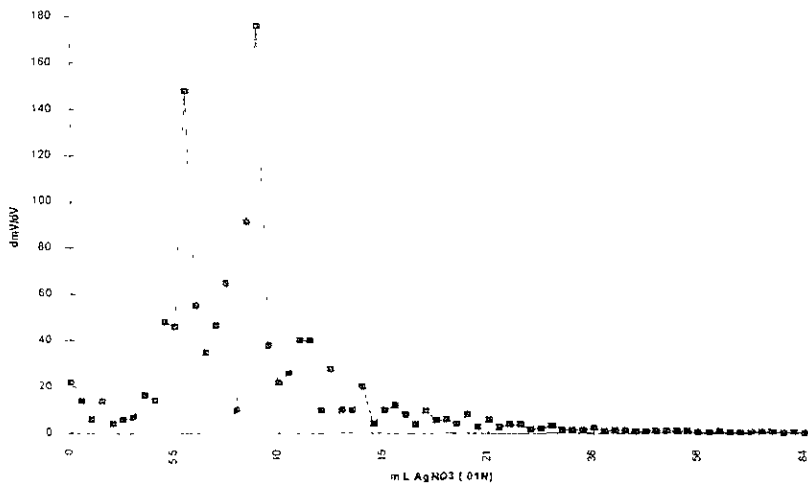


GRAFICA 19



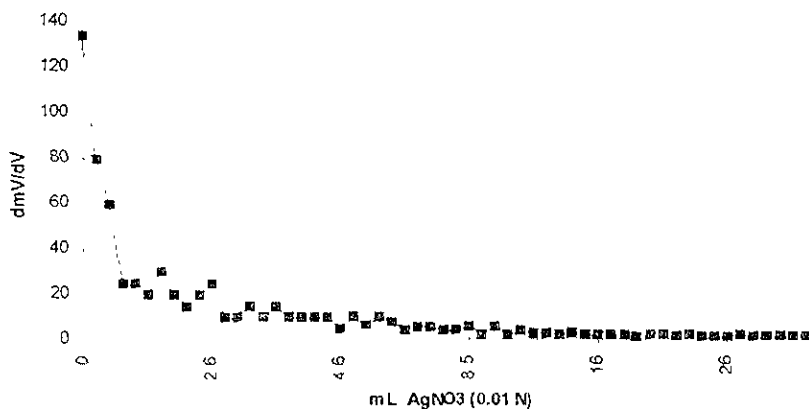
GRAFICA 20

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
TV907A



GRAFICA 21

CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS
PUNTOS DE EQUIVALENCIA
11E 2



GRAFICA 22

APÉNDICE D

ESPECTROS DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA

En las siguientes páginas se presentan los espectros de absorción ultravioleta obtenidos en la determinación de fenoles y tiofenoles de las muestras de la Refinería de Tula y Salamanca así como de las fases acuosas obtenidas después de la neutralización y extracción de las mismas.

INDICE

ESPECTROS DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA PARA LA DETERMINACION DE FENOLES Y TIOFENOLES

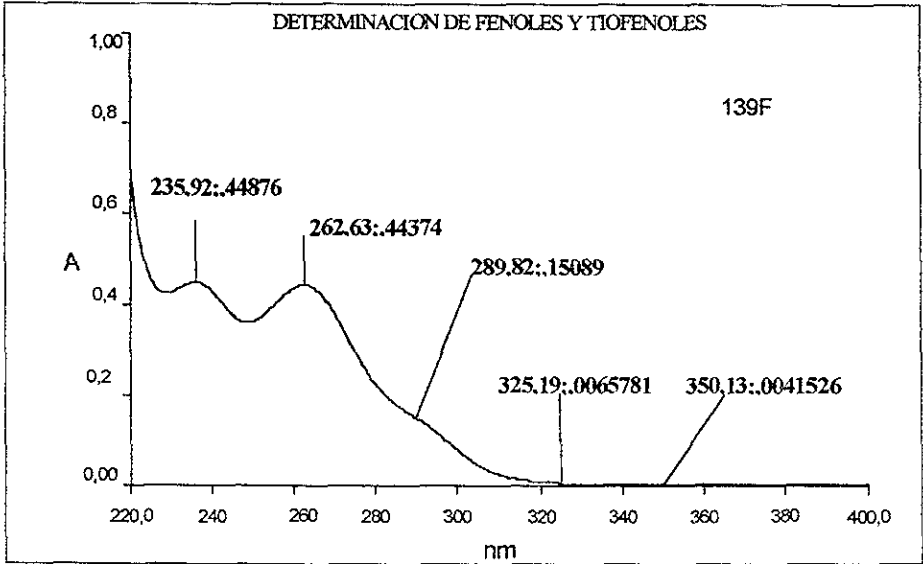
REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.

- ESPECTRO 1. Muestra 139 F obtenida el día 12/V/97.
ESPECTRO 2. Muestra 138 F obtenida el día 12/V/97.
ESPECTRO 3. Muestra 11 E obtenida el día 12/V/97.
ESPECTRO 4. Muestra TV100 obtenida el día 12/V/97.

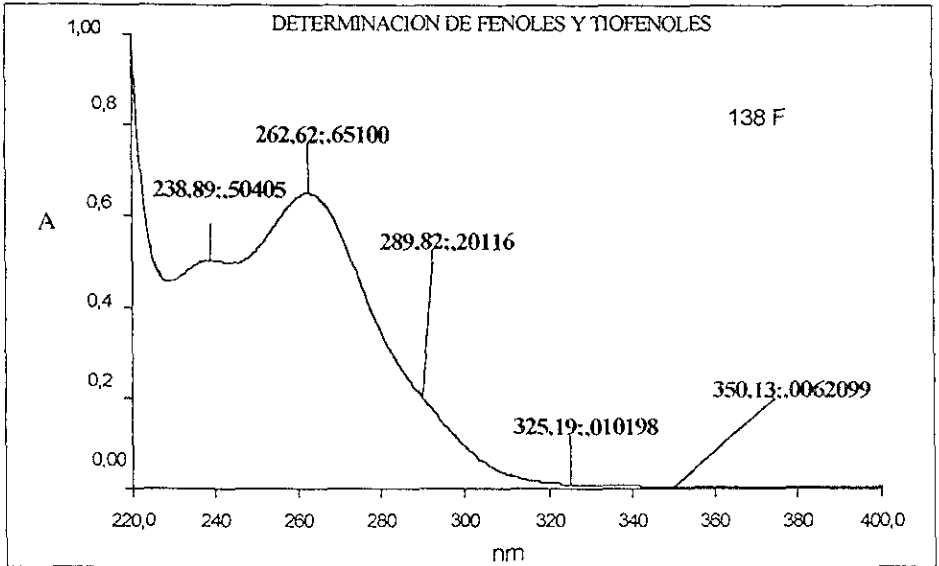
REFINERÍA "ING. ANTONIO M. AMOR", SALAMANCA, GTO.

- ESPECTRO 5. Muestra FA106 obtenida el día 14/VII/97.
ESPECTRO 6. Muestra FB 901 obtenida el día 14/VII/97.
ESPECTRO 7. Muestra TV44 F obtenida el día 14/VII/97.
ESPECTRO 8. Muestra TV907A obtenida el día 14/VII/97.
ESPECTRO 9. Fase acuosa de la muestra 139 F2 obtenida el día
19/IX/97. (Extracción con éter)
ESPECTRO 10. Fase acuosa de la muestra 139 F2 obtenida el día
19/IX/97 (Extracción con tolueno)

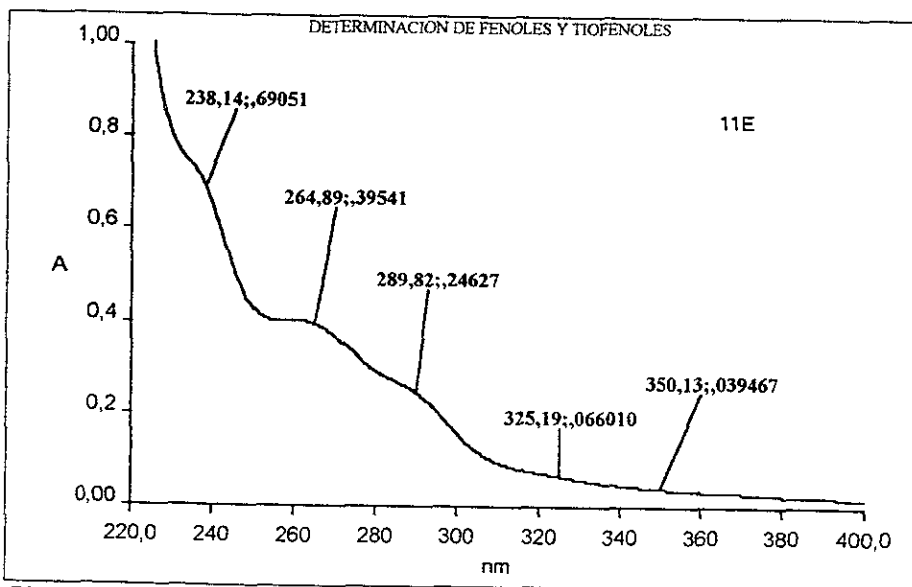
REFINERIA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.



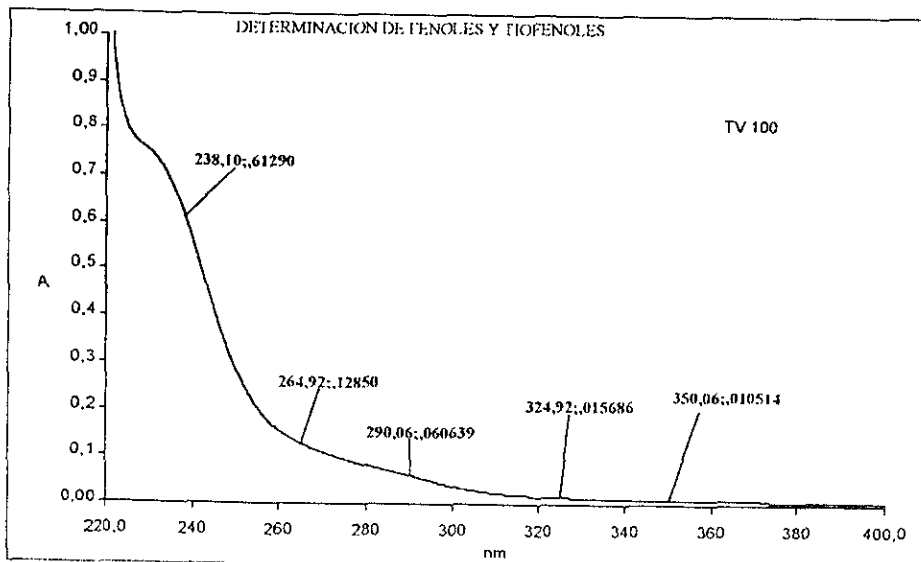
ESPECTRO 1



ESPECTRO 2

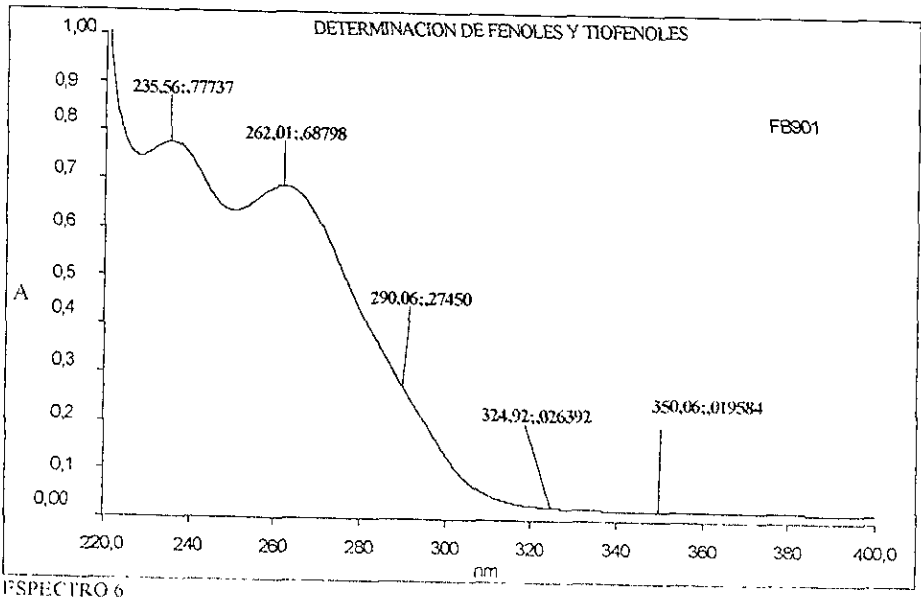
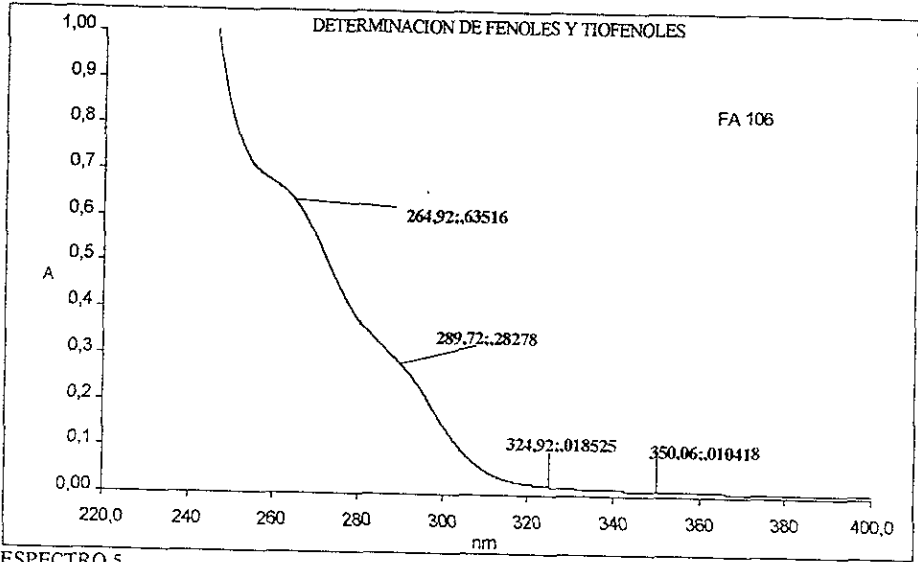


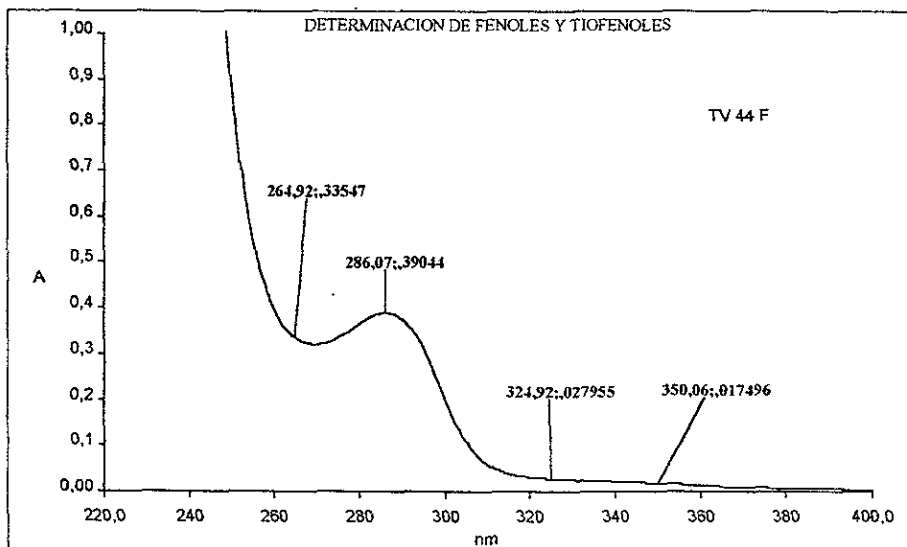
ESPECTRO 3



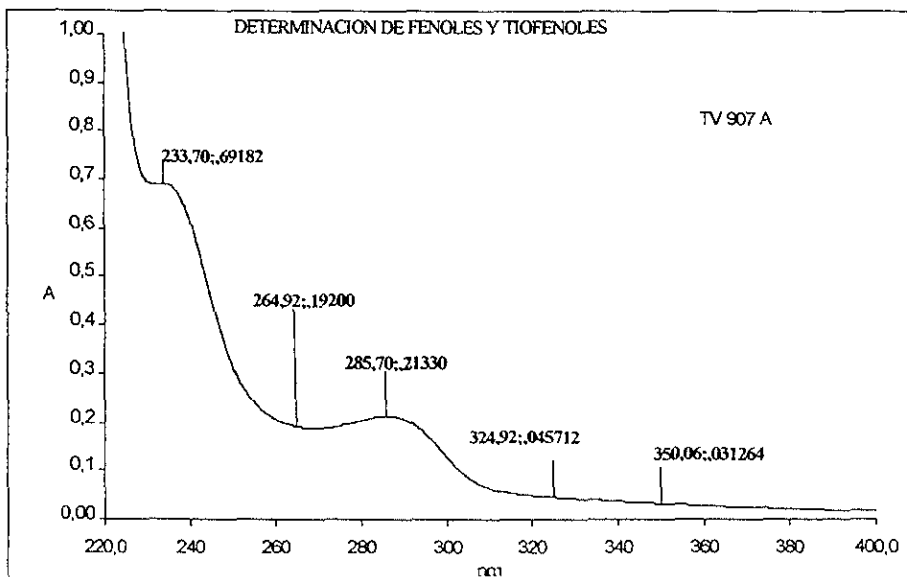
ESPECTRO 4

REFINERIA "ING. ANTONIO M. AMOR", SALAMANCA, GTO



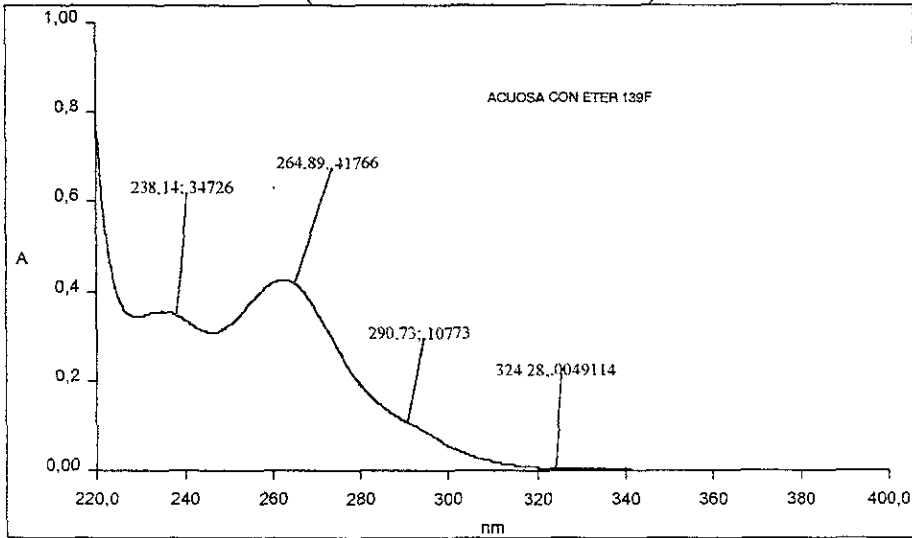


ESPECTRO 7

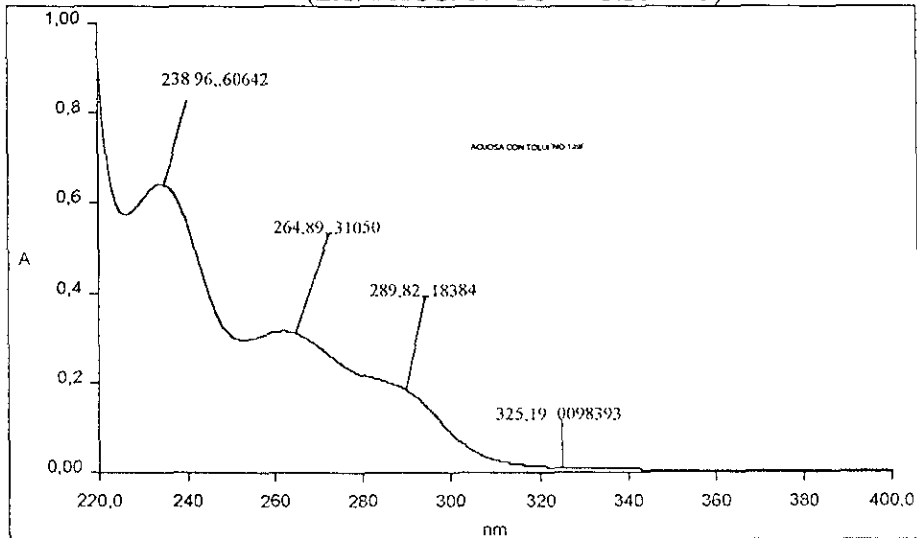


ESPECTRO 8

**ESPECTRO DE ABSORCIÓN U.V. DE LA FASE ACUOSA 139F
(EXTRACCIÓN CON ÉTER)**



**ESPECTRO DE ABSORCIÓN U.V. DE LA FASE ACUOSA 139F
(EXTRACCIÓN CON TOLUENO)**



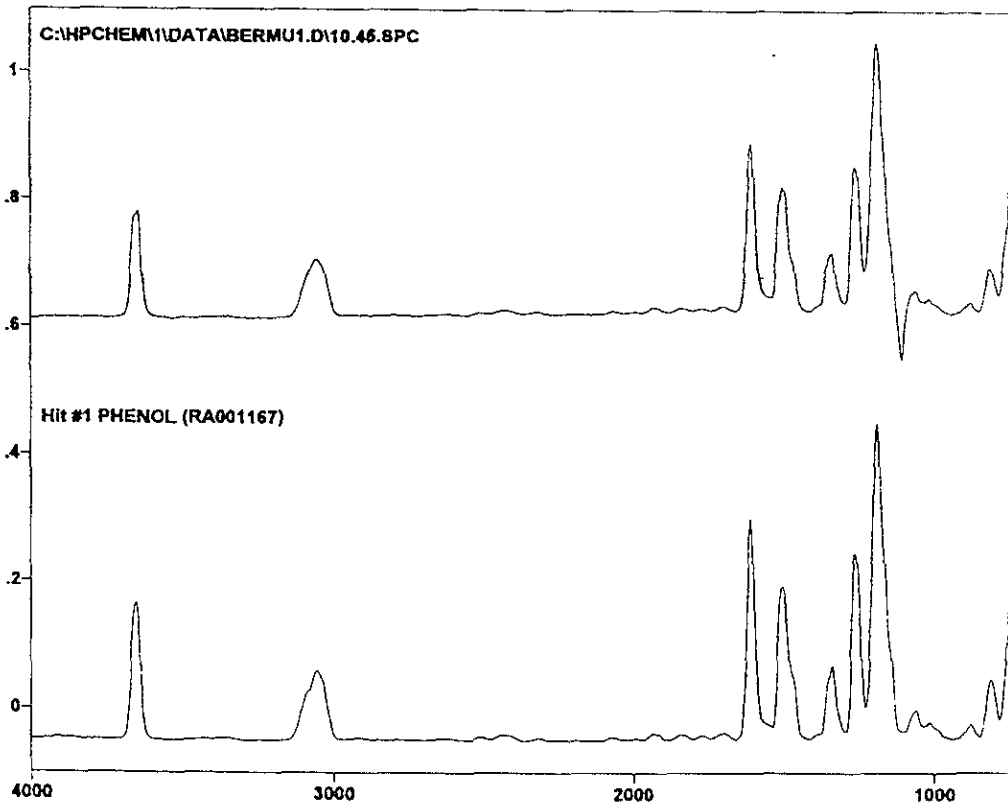
APÉNDICE E

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS

En las siguientes páginas se presentan los análisis cromatográficos de las muestras y de las fases orgánicas obtenidas después de las neutralizaciones y extracciones.

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\BERMU1.D\10.45.IDS
 Sample Name = 10.45.SPC
 Search Date = 6/05/97 2:18
 Mask Used = None

Text Search = None
 Peak Search = Forward
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance
 Custom Search = None



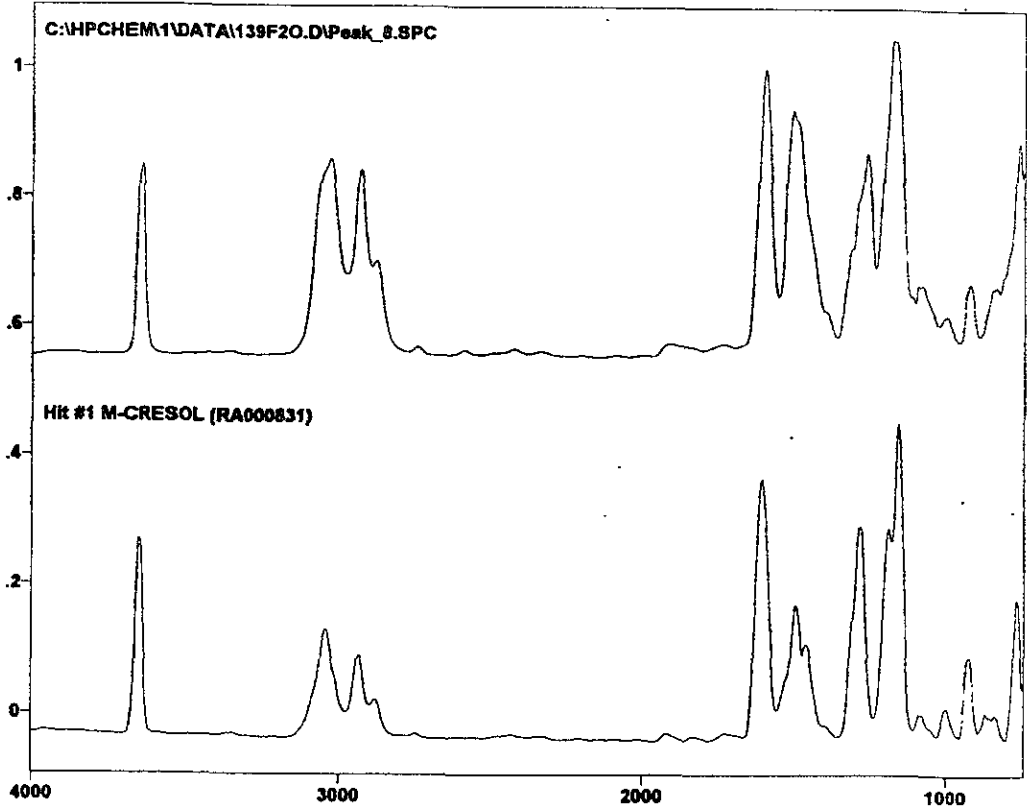
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
PA_REVA.LIB#1167	.7051	1	PHENOL
PA_REVA.LIB#2848	.71496	2	O-CRESOL, A-PHENYL
PA_REVA.LIB#1873	.72813	3	BENZYL ALCOHOL, M-HYDROXY
PA_REVA.LIB#2740	.72883	4	ANILINE, N,N-BIS(2-CHLOROETHYL)-
PA_REVA.LIB#1093	.72883	5	3-BIPHENYL-OL

Search Method for C:\HPCHEM1\DATA\139F20.D\Peak_8.IDS
 Sample Name = Peak_8.SPC
 Search Date = 27/11/97 13:12
 Mask Used = None

Text Search = None
 Peak Search = Forward
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance
 Custom Search = None



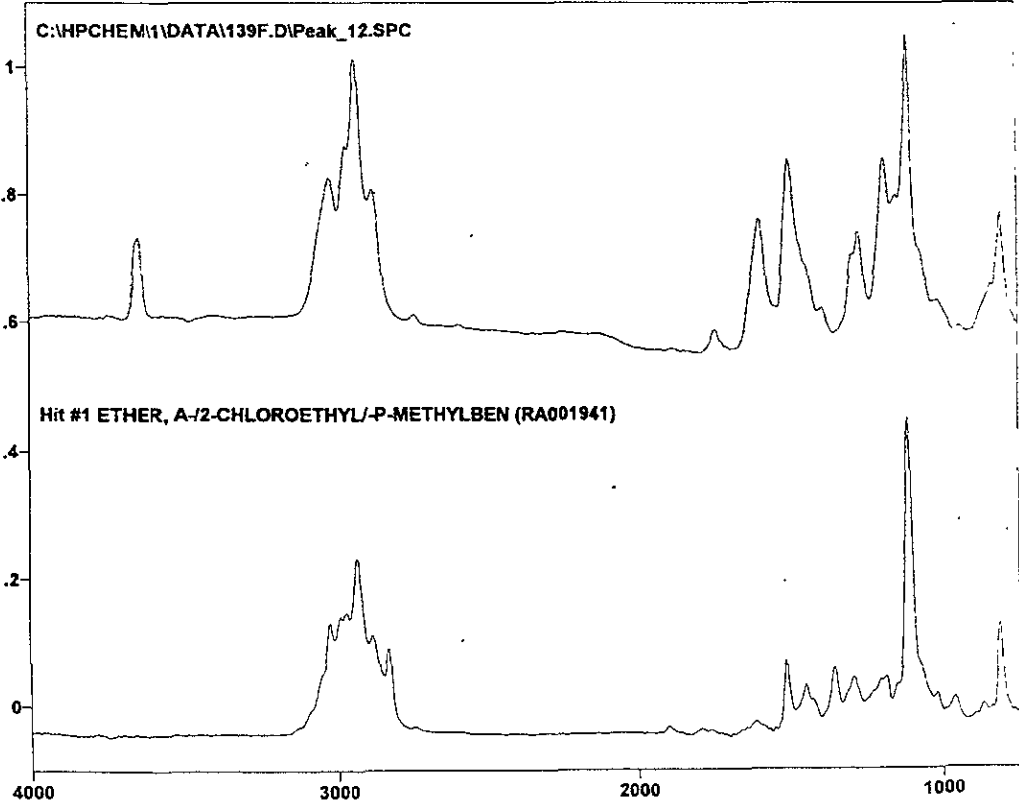
Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#831	.67526	1	M-CRESOL
EPA_REVA.LIB#1093	.59826	2	3-BIPHENYL-OL
EPA_REVA.LIB#1873	.60538	3	BENZYL ALCOHOL, M-HYDROXY
EPA_REVA.LIB#2740	.6136	4	ANILINE, N,N-DIS(2-CHLOROETHYL)-
EPA_REVA.LIB#2823	.61508	5	P-CRESOL, 2-/A-METHYLBENZYL/

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\139F.D\Peak_12.IDS
 Sample Name = Peak_12.SPC
 Search Date = 27/11/97 18:36
 Mask Used = None

Text Search = None
 Peak Search = Forward
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance
 Custom Search = None



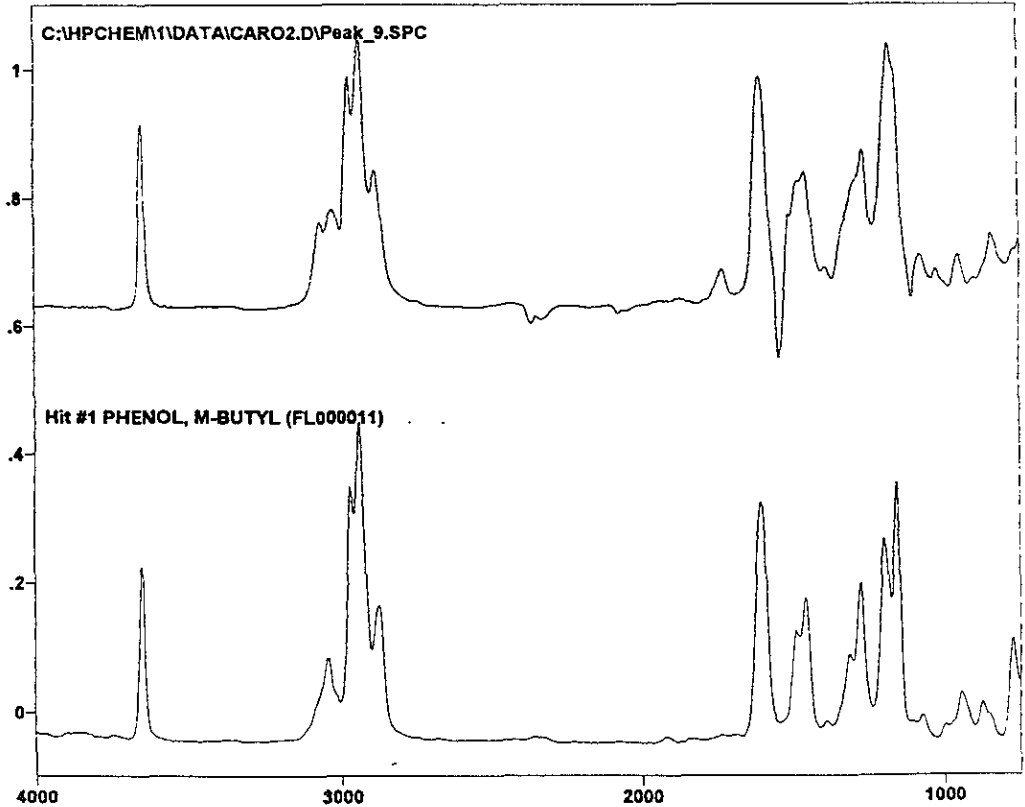
Hit List

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
EPA_REVA.LIB#1941	.49134	1	ETHER, A-2-CHLOROETHYL/P-METHYLBEN
EPA_REVA.LIB#1296	.64757	2	PHENOL, 2,3,5-TRIMETHYL
EPA_REVA.LIB#2852	.56072	3	ETHANOL, 2-/2,3,5-TRIMETHYLPHENOXY/-
EPA_REVA.LIB#1058	.66471	4	PHENOL, 2,4,5-TRIMETHYL
EPA_REVA.LIB#523	.58905	6	M-CRESOL, 6-TERT-BUTYL

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\139F.D\Peak_12.IDS
 Text Search = None

Search Method for C:\HPCHEM\1\DATA\CARO2.D\Peak_9.IDS
 Sample Name = Peak_9.SPC
 Search Date = 11/06/97 2:14
 Mask Used = None

Text Search = None
 Peak Search = Forward
 Full Spectrum Search = Euclidian Distance
 Custom Search = None



Hit List

Wavenumber (cm-1)

Library	Hit Quality	Number	SPC Identification
IRDEMO.LIB#11	.5365	1	PHENOL, M-BUTYL
EPA_REVA.LIB#250	.5365	2	PHENOL, M-BUTYL
IRDEMO.LIB#11	.5365	3	PHENOL, M-BUTYL
EPA_REVA.LIB#832	.54331	4	PHENOL, 3-ETHYL
EPA_REVA.LIB#1343	.5783	5	M-CRESOL, 5-ETHYL