



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**“OPCIONES PARA EL MANEJO, APROVECHAMIENTO Y
TRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS PROVENIENTES DE
PROCESOS DE ENDULZAMIENTO Y NEUTRALIZACIÓN DE
REFINERÍAS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

OSCAR MORALES FLORES



MÉXICO DF

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente **VÍCTOR MANUEL LUNA PABELLO**

Vocal **MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA**

Secretario **ALFONSO DURÁN MORENO**

1er suplente. **JOAQUÍN RODRÍGUEZ TORREBLANCA**

2do suplente. **NESTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Universidad Nacional Autónoma de México, Torre de Ingeniería 3er piso ala sur, Ciudad Universitaria, 04510, Coyoacán, México D.F.

Asesor

Sustentante

Dr. Alfonso Durán Moreno

Oscar Morales Flores



OPCIONES PARA EL MANEJO, APROVECHAMIENTO Y TRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS PROVENIENTES DE PROCESOS DE ENDULZAMIENTO Y NEUTRALIZACIÓN DE REFINERÍAS

RESUMEN

Hoy en día, la industria petrolera es el principal generador de recursos económicos y energéticos de varias naciones en el mundo, incluyendo a México; en cuestión de cifras PEMEX es el cuarto productor de crudo en el mundo y el único productor de crudo, gas natural y productos refinados en México.

PEMEX-Refinación, al igual que cualquier otra industria de Refinación en el mundo, genera dentro de sus procesos productivos diversos residuales, cuyas características les confieren el carácter de peligrosos, según la normatividad vigente. En el marco de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), es necesario elaborar Planes de Manejo para residuos peligrosos, según lo señala el artículo 30 de la misma Ley. Las sosas gastadas, generadas en los procesos productivos en PEMEX Refinación, se encuentran catalogadas como residuos peligrosos. La sosa gastada se genera en los procesos de tratamiento cáustico de hidrocarburos en las refinerías, durante la producción de nafta, gas LP, turbosina, querosina y gasolina, y en los procesos de endulzamiento y/o desulfuración de gas y destilados intermedios y ligeros. Algunas de las tecnologías utilizadas en la depuración de estas corrientes son los procesos MEROX, OXIMER, MERICHEM y los LAVADOS CON SOSA CÁUSTICA, estas tecnologías tienen en común el uso de sosa cáustica como agente depurador. Resulta de suma importancia realizar una clasificación de las sosas gastadas para poder determinar su posible reúso y la metodología más adecuada en el tratamiento de cada una de ellas antes de su disposición final. Una forma de clasificar las sosas gastadas es de acuerdo a los contaminantes que presentan en mayor proporción. Las sosas gastadas se componen químicamente por cuatro parámetros químicos; sosa libre, fenoles totales, mercapturos y sulfuros.



En México las sosas gastadas independientemente del tipo, se mezclan en una sola corriente y son enviadas a un tanque de almacenamiento para su posterior disposición por medio de una compañía externa a PEMEX. En general la concentración de sosa caustica a utilizar en los procesos de endulzamiento no es la adecuada generando emulsiones que arrastran hidrocarburo aumentando el volumen de sosa gastada enviada a disposición. En cuanto al manejo de las sosas gastadas existe una pirámide de prioridades para su manejo adecuado en la cual el peldaño más importante es ocupado por la necesidad de disminuir la generación de éstas, en el SNR en México es indispensable implementar mejores prácticas operativas para conseguir dicho fin. La oxidación con aire a altas presiones, provee un método efectivo de tratamiento para las sosas gastadas producidas como sustancias de desecho de las refinerías. Pero los costos de mantenimiento e inversión son elevados, además de que la composición de los fenoles no corresponde a la requerida por las normas ambientales, por lo que sería necesario utilizar un método adicional.

Existen diversos procesos para la recuperación de algunos de los componentes valiosos dentro de las sosas gastadas, desafortunadamente en México no es viable esta opción por la falta de compañías encargadas de dicho fin.

La incineración de los efluentes de sosas gastadas es un método eficiente de destrucción de los fenoles, compuesto toxico principal a destruir, donde la principal ventaja, es que cualquier corriente orgánica puede incinerarse de manera segura y limpia siempre y cuando se cuente con el diseño adecuado del sistema de incineración.



ÍNDICE

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	6
OBJETIVOS	8
CAPÍTULO II ANTECEDENTES	9
2.1. ORIGEN DE LAS SOSAS GASTADAS	14
2.1.1. PROCESO MEROX	16
2.1.2. PROCESO OXIMER	18
2.1.3. PROCESO MERICHEM	20
2.1.4. LAVADOS CAÚSTICOS (NEUTRALIZACIÓN)	24
2.2. CLASIFICACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS	25
2.2.1. SULFÍDICAS	28
2.2.2. FENÓLICAS	29
2.2.3. NAFTÉNICAS	30
2.2.4. SALINAS	31
CAPÍTULO III ANÁLISIS DE GENERACIÓN DE SOSA GASTADA EN EL SNR.....	32
3.1. PROCESOS DE ACUERDO A DISEÑO INVOLUCRADOS EN LA GENERACIÓN DE SOSAS GASTADAS	32
3.1.1. REFINERÍA I	33
3.1.1.1. Planta de Desintegración Catalítica A	34
3.1.1.2. Planta de Desintegración Catalítica B	35
3.1.1.3. Planta Primaria	38
3.1.1.4. Unidad de Isomerización de Pentanos y Hexanos	38
3.1.1.5. Planta Isomerizadora de Butanos	39
3.1.2. REFINERÍA II	40



3.1.2.1.	Planta Desintegradora Catalítica A.....	41
3.1.2.1.	Planta Desintegradora Catalítica B.....	42
3.1.2.2.	Planta Primaria A.....	42
3.1.2.3.	Planta Primaria B.....	42
3.1.2.4.	Unidad de tratamiento y fraccionamiento de hidrocarburos.....	43
3.1.2.5.	Unidad Isomerizadora De Pentanos Y Hexanos.....	44
3.1.3.	REFINERÍA III.....	45
3.1.3.1.	Planta de Desintegración Catalítica.....	46
3.1.3.2.	Planta Merox Turbosina.....	47
3.1.3.3.	Descripción de la Planta Reformadora de Gasolina.....	48
3.1.3.4.	Descripción de la Planta Recuperadora de Vapores.....	49
3.1.3.5.	Planta De Isomerización De Pentanos Y Hexanos.....	50
3.1.4.	REFINERÍA IV.....	51
3.1.4.1.	Planta de Desintegradora Catalítica.....	52
3.1.4.2.	Planta Reformadora de Benceno-Xileno-Tolueno.....	52
3.1.4.3.	Planta Reformadora de Naftas Pesadas.....	53
3.1.4.4.	Planta Tratadora y Fraccionadora de Hidrocarburos.....	53
3.1.4.5.	Unidad Isomerizadora de Pentanos y Hexanos.....	54
3.1.5.	REFINERÍA V.....	55
3.1.5.1.	Planta de Desintegración Catalítica Fluida A.....	56
3.1.5.2.	Planta de Desintegración Catalítica Fluida B.....	57
3.1.5.3.	Planta Isomerizadora de Butanos.....	57
3.1.5.4.	Planta Isomerizadora de Pentanos y Hexanos.....	58
3.1.5.5.	Planta Reformadora de Gasolina.....	58
3.1.5.6.	Planta Coquización Retardada.....	58
3.1.6.	REFINERÍA VI.....	59
3.1.6.1.	Planta de craqueo catalítico.....	60
3.1.6.2.	Planta de desintegración catalítica fluida B.....	60
3.1.6.3.	Planta de coquización retardada.....	60
3.1.6.4.	Planta isomerizadora de pentanos y hexanos.....	61
3.1.6.5.	Planta reformadora de naftas.....	61



3.2. ANÁLISIS DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LOS PROCESOS GENERADORES DE SOSAS GASTADAS	62
3.2.1. REFINERÍA I	62
3.2.2. REFINERÍA II	64
3.2.3. REFINERÍA III	66
3.2.4. REFINERÍA IV	68
3.2.5. REFINERÍA V	70
3.2.6. REFINERÍA VI	73
CAPÍTULO IV ALTERNATIVAS DE MANEJO, APROVECHAMIENTO Y TRATAMIENTO DE LAS SOSAS GASTADAS GENERADAS EN LOS PROCESOS DE REFINACIÓN.....	77
4.1. MANEJO DE LAS SOSAS GASTADAS	77
4.1.1. REDUCCIÓN	78
4.2. APROVECHAMIENTO	82
4.2.1. REUTILIZACIÓN	82
4.2.2. RECUPERACIÓN	86
4.3. TRATAMIENTO.....	89
CAPÍTULO V CONCLUSIONES.....	101
REFERENCIAS	103



CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la industria petrolera es el principal generador de recursos económicos y energéticos de varias naciones en el mundo, incluyendo a México; en cuestión de cifras, Petróleos Mexicanos (PEMEX) es el cuarto productor de crudo en el mundo, es la onceava compañía integrada a nivel mundial y décimo tercera en reservas de crudo, tiene el décimo quinto lugar en producción de gas, así como en capacidad de refinación, siendo el único productor de crudo, gas natural y productos refinados en México. Es también un importante proveedor de crudo a Estados Unidos y cabe mencionar que PEMEX contribuye con aproximadamente el 10 % del PIB del país, siendo la fuente más importante de ingresos del Gobierno Federal (PEMEX, 2012).

Sin los casi 3.000 derivados del petróleo y del gas natural de esta industria, todas las actividades que conforman el diario que hacer se verían comprometidas. Ciertamente se depende del petróleo mucho más de lo que diariamente se observa, ya que no son solamente las gasolinas, grasas y lubricantes que diariamente consume el transporte automotor privado y público; es también el transporte marítimo, ferrocarrilero y aéreo. Son los derivados que van para las industrias de la construcción, la agropecuaria, la textilera, la metalmecánica, la farmacéutica, la eléctrica, la minera, la del calzado, la de alimentos, la automotriz, la aviación, los astilleros, las de fabricación de artículos del hogar, las de las comunicaciones; las oficinas, fábricas, talleres; consultorios, clínicas y hospitales; y tantos otros sitios donde son indispensables los diferentes productos extraídos del petróleo. Todo lo antes mencionado indica el porqué es tan importante el uso racional de los derivados del petróleo, especialmente aquellos que se consumen en el transporte, considerando que el petróleo es un recurso natural no renovable. Sus características y propiedades son tan singulares y la variedad de sus derivados tan extensa que difícilmente se puede contar con otra materia prima capaz de sustituirlo plenamente (FONCIED, 1985).



Parte fundamental en la obtención de los derivados de petróleo son los procesos de refinación, mismos en los que se generan diversos tipos de residuos. PEMEX-Refinación, al igual que cualquier otra industria de Refinación en el mundo, genera dentro de sus procesos productivos diversos residuales, cuyas características les confieren el carácter de peligrosos, según la normatividad vigente. Los principales residuos son: lodos aceitosos, lodos plomizos, lodos blancos, catalizadores agotados, aceites gastados, el carbón desactivado, las resinas agotadas, la escoria de calderas y calentadores, la lana mineral aislante, los bifenilos policlorados y las sosas gastadas (Garfias, 1995).

Se tiene registrado que de enero a diciembre de 2009 se generaron 19,971 toneladas de sosas gastadas en PEMEX Refinación, siendo el segundo residuo peligroso con mayor generación en masa en este Organismo Subsidiario (36%) y también el segundo en todo PEMEX (17%). Además, conforme a los resultados de la licitación R7TI006019, compraNET 18576018-015-07, "Manejo Integral de Sosas Gastadas para las Seis Refinerías de PEMEX Refinación", el costo del manejo de las sosas gastadas entre 2008 y 2009 fue de 8 a 20 millones de pesos anuales para 5 de las 6 Refinerías del Sistema Nacional de Refinación SNR.

En el marco de la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), es necesario elaborar Planes de Manejo para residuos peligrosos, según lo señala el artículo 30 de la misma Ley. En este contexto, las sosas gastadas, generadas como resultado de los procesos productivos en PEMEX Refinación, se encuentran catalogadas como residuos peligrosos. Por su parte, el Plan Nacional de Desarrollo en su objetivo 12 indica que es necesario vigilar que se cumpla la normatividad vigente en las instalaciones generadoras y en las operaciones de manejo de los residuos. Así mismo, la estrategia 12.2 menciona que se debe promover el desarrollo de la infraestructura apropiada para la gestión integral de los residuos peligrosos.

Por otro lado, la Estrategia de Protección Ambiental de Petróleos Mexicanos tiene como una de sus prioridades institucionales fortalecer el desempeño ambiental en



materia de residuos, en este aspecto, en materia de residuos peligrosos, se ha definido como prioritario disminuir los volúmenes de estos y sus costos por disposición. El manejo de las sosas gastadas representa una problemática ambiental para Petróleos Mexicanos, principalmente por la contaminación de las aguas industriales y los efectos negativos en las plantas de tratamiento de aguas residuales, así como por los altos costos de disposición involucrados en el tratamiento como residuo peligroso. El Informe de Responsabilidad Social 2008 de PEMEX mencionó como uno de sus desafíos elaborar planes de manejo para sosas gastadas, aceites gastados, compuestos organoclorados, entre otros residuos (Durán (14), 2011).

Debido a esta problemática, esta tesis tiene como objetivos:

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la situación actual de la generación de sosas gastadas en el Sistema Nacional de Refinación y proponer opciones de manejo adecuado y de minimización de generación de las mismas, revisando los procesos que las generan y la infraestructura con la que se cuenta para su manejo.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Analizar la actual generación de sosas gastadas en los procesos de refinación del crudo en México.
- Evaluar las propuestas de minimización de generación de la sosa gastada.
- Analizar las opciones de procesos y tecnologías más adecuados en el tema de reutilización y reciclado de la sosa gastada.
- Evaluar de forma técnica las opciones más eficientes en el tratamiento y disposición final de la sosa gastada



CAPÍTULO II ANTECEDENTES

El proceso de refinación del petróleo comienza con la destilación, o fraccionamiento, de los crudos en grupos de hidrocarburos separados. Los productos resultantes están directamente relacionados con las características del petróleo crudo que se procesa. La mayoría de estos productos de la destilación se convierten a su vez en productos más útiles cambiando sus estructuras físicas y moleculares mediante craqueo, reforma y otros procesos de conversión. Posteriormente, estos productos se someten a diversos procesos de tratamiento y separación (extracción, hidrotratamiento y desmercaptanización), para obtener productos terminados. Mientras que las refinerías más sencillas se limitan generalmente a la destilación atmosférica y al vacío, en las refinerías integradas se hace fraccionamiento, conversión, tratamiento y mezcla con lubricante, combustibles pesados y fabricación de asfalto, y, en ocasiones, procesado petroquímico.

Los procesos y operaciones de refino de petróleo se clasifican básicamente en: separación, conversión, tratamiento, formulación y mezcla, operaciones auxiliares y operaciones fuera de proceso.

Separación. El petróleo crudo se separa físicamente mediante fraccionamiento en torres de destilación atmosféricas y de vacío, en grupos de moléculas de hidrocarburos con diferentes intervalos de temperaturas de ebullición denominados “fracciones”.

Conversión. Los procesos de conversión más utilizados para modificar el tamaño y/o la estructura de las moléculas de hidrocarburos, son los siguientes:

- Descomposición (división) mediante hidrocraqueo, craqueo térmico y catalítico, coquización y ruptura de la viscosidad;
- Unificación (combinación) mediante alquilación y polimerización;
- Alteración (rectificación) con isomerización y reforma catalítica,



Desde los comienzos del refino se han utilizado diversos métodos de tratamiento para eliminar no hidrocarburos, impurezas y otros constituyentes que afectan negativamente a las propiedades de rendimiento de los productos acabados o reducen la eficacia de los procesos de conversión. El tratamiento implica reacciones químicas y separación física, como disolución, absorción o precipitación, mediante varios procesos y combinaciones de procesos. Entre los métodos de tratamiento se cuentan la eliminación o separación de componentes naftenos, y la eliminación de impurezas y contaminantes indeseables. Se utilizan compuestos desmercaptanizantes y ácidos para desulfurar el petróleo crudo antes del procesado, y para tratar los productos durante y después de éste. Otros métodos de tratamiento son la desalinización del crudo, la extracción química de mercaptanos, el tratamiento con ácidos, el contacto con arcilla, la hidrodesulfuración, el refino de disolventes, el lavado cáustico, el hidrotreatmento, el secado, la extracción y el desparafinado de disolventes (Kraus, 2010).

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.

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, 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 hidrógeno.

Las gasolinas provenientes de la desintegración catalítica necesitan que se les purifique no solo de los compuestos sulfurosos, sino también de los alcadienos y compuestos cíclicos no saturados que se polimerizan fácilmente con la formación de resinas. Para la eliminación de compuestos sulfurosos 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.

Algunos de los métodos de depuración empleados son los siguientes:

- Químicos: por ácido sulfúrico, por álcali, por álcali con agentes reforzantes. Por soluciones absorbentes (monoetanolamina, dietanolamina).
- 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; Hidrodesulfuración, 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, desmercaptanización catalítica (proceso Merox).



- Disolventes Selectivos: Alcoholes, aldehídos, cetonas, aminas, nitro derivados, éteres y esterres que se aplica en mayor escala para aceites lubricantes y fracciones para motores Diesel eliminando las parafinas (Hernandez, 1998).

En lo que se refiere a la industria de la refinación del petróleo, la tendencia global hacia una regulación más estricta respecto a los bajos niveles de azufre en sus productos, conlleva a una desulfuración más profunda; incrementando indirectamente los niveles de azufre en los residuos de refinerías; ejemplo de ello es la generación de la corriente de sosa gastada (SG)” (I.M.P., 2002).

Para fines de esta tesis los métodos de depuración que resultan relevantes son aquellos en los que se generan sosas gastadas.

Como resultado de la globalización, de la economía y del comercio, prácticamente todos los países han presentado cambios en la composición y el volumen de sus residuos.

La visión mundial relacionada a la gestión de los residuos también ha cambiado y se ha visto influida por la adopción de convenios ambientales internacionales en la materia o aspectos relacionados con su manejo, como el Convenio de Basilea, el Convenio de Estocolmo y el Convenio de Cambio Climático de la Organización de las Naciones Unidas.

Dichos Convenios promueven la prevención de la generación de residuos, su aprovechamiento a través de su reutilización, reciclado o recuperación de su poder calorífico de manera ambientalmente adecuada, para limitar al máximo el volumen de los que se destinan a confinamiento, así como la liberación de contaminantes orgánicos persistentes o de gases con efecto invernadero durante su manejo, a fin de prevenir riesgos al ambiente y a la salud y de no dejar pasivos ambientales a las generaciones futuras (SEMARNAT, 2012).



La sosa gastada se clasifica como un residuo peligroso conforme a criterios nacionales así como internacionales; según se muestra en la Tabla 1. (I.M.P., 2002).

Tabla 1. Clasificación nacional e internacional de la sosa gastada como un residuo peligroso.

Norma u organismo regulatorio	Constituyente o característica	Clasificación
Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.	Solución acuosa con pH mayor a 12.5	Corrosiva
	Generación de ácido sulfhídrico a pH ácido	Reactiva
	Trazas de hidrocarburos	Inflamable
	Sulfuros, Mercapturos, Fenoles	Tóxica
Clasificación de acuerdo a Naciones Unidas (ONU)	Material Corrosivo	Clase 8
Clasificación de acuerdo a su estado	Estado físico: Solución acuosa	Líquido
	Estado químico: Fenoles, Sulfuros y Mercapturos	Residuo que genera contaminantes
	Trazas de hidrocarburos	Combustible
Clasificación con base a la fuente por giro industrial, según el Banco Mundial, Organización Mundial de la Salud y el programa de Naciones Unidas para el mejoramiento del medio ambiente.	Residuos generados en refinerías	Nivel local: grupo industrial F: Industrias Químicas y afines
	Solución alcalina	Nivel mundial: Grupo I: Residuos inorgánicos
Clasificación conforme al Acta para la Recuperación y Conservación de Recursos (RCRA) de Estados Unidos	Sulfuro reactivo	D003
Código Federal de Reglamentaciones (CFG) de Estados Unidos	Líquido con pH básico	Material corrosivo
	Ácido sulfhídrico Mercapturos	Asfixiante



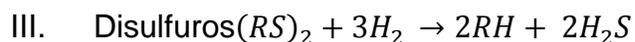
2.1. ORIGEN DE LAS SOSAS GASTADAS

La sosa gastada se genera en los procesos de tratamiento cáustico de hidrocarburos en las refinerías, durante la producción de nafta, gas LP, turbosina, querosina y gasolina, y en los procesos de endulzamiento y/o desulfuración de gas y destilados intermedios y ligeros.

La hidrodesulfuración es un ejemplo de uno de los procesos en los cuales se genera sosa gastada. La necesidad de este proceso en nuestros días se ve incrementada por el aumento de crudos con alto contenido de compuestos de azufre, y por la demanda de destilados medios y pesados con bajo contenido de azufre, los cuales no se pueden adecuar a otros medios de desulfuración.

La hidrodesulfuración es un método de aplicación general en la industria de la refinación, para la remoción de compuesto de azufre de petróleo. En las reacciones de HDS las fracciones de petróleo reaccionan catalíticamente con hidrógeno; dando lugar a una o dos moléculas de hidrocarburos y a la formación de ácido sulfhídrico.

El proceso de HDS se lleva a cabo en el rango de 300 a 450 °C y presiones de entre 1 y 60 atm; es sencillo cuando se trata de gas natural, pero a medida que el combustible se va haciendo más pesado, el proceso presenta complicaciones. Mercaptanos, sulfuros y disulfuros son bastante reactivos, lo que facilita su eliminación; mientras que los tiofenos y dibenzotiofenos son de mayor reactividad. Diversas reacciones características pueden tener lugar como:



Después que las fracciones del petróleo reaccionan catalíticamente con hidrógeno, se emplean soluciones de hidróxido de sodio para remover el sulfuro de hidrógeno de las corrientes de hidrocarburos, y transformarlo en sulfuro de



sodio soluble en solución acuosa. Una vez que reacciona con la mayor parte del NaOH, la solución se convierte en lo que se conoce como sosa gastada, que posee comúnmente un pH de 12; una concentración de sulfuro del 2 a 3 % en peso, gran cantidad de alcalinidad residual y dependiendo de la fuente de sosa gastada, contiene fenoles, sulfuros, mercapturos y compuestos orgánicos solubles o emulsionados (I.M.P., 2002).

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

La destilación 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, esterres 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 (Kobe, 1956).

Algunas de las tecnologías utilizadas en la depuración de las diferentes corrientes generadas en la refinación del petróleo son los procesos MEROX, OXIMER, MERICHEM y los LAVADOS CON SOSA CÁUSTICA, estas tecnologías tienen en común el uso de sosa cáustica como agente depurador. De estos procesos se

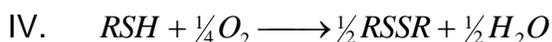


puede encontrar pequeñas variaciones en las condiciones de operación de Refinería a Refinería, por lo cual a continuación se presenta una descripción representativa de cada una de estos.

2.1.1. PROCESO MEROX

El proceso Merox desarrollado por la Universal Oil Products (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 que se lleva a cabo es la siguiente:



La reacción se realiza en presencia de una disolución alcalina tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. 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. incremento del flujo de hidróxido de sodio
3. incremento de la concentración de la sosa cerca de 20° Be (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 llegar hasta 130 °F (54.4 °C), o quizá 140 °F (60 °C). 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 (PEMEX, 2002).

Merox LPG

Los mercaptanos de bajo peso molecular son solubles en solución de sosa cáustica. Por lo tanto, el proceso Merox puede ser utilizado para extraer los mercaptanos de los gases, LPG, o fracciones ligeras de gasolina, reduciendo de este modo el contenido de azufre del producto tratado.

En las unidades de extracción, la alimentación de sosa fresca se carga en una columna, donde los mercaptanos se extraen por una corriente de sosa cáustica a contracorriente.



La solución cáustica rica en catalizador Merox fluye desde la parte inferior de la columna de extracción a la sección de regeneración a través de un calentador de vapor, que se utiliza para mantener una temperatura adecuada en el oxidador. El aire se inyecta en esta corriente, y la mezcla fluye hacia arriba a través del oxidador, donde la sosa cáustica se regenera mediante la conversión de mercaptanos a disulfuros. Una pequeña cantidad de Merox catalizador se añade periódicamente para mantener la actividad requerida.

2.1.2. PROCESO OXIMER

Oximer gasolinas

El proceso Oximer desarrollado por el Instituto Mexicano del Petróleo (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.

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 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.

Este proceso tiene como ventaja 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 (PEMEX, 2002).

Oximer LPG

El tratamiento cáustico OXIMER para el LPG tiene como función eliminar H_2S remanente, mercaptanos, y sulfuro de carbonilo (COS) del gas mediante el tratamiento con sosa diluida y MEA (monoetanolamina). El proceso cuenta con las secciones de prelavado, en la cual se extrae totalmente el ácido sulfhídrico del LPG y otros compuestos tales como bases de nitrógeno, ácidos fenólicos y nafténicos; para esta sección se utiliza sosa 4% peso; y la sección de extracción en el tanque donde se lleva a cabo la conversión y extracción de mercaptanos a mercapturos mediante la remoción con sosa 19 % peso. Sección de eliminación de COS, se lleva a cabo con una corriente de recirculación de sosa y MEA al 10 % y 3% en peso respectivamente. Sección de regeneración de sosa en donde se convierten los mercapturos a disulfuros orgánicos, extrayéndose estos en una corriente de nafta, la solución de sosa utilizada en esta sección es 19 % peso.



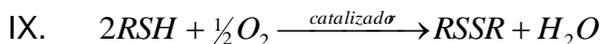
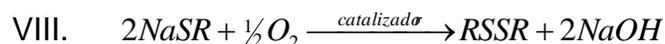
2.1.3. PROCESO MERICHEM

Merichem gasolina

El propósito de este sistema es oxidar los mercaptanos a disulfuros de hidrocarburos. Para que suceda la reacción, se inyecta aire a la Gasolina justo antes de su entrada a un contactor. Al contacto de las fases de hidrocarburos y acuosa en el contactor, los mercaptanos se extraen de la gasolina hacia la solución de sosa cáustica para formar mercapturo de sodio (NaSR). El oxígeno se difunde de la gasolina a la fase cáustica en donde suceden las reacciones de oxidación de NaSR.

El catalizador de ftalocianina de cobalto se usa para promover estas reacciones de “endulzamiento”. El producto de la reacción de endulzamiento de NaSR es un disulfuro de hidrocarburo insoluble en agua que se difunde nuevamente en la gasolina dejando el contenido de azufre total de la gasolina producto sin cambio.

Las reacciones químicas involucradas en este proceso son:



Los mercaptanos reaccionan en la solución de sosa cáustica acuosa conforme a la reacción (VII) para formar mercapturos de sodio. Esta reacción procede fácilmente para mercaptanos de bajo peso molecular, ramificados o alifáticos, como etil y metil mercaptanos. Los mercaptanos ramificados o alifáticos con mayor peso molecular también reaccionarán pero no tan rápido como las especies de mercaptanos más ligeros. Los mercapturos de sodio reaccionan con oxígeno para



formar disulfuro de hidrógeno conforme a la reacción (VIII). La reacción química de disulfuro de total de mercaptanos, NaOH y oxígeno se muestran en la reacción (IX). Esta reacción se conoce como endulzamiento. En las reacciones (VII) y (VIII), toda la sosa cáustica usada para la oxidación de mercaptanos se regenera por completo.

Los mercaptanos nunca deben gastar demasiada solución cáustica para lograr un tratamiento eficiente, por esta razón, la cantidad de aire inyectado en la gasolina siempre debe ser mayor a la cantidad estequiométrica. Esto asegura que todos los mercaptanos de sodio (NaSR) se oxiden en disulfuros de hidrógeno, regenerando la solución cáustica antes de que esta regrese al contactor.

Es importante considerar que se produce una mol de agua por cada dos moles de mercaptano oxidado. El agua producida por esta reacción no diluirá el lote de sosa cáustica en el tanque separador del sistema de tratamiento de cáustica debido a que la gasolina no está saturada. El lote de sosa cáustica requerirá reemplazo o reposición con el tiempo para mantener suficiente alcalinidad de NaOH para oxidar los mercaptanos como se requiere para cumplir las especificaciones de producto. Ya que la gasolina DCF (Desintegración Catalítica Fluidizada) no está saturada, será necesario tener una corriente de reposición de agua. El hidrocarburo seco absorbe el agua del lote cáustico y deshidrata la cáustica al punto que se debe agregar agua de dilución. La deshidratación de la solución cáustica puede resultar en un arrastre cáustico.

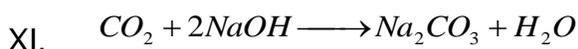
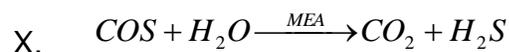
Merichem de LPG

1. Extracción de H₂S, COS y CO₂.

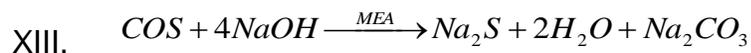
En las operaciones de producción y refinación de hidrocarburos, a veces se presenta el sulfuro de carbonilo en las corrientes de LPG de Desintegración Catalítica Fluidizada (DCF). Cuando el sulfuro de carbonilo en una corriente de LPG hace contacto con el agua, el sulfuro de carbonilo se convierte en ácido sulfhídrico (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂) que reaccionan con la solución



cáustica. Se añade solución de Monoetanolamina (MEA) a la solución cáustica para acelerar la hidrólisis del sulfuro de carbonilo (COS) a H_2S y CO_2 . Las reacciones químicas para la remoción de sulfuro de carbonilo con cáustica en presencia de MEA se muestran con las reacciones:



La reacción total es:



Debe observarse que la reacción (XIII) muestra que un mol de sulfuro de carbonilo requiere cuatro moles de hidróxido de sodio. Para que esta reacción ocurra, es importante que la solución cáustica no se gaste más del 40%. Además, el flujo de MEA se define por la relación de NaOH por 1 mol de MEA.

El H_2S y el CO_2 presentes en las corrientes de LPG también reaccionarán con la sosa cáustica y requerirá un aumento correspondiente de la solución de MEA (50 %) y reposición de sosa cáustica de 25 °BE por las reacciones X y XII.

2. Extracción de Mercaptanos

Los mercaptanos ligeros son otras de las impurezas ácidas comunes encontradas en las corrientes de LPG. Estos compuestos también reaccionan con la solución cáustica acuosa y pueden ser extraídos. Al ser ácidos reaccionarán con una base, pero son ácidos débiles comparados con H_2S y no pueden extraerse hasta un



grado significativo a menos que la solución cáustica no se haya gastado demasiado.

La reacción química para la extracción de mercaptanos (RSH) en la unidad de extracción es como sigue:



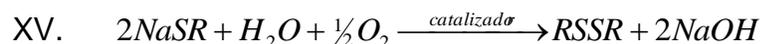
Para que esta reacción sea efectiva, la cantidad de NaOH disponible debe ser mayor a la cantidad de mercaptanos que se extraen. Dicho de otra forma, los mercaptanos nunca deben gastar demasiado la solución cáustica. Así, la solución cáustica fluye a través de las etapas de extracción en un solo lapso y regresa para regeneración. Sin beneficio de la regeneración, se requerirían grandes cantidades de sosa fresca para completar de manera satisfactoria la extracción de mercaptanos.

3. Lavado con Agua

El objetivo del sistema es eliminar el arrastre de sodio por medio de lavado con agua.

Regeneración de la Sosa de Mercapturos

La sosa consumida por la reacción (XIV) puede regenerarse y utilizarse otra vez si se proporciona el oxígeno, calor y catalizador para convertir el mercapturo (NaSR) en disulfuro (RSSR). La reacción química es:





Esta reacción se conoce como “endulzamiento”. El disulfuro de hidrocarburo (también como DSH) tiene suficiente solubilidad en la solución cáustica que no se puede eliminar solamente mediante sedimentación por gravedad. Para ayudar a quitar los DSH de la cáustica regenerada, la gasolina DCF se usa como solvente para extraer el DSH antes de que la solución cáustica regrese a las etapas de extracción de mercaptanos.

El oxígeno requerido por la reacción (XV) se proporciona por dosificación de aire comprimido en la cáustica conteniendo el mercapturo en la torre de oxidación. Este proceso de endulzamiento normalmente ocurre lentamente, se requiere un catalizador de oxidación y calor para aumentar la velocidad a un nivel aceptable. El catalizador promueve la reacción y permanece en la sosa mientras regresa a la etapa de extracción de mercaptanos.

Es importante considerar que el agua producida por la extracción (Reacción XIV) no se consume completamente por el endulzamiento (Reacción XV). Se crea un mol de agua por cada mol de RSH extraído y se consume un mol de agua por cada dos moles de NaSR regenerada. Debido a que la cáustica está en un circuito cerrado, esta agua diluirá la solución con tiempo. Ocasionalmente, parte de la solución diluida debe retirarse y ponerse con sosa fresca y catalizador adicional.

2.1.4. LAVADOS CAÚSTICOS (NEUTRALIZACIÓN)

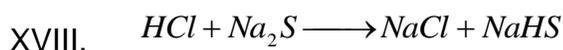
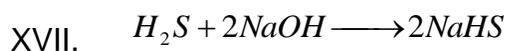
Los lavados con sosa cáustica se llevan a cabo en las plantas en las que se requiere la neutralización del ácido clorhídrico presente en las corrientes generalmente de gases butanos, hexanos y pentanos en el proceso de isomerización.

El proceso de isomerización consiste en el re-arreglo de cadenas de compuestos de hidrocarburos lineales en compuestos ramificados lo que les confiere un mayor octano. La función del lavado cáustico es neutralizar el ácido clorhídrico presente



en el gas procedente de la estabilizadora, previo a ser enviado al sistema de gas combustible o al quemador de gases residuales de las refinerías.

Las reacciones que se presentan en este tipo de lavados son las siguientes:



En el caso de las plantas donde se lleva a cabo la isomerización de butanos cuyo objetivo es isomerizar la corriente de butano normal a isobutano, cerca del punto de equilibrio n-butano/isobutano, se lleva a cabo una constante inyección de Cl con el tetracloroetileno (C_2Cl_4) como fuente de cloro, con el fin de mantener una alta actividad del catalizador utilizado en el proceso. El lavado cáustico se realiza con el fin de remover del producto el ácido clorhídrico formado durante el proceso (PEMEX, 1996).

2.2. CLASIFICACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS

Los procesos de depuración analizados anteriormente generan sosa gastada con características diferentes, esto ocasionado por el tipo de hidrocarburo endulzado, el tipo de proceso de refinación del cual proviene dicho hidrocarburo y por las diferencias entre las tecnologías utilizadas en la depuración de éste. Resulta de suma importancia realizar una clasificación de las sosas gastadas para poder determinar su posible reúso y la metodología más adecuada en el tratamiento de cada una de ellas antes de su disposición final.

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 ende se



pueden absorber causando severas quemaduras. La presencia de mercapturos, sulfuro de hidrógeno, fenoles y tiofenoles originan un olor detestable en estas corrientes, por todo lo anterior las sosas gastadas se caracterizan como un agente potencialmente contaminante del agua y aire (Hernandez, 1998).

“Pemex define las sosas gastadas en dos tipos: las mercaptánicas y las fenólicas. Las primeras se originan en los tratamientos de remoción de azufre de los hidrocarburos gaseosos y las segundas en los tratamientos de remoción de compuestos orgánicos indeseables en los hidrocarburos líquidos, compuestos denominados fenoles” (Garfias, 1995).

Una forma de clasificar las sosas gastadas es de acuerdo a los contaminantes que presentan en mayor proporción como se muestra en la Tabla 2 (Veerabhadraiah, 2011).

Tabla 2. Composición típica en las Sosas Gastadas

COMPONENTE	SULFÍDICAS	FENÓLICAS	NAFTÉNICAS
Hidróxido de Sodio, w%	2-10	10-15	1-4
Sulfuros Inorgánicos como S, w%	0.5-4	0-1	0-0.1
Mercaptanos como S, w%	0.1-4	0-4	0-0.5
Ácidos cresílicos, w%	-	10-25	0-3
Ácidos Nafténicos, w%	-	-	2-15
Carbonatos como CO ₃ , w%	0-4	0-0.5	-
pH	13-14	12-14	12-14
Aceite libre	varia hasta un 20% en el crudo/ contenido		

Las dos primeras causas durante el proceso de deterioro de sosa cáustica es el contenido de Na₂S, mercaptanos y “emanaciones ácidas” concentradas, en las cuales los compuestos fenólicos son los principales componentes contaminantes en forma de fenolatos de sodio; otra causa de menor importancia se refiere a la carbonatación (Na₂CO₃). Lo anterior indica que la sosa gastada que se genera en



Las refinerías presentan características diferentes dependiendo de la procedencia de la corriente y la fracción de hidrocarburos que se hayan tratado. La sosa gastada proveniente del tratamiento y/o lavado cáustico de gasolina, turbosina y LPG primario, contiene la mayor cantidad de mercapturos y sulfuros, mientras que la sosa gastada procedente del tratamiento y/o lavado cáustico de gasolina y LPG de las plantas de desintegración catalítica, contiene gran cantidad de fenoles además de los compuestos de azufre (I.M.P., 2002).

Las sosas gastadas se componen químicamente por cuatro parámetros químicos; sosa libre, fenoles totales, mercapturos y sulfuros.

El contenido de sosa libre (sosa que se quedó sin reaccionar después del lavado cáustico) depende de la concentración inicial, tipo de lavado y concentración de sulfuro de sodio y fenolatos, ya que la conversión a estos compuestos tiende a definir el orden de magnitud para el consumo de sosa. Debido a que el contenido de sosa libre es definido de acuerdo al corte y a la naturaleza del tratamiento; puede variar 5% para endulzamiento, a diferencia de la sosa gastada de las operaciones de lavado preliminar, que representa del 30 al 50% de algunas descargas.

Los compuestos que poseen un grupo hidroxilo unido en forma directa con el anillo bencénico se llaman fenoles, su fórmula general es Ar-OH . El fenol es el nombre específico para el hidroxibenceno y es el nombre general para la familia de compuestos que se derivan de este último. Estos compuestos son de diferente tipo pero de características similares. Muchos fenoles pesados no volátiles pueden predominar en la sosa gastada, aunque depende del corte y su tratamiento antes del lavado cáustico, no obstante una proporción preponderante de cresoles y xilenoles está presente. La capacidad para formar enlaces de hidrógeno fuertes con las moléculas de agua confiere a los fenoles una solubilidad moderada en agua.

El sulfuro de hidrógeno, H_2S , se encuentra presente en forma de Na_2S en la sosa gastada. Los tioles, denominados comúnmente como mercaptanos, son



compuestos que contienen el grupo funcional $-SH$ e incrementan su volatilidad en proporción inversa a su peso molecular. Los mercaptanos se encuentran presentes en altas concentraciones en gasolina ligera (90 ppm), y en gasolina pesada (300-100 ppm) y en bajas concentraciones en gas de petróleo donde predominan los sulfuros. Los tioles forman enlaces de hidrógeno muy débiles, por ello que los de bajo peso molecular presentan temperaturas de ebullición bajas. Los disulfuros, RSSR, se producen por oxidación moderada de mercaptanos en sosa gastada regenerada por oxidación; son insolubles en soluciones acuosas, pero se solubilizan en productos de petróleo. Los compuestos de azufre en general, y los tioles de bajo peso molecular en especial, destacan por sus olores desagradables (I.M.P., 2002).

2.2.1. SULFÍDICAS

Los efluentes cáusticos sulfurosos provienen de soluciones cáusticas que han usado para eliminar el H_2S de una corriente de hidrocarburo. Los recipientes de lavado cáustico se localizan corriente arriba de la unidad MEROX para extraer cualquier H_2S residual que pudiese estar presente en la alimentación a la unidad MEROX. Un ejemplo típico sería el prelavador cáustico localizado entre el tratador de amina y una unidad de extracción MEROX para LPG. La densidad de la solución cáustica del prelavador típicamente es de 10° hasta 15° Baumé (Bé) máximo para evitar la precipitación de los cristales de sulfuro de sodio (Na_2S) en el recipiente de prelavado o en el tanque de almacenamiento de la solución cáustica gastada.

Las especies predominantes extraídas en las corrientes cáusticas gastadas dependen de la corriente de refinería en estudio. Por ejemplo, las corrientes de la refinería de Luz (gases de refinería, gases licuados del petróleo y naftas ligeras) contienen azufre en su mayoría como sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbono y mercaptanos. Cuando se trata con una solución diluida de sosa cáustica para



eliminar el azufre, los residuos generados contienen un predominio de especies inorgánicas sulfurosas (por ejemplo, sulfuro de sodio e hidrosulfuro de sodio).

La sosa gastada sulfídica se obtiene cuando las corrientes de hidrocarburos son tratadas para la eliminación de mercaptano en la unidad de endulzamiento. Gran parte de los residuos cáusticos provienen de una unidad de regeneración Merox utilizada para oxidar y eliminar los compuestos extraídos de azufre como disulfuros. Estas unidades de regeneración devuelven la mayor parte de la sosa cáustica a la unidad de tratamiento, pero una porción se retira periódicamente para mantener la concentración de los sulfuros hasta el punto donde el cáustico regenerado ya no es útil. La solución gastada contiene cantidades relativamente altas de sulfuro de sodio y mercáptidos de sodio. Aproximadamente 181,436 kg/año de la sosa cáustica sulfídica que se genera se vuelve a utilizar en la industria del papel y pulpa.

Dependiendo de la fuente, la sosa gastada sulfídica también puede contener fenoles, aminas y otros compuestos orgánicos que son solubles o emulsionados en la cáustica. Los niveles de estos productos químicos, sin embargo, son generalmente mucho menores que los niveles de mercaptano (American Petroleum Institute, 2009).

2.2.2. FENÓLICAS

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 normalmente 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 estos efluentes están determinados 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.

Las concentraciones de las sosas gastadas fenólicas generalmente oscilan de 2 hasta 40 g/L siendo el fenol el componente mayormente encontrado en el grupo. Los tipos de fenoles y sus cantidades relativas pueden variar a través de las refinerías dependiendo de los tipos de operaciones efectuadas. Por ejemplo, el craqueo catalítico fluidizado puede producir una variedad de materiales fenólicos de craqueo con vapor. Asimismo, los tipos y cantidades de cresoles y xilenoles están sujetos a variación considerable. La sosa gastada fenólica es sometida a una operación de recuperación, de donde pequeñas cantidades pueden ser vendidas para su uso en otras operaciones de fabricación posteriores. Por ejemplo, aproximadamente 90,718 kg / año de sosa cáustica fenólica se utiliza en la fundición de metal. Esto, sin embargo, representa una fracción muy pequeña de la cantidad total producida (American Petroleum Institute, 2009).

2.2.3. NAFTÉNICAS

La sosa gastada nafténica se genera a partir del tratamiento cáustico de cortes de diésel y queroseno provenientes de crudo nafténico. Los ácidos nafténicos pueden eliminarse de la solución cáustica mediante una fuerte neutralización ácida. Ya que una eliminación insuficiente de estos aumentará significativamente los niveles de DQO y DBO de la alimentación en una PTAR. Estas soluciones contienen



típicamente de 5 a 15% en peso de ácidos nafténicos en función de la concentración de la sosa fresca alimentada al proceso, la fuerza cáustica cambia de acuerdo a la acidez del combustible de aviación, queroseno o gasóleo que está siendo procesado. (Merichem, <http://www.merichem.com/>, 2011)

“Los efluentes cáusticos gastados de ácidos nafténicos se generan cuando se efectúa el lavado cáustico de una corriente de hidrocarburo que contiene ácidos nafténicos. Los ácidos nafténicos se presentan de manera natural en las fracciones de petróleo que hierve a más de 350 °F (150 °C) y se encuentran normalmente en los cortes de kerosina y de diésel. Los ácidos nafténicos son ácidos carboxílicos cicloparafínicos. Los ácidos nafténicos reaccionan con el cáustico para formar naftenatos de sodio. Los naftenatos de sodio son solubles en agua cuando la concentración de la solución es baja, pero forman emulsiones muy estables si se rebasa el límite de solubilidad. Una vez formada, la emulsión de ácido nafténico es arrastrada por la fase de hidrocarburo. Por esta razón se controla la densidad del efluente cáustico gastado por debajo de 3 °Bé. Una fuente típica del efluente gastado de ácido nafténico es la unidad de tratamiento de Kerosina”. (Villalon, 1998)

2.2.4. SALINAS

Las plantas en las cuales se lleva a cabo la Isomerización de Pentanos, Hexanos e isomerización de Butanos tienen en común el uso de la sosa cáustica como agente neutralizante, el proceso que llevan a cabo es básicamente un lavado de gas con la finalidad de neutralizar el ácido clorhídrico presente en éste, de tal forma que para este tipo de procesos la sosa gastada generada puede clasificarse como salina.



CAPÍTULO III ANÁLISIS DE GENERACIÓN DE SOSA GASTADA EN EL SNR

A continuación se realiza un análisis de los procesos de refinación en los cuales se utiliza la sosa cáustica como medio de depuración y que a su vez generan sosas gastadas de los diversos procesos ya mencionados.

Este análisis describe el camino seguido por la sosa cáustica desde el momento en que es recibida en las refinerías hasta su disposición final ya como sosa gastada, pasando por su distribución a las plantas de proceso, la respectiva dilución y almacenamiento en éstas, así como su utilización en los procesos de endulzamiento o neutralización, su almacenamiento como sosa gastada y la disposición final de ésta.

3.1. PROCESOS DE ACUERDO A DISEÑO INVOLUCRADOS EN LA GENERACIÓN DE SOSAS GASTADAS

Actualmente la sosa cáustica manejada en las Refinerías que comprenden el SNR (Sistema Nacional de Refinación) en general se maneja de forma similar. En las plantas de proceso normalmente la sosa se almacena en tanques donde se lleva a cabo la dilución respectiva para su posterior uso en alguno de los procesos de endulzamiento o neutralización MEROX, OXIMER, MERICHEM y los lavados cáusticos a contracorriente con el fin de llevar a cabo la neutralización. La sosa cáustica es utilizada hasta que se le considera gastada, momento en el cual se realiza una purga de cierto nivel de esta sosa y una reposición por sosa fresca con el fin de cumplir los requerimientos de extracción o alcalinidad necesarios en el proceso. Posteriormente a la purga de la sosa gastada, esta puede ser almacenada en las plantas si existen tanques o fosas para dicho fin, también pueden ser enviadas a tratamiento o ser enviadas a algún tanque de almacenamiento de sosas gastadas previo a su disposición final.

A continuación se describe el manejo actual de los procesos generadores de sosas gastadas en el SNR de acuerdo a diseño.



3.1.1. REFINERÍA I

En la Refinería I se utiliza sosa fresca para el proceso de endulzamiento de Gasolina, LPG, neutralización y regeneración de aniones, cationes y catalizadores, esta es recibida en los respectivos tanques contenedores de sosa fresca mediante pipas en la Planta de Tratamiento de Aguas en Servicios Auxiliares y de estos tanques es enviada a las diferentes plantas.

Las plantas involucradas en la generación de sosas gastadas, así como los procesos utilizados en estas, se listan en la Tabla 3.

Tabla 3. Plantas generadoras de sosa gastada en la Refinería I

PLANTA	PROCESO
Desintegradora Catalítica A	MEROX para LPG y gasolina
Planta Primaria	Tratamiento cáustico OXIMER para Naftas
Isomerizadora de Pentanos y Hexanos	Neutralización de ácido clorhídrico en la corriente de Pentanos y Hexanos
Desintegradora Catalítica B	Tratamiento cáustico OXIMER para Pentanos, Gasolina y LPG
Isomerizadora de Butanos	Neutralización de ácido clorhídrico en la corriente de gas Butano
Sosas gastadas	Almacenamiento de sosas

El proceso general que involucra la generación de sosa gastada en los diferentes procesos debido al tratamiento cáustico de la gasolina o el LPG y regeneración se describe brevemente con el fin de evidenciar la operación y diagnóstico de las plantas.



3.1.1.1. Planta de Desintegración Catalítica A

La planta de Desintegración Catalítica está diseñada para tratar gasóleo virgen para producir: gas residual desulfurado para gas combustible, gas ácido para recuperación de azufre, propano-propileno LPG., butanos-butilenos LPG., gasolina desbutanizada, aceite cíclico ligero y aceite decantado.

La planta cuenta con un sistema de tratamiento cáustico MEROX, subdividido en tratamientos para gasolina y LPG. El tratamiento que recibe la gasolina se conoce como endulzamiento, que es una conversión de los mercaptanos en la corriente a disulfuros, sin una reducción en el contenido de azufre. El proceso Merox para gasolina se muestra en la Figura 1.

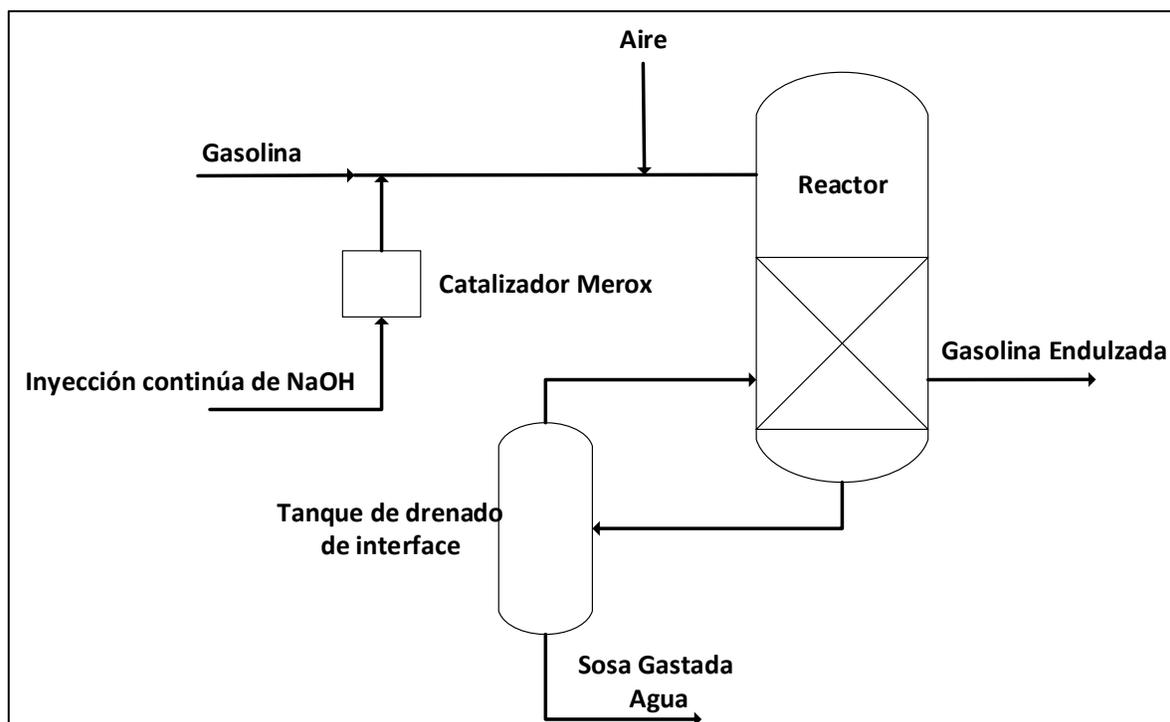


Figura 1. Proceso MEROX Gasolina

El tratamiento que se le da al LPG se denomina extracción, ya que se remueven los mercaptanos mediante la reacción en sosa cáustica para reducir el contenido de azufre de la corriente; mediante la oxidación se transforman los mercaptanos a disulfuros, los cuales son insolubles en la sosa y se remueven del sistema. El



tratamiento cáustico para el LPG (Figura 2) se divide en dos partes, la primera consta de un prelavado con sosa cáustica, la segunda etapa se lleva a cabo en una torre de Oxidación.

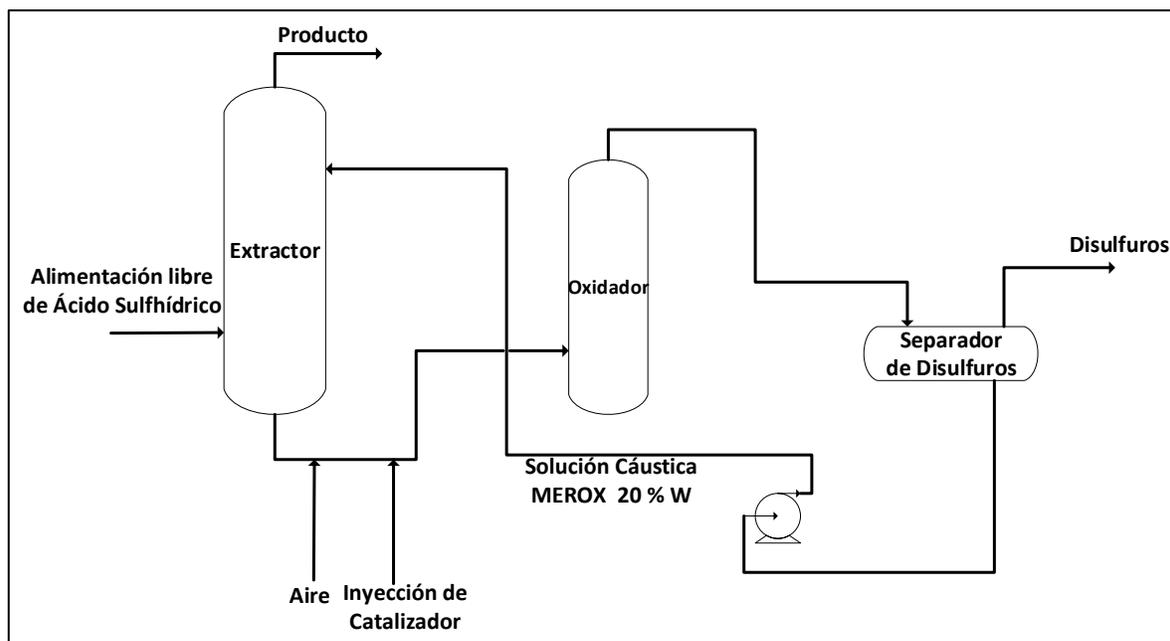


Figura 2. Proceso MEROX LPG

3.1.1.2. Planta de Desintegración Catalítica B

La planta tiene como función la de producir una variedad de productos valiosos extraídos de la mezcla de gasóleos de vacío provenientes de procesar un crudo mezcla 60 % Istmo y 40 % Maya. Los productos finales de la reacción de desintegración catalítica son: gas combustible, propano-propileno, butanos-butilenos, pentanos-pentenos, gasolina catalítica, aceite cíclico ligero, fondos de la fraccionadora principal y gas ácido.

La unidad cuenta con un proceso OXIMER para el tratamiento de Pentanos (Figura 3), mediante el endulzamiento de la carga, eliminando el H_2S residual, mercaptanos y ácidos orgánicos mediante tratamiento con sosa, el proceso



incluye dos secciones; un prelavado el cual tiene como objetivo remover el ácido sulfhídrico mediante conversión a sulfuro de sodio, para esta sección se utiliza sosa (6% peso).

La segunda sección se denomina endulzamiento en la cual se efectúa la remoción de mercaptanos con regeneración simultánea de sosa, se utiliza sosa fresca diluida al 19%.

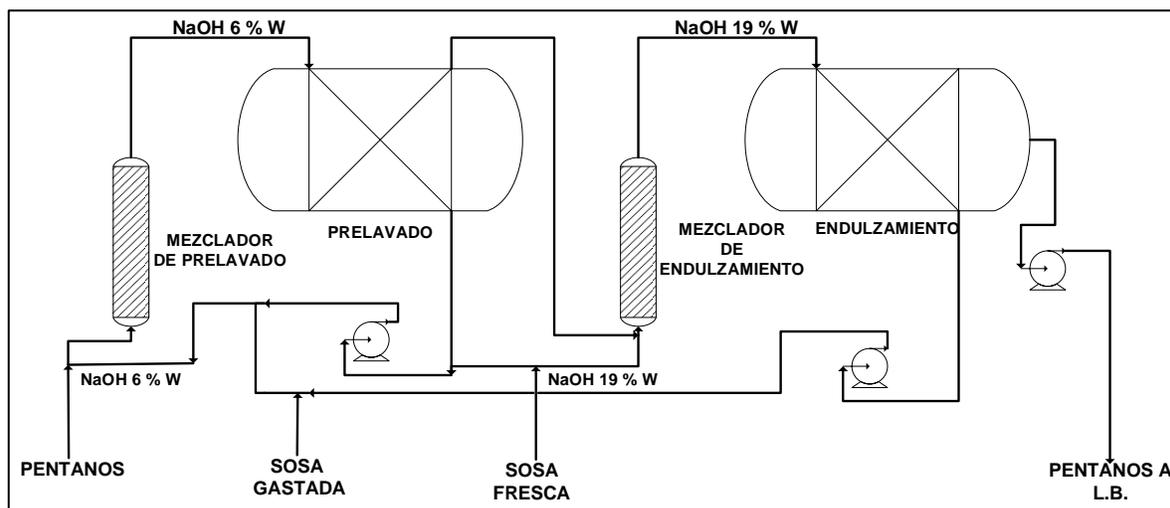


Figura 3. Proceso OXIMER de PENTANOS

El proceso OXIMER para la gasolina se subdivide en un prelavado que se realiza al 6% de concentración de sosa y la sección de endulzamiento que se realiza en el tanque separador a un 19% de concentración en peso de sosa.

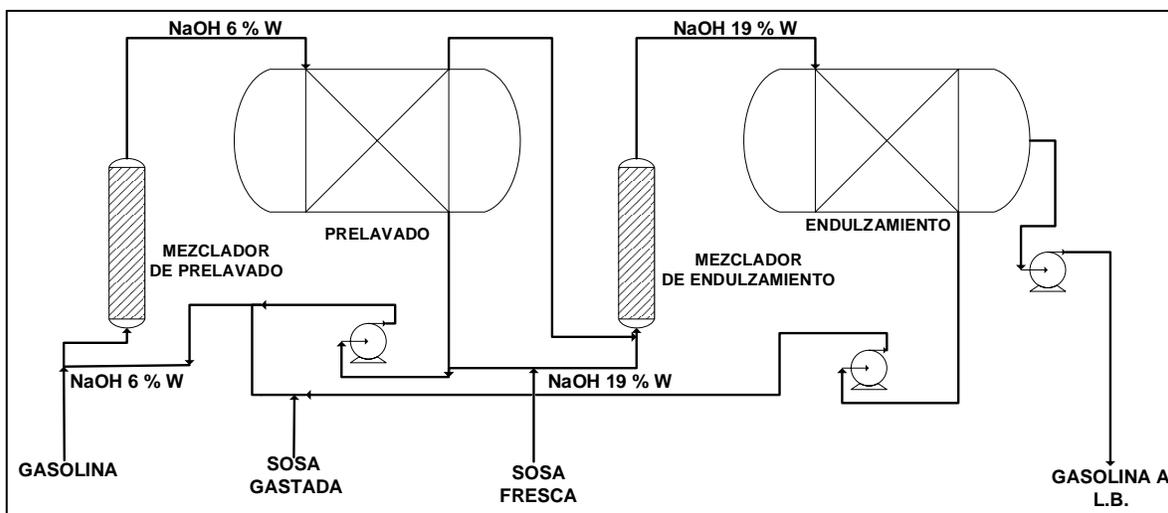


Figura 4. Proceso OXIMER de GASOLINA

El tratamiento cáustico OXIMER para el LPG (Figura 5) tiene como función eliminar H_2S remanente, mercaptanos, y sulfuro de carbonilo (COS) del gas mediante el tratamiento con sosa diluida y MEA (monoetanolamina). El proceso cuenta con las secciones de prelavado, en la cual se extrae totalmente el ácido sulfhídrico del LPG y otros compuestos tales como bases de nitrógeno, ácidos fenólicos y nafténicos; para esta sección se utiliza sosa 4% peso; y la sección de extracción en el tanque donde se lleva a cabo la conversión y extracción de mercaptanos a mercapturos mediante la remoción con sosa 19 % peso.

Sección de eliminación de COS, se lleva a cabo con una corriente de recirculación de sosa y MEA al 10 % y 3% en peso respectivamente. Sección de regeneración de sosa en donde se convierten los mercapturos a disulfuros orgánicos, extrayéndose estos en una corriente de nafta, la solución de sosa utilizada en esta sección es 19 % peso.

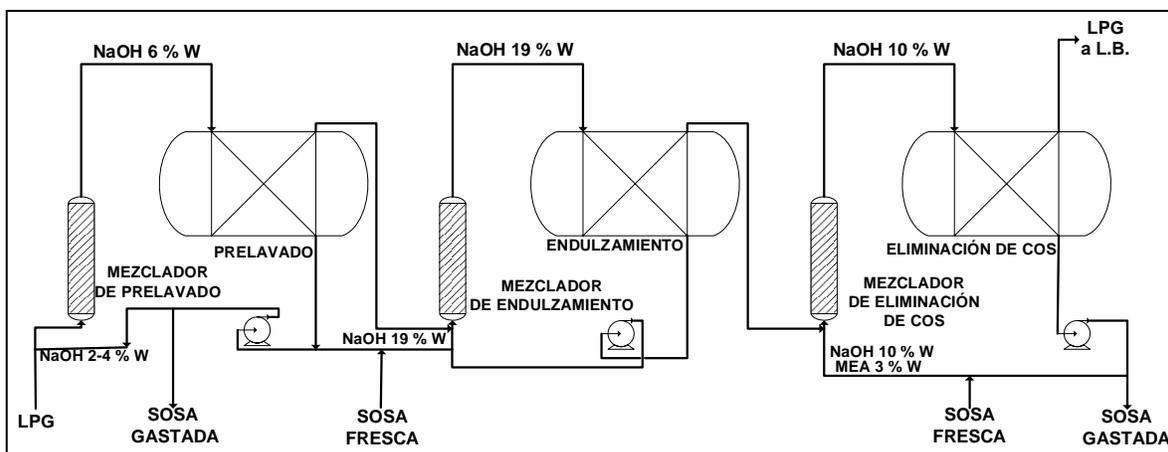


Figura 5. Proceso OXIMER LPG

3.1.1.3. Planta Primaria.

La Planta Primaria tiene como función tratar y fraccionar eficientemente crudo cretácico 100% así como mezcla 50/50% de crudo cretácico y crudo marino. De la torre atmosférica de esta planta se obtienen productos tales como, nafta, turbosina, kerosina, diesel, gasóleo pesado y residuo atmosférico. De la torre estabilizadora se obtiene gas seco que se envía a gas combustible, LPG que se trata con DEA y luego con el proceso de tratamiento cáustico para enviarlo a almacenamiento. Las naftas estabilizadas se procesan con un tratamiento cáustico y se envían a la mezcla con gasolina. El proceso llevado a cabo es un OXIMER como el descrito en la Figura 4. Proceso OXIMER de GASOLINA.

La planta opera con nafta estabilizada proveniente de la sección de fraccionamiento y ocasionalmente recibe además nafta de la sección de destilación atmosférica.

3.1.1.4. Unidad de Isomerización de Pentanos y Hexanos

La carga que se le suministra a la Unidad Isomerizadora de Pentanos y Hexanos proviene de una mezcla de Pentanos y Hexanos de las Unidades



Hidrodesulfuradoras de Naftas. Durante el proceso de isomerización se obtiene gas y producto isomerizado, los cuales se recuperan como productos. El tipo de proceso que se lleva a cabo en la unidad es el “Penex” de UOP.

Con el fin de remover el HCl contenido en el gas producido, la carga se incorpora en la torre lavadora con una solución de NaOH al 10 % en peso. Los gases libres de HCl salen por el domo de la torre enviándose al sistema de gas combustible de la Refinería. La solución cáustica utilizada en la torre, se agota cuando la concentración de NaOH desciende hasta 2 % en peso; la cual se envía a L.B. como solución de sosa gastada. El proceso se describe de forma simplificada en la Figura 6. Proceso de Lavado Cáustico.

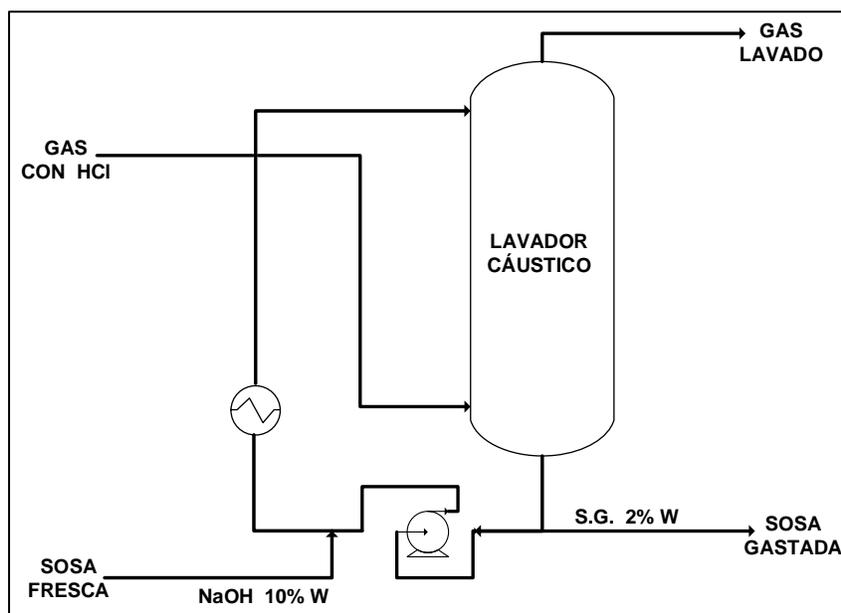


Figura 6. Proceso de Lavado Cáustico

3.1.1.5. Planta Isomerizadora de Butanos

El propósito de la planta es isomerizar una corriente rica en butano normal a isobutano, cerca del punto de equilibrio n-butano/isobutano. El isobutano producto es enviado hacia la planta de Alquilación. El butano normal que no es convertido, es recirculado nuevamente hacia la deisobutanizadora. Una porción del butano normal es extraído de la unidad como producto neto. El proceso desarrollado y licenciado por el IFP involucra el tratamiento de endulzamiento para el C4 en



reactores adiabáticos sobre una cama fija de catalizador clorado en una atmósfera de hidrógeno.

En la planta se lleva a cabo el proceso de lavado cáustico a la carga, en el cual los gases que salen de la estabilizadora son lavados con una solución al 12 % peso de sosa cáustica. Esto se logra burbujeando el gas en la solución del fondo y poniendo en contacto con el HCl contenido en los gases y a contracorriente con la sosa en una cama empacada. Posterior a esta torre lavadora existe una sección de lavado con agua, la cual evita cualquier arrastre de sosa hacia la red de gas combustible.

La sosa diluida es remplazada una vez que la concentración decreció a un 2 ó 3 % peso. La temperatura de la circulación de sosa se debe mantener arriba de la temperatura de entrada del gas producto a la torre lavadora, esto para evitar que se condense hasta formar espuma lo que implicaría problemas operacionales en la torre (Durán (1), 2011). El proceso se lleva a cabo en una torre de manera similar a la que se ejemplifica en la Figura 6. Proceso de Lavado Cáustico.

3.1.2. REFINERÍA II

La Refinería II se encuentra considerada como la 3ra. Refinería que produce mayor cantidad de sosa gastada en México; con una generación del 2,925 T/año.

Las plantas involucradas en la generación de sosas gastadas se listan en la Tabla 4.

Tabla 4. Plantas generadoras de sosas gastadas en la Refinería II

PLANTA	PROCESO
Primaria A	Tratamiento cáustico OXIMER de isobutano
Primaria B	Tratamiento cáustico MEROX para gasolina
	Tratamiento cáustico MEROX para LPG



PLANTA	PROCESO
Desintegración catalítica A	Lavado cáustico de Gasolina (MEROX) Lavado cáustico de LPG (MEROX)
Desintegración catalítica B	Tratamiento cáustico OXIMER gasolina
	Tratamiento cáustico OXIMER LPG
Unidad tratadora de vapores	Lavado cáustico de LPG
Isomerizadora de pentanos y hexanos	Neutralización de ácido clorhídrico
Efluentes Ref. II	Almacenamiento de sosa gastada

3.1.2.1. Planta Desintegradora Catalítica A

En la planta de Desintegración Catalítica A se tratan los gasóleos formados a partir de una mezcla de crudos de dos tipos: 75% istmo y 25% maya, con el fin de generar productos como: el gas combustible, gasolina magna, C4, C3, aceite cíclico ligero y fondos de la fraccionadora.

En la operación normal de la planta se requiere el tratamiento cáustico para endulzar la carga, los procesos que utilizan sosa fresca y generan sosa gastada son en los procesos MEROX Gasolina y MEROX LPG; como los descritos en la Refinería I Figura 1. Proceso MEROX Gasolina y Figura 2. Proceso MEROX LPG respectivamente.



3.1.2.1. Planta Desintegradora Catalítica B

En la planta de Desintegración Catalítica B se trata una corriente de gasóleos proveniente de las plantas de Destilación de Alto Vacío, para generar productos como: el gas combustible, gasolina magna, C4, C3 y aceite cíclico ligero.

Debido a las características del producto se debe de endulzar la Gasolina y el LPG a fin de asegurar la calidad del producto. (Durán (2), 2011). En esta planta se llevan a cabo procesos OXIMER Gasolina y OXIMER LPG como los descritos en la Figura 4 y Figura 5 respectivamente.

3.1.2.2. Planta Primaria A

La Planta Primaria está diseñada para tratar crudo Istmo y Maya para obtener gasolina, kerosina, diesel, gasóleo pesado y residuo primario.

De diseño la planta trata Isobutano y para obtener una corriente con bajo contenido de mercaptanos, y asegurar la carga de entrada a los procesos subsecuentes se endulza con sosa fresca.

El tratamiento cáustico o endulzamiento consta de dos etapas, la primera etapa consiste en un prelavado de la carga con una solución de Sosa al 4% peso; mientras que la segunda etapa de extracción o aseguramiento de la carga se realiza con una solución al 19% en peso. Proceso similar al ejemplificado en la Figura 4. Proceso OXIMER de GASOLINA.

3.1.2.3. Planta Primaria B

La Planta Primaria B fue diseñada para procesar crudo. El crudo proveniente de los tanques de almacenamiento se mezcla con agua en una proporción del 2% o 3% respecto al crudo alimentado y se le adiciona el desemulsificante, antes de ser ingresado a cualquiera de los dos trenes de calentamiento con los que cuenta la planta. Esta planta efectúa la separación del crudo en fracciones comerciables para la obtención de gas combustible, LPG, nafta ligera, nafta pesada, kerosina, diesel, gasóleo pesado y crudo reducido, además del tratamiento de las corrientes



producto de LPG y nafta ligera; así como el tratamiento de las aguas amargas residuales.

El tratamiento cáustico que se lleva a cabo es un proceso OXIMER de Gasolina y de LPG como los ya descritos en la Figura 4. Proceso OXIMER de GASOLINA y Figura 5. Proceso OXIMER LPG.

Hidrodesulfuradora y Reformadora de Naftas

La planta Hidrodesulfuradora y Reformadora de Naftas, se encuentra conformada por varias unidades de tratamiento, donde se llevan a cabo diferentes procesos como son el fraccionamiento e hidrodesulfuración; estas plantas son la Unidad Reformadora de Naftas A y B, Unidad de Tratamiento y Fraccionamiento de Hidrocarburos, Unidad Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios A y B y Unidad Isomerizadora de Pentanos y Hexanos. La finalidad de la planta es aumentar el octanaje de la nafta desisohexanizada empleando, el proceso de Reformación Catalítica y efectuar la estabilización mediante destilación fraccionada, obteniéndose como productos nafta reformada, estabilizada, gas hidrógeno, LPG y gas combustible.

3.1.2.4. Unidad de tratamiento y fraccionamiento de hidrocarburos

La planta de tratamiento y fraccionamiento de hidrocarburos fue diseñada para eliminar el sulfuro de hidrógeno (H_2S) contenido en los hidrocarburos, empleando el proceso girbotol mediante absorción con dietanolamina (DEA) al 20% en peso, mientras que en la sección de fraccionamiento, se separan por destilación los hidrocarburos procedentes de la torre desbutanizadora, de la planta Hidrodesulfuradora de naftas y los hidrocarburos de la torre estabilizadora de la planta reformadora en la sección de fraccionamiento.

La Planta de diseño procesa hidrocarburos líquidos provenientes de las plantas hidrodesulfuradoras de Naftas, Destilados Intermedios I y II y Reformadora de Naftas.



La sección de tratamiento cáustico trata la carga proveniente de la sección de DEA y la planta Reformadora de Naftas, estas corrientes se unen en la línea de entrada del acumulador de Carga; los hidrocarburos que se obtienen del acumulador se unen en línea con una corriente de recirculación de sosa, y son alimentados por la parte inferior del contactador, propiciando la eliminación de H_2S y HCl a partir de la reacción con la sosa; enviándose al separador de hidrocarburos dulces, donde se lleva a cabo la separación de la carga, obteniéndose por la parte superior hidrocarburos ligeros y por la parte inferior sosa, la cual se recircula nuevamente al contactor, hasta que se agote y se remplace parcial o totalmente.

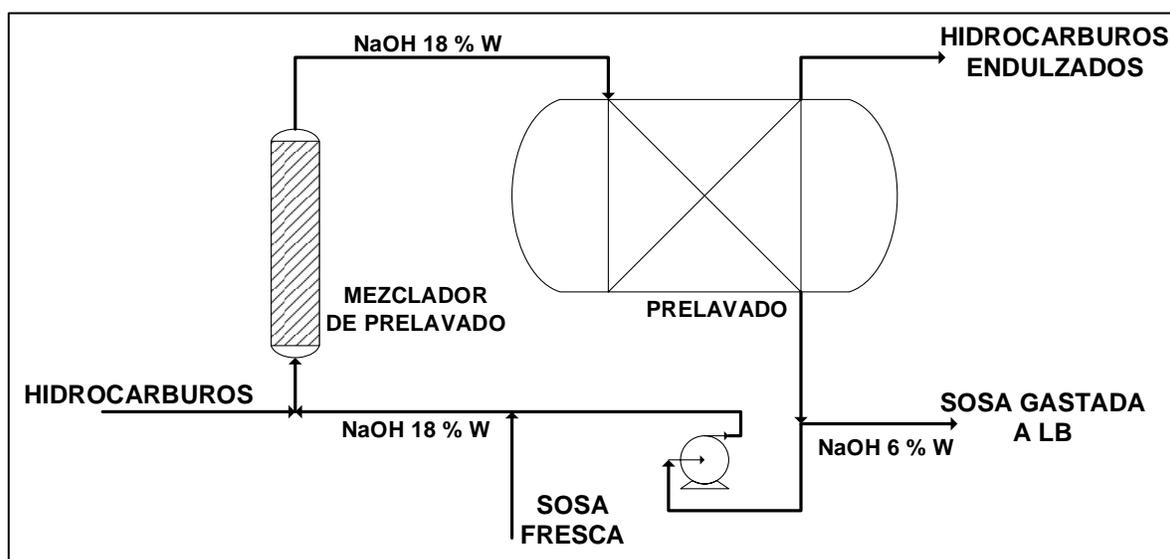


Figura 7. Proceso Cáustico posterior a Girbotol

3.1.2.5. Unidad Isomerizadora De Pentanos Y Hexanos

La Unidad Isomerizadora de Pentanos y Hexanos procesa una mezcla de pentanos y hexanos provenientes de las Unidades Hidrodesulfuradoras de Naftas. Las reacciones tienen lugar en una atmósfera de hidrógeno sobre un lecho fijo de catalizador (proceso PENEX); este proceso se divide en tres etapas, la sección de acondicionamiento de la carga, la etapa de reacción y la estabilización y la sección



de lavado cáustico. Proceso representado en la Figura 6. Proceso de Lavado Cáustico.

3.1.3. REFINERÍA III.

La Refinería genera en promedio 1015 T/mes (258 BPD) de sosas gastadas, principalmente de los sistemas de lavado del gas licuado de petróleo (LPG), de la gasolina y de turbosina; cuyo proceso tiene como finalidad la conversión de compuestos de azufre.

Las plantas involucradas en la generación de sosas gastadas para la Refinería III se listan en la Tabla 5.

Tabla 5. Plantas generadoras de sosas gastadas en la Refinería III

PLANTA	PROCESO
Desintegración catalítica	Lavado cáustico de Gasolina (MEROX)
	Lavado cáustico de LPG (MEROX)
MEROX-turbosina	Lavado cáustico de Turbosina (MEROX)
Unidad tratadora de vapores	Lavado cáustico de Gasolina
Isomerizadora de pentanos y hexanos	Neutralización de ácido clorhídrico
Reformadora de naftas	Neutralización de gas ácido
Casa de Bombas	Almacenamiento de sosas

El área de Fuerza y Servicios Principales recibe la sosa fresca al 50% peso en los tanques de almacenamiento de sosa. Una parte de este material tiene como destino la planta Isomerizadora de Pentanos y Hexanos donde el uso de la sosa



requiere una dilución y la sosa gastada se envía a neutralización a una Unidad Desmineralizadora. La planta Reformadora de Gasolina usa como insumo la sosa al 50% peso en la sección de Regeneración de Catalizador Continuo con una dilución y se descarga en el drenaje aceitoso o en la Unidad Desmineralizadora. La Planta de Desintegración Catalítica cuenta con un proceso de endulzamiento de gasolina y extracción de mercaptanos en el LPG que requiere diluciones de sosa al 17% y 8% peso. La descarga de sosa gastada de la planta de Desintegración Catalítica se realiza en los tanques de almacenamiento de sosa gastada A y B. La Unidad tratadora de vapores consume sosa enviada desde la planta de Desintegración Catalítica en un lavado de gasolina y la sosa gastada de esta planta se envía a los tanques A y B. La planta MEROX Turbosina usa sosa a diferentes diluciones en el proceso de endulzamiento de una corriente de Turbosina y la sosa gastada también se envía a los tanques A y B.

Actualmente son 5 plantas las que generan sosa gastada, las características principales de éstas y los procesos se describen a continuación.

3.1.3.1. Planta de Desintegración Catalítica

La principal función de esta planta es desintegrar gasóleo a productos ligeros como aceites, gasolina y LPG junto con lodo, coke y gas. La planta recibe la carga de las plantas preparadoras de carga y Alquilación. Los gasóleos se someten a una reacción de *cracking* catalítico que los convierte en hidrocarburos de cadenas más pequeñas que las originales.

Sección de tratamiento cáustico. El sistema de tratamiento cáustico en esta planta consiste en endulzamiento de gasolina y extracción de mercaptanos del LPG con el proceso MEROX. Los procesos se llevan a cabo como los representados en la Figura 1. Proceso MEROX Gasolina y en la Figura 2. Proceso MEROX LPG.



3.1.3.2. Planta Merox Turbosina

La principal función de esta planta es la conversión de los mercaptanos en disulfuros por medio de un reactor con cama fija de carbón activado impregnado con el catalizador MEROX, con un pH cáustico proveniente del suministro de sosa y oxígeno para completar la reacción de endulzamiento. El contenido de mercaptanos debe reducirse a 30 ppm máximo en la kerosina ligera producida en las plantas primarias y enviarse a turbosina producto. El proceso inicia con un pretratamiento que tiene como objetivo la remoción de impurezas ácidas como los ácidos nafténicos. El pretratamiento inicia en el prelavador cáustico continuo horizontal el cual cuenta con un coalescedor electrostático integral. El cáustico diluido y la carga rica en ácido nafténico se combinan en una válvula mezcladora ajustable y fluyen hacia un recipiente separador por gravedad donde la sosa cáustica forma una fase inorgánica y el hidrocarburo tratado se va a la parte superior (fase orgánica). La emulsión se separa por rejillas eléctricas de alto voltaje. Después del pretratamiento se encuentra una línea de inyección del catalizador MEROX Plus.

La segunda parte del proceso es la sección de reacción donde los mercaptanos se oxidan a disulfuros. El reactor funciona con un flujo de arriba hacia abajo. Después del reactor se encuentra el asentador que permite la separación por gravedad de la solución cáustica del hidrocarburo producto. La sosa se envía en forma intermitente desde el asentador a la cama de catalizador en el reactor. El postratamiento es la última etapa del proceso donde se remueven otros contaminantes e incluye un lavado con agua en un lavador, el filtro de sal y el filtro de arcilla.

El proceso MEROX Turbosina se muestra en la Figura 8. MEROX Turbosina.

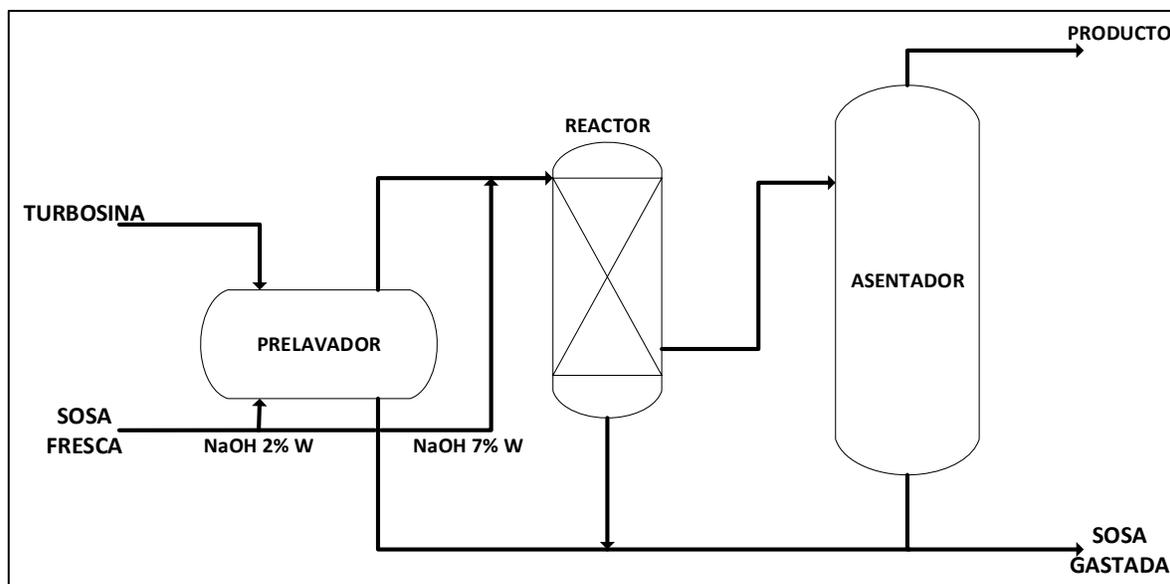


Figura 8. MEROX Turbosina

3.1.3.3. Descripción de la Planta Reformadora de Gasolina

La principal función de esta planta es la producción de aromáticos a partir de los naftenos y parafinas. La planta recibe la carga de gasolina dulce de una Hidrodesulfuradora de Gasolina con una corriente rica en hidrógeno. Para obtener la selectividad óptima del catalizador se requiere la adición de percloroetileno para promover la reacción ácida deseada. El principal objetivo del reactor es incrementar el octanaje de la gasolina para envío a los tanques de gasolina terminada.

Sección de tratamiento cáustico. Específicamente el uso de sosa se encuentra en la sección de Regeneración de Catalizador Continua. El catalizador del proceso de reformación de UOP consiste de metales impregnados en una base de alúmina. El proceso de regeneración de catalizador tiene cuatro etapas; en el primer paso quema el coke o carbón del catalizador, posteriormente se ajusta el contenido de cloro, se oxida y se dispersa los metales en el catalizador. La tercera etapa es el secado del exceso de catalizador con una corriente de gas caliente y seco que fluye a través del catalizador. El último paso consiste en la conversión de los



metales de un estado oxidado a uno reducido. El lavador es la torre diseñada para neutralizar el gas de venteo de regeneración con una solución de sosa diluida al 10% en peso para eliminar el HCl. La sosa se colecta en el fondo de la torre y se circula. Proceso ejemplificado en la Figura 9.

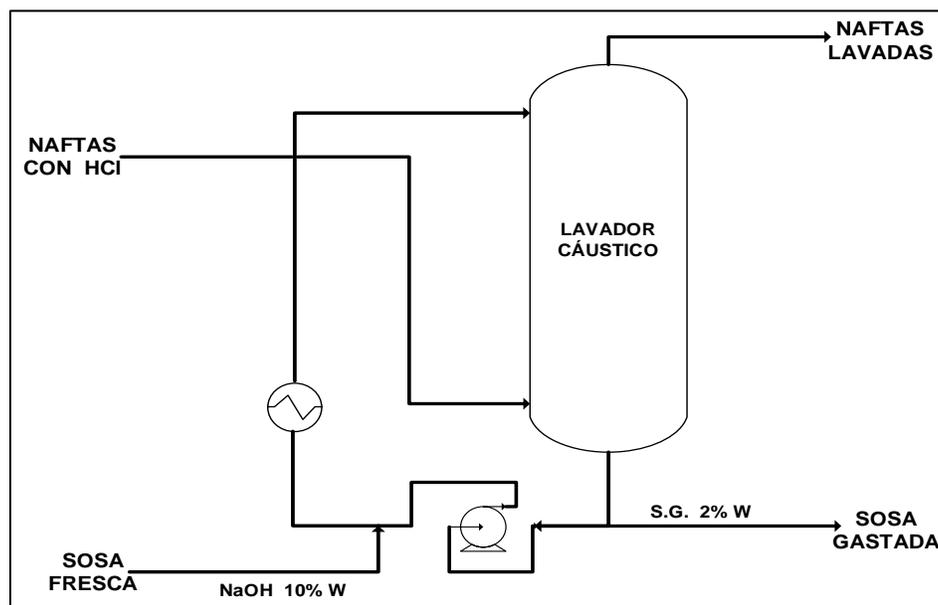


Figura 9. Lavado de Naftas

3.1.3.4. Descripción de la Planta Recuperadora de Vapores

La principal función de esta planta es separar los hidrocarburos ligeros que contiene el gas licuado, estabilizar la gasolina y enviarla a tanques. La planta recibe la carga de gas de las plantas de Alquilación e Hidrodesulfuradoras, así como gasolinas sin estabilizar de las plantas primarias.

Sección de tratamiento cáustico. La gasolina proveniente del fondo de la torre debutanizadora, se recibe en los tanques lavadores, ésta corriente se contacta con sosa al 20% peso de concentración proveniente de la planta de Desintegración catalítica. El cambio de sosa se realiza aproximadamente 1 vez cada dos meses, el criterio de purgado es el parámetro de corrosión (prueba Doctor) en el producto que pasa de un valor 1-a a 1-b. Una vez que se purga la sosa gastada, se envía a



los tanques de almacenamiento. La gasolina que se produce en esta unidad es de bajo octanaje y se envía al *pool* de gasolinas. El gas de la torre desbutanizadora se trata en una sección de tratamiento de aminas.

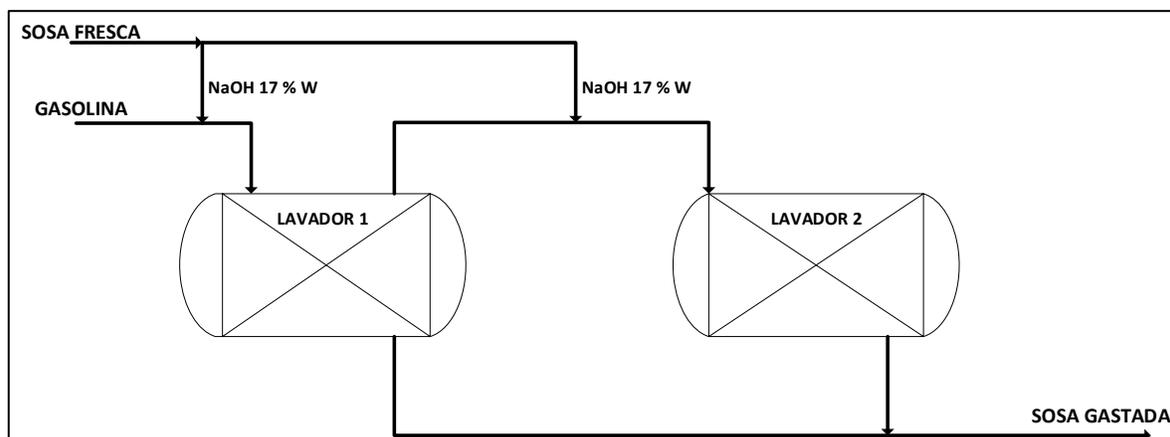


Figura 10. Lavados Cáusticos de Gasolina

3.1.3.5. Planta De Isomerización De Pentanos Y Hexanos

La principal función de esta planta es llevar a cabo de forma continua la reacción de isomerización catalítica de pentanos, hexanos y sus mezclas. La planta recibe la carga de gasolina ligera de las Hidrodesulfuradoras de Naftas. La gasolina resultante del proceso es un componente del sistema del sistema de mezclado de la Refinería III y se almacena en tanques de preparación de gasolinas.

Sección de tratamiento cáustico. La columna lavadora cáustica neutraliza el ácido clorhídrico contenido en los gases provenientes del acumulador de reflujo de la torre estabilizadora, por contacto a contra corriente con una solución cáustica de sosa al 10% en peso. El gas libre de ácido es enviado al cabezal de gas combustible de la refinería (Durán (3), 2011). El proceso es como el representado en la Figura 6. Proceso de Lavado Cáustico.



3.1.4. REFINERÍA IV.

La refinería procesa una mezcla de petróleo crudo con 30 % de Maya, mezcla de butanos y de benceno. De las plantas de proceso existentes se identificó que actualmente se generan sosas gastadas en la planta Reformadora de Benceno-Xileno-Tolueno , Reformadora de Nafta Pesada , de Desintegración Catalítica, Tratadora y Fraccionadora de Hidrocarburos y en la Isomerizadora de pentanos y hexanos. La Refinería genera en promedio 241 T/mes (73 BPD) de sosas gastadas, principalmente de los sistemas de lavado del gas licuado de petróleo (LPG), de la gasolina, Unidad tratadora y fraccionadora de hidrocarburos y Apolo; cuyo proceso tiene como finalidad la remoción de compuestos de azufre. Las plantas involucradas en la generación de sosas gastadas se listan en la Tabla 6.

Tabla 6. Plantas generadoras de sosas gastadas en la Refinería IV.

PLANTA	PROCESO
Desintegración catalítica	Lavado cáustico de Gasolina (MEROX) Lavado cáustico de LPG (MEROX)
Unidad tratadora y fraccionadora de hidrocarburos	Lavado cáustico de Gasolina
Isomerizadora de pentanos y hexanos	Neutralización de ácido clorhídrico
Reformadora de naftas pesadas	Neutralización de gas ácido (regeneración del catalizador)
Reformadora A	Neutralización de gas ácido (regeneración del catalizador)
Tanque Desgasificador de Sosas	Neutralización de gas ácido (regeneración del catalizador)



3.1.4.1. Planta de Desintegradora Catalítica

La planta de desintegración catalítica tiene la finalidad de convertir gasóleos de crudos pesados en productos con hidrocarburos más ligeros y más valiosos en un proceso a alta temperatura, moderada presión y en presencia de catalizador. La planta consta de las secciones de catálisis, torre fraccionadora, preparación de carga, unidad recuperadora de vapores, tratamiento de gases y líquidos y fraccionamiento de ligeros.

La sección en la que se generan sosas gastadas corresponde a la de tratamiento de líquidos MEROX de Nafta Catalítica Figura 1. Proceso MEROX Gasolina y gases MEROX-LPG Figura 2. Proceso MEROX LPG

3.1.4.2. Planta Reformadora de Benceno-Xileno-Tolueno

La planta trata gasolina dulce, proveniente de las plantas Hidrodesulfuradora de Gasolina e Hidrodesulfuradora de Kerosina, mejora el índice de octano de ésta y envía reformado de alto octano para la preparación de PEMEX-Magna.

Como parte del proceso de reformación en ésta planta se cuenta con reactores los cuales contienen catalizador que promueve las reacciones de aromatización que se llevan a cabo en su interior. La actividad del catalizador se reduce durante el funcionamiento debido a depósitos de coque y pérdidas de cloruros por lo cual se lleva a cabo la regeneración de catalizador aproximadamente 2 veces al año mediante oxidación a alta temperatura, seguida por una cloración. El proceso anterior genera una corriente ácida que se neutraliza mediante la adición de sosa proveniente de la planta de Desintegración Catalítica que es cargada en el tanque separador de productos, la descarga de sosa gastada se realiza a drenaje aceitoso mediante éste mismo equipo. El proceso se lleva a cabo de manera similar al descrito en la Figura 6. Proceso de Lavado Cáustico.



3.1.4.3. Planta Reformadora de Naftas Pesadas

La planta está diseñada para recibir una carga proveniente del fraccionamiento de gasolina natural de cargas provenientes de la desulfuradora de gasolina. Su objetivo principal es preparar gasolinas de alto octano a partir de naftas de un bajo número de octanos por conversión de los naftenos y las parafinas en aromáticos.

Dentro de esta planta se han identificado la existencia de un proceso en el que se genera sosas gastadas, este proceso es la regeneración del catalizador utilizado en los reactores. Este proceso de regeneración es intermitente y se lleva a cabo aproximadamente 2 veces al año, la sosa utilizada en este proceso se carga en un tanque desde la planta de Desintegración Catalítica y la sosa agotada se descarga a drenaje aceitoso mediante éste mismo equipo. Proceso similar al descrito en la Figura 9. Lavado de Naftas, pero con una concentración de sosa a la entrada del lavador igual a 20 % W.

3.1.4.4. Planta Tratadora y Fraccionadora de Hidrocarburos

La planta tratadora y fraccionadora de hidrocarburos está constituida por tres secciones: sección de tratamiento con DEA, sección de tratamiento cáustico y sección de fraccionamiento.

La sección de tratamiento con DEA tiene la función de eliminar el ácido sulfhídrico (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2) de corrientes de gases amargos procedentes de la unidad de Desintegración Catalítica y de Plantas Hidrodesulfuradoras y así como de corrientes de líquidos de la Planta Primaria y de Plantas Hidrodesulfuradoras de Naftas, de Querosinas y de Destilados Intermedios. Para tal propósito se utiliza un proceso Girbotol que emplea dietanolamina (DEA) en solución al 20% como absorbente. El endulzamiento de los gases se efectúa en una columna absorbidora de platos, mientras que el de los líquidos se lleva a cabo en un contactor empacado con anillos Raschig. La DEA rica en H_2S y CO_2 se regenera en una torre de platos y se utiliza vapor de baja presión como medio de



calentamiento. El gas dulce se envía al anillo de gas combustible de la Refinería, mientras que los líquidos se envían a tratamiento cáustico. El gas ácido se manda a una planta de azufre.

La finalidad de la sección de tratamiento cáustico es la de eliminar los mercaptanos presentes en la corriente de líquidos procedente de la sección anteriormente descrita, así como de la proveniente de la Planta Hidrodesulfuradora de Gasolinas. La sección de tratamiento cáustico consta de dos etapas de contacto dispuestas en serie con sus respectivas bombas y tanques asentadores. Después de las etapas de contacto se cuenta con un filtro de arena que retiene los posibles arrastres de sólidos formados. El proceso utiliza una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 15%, que se desecha cuando la concentración llega al 6%. La corriente efluente de esta sección se envía a fraccionamiento (Durán (4), 2011).

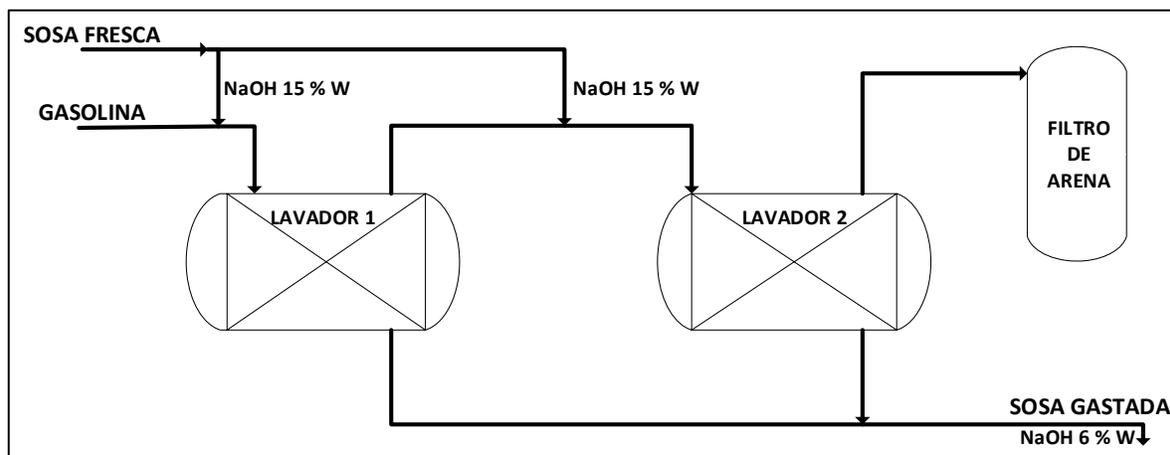


Figura 11. Tratamiento cáustico a gasolina después del proceso Girbotol

3.1.4.5. Unidad Isomerizadora de Pentanos y Hexanos

La Unidad Isomerizadora de Pentanos y Hexanos procesa una mezcla de pentanos y hexanos provenientes de las Unidades Hidrodesulfuradoras de Naftas. Las reacciones tienen lugar en una atmósfera de hidrógeno sobre un lecho fijo de catalizador (proceso PENEX); este proceso consta de las etapas de acondicionamiento de la carga, de reacción, de estabilización y de lavado



cáustico, este último similar al descrito en la Figura 6. Proceso de Lavado Cáustico.

3.1.5. REFINERÍA V.

La Refinería genera en promedio 1,800 T/año (28 BPD) de sosas gastadas, principalmente de los sistemas de lavado del gas licuado de petróleo (LPG) y de la gasolina, con la finalidad de remover compuestos amargos que disminuyen la calidad de los productos como son los Mercaptanos y los Mercapturos entre otros. Las plantas involucradas en la generación de sosas gastadas se listan en la Tabla 7.

Tabla 7. Plantas generadoras de sosas gastadas en la Refinería V

PLANTA	PROCESO
Desintegración catalítica fluida A	Sección de tratamientos: Merichem de LPG Merichem de Gasolina
Desintegración catalítica fluida B	Lavado cáustico de Gasolina (OXIMER Gasolina) Lavado cáustico de LPG (OXIMER LPG)
Coquización retardada	Lavado cáustico de la corriente de butanos en unidad MERICHEM
Isomerizadora de butanos	Neutralización de ácido clorhídrico
Isomerizadora de pentanos y hexanos	Neutralización de ácido clorhídrico
Reformadora de gasolina	Neutralización de gas ácido
Coquización retardada	Lavado cáustico de la corriente de butanos en unidad MERICHEM



3.1.5.1. Planta de Desintegración Catalítica Fluida A

En la Planta de Desintegración Catalítica Fluida A, la mezcla de alimentación del gasóleo pesado atmosférico, gasóleo ligero de vacío, gasóleo pesado de vacío y gasóleo hidrodesulfurado de coquizadora, se transforma a gasolina y butanos/butilenos.

Sección de tratamiento cáustico

Merichem de LPG. El sistema Merichem de LPG está diseñado para tratar LPG con una carga de sosa a una concentración de 14 % en peso. El proceso de ejemplifica en la Figura 12.

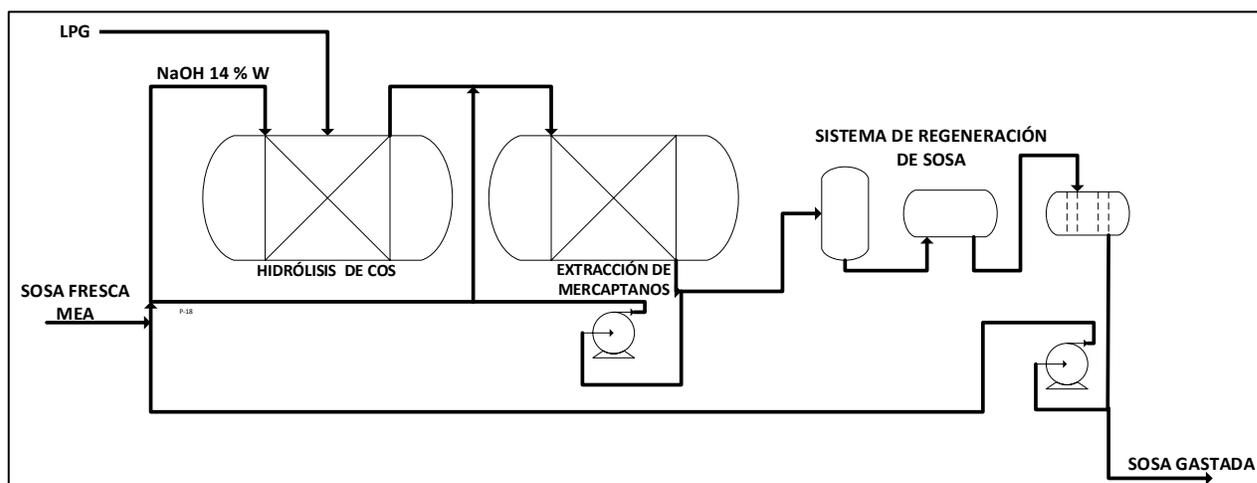


Figura 12. Proceso MERICHEM DE LPG

Merichem de Gasolina. El sistema Merichem de Gasolina está diseñado para tratar Gasolina, con una carga de sosa a una concentración de 8 % en peso. En la Figura 13 se muestra el proceso.

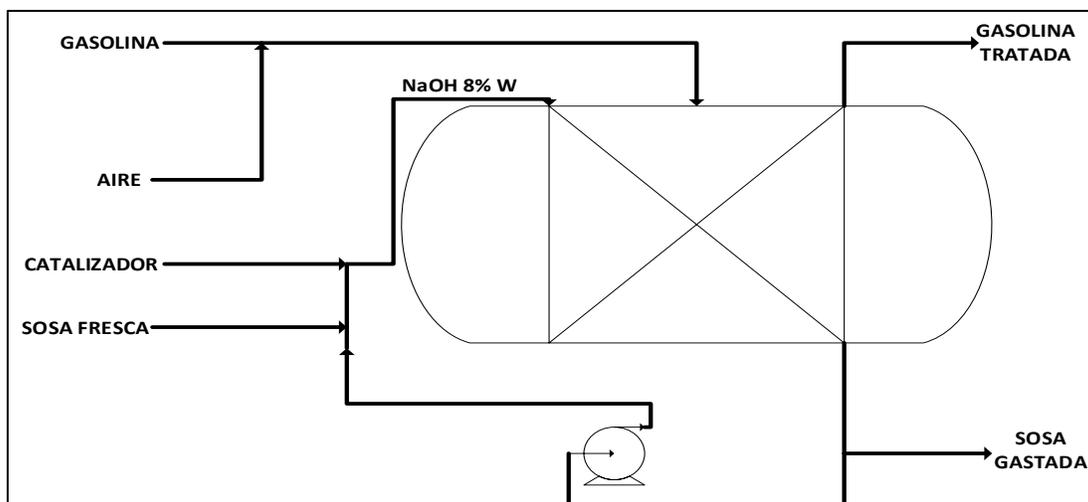


Figura 13. Proceso MERICHEM de GASOLINA

3.1.5.2. Planta de Desintegración Catalítica Fluida B

La Planta de Desintegración Catalítica Fluida B; fue diseñada por ABB Lummus Global Inc. y el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). La planta usa un proceso de desintegración catalítica en lecho fluidizado para obtener la producción máxima de gasolina de alto octano, controlando la transmisión de contaminantes y el uso racional de la energía.

Sección de tratamiento cáustico, en esta planta se llevan a cabo procesos como los descritos en la Figura 5. Proceso OXIMER LPG y en la Figura 4. Proceso OXIMER de GASOLINA.

3.1.5.3. Planta Isomerizadora de Butanos

Esta unidad está diseñada para procesar la corriente de carga de C_4 rica en n-Butano. La unidad produce iso-Butano a través de la isomerización de n-Butano. La carga de Butano a la unidad es suministrada del fondo de una Columna Depropanizadora de la Unidad Fraccionadora.

Sección de tratamiento cáustico, se desarrolla un proceso como el descrito en la Figura 6. Proceso de Lavado Cáustico.



3.1.5.4. Planta Isomerizadora de Pentanos y Hexanos

La unidad Isomerizadora de Pentanos y Hexanos, utiliza el proceso “PENEX”, el cual tiene como objetivo la isomerización de pentanos, hexanos y mezclas de ambos. Las reacciones tienen lugar en una atmósfera de Hidrógeno sobre un lecho fijo de catalizador, a las condiciones de presión y temperatura que favorecen la isomerización y reducen el hidrocraqueo. Ver Figura 6. Proceso de Lavado Cáustico.

3.1.5.5. Planta Reformadora de Gasolina

La principal función, es la producción de aromáticos a partir de los naftenos y parafinas. La planta recibe la carga de gasolina dulce con una corriente rica en hidrógeno. Para obtener la selectividad óptima del catalizador se requiere la adición de percloroetileno para promover la reacción ácida deseada. El principal objetivo del reactor es incrementar el octanaje de la gasolina para envío a los tanques de gasolina terminada. La sección de tratamiento cáustico es como la descrita en la Refinería III, Figura 9. Lavado de Naftas.

3.1.5.6. Planta Coquización Retardada

La Coquización Retardada es un proceso de desintegración térmica utilizando en la Refinería para mejorar y convertir los residuos de petróleo (fondos de la destilación al vacío y atmosférica) en corrientes de productos de gases y líquidos dejando atrás un material sólido de carbón concentrado, el coque de petróleo. Se utiliza un calentador a fuego directo con tubos horizontales en el proceso para alcanzar las temperaturas de desintegración térmica de 485 a 505 °C con un corto tiempo de residencia en los tubos de calentador, la coquización del material de alimentación es “retardada” hasta que llega a grandes tambores de coquización de calentamiento. Se pueden producir tres estructuras físicas de coque de petróleo: de bala, esponja o aguja por medio de la coquización retardada. Estas estructuras físicas y propiedades químicas del coque de petróleo determinan el uso final del



material que puede quemarse como combustible, calcinarse para uso en las industrias de acero, químicas, y de aluminio, o gasificarse para producir vapor, electricidad, o como carga de gas para la industria petroquímica.

El tratamiento cáustico es como el ejemplificado en el proceso MERICHEM LPG de la planta Catalítica A, Figura 12.

3.1.6. REFINERÍA VI.

La Refinería genera en promedio 135.42 T/mes (33.49 BPD) de sosas gastadas, principalmente de los sistemas de lavado del gas licuado de petróleo (LPG) y de la gasolina, con la finalidad de remover compuestos amargos que disminuyen la calidad de los productos como son los Mercaptanos y los Mercapturos entre otros. Las plantas involucradas en la generación de sosas gastadas se listan en la Tabla 8.

Tabla 8. Plantas generadoras de sosas gastadas en la Refinería VI

PLANTA	PROCESO
Craqueo catalítico	Sección de tratamientos: Prelavado de LPG, extracción de mercaptanos, sistema de regeneración de sosa MEROX,
Desintegración catalítica fluida B	Lavado cáustico de Gasolina (OXIMER Gasolina) Lavado cáustico de LPG (OXIMER LPG)
Coquización retardada	Lavado cáustico de la corriente de butanos en unidad MERICHEM
Isomerizadora de pentanos y hexanos	Neutralización de ácido clorhídrico
Reformadora de naftas	Neutralización de gas ácido
Sosas gastadas	Almacenamiento de sosas



3.1.6.1. Planta de craqueo catalítico

La planta de craqueo catalítico tiene como función principal convertir el gasóleo atmosférico pesado, gasóleos de vacío y gasóleos pesados de la Planta Coquizadora a corrientes de gases ligeros, gasolina, aceite cíclico ligero, y aceite decantado.

La sosa gastada en la planta se genera en los equipos involucrados en el lavado cáustico de las corrientes de LPG y Gasolina como se describió en la Figura 2. Proceso MEROX LPG y en la Figura 1. Proceso MEROX Gasolina.

3.1.6.2. Planta de desintegración catalítica fluida B

La planta de desintegración catalítica fluida B tiene como función principal procesar gasóleo de vacío produciendo gasolina catalítica de alto octanaje

En la planta la sosa gastada se genera en los equipos involucrados en el lavado cáustico de las corrientes de LPG y Gasolina (OXIMER Gasolina Y OXIMER LPG), como se describen en la Figura 4. Proceso OXIMER de GASOLINA y en la Figura 5. Proceso OXIMER LPG.

3.1.6.3. Planta de coquización retardada

La planta o unidad de coquización retardada fue diseñada para procesar residuo de crudo Maya o residuo de vacío de una mezcla 70/30 de crudo istmo/maya y producir C₄, nafta estabilizada y gas de Coquer.

En la planta la generación de sosa gastada se debe al lavado de la corriente de butanos en la unidad MERICHEM, la cual se emplea para la remoción de sulfuros (H₂S), mercaptanos, y COS residuales.



El tratamiento MERICHEM: La corriente de C4 proveniente del intercambiador se alimenta por la parte superior al primer contactor fibra de película, donde entra en contacto con una corriente cáustica sosa-metil-etil-amina (sosa-MEA). La corriente de sosa fresca se alimenta del tanque de almacenamiento, mientras que la MEA al 50% se envía del tanque de almacenamiento. Proceso similar al descrito en la Figura 12. Proceso MERICHEM DE LPG.

3.1.6.4. Planta isomerizadora de pentanos y hexanos

La planta isomerizadora de pentanos está diseñada para la isomerización catalítica continua de pentanos, hexanos y mezcla de éstos.

La generación de sosa gastada en la planta se debe a la neutralización de ácido clorhídrico como se describe en la Figura 6. Proceso de Lavado Cáustico.

3.1.6.5. Planta reformadora de naftas

Específicamente el uso de sosa se encuentra en la sección de Regeneración Continua de Catalizador CCR. El catalizador del proceso de reformación de UOP consiste de metales impregnados en una base de alúmina. El proceso es similar al descrito en la Figura 10. Lavados Cáusticos de Gasolina.

El gas ácido (HCl) generado en la regeneración de catalizador se neutraliza en la torre mediante un lavado cáustico con solución de sosa al 25% en peso de acuerdo a datos de los procedimientos operativos, sin embargo de acuerdo a los recorridos en campo, el personal operativo menciona que la concentración de sosa alimentada se encuentra en un rango de 7-8% en peso. La solución de sosa fresca debe tener un pH comprendido en un rango de 7-8.5, para poder ser alimentada a la torre (Durán (5), 2011).



3.2. ANÁLISIS DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LOS PROCESOS GENERADORES DE SOSAS GASTADAS

Como parte del análisis en las refinerías en México en este apartado se presenta una descripción de la distribución porcentual de consumo de sosa fresca y generación de sosa gastada por parte de las plantas de proceso por refinería, se muestran las diferencias existentes en los procesos actuales respecto a diseño y se describe el tipo predominante de sosa gastada generada en cada caso.

3.2.1. REFINERÍA I

La Figura 14 muestra que en el caso de la Refinería I la planta de Desintegración Catalítica B ocupa el primer lugar en consumo de sosa fresca con un 66%, y también es la planta que genera más sosa gastada con aproximadamente el 58%, el proceso que se lleva a cabo en esta es el OXIMER para pentanos, gasolina y LPG.

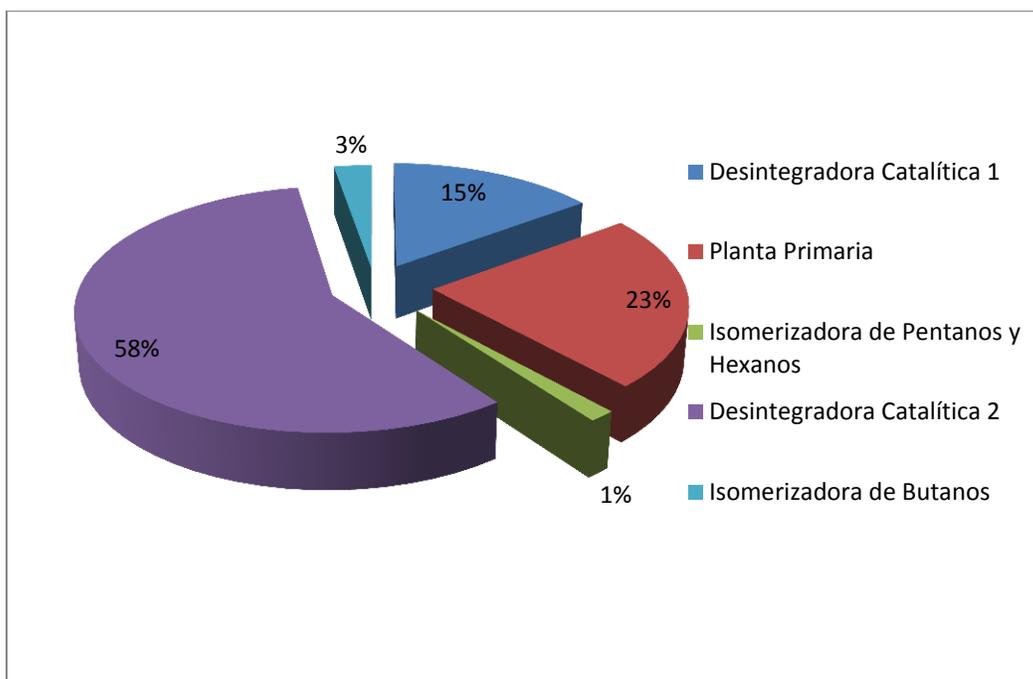


Figura 14. Distribución de la generación de sosa gastada en las plantas de proceso de la Refinería I



En el caso de la planta Primaria actualmente se lleva a cabo un prelavado con sosa cáustica para la gasolina con el fin de convertir el H_2S a Na_2S donde la concentración de sosa se debe mantener en un intervalo de 2 a 6% peso, una concentración mayor provocaría una aceleración en la reacción de conversión de mercaptanos a mercapturos lo que no es favorable en esta etapa, y por otro lado una concentración menor disminuye la conversión de ácido sulfhídrico a sulfuro de sodio, la concentración usual de carga de sosa en esta etapa es de 12% peso, este valor de acuerdo a diseño no es adecuado. En la etapa de lavado se lleva a cabo la extracción de mercaptanos utilizando de diseño una concentración de sosa 19-14% peso, concentraciones más bajas provocarían conversiones bajas de mercaptanos a mercapturos, actualmente la concentración utilizada de sosa supera valores arriba de 20% en peso por lo que es suficiente para crear emulsiones y provocar el arrastre de hidrocarburo.

En la planta de Desintegración Catalítica B se lleva a cabo el prelavado de Gasolina de acuerdo a los datos reportados en el manual de esta planta se debe utilizar sosa al 6% peso. Actualmente se utiliza sosa al 18% peso, lo cual se encuentra por arriba del parámetro de diseño. El proceso de endulzamiento en el tanque de separación de diseño debe de operar a una concentración de sosa al 19% peso en carga, actualmente en este equipo se carga de manera continua por debajo de la especificación de diseño. En esta planta se detectan Hidrocarburos en la mezcla, lo que nos indica que se presenta emulsión y la corriente de sosa gastada arrastra el hidrocarburo, es una operación que se puede presentar en los sistemas de separación y prelavado al estar preparando la sosa requerida para dilución en exceso.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra las desviaciones localizadas respecto a diseño en el manejo de la sosa cáustica en la Refinería I, destacando los casos ya mencionados de la Planta Primaria y de la Planta de Desintegración Catalítica B (Durán (6), 2011).



Tabla 9. Desviaciones respecto a diseño en los procesos cáusticos en la Refinería I

PARÁMETRO	Desintegradora catalítica A	Planta Primaria	Isomerizadora de pentanos	Desintegradora catalítica B	Isomerizadora de butanos
Control de sosa fresca (concentración inicial de operación)	Dentro de los valores recomendados de diseño	Muy por arriba de los valores recomendados para la sección de prelavado de Naftas	Trabaja de acuerdo a manual	Trabaja por arriba de los valores recomendados de diseño, destacando la importancia de esto en la sección de prelavado	Trabaja de acuerdo a los valores óptimos de diseño

3.2.2. REFINERÍA II

Como se muestra en la Figura 15, las plantas Catalíticas son las que consumen la mayor parte de la sosa fresca con más del 90 % de esta, y de igual forma son las que generan mayor cantidad de sosa gastada, aproximadamente el 88% del total.

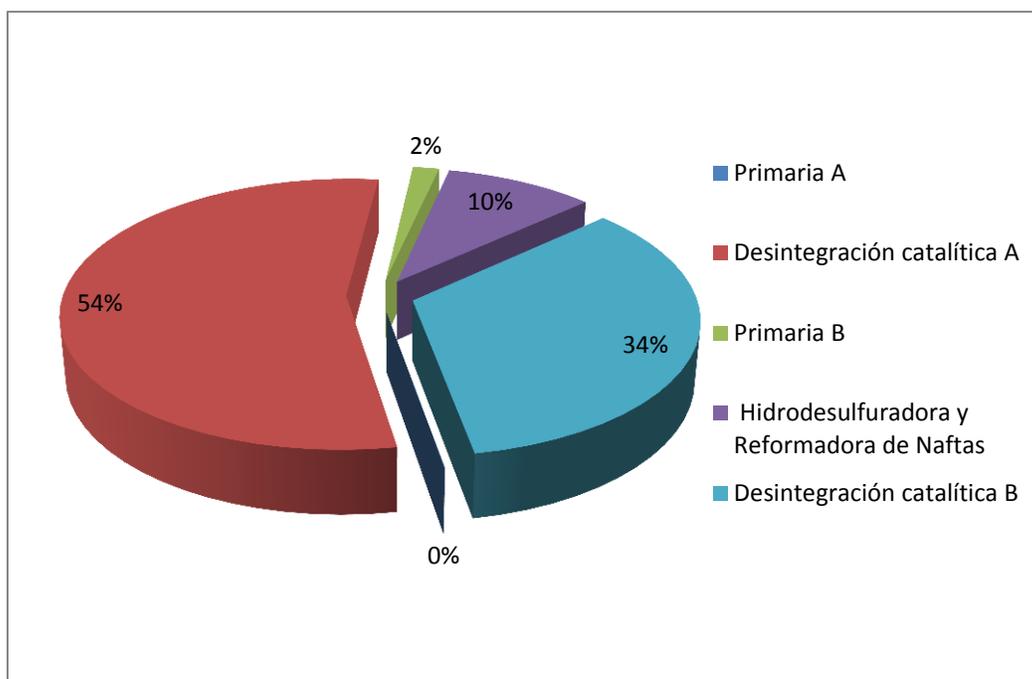


Figura 15. Distribución de la generación de sosa gastada en las plantas de proceso de la Refinería II



En esta refinería como se puede ver en la Tabla 10 prácticamente todas las plantas incurren en desviaciones de concentración de sosa en alguna de las secciones de los procesos de endulzamiento, esto conlleva a que en algunos de los casos el consumo de sosa sea mayor del esperado, también implica que algunas reacciones no sean favorables generando mayor cantidad de sosa gastada.

En la Planta Primaria A, la concentración de sosa detectada en la sección OXIMER de Isobutano indica un valor exageradamente alto (3 veces mayor al requerido) lo cual refleja una mala práctica operativa, con lo que se puede concluir una operación al tratamiento cáustico al Isobutano puntual deficiente. Los tanques de extracción de segunda y tercera etapa trabajan de diseño a una concentración del 19% en peso, y se agota la sosa a una concentración del 14%; actualmente estos equipos que trabajan en serie se encuentran por arriba del diseño.

En el caso de la Planta de Desintegración Catalítica A, la torre prelavadora trabaja con una concentración inicial por arriba del 19% de concentración.

La Planta Primaria B también incurre en desviaciones, en el caso de la sección de tratamiento Cáustico de Gasolinas el tanque de prelavado debe de operar de 19% a 14% de concentración y el tanque de separación debe de operar de 6% a 3% de concentración, ambos equipos trabajan muy por arriba de la concentración de diseño, de 20% a 30% y de 5% a 30% respectivamente lo que repercute en un aumento en el patrón de consumo.

En la planta de tratamiento y fraccionamiento de hidrocarburos, ubicada en la Planta Hidrodesulfuradora y Reformadora de Naftas, el tanque de hidrocarburos dulces de acuerdo al diseño debe de operar a una concentración inicial de 19%; sin embargo se encuentra trabajando con valores que van del 20% hasta el 50 %.

La sosa gastada generada en planta de Desintegración Catalítica B en el tratamiento cáustico a la gasolina presenta hidrocarburo 0.8 a 12% en volumen indicando arrastre y por lo tanto una preparación de sosa para lavado y extracción por arriba del 20% en peso (Durán (7), 2011).



Tabla 10. Desviaciones respecto a diseño en los procesos cáusticos en la refinería II

PARÁMETRO	Planta Primaria A	Desintegradora Catalítica A	Planta Primaria B	HDSRN	Planta Primaria B
Control de sosa fresca (concentración inicial de operación)	Por arriba del especificado en el manual				

3.2.3. REFINERÍA III

La Figura 16 muestra que la Planta de Desintegración Catalítica es la que consume mayor cantidad de sosa fresca, sin embargo ocupa el tercer lugar en generación de sosa gastada, es importante destacar que dé el volumen que en esta se genera un porcentaje considerable es hidrocarburo (Durán (8), 2011)

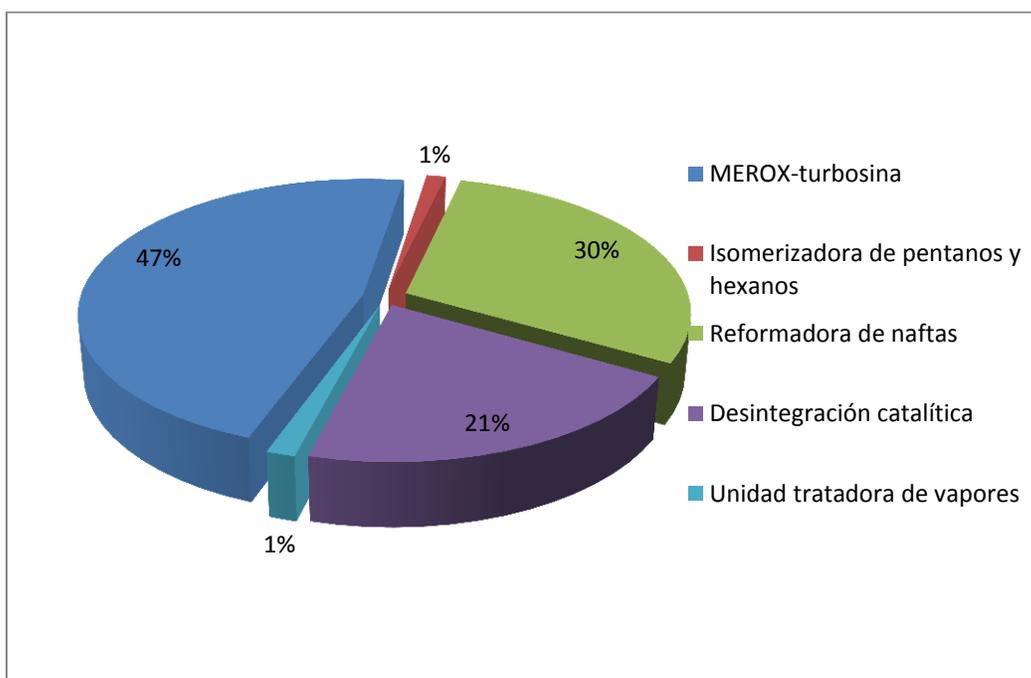


Figura 16. Distribución de generación de sosa gastada en la Refinería III



La Refinería III también presenta desviaciones respecto a diseño en la operación de sus procesos cáusticos, el más representativo es el siguiente.

En Planta de Desintegración Catalítica se localizan tres puntos de generación de sosa gastada en el endulzamiento de gasolina y en la extracción de mercaptanos del gas LPG. En el reactor del tratamiento MEROX para gasolina se suministra sosa 7.39% en peso según el procedimiento de preparación de este tanque. En el manual de operación se indica que el criterio de purgado de este equipo es el color de la sosa y en el procedimiento se indica que el purgado se debe realizar cuando la concentración llegue a 2% en peso de sosa libre. Sin embargo en planta se observa que la purga del equipo es continua. Se observa que la concentración de sosa de la carga real es mayor a la concentración reportada, en el procedimiento de preparación también se observa que el valor mínimo de concentración de sosa libre es 3.8 % en peso y una concentración de sosa libre máxima de 13.08% en peso. En este proceso se identifica el arrastre de Hidrocarburo que se encuentra en 20.39% en volumen ocasionado por una posible emulsión generada por las condiciones bajo las cuales se desarrolla (Durán (8), 2011). La Tabla 11 muestra las desviaciones encontradas en la Refinería III.

Tabla 11. Desviaciones respecto a diseño en los procesos cáusticos en la Refinería III

PARÁMETRO	MEROX-turbosina	Isomerizadora de pentanos y hexanos	Reformadora de naftas	Desintegración catalítica	Unidad tratadora de vapores
Control de sosa fresca (concentración inicial de operación)	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Dentro de lo especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Dentro de lo especificado en el manual



3.2.4. REFINERÍA IV

En la Refinería IV la planta de Desintegración Catalítica es el primer lugar en consumo de sosa fresca seguida de la Planta Reformadora de Naftas Pesadas, como lo muestra la Figura 17.

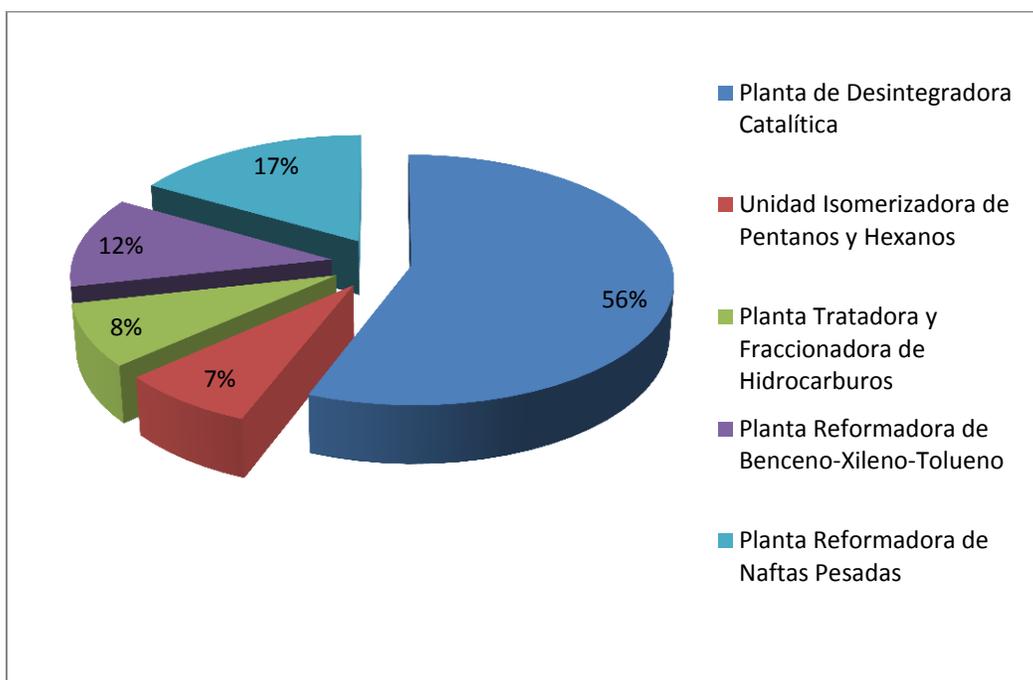


Figura 17. Distribución de generación de sosa gastada en la Refinería IV

Aunque el total de la sosa gastada generada en la Refinería corresponde a 186 T/mes, por las características de las corrientes sólo se envían a almacenamiento temporal las sosas gastadas generadas en la Planta Reformadora de Naftas Pesadas, Desintegradora Catalítica y Unidad de Tratamiento y Fraccionamiento de Hidrocarburos. Estas corrientes representan aproximadamente el 81 % del volumen total de sosa gastada y hacen un total de 150 T/mes de residuo considerado como peligroso y que debe ser enviado a confinamiento.

Respecto a las desviaciones encontradas de acuerdo a diseño en la Refinería IV, ver Tabla 12, destacan los casos de la Planta Catalítica y la Fraccionadora de Hidrocarburos. En el caso de la Planta de Desintegración Catalítica, en la sección



de tratamiento cáustico de nafta catalítica y de gases se generan sosas gastadas, el tratamiento de nafta catalítica se realiza en un asentador cáustico en el cual se eliminan los mercaptanos de la corriente utilizando una disolución de sosa con concentración inicial de 230 g/L de sosa libre. El cambio de sosa en el equipo debe realizarse cuando la concentración de sosa libre es menor a 30 g/L, lo anterior de acuerdo a la instrucción de trabajo 331 -42121-IT-004.

Actualmente la operación del equipo no se lleva a cabo de acuerdo a lo indicado por la instrucción de trabajo, siendo la concentración promedio de carga de 160 g/L. Por otro lado prácticamente nunca se descarga a la concentración indicada por el procedimiento, siendo la descarga promedio a una concentración de sosa libre es de 120 g/L.

El tratamiento de gases (butano-propano), para eliminación de H_2S y mercaptanos, se lleva a cabo en dos prelavadores cáusticos, los cuales trabajan en serie. Ambos equipos se cargan con sosa a una concentración de sosa libre de 230 g/L, de acuerdo con los encargados de operación.

De acuerdo a datos históricos, en promedio se realiza la carga del equipo con sosa de concentración 250 g/L de sosa libre y se descarga cuando ésta se encuentra en promedio en 46 g/L.

En la Unidad de Tratamiento y Fraccionamiento de Hidrocarburos como se ha mencionado anteriormente se tratan las corrientes de gasolina y LPG con la finalidad de retirar los compuestos de azufre que contienen, esta operación se lleva a cabo en los asentadores de primera y segunda etapa.

El criterio usado para determinar el cambio de solución de sosa es la concentración de sosa libre. De acuerdo al manual de operación, la sosa fresca debe tener una concentración de 15% en peso y cuando ésta sufra un agotamiento tal que llegue a una concentración de 6% en peso, la sosa deberá ser cambiada y se suministrará nuevamente sosa al 15%.



Sin embargo de acuerdo a los datos históricos se observa que no se siguen las especificaciones del tecnólogo, esto tanto para el suministro de sosa fresca como para el cambio de sosa gastada, de acuerdo a los datos presentados la carga de sosa se realiza a 206 g/L de sosa libre, lo cual corresponde a un porcentaje de sosa de 17%. Con esta práctica, lo que se pretende es mantener un valor más o menos constante que en este caso es de 120 g/L. Este poco control de las concentraciones puede verse reflejado en consumos altos de sosa fresca y dificultad para cumplir con la especificación de la corriente de salida (Durán (9), 2011).

Tabla 12. Desviaciones respecto a diseño en los procesos cáusticos en la refinería IV

PARÁMETRO	Planta de Desintegradora Catalítica	Unidad Isomerizadora de Pentanos y Hexanos	Planta Tratadora y Fraccionadora de Hidrocarburos	Planta Reformadora de Benceno-Xileno-Tolueno	Planta Reformadora de Naftas Pesadas
Control de sosa fresca (concentración inicial de operación)	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual

3.2.5. REFINERÍA V

El consumo estimado de sosa fresca en la Refinería V es de 53.96 T/mes y el estimado para diseño es de 45.89 T/mes, lo que representa una diferencia de 8.07 T/mes de mayor consumo actualmente. Resaltando que las plantas desintegradoras son las que consumen la mayor cantidad, equivalente a un 60% donde el 32% es por parte de la Catalítica A, esta planta también es la mayor generadora de sosa gastada con un 43.35 %. La planta Catalítica B es la segunda planta generadora de sosas gastadas con un 28.16%. Estas dos plantas equivalen al 71.51% de la generación de sosa gastada de la Refinería.



Las plantas que utilizan la sosa para el lavado cáustico para la neutralización del HCl consumen el 36%. La Figura 18 muestra los porcentajes de generación de sosa gastada en esta Planta.

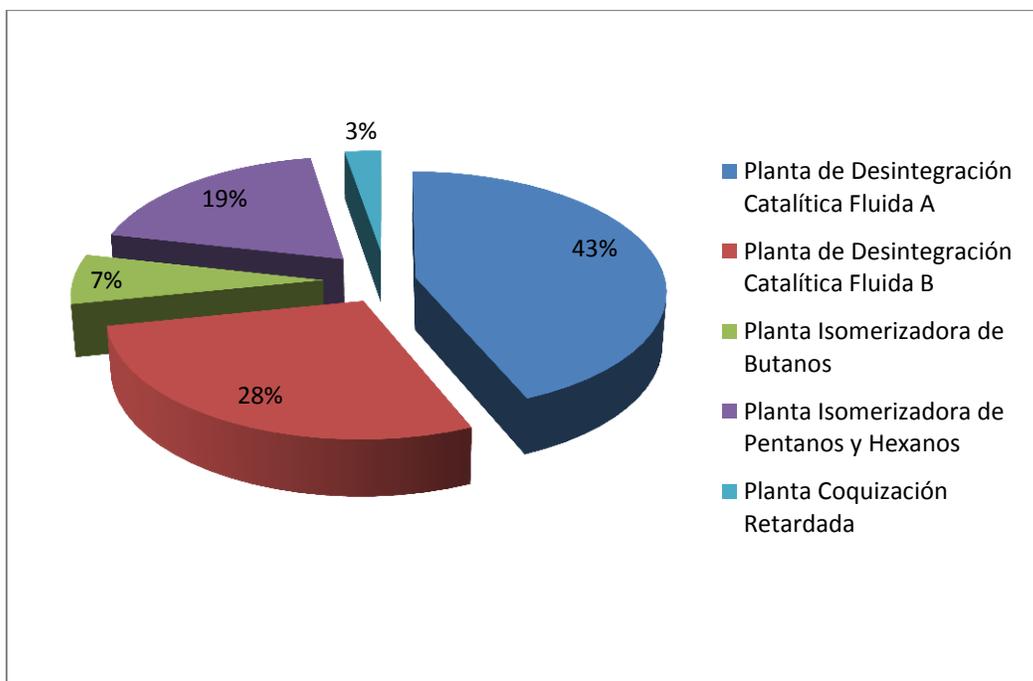


Figura 18. Distribución de generación de sosa gastada en la Refinería V

Los casos más importantes de desviaciones respecto a diseño en los procesos cáusticos detectados en las plantas de la Refinería V son los siguientes. La Planta de Desintegración Catalítica Fluida A en su proceso MERICHEM de LPG presenta una anomalía pues la concentración a la que se carga la sosa fresca se encuentra en promedio 30% por arriba de lo indicado en el manual de operación de la planta (12% en peso). Dicho comportamiento se encuentra en función del contenido de H_2S y mercaptanos presentes en la corriente de gas. También se sabe que se han tenido sobrecargas de compuestos amargos ya que se ha recurrido al empleo de sosa con una concentración por arriba del 12% en peso y a la purga en un lapso muy corto de tiempo, Cabe señalar que la concentración de sosa no debe ser menor al 8%, ya que aceleraría la reacción de conversión de mercaptanos a



mercapturos y debido a que esta sosa no se regenera, su consumo aumentaría innecesariamente.

La Planta de Desintegración Catalítica Fluida B presenta una desviación similar a la de la Catalítica A, la concentración a la que se carga la sosa fresca en una sección de lavado de LPG se encuentra en promedio 25% por arriba de lo indicado en el manual de operación de la planta (6% en peso). Dicho comportamiento se encuentra en función del contenido de H_2S y mercaptanos presentes en la corriente de gas, por tanto si la sección de endulzamiento con amina no se encuentra operando eficientemente la carga de compuestos amargos serán enviados a la sección de lavado cáustico, en donde se tendrán que eliminar con la finalidad de tener un producto bajo especificaciones; lo que lleva al proceso a requerir de una concentración mayor de sosa, así como al purgado constante de la sosa empleada en el lavado, debido a su agotamiento. Actualmente se emplea sosa con una concentración por arriba del 6% en peso y se purga en un lapso muy corto de tiempo, no obstante conforme a lo especificado en el manual de operación de la planta se menciona que es recomendable que la concentración de sosa no sea mayor del 4% en peso, ya que aceleraría la reacción de conversión de mercaptanos a mercapturos y debido a que esta sosa no se regenera su consumo aumentaría innecesariamente.

En la Planta Reformadora De Gasolina la concentración de sosa en el tanque de alimentación a la torre lavadora debe ser de 10% en peso y actualmente la concentración alimentada se encuentra en un valor aproximado de 7% en peso, el procedimiento operativo estipula que el valor de pH de la solución debe de encontrarse en un rango de 7 - 8.5, no obstante la concentración de sosa no se encuentra dentro del intervalo establecido en el procedimiento operativo, por lo cual se purga sosa constantemente en el equipo, aumentando su consumo y el volumen de sosa gastada generada. La Tabla 13 muestra que todas las Plantas presentan desviación en sus procesos (Durán (10), 2011).



Tabla 13. Desviaciones respecto a diseño en los procesos cáusticos en la Refinería V

PARÁMETRO	Planta de Desintegración Catalítica Fluida A	Planta de Desintegración Catalítica Fluida B	Planta Isomerizadora de Butanos	Planta Isomerizadora de Pentanos y Hexanos	Planta Coquización Retardada
Control de sosa fresca (concentración inicial de operación)	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual

3.2.6. REFINERÍA VI

En la Refinería VI las plantas Catalíticas son las que consumen la mayor proporción de sosa fresca debido principalmente a que son las plantas en donde llegan las mayores cargas de contaminantes amargos y en donde se realizan los principales procesos de fraccionamiento del hidrocarburo.

La Figura 19 muestra que la Planta que tiene un mayor aporte a los tanques de almacenamiento de sosa gastada, es la planta de Desintegración Catalítica Fluida B debido a que la sosa en esta planta se emplea en la remoción de compuestos amargos de las corrientes de LPG y Gasolina. La planta Reformadora de Naftas es la que tiene la menor contribución de todas, debido principalmente a que la sosa gastada y purgada se envía al drenaje aceitoso debido a que por la naturaleza del proceso, el efluente no tiene contacto con hidrocarburos ni con compuestos que puedan ser perjudiciales para la planta de tratamiento de agua residual de la Refinería.

La planta Isomerizadora de Pentanos y Hexanos es la segunda con mayor aportación de sosa gastada debido al proceso del lavado de la corriente ácida, ya que en este, la sosa se ve involucrada en reacciones no reversibles, por lo cual



tiene que ser purgada del sistema y debe cargarse sosa fresca con capacidad suficiente para la neutralización de los gases ácidos.

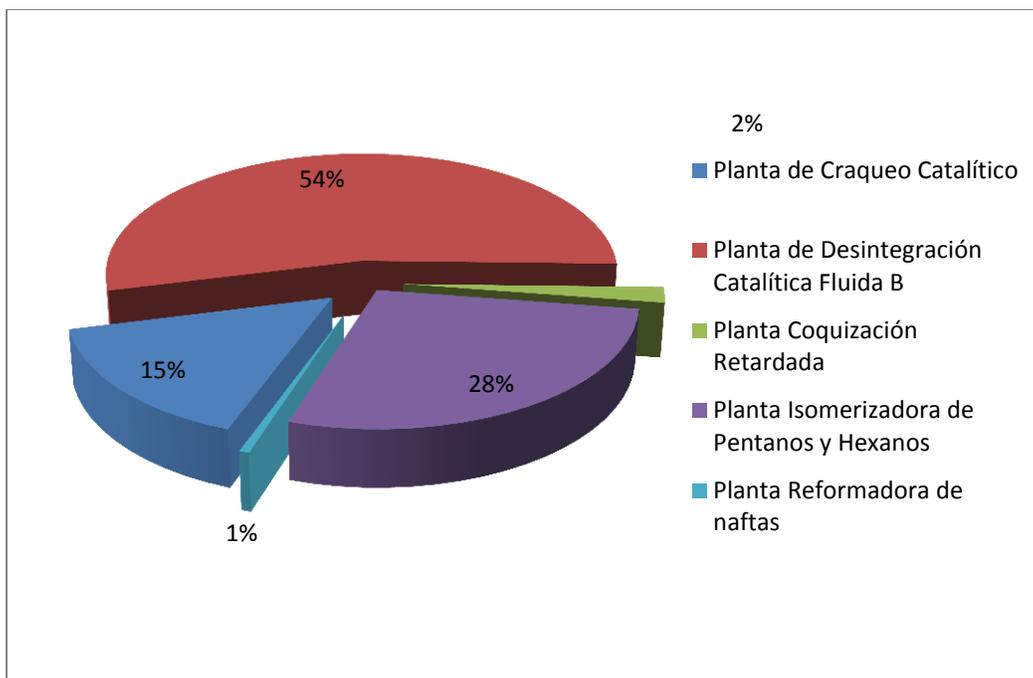


Figura 19. Distribución de generación de sosa gastada en la Refinería VI

Las desviaciones más importantes detectadas en la operación de los procesos cáusticos de la Refinería VI son las siguientes.

Planta de Desintegración Catalítica Fluida B. En la planta los equipos principales involucrados en la generación de sosa gastada, son los separadores A, B, C y D para la sección de LPG y el equipo FA para la sección de Gasolina. A continuación se analizará el comportamiento de la sosa en los equipos involucrados:

Actualmente en el tanque A la concentración a la que se carga la sosa fresca al equipo se encuentra en un valor promedio de 5.8% en peso, valor por arriba de lo indicado en el manual de operación de la planta, el cual es de 4% en peso; los valores de sosa en ocasiones llegan a ser 100 veces mayores al valor de diseño. Dicho comportamiento se podría explicar en función del contenido de H_2S y mercaptanos presentes en la corriente de gas, sin embargo en la planta sólo se



prepara sosa al 6% o al 19%, por lo cual no se deberían tener valores por arriba del 20% en peso. Las sobrecargas de contaminantes amargos se deben a deficiencias en la operación de la sección de endulzamiento con amina teniendo que ser retiradas en la etapa de lavado cáustico requiriéndose de una mayor cantidad de sosa. También se sabe que se han tenido sobrecargas de compuestos amargos ya que se ha recurrido al empleo de sosa con una concentración por arriba del 10% en peso y purgarlo en un lapso muy corto de tiempo, no obstante conforme a lo especificado en el documento de filosofía de operación de la planta se menciona que es recomendable que la concentración de sosa no sea mayor del 4% en peso, ya que aceleraría la reacción de conversión de mercaptanos a mercapturos y aumentaría el consumo de sosa.

De acuerdo al manual de diseño de la planta, el valor de la concentración de carga de sosa fresca para el separador C debe ser del 10% en peso y el valor de sosa libre para el purgado del equipo de 3% en peso, sin embargo actualmente se carga sosa fresca con una concentración por arriba del 19% en peso y se purga a un valor entre 18-19% en peso, lo cual puede presentarse como una mala práctica operativa; no obstante los periodos de agotamiento de la sosa son muy cortos lo que indica que las concentraciones de contaminantes son muy altas aun cuando ya han pasado por una etapa de prelavado y dos etapas de lavado.

De acuerdo al comportamiento del sistema de lavado de gasolina en el tanque FA, se sabe que la concentración de sosa alimentada al tanque es variable llegándose a encontrar en la mayoría de los casos por debajo del valor de diseño (19% en peso); la concentración de la carga de sosa se encuentra por arriba de 19% en peso, lo cual podría deberse a una alimentación de gasolina con una fuerte presencia de mercaptanos o de H_2S . La purga del equipo se realiza a concentraciones promedio de 14% en peso, lo cual se encuentra por arriba del valor de diseño de 10% en peso no dejándose agotar la sosa a las concentraciones marcadas en el diseño.

En la sosa gastada que se purga en este proceso se detecta una cantidad de hidrocarburo del orden de 0.8% en volumen, lo que indica que el hidrocarburo se



arrastra en la corriente de sosa gastada debido a que la sosa para lavado de acuerdo a diseño debe ser alimentada a 19% en peso y la sosa después de lavado al 10%, y el valor reportado por el laboratorio para la sosa alimentada al lavado de gasolina en el FA es de 26.59%. El manual de operación menciona que si la sosa para lavado se alimenta en un porcentaje superior al 20% se provoca emulsión de la gasolina con la sosa diluida y entonces la gasolina es arrastrada a destino final que es a tanque de almacenamiento de sosa gastada.

Planta Isomerizadora de Pentanos y Hexanos. Actualmente opera con una carga de sosa por arriba del 12% en peso, lo cual de acuerdo al manual debe ser de 10% en peso, sin embargo esto puede deberse a la falta del tanque de dilución de sosa. Otra observación es la concentración a la cual se purga la torre de lavado, ya que en el manual de operación se menciona un valor de purgado del 2% en peso y actualmente se realiza a una concentración mayor al 4% en peso; por tanto se tendría que analizar la carga de ácido clorhídrico a la torre, con la finalidad de determinar si actualmente se podría hacer un purgado a las condiciones de diseño (Durán (11), 2011).

Tabla 14. Desviaciones respecto a diseño en los procesos cáusticos en la refinería VI

PARÁMETRO	Planta de Craqueo Catalítico	Planta de Desintegración Catalítica Fluida B	Planta Isomerizadora de Pentanos y Hexanos	Planta Coquización Retardada	Planta Reformadora de naftas
Control de sosa fresca (concentración inicial de operación)	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual	Por arriba del especificado en el manual



CAPÍTULO IV ALTERNATIVAS DE MANEJO, APROVECHAMIENTO Y TRATAMIENTO DE LAS SOSAS GASTADAS GENERADAS EN LOS PROCESOS DE REFINACIÓN.

4.1. MANEJO DE LAS SOSAS GASTADAS

Las normas de control ambiental aplicadas tienden a ser correctivas, en los casos de los sistemas de lavado de gases, plantas de tratamiento de aguas residuales, confinamiento e incineración de residuos. Sin embargo, el concepto de tecnología ambiental y normatividad debe ser preventivo como: la sustitución de sustancias químicas peligrosas, una mayor eficiencia energética, el reúso de agua, utilización de mejores combustibles y el reciclaje de residuos o subproductos (IMP, 1999).

Para poder hablar de un buen manejo, tratamiento y disposición de las sosas gastadas es necesario comprender que las fuentes de generación de las mismas son realmente diversas, esto les provee características muy diferentes en sus componentes, entre los cuales se encuentran el dióxido de carbono (CO_2), sulfuros, carbonatos, mercaptanos, compuestos fenólicos, cresílicos y naftenatos pero mantienen en común el hecho de ser sustancias peligrosas con propiedades nocivas, cuyos componentes es necesario eliminar para evitar la corrosión de los equipos y el envenenamiento de los catalizadores.

Actualmente existen muchos procedimientos de manejo para las sosas gastadas y cada uno ofrece ciertas ventajas, mientras que su aplicación dependerá de la composición de la corriente de residuos, el tamaño y la configuración de la instalación total del proceso y los límites de toxicidad en los sistemas de tratamiento biológico ya que la sosa gastada es tóxica para las bacterias utilizadas en la unidad de tratamiento de aguas residuales. La selección del mejor método de tratamiento es una tarea fundamental, especialmente en el cumplimiento total de las necesidades de gestión de residuos. Hay elementos esenciales para abordar las corrientes de sosa gastada que incluyen la aplicación de los principios de la jerarquía de gestión de residuos, con las ventajas y desventajas que representa cada posible solución.



En dicha jerarquía se encuentra en primer lugar en orden de preferencia la necesidad de reducir la cantidad generada de sosa gastada, seguida del reúso de la corriente en la fuente de origen, en tercer lugar se presenta el reciclaje dándole un uso secundario externo, después se tiene la recuperación de forma que se realice una extracción de los materiales comercializables y utilizables, y por último la eliminación, implicando un tratamiento adecuado antes de la disposición final de la sosa gastada.

4.1.1. REDUCCIÓN

En la gestión de residuos, la reducción de generación es la primera opción y la más conveniente. En el diseño de los procesos de tratamiento cáustico, las mejores prácticas buscan generar la menor cantidad de sosa gastada mientras se mantiene la eficacia deseada del proceso (Veerabhadraiah, 2011). Las siguientes medidas ayudan a lograr reducción en la generación de sosas gastadas durante los procesos:

1. Proceso libre de sosa. La eliminación de la generación de sosa gastada en el origen se puede lograr mediante la aplicación de procesos libres de ella. Estas técnicas implican la inyección de amoníaco y catalizadores de lecho sólido que ofrecen beneficios en la oxidación de mercaptanos en las unidades de proceso.
2. Múltiples etapas de lavado cáustico. Dos niveles de lavado, primero con sosa de baja concentración seguida de un lavado con mayor concentración ofrecen una mejor utilización del cáustico. El primer nivel facilita la eliminación de la mayor parte del sulfuro de hidrógeno (H_2S), mientras que el segundo nivel actúa como una etapa de pulido para conseguir una eliminación con máxima eficiencia.
3. Maximizar el porcentaje. La generación de sosa gastada puede minimizarse utilizando como sea posible la capacidad de retención de compuestos ácidos mientras que se prevenga la presencia de éstos en el hidrocarburo



producto. Esto puede ser determinado sobre la base de los datos analíticos y la experiencia operativa.

4. Sistemas de regeneración eficientes. En muchos casos, el tratamiento con amina precede el lavado cáustico. Asegurar un diseño/operación eficiente de estas unidades regenerativas para eliminar cantidades importantes de H_2S podría reducir la carga en las unidades de lavado cáustico, minimizando de este modo la generación de sosa gastada.
5. Elección de la fuerza cáustica máxima. Cuando sea posible, la máxima se puede elegir para minimizar el contenido de agua, reduciendo así las cargas de contaminación orgánica disuelta.
6. Técnica de transferencia de masa no dispersiva. La extracción de ácidos nafténicos en el cáustico está limitada por la tendencia a la formación de emulsiones y excluye el uso de mayor fuerza cáustica en unidades en donde se aplica la mezcla de dispersión cáustica. Las técnicas film-contact pueden superar estas limitaciones y permiten una mayor fuerza cáustica, lo que permite un ahorro en el uso de sosa cáustica y reduce la generación de sosa gastada (Veerabhadraiah, 2011).

En el SNR se ha encontrado eventualmente la presencia de hidrocarburos en la sosa cáustica gastada proveniente en su mayoría, de los procesos de endulzamiento a gasolinas; malas prácticas operativas provocan la formación de emulsiones que arrastran el hidrocarburo.

La mezcla de sosa gastada y arrastre antes mencionados, se separa en dos fases plenamente identificables, esta separación se lleva a cabo bajo un tiempo corto de reposo. Dicho comportamiento permite la segregación de las fases, lo cual de llevarse a cabo implicaría una reducción de más del 10% del total de sosa fenólica que se dispone actualmente (Durán (12), 2011).

Por medio del proyecto *“PLAN DE MANEJO PARA LAS SOSAS GASTADAS DE LAS SEIS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN, QUE INCLUYA EL DIAGNÓSTICO BÁSICO,*



EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS PARA LA MINIMIZACIÓN, APROVECHAMIENTO, TRATAMIENTO Y/O DISPOSICIÓN FINAL” desarrollado por la UNAM (Durán (14), 2011), se detectó que la sosa gastada generada en la neutralización de ácido clorhídrico en las plantas isomerizadoras, debido a sus características puede considerarse como salina y manejarse por separado de los otros tipos de sosa como lo son, la sosa mercaptánica generada principalmente en los tratamientos a gases y naftas ligeras y la sosa fenólica generada en el tratamiento cáustico de gasolina catalítica y naftas pesadas, ambos procesos desarrollados en las plantas Desintegradoras Catalíticas y Primarias.

La sosa gastada salina representa aproximadamente un 5% del total de la sosa enviada al área de efluentes, el 95 % restante es la mezcla de la sosa sulfídica/fenólica. Este tipo de sosa generada en los procesos de neutralización presenta características que hacen posible su uso en UDAS disminuyendo así el volumen de sosa gastada enviado a disposición.

Actualmente se encuentra en marcha la implementación del Proyecto de Calidad de Combustibles (PCC) derivado de la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, a cargo de la Gerencia de Proyectos Ambientales, de Pemex Refinación, que busca reducir el contenido de azufre en la producción de gasolinas y diesel para lograr una calidad Ultra Bajo Azufre (UBA o *Ultra Low Sulfur Gasoline*, ULSG por sus siglas en inglés).

En particular para la fase de gasolina del PCC, se construirán 8 plantas de tratamiento ULSG de remoción de azufre con tecnología de hidrosulfuración para gasolina catalítica proveniente de las Plantas de Fraccionamiento Catalítico (FCC), así como los servicios e integración que requieren estas unidades para su operación. Las nuevas plantas, con tecnología de hidrosulfuración, sustituirán a aquellas que actualmente utilizan un tratamiento cáustico para la remoción de azufre en todas las refinerías del Sistema Nacional de Refinación (SNR). Con la implementación del proyecto se espera lograr la generación “cero” de la sosa gastada resultado del tratamiento de gasolinas catalíticas, ya que dejará de usarse



sosa cáustica para remover los contaminantes con base de azufre de las gasolinas.

En la producción de gasolina, la nafta catalítica contribuye entre el 30-40% del total del volumen y el 80-90% del total de azufre, el resto lo conforman productos de bajo azufre como el alquilado, isómeros, reformado y oxigenantes, entre otros. Por lo anterior, la estrategia para la remoción de azufre está enfocada al tratamiento de corrientes involucradas en la unidad de desintegración catalítica (FCC) y se ha propuesto el tratamiento de hidrodeshulfuración para disminuir el contenido de azufre hasta 10 ppm.

El proceso de hidrodeshulfuración se lleva a cabo alimentando la corriente de gasolina catalítica y se mezcla con una corriente de Hidrógeno (H_2), en estas condiciones la nafta vaporiza totalmente y los destilados medios solo entre 30 y 70%. La mezcla de hidrocarburos e hidrógeno pasa al reactor y se utiliza un catalizador de Co/Mo o Ni/Mo. El efluente del reactor se enfría intercambiando calor con la entrada, pasa a un depósito separador de alta presión donde separa el gas de reciclo y por una unidad de Amina para introducirlo nuevamente a la sección dehidrodeshulfuración.

La generación total de sosa gastada que actualmente tienen las plantas que serán sustituidas es aproximada a 8,000 T/año. Al implementar el PCC estas plantas dejarán de generar dicho volumen, lo cual se traduce en un beneficio económico y ambiental ya que se obtendrá un ahorro por disposición de sosas gastadas provenientes de los procesos de endulzamiento de las gasolinas catalíticas.

Un segundo beneficio resultado de la implementación del PCC es el ahorro por evitar el consumo de sosa fresca (NaOH 50% p/p), ya que al dejar de operar las plantas con tratamiento cáustico se dejará de adquirir 1,500 T/año de sosa fresca para la remoción de contaminantes con azufre (endulzamiento) de gasolinas catalíticas (Durán (15), 2011)

Mientras arranca el proyecto de calidad de combustibles PCC, es posible pensar en diversas opciones para las sosas gastadas restantes después de separar las



corrientes provenientes de los procesos de neutralización y de recuperar el hidrocarburo de las corrientes de sosas gastadas sulfídica/fenólica, algunas de estas se mencionan a continuación.

4.2. APROVECHAMIENTO

Después de reducir la generación de sosa gastada, el siguiente paso es la identificación de opciones para su reutilización dentro de la instalación. La segregación del desecho cáustico se basa en el enfoque de obtener beneficios de los contaminantes, el mezclando de diferentes corrientes de sosa gastada puede dar una mezcla que no es adecuada para su reutilización. El potencial de reutilización de la sosa gastada es una función de su alcalinidad, una medida de NaOH residual libre y contaminantes como el fenolato de sodio, Na_2S y otras sales de sodio de ácidos débiles.

4.2.1. REUTILIZACIÓN

El gran potencial de las aplicaciones de reutilización es para los usuarios de la sosa fresca. Para optimizar la aplicación de la reutilización, es esencial comprender la química del proceso y las condiciones de funcionamiento del sistema, así como el impacto de los contaminantes de la sosa usada en dicho sistema. Las aplicaciones potenciales de reutilización incluyen la sustitución del uso de sosa fresca:

- *La neutralización de los fluidos de desalación.*

El proceso de desalinización elimina la sal y otras impurezas tales como sedimento de fondo y el agua del aceite crudo antes del fraccionamiento. Dependiendo del crudo que se procesa, la sosa cáustica se inyecta en el desalador para mantener el pH óptimo (normalmente 7-8) al neutralizar la acidez



del producto en bruto y para maximizar la desemulsificación. Una dilución de solución cáustica, normalmente 2-3% en peso, se utiliza para mantener los niveles de sal bajos y limitar la emulsificación debido a los ácidos nafténicos presentes en el crudo. La sosa gastada fenólica es eficaz ya que neutraliza los ácidos nafténicos para formar fenoles que se disuelven de nuevo en el crudo.

- *Reutilización interna.*

En la mayoría de las unidades de procesamiento de oxidación-mercaptano, se utiliza normalmente mayor fuerza cáustica (20 ° Be) en las secciones de extracción para favorecer la eliminación de los mercaptanos. Una fuerza más baja (10 ° Be) se utiliza en la operación de prelavado debido a la menor solubilidad de Na_2S . La sosa gastada de la unidad de extracción está relativamente libre de sulfuros y puede ser diluida y utilizada en el prelavado.

- *Necesidades de procesamiento de aguas residuales.*

La sosa cáustica se dosifica normalmente aguas arriba de las unidades de tratamiento químico y biológico para mantener condiciones favorables de pH. Puesto que los fenoles y naftenatos son manejables en concentraciones controladas de biotratamiento, las corrientes de sosa gastada fenólicas y nafténicas son más adecuadas para su reutilización. Las corrientes sulfídicas plantean problemas de olores en esta aplicación. En consecuencia, la sosa gastada fenólica proporciona mejores oportunidades de reutilización seguido de la sosa nafténica, mientras que las corrientes sulfurosas ofrecen vías relativamente menores dentro de la instalación (Veerabhadraiah, 2011).

- *Inyección en desaladoras para ajuste y control de pH*

El proceso de desalado es la primera parte para la preparación de la alimentación a la unidad de destilado crudo. El proceso de desalado se utiliza para remover las sales y otras impurezas. Sales tales como cloruro de sodio (NaCl), cloruro de magnesio (MgCl_2), cloruro de calcio (CaCl_2), y sulfato de calcio (CaSO_4), se encuentran disueltas en el agua residual contenida en el crudo.



Adicionalmente, los distintos tipos de crudo contienen suspensiones de material sólido como sedimentos, óxidos de hierro, arena y sal en forma cristalina.

Estos contaminantes, si no son removidos del crudo, pueden causar graves daños al equipo de destilación, y promover una operación poco eficiente en la unidad de destilación y los procesos subsecuentes.

Se utiliza sosa cáustica algunas veces en las desaladoras para obtener un pH óptimo en el cual la emulsión se separa rápidamente, el pH óptimo varía con los distintos tipos de crudo y es determinado experimentalmente mediante un monitoreo de la eficiencia del proceso de desalado.

Las sosas gastadas fenólicas son utilizadas para el control del pH de muchas refinerías. Este tipo de sosas gastadas es efectivo para la neutralización de los ácidos nafténicos fuertes, y la gran mayoría de los fenoles liberados se disuelven en el crudo. Los fenoles no afectan la operación de la unidad de crudo, y generalmente son destilados con las fracciones de nafta y keroseno.

- *Inyección a la alimentación de la columna de destilación de crudo*

La sosa cáustica se inyecta a menudo a la alimentación de la columna de crudo, para eliminar los problemas de corrosión provocados por el ácido clorhídrico (HCl).

Las sosas gastadas fenólicas se utilizan para el control de la corrosión en la columna de destilación de crudo en muchas refinerías. Este efluente es efectivo para neutralizar el ácido clorhídrico, y los fenoles liberados son completamente solubles en el crudo y pueden ser destilados posteriormente con las fracciones de nafta y keroseno (Ovando, 1999).

- *Neutralización del ácido sulfúrico en el proceso de alquilación*

El producto resultante del proceso de alquilación con ácido sulfúrico contiene trazas de ácidos y esteres neutros formados por la reacción del ácido sulfúrico y las olefinas. Los esteres de ácido sulfúrico se descomponen al ser calentados,



durante el fraccionamiento posterior, para producir SO_2 y SO_3 , emisiones que son corrosivas.

La corriente de sosa gastada fenólica puede ser reutilizada para el lavado alcalino en este proceso de alquilación. Este efluente es efectivo para neutralizar el ácido arrastrado e hidrolizar los esteres neutrales. La reacción de los fenolatos de sodio con los esteres y el ácido, libera fenoles, los cuales son insolubles tanto en el agua como en la sosa. El flujo continuo del producto alquilado extrae los fenoles del agua y así se minimiza el contenido de fenoles en este tipo de sosas gastadas, los fenoles liberados permanecen en el producto alquilado cuando éste es fraccionado en la columna desisobutanizadora. Los fenoles y cresoles son benéficos para el producto, ya que aumentan el octanaje y añaden volumen.

- *Inyección de sosa cáustica al separador de aguas amargas.*

Las aguas amargas se originan en unidades tales como FCC, unidades de crudo, hidrotratadoras y reductoras de viscosidad. Los principales contaminantes de las aguas amargas son el NH_3 y el ácido sulfhídrico H_2S . El agua amarga puede contener incluso pequeñas cantidades de fenoles, cianuros, CO_2 , cloruros e hidrocarburos. Se debe aplicar un tratamiento adecuado a estas aguas amargas, ya que sus contaminantes pueden ser olorosos, tóxicos y generalmente están regulados por las leyes ecológicas.

Existen ácidos fuertes presentes en las aguas amargas, procedentes de distintas unidades, y la mayor parte de esta agua no puede eliminar adecuadamente el NH_3 como resultado de las condiciones ácidas en la parte inferior de la columna, la corriente de sosa cáustica se usa principalmente para neutralizar los ácidos fuertes y liberar el NH_3 residual del agua e incrementar el pH de la misma.

La sosa cáustica debe tener alrededor de 7% en peso de NaOH o menos. Muchas refinerías reutilizan las sosas gastadas de tipo fenólico para ser inyectadas en el separador de aguas amargas. Se generan fenoles, cuando los ácidos fuertes presentes en el agua amarga reaccionan con los fenolatos contenidos en este tipo de sosa gastada. Los fenoles son solubles en el agua y, por lo general, salen de la



unidad con el agua separada. A menudo, esta agua se usa como agua de repuesto en la unidad desaladora, y los fenoles son absorbidos por el crudo (Cárdenas, 1999).

4.2.2. RECUPERACIÓN

Las sosas gastadas han sido tradicionalmente consideradas como los flujos de residuos sin valor intrínseco. Esto ya no es el caso, un gran porcentaje de los materiales de esta categoría se reciclan. Las sustancias, sin embargo, no tienen valor en su estado nativo y no se venden para su uso en algún producto comercial. Hoy en día, los cáusticos gastados pueden ser reciclados para recuperar el hidróxido de sodio y los componentes orgánicos individuales, que se pueden utilizar como materias primas para la fabricación de resinas fenólicas, herbicidas, disolventes de esmalte, antioxidantes, conservantes de madera, secantes para pinturas y tintas, y aditivos de combustible (Merichem, 2007).

Junto con las opciones de reutilización, el reciclaje es una nueva oportunidad que exploran las industrias (donde hay corrientes similares) y se ha aplicado con éxito en varias refinerías en los EE.UU. y Canadá. Este enfoque puede requerir un tratamiento adicional o acondicionamiento dentro de la instalación, dependiendo de la composición requerida del receptor. Estas aplicaciones pueden encontrar obstáculos en términos de manipulación y transporte, en cuyo caso se puede vender a los procesadores intermedios para su manejo.

En la planta de procesamiento podría ser una opción para extraer el contenido valioso, especialmente la sosa libre, sales de sulfuro, fenoles y ácidos nafténicos. Sin embargo, este enfoque puede necesitar un análisis adecuado costo-beneficio antes de continuar. Técnicas modernas, como los procesos de separación con membranas y las aplicaciones de la electrólisis, muestran tendencias prometedoras (Veerabhadraiah, 2011).



En el mundo existen compañías especializadas a las que se les venden estos efluentes cáusticos para su reutilización en otras industrias o para la recuperación de productos útiles. Estas compañías tienen capacidad para tratar grandes cantidades de sosa gastada. Por desgracia en México no se cuenta con industrias de este tipo.

- Recuperación de ácidos cresílicos

El término ácidos cresílicos es un término general aplicado a una mezcla de compuestos fenólicos, los cuales van desde el fenol, para, orto y meta-metilfenol, hasta fenoles de mayor peso molecular. La recuperación de ácidos cresílicos a partir de las sosas gastadas, es una tarea que desempeñan grandes compañías especializadas, una de ellas es Merichem Co., que trata aproximadamente un equivalente a 5,000 barriles por día de este efluente (Bravo, 2003).

Uno de los procesos de tratamiento desarrollado por esta compañía, comienza con una etapa de purificación. Los mercaptanos son convertidos a disulfuros mediante oxidación con aire, y los disulfuros son separados de la sosa gastada mediante gravedad. Además, cualquier hidrocarburo disuelto en las sosas gastadas es separado del cáustico durante esta etapa. Los compuestos sulfurosos y los hidrocarburos removidos son vendidos a las refinerías en donde son reutilizados. El siguiente paso, la solución cáustica de cresílicos se neutraliza con ácido sulfhídrico para recuperar los ácidos cresílicos presentes. Conforme la sosa es neutralizada, una fase orgánica se separa y flota en la superficie, esta fase orgánica contiene una gran variedad de ácidos cresílicos, la mezcla es separada más adelante en diversas fracciones, de acuerdo a su punto de ebullición, y son vendidas como materia prima en la industria química y plástica. El ácido sulfhídrico utilizado en la neutralización es producido por las refinerías como un producto no deseado, del cual hace uso este proceso.

Otra compañía que se dedica al tratamiento de ácidos cresílicos a gran escala es Pitt-ConsolChemical Co. Dicha compañía trata 18 millones de kilogramos por año de sosas gastadas, mismas que obtiene de 30 diferentes refinerías. El proceso



utilizado aquí es similar al descrito anteriormente, pero la diferencia es que para la neutralización se utiliza dióxido de carbono en lugar de ácido sulfhídrico.

Ventajas: la recuperación de ácidos cresílicos implica un beneficio económico derivado de un desecho.

Desventajas: estos procesos de recuperación de ácidos cresílicos son económicamente rentables para grandes capacidades y compañías especializadas, por la posterior purificación de los ácidos cresílicos. Además de que el tipo de efluente que tratan contiene, por lo menos, un 20% de ácidos cresílicos, concentración que es más alta que la que presenta las sosas gastadas en nuestro país.

- Recuperación de ácidos nafténicos

El proceso consta de tratamiento de fracciones nafténicas con una disolución cáustica de sodio y potasio, preevaporando la fracción nafténica para remover el agua y después evaporando la fracción decantada para remover los aceites neutros y los materiales que no fueron formados con las sales ácidas. La mezcla de sales nafténicas se enfría y acidifica para recobrar los ácidos nafténicos. Los ácidos nafténicos recobrados mediante este proceso tienen un número de ácido que es generalmente más alto que los ácidos nafténicos producidos por las correspondientes corrientes alimentadas. El proceso previene la vaporización del agua, que de otra forma podría formar espumas y no permitir la recuperación de las sales ácidas y la subsecuente separación de ácidos nafténicos.

- Regeneración de hidróxido de sodio

La regeneración de hidróxido de sodio a partir de sosas gastadas sulfurosas, se realiza calentando la solución acuosa de sulfuro de sodio en presencia de un metal seleccionado, el cual está formado de hierro y cobalto, durante un tiempo y



temperatura suficiente para formar un sulfuro metálico, hidróxido de sodio e hidrógeno molecular. El intervalo de temperatura es entre 380 y 425 °C, preferentemente 400 °C, con un tiempo de reacción entre 30 minutos y 2 horas. La reacción que ocurre es del tipo:



El rango de tamaño de las partículas metálicas para esta reacción está entre 38 y 1200 micrones, pero preferentemente es de entre 50 y 150 micrones, la estequiometría dice que debe existir al menos un mol de metal por cada dos moles de sulfato de sodio (Bravo, 2003).

4.3. TRATAMIENTO

El tratamiento para la disposición final es la última opción, pero, por desgracia, inevitable en la mayoría de los casos. Se deben hacer esfuerzos para manejar la sosa gastada directamente, en unidades de tratamiento biológico bien aclimatadas, después de diluirlos con efluentes a granel y mantener homogénea la alimentación de acuerdo a los límites del umbral de biotoxicidad (determinada por pruebas de laboratorio). El biotratamiento es el más económico, y ofrece flexibilidad en la operación. Si es necesario un tratamiento, antes de dirigirla al biotratamiento, existen muchas técnicas probadas disponibles. Su conveniencia es específica para cada caso impulsado por factores tales como cantidad, la composición y los límites del tratamiento que deben alcanzar (Veerabhadraiah, 2011).

Debido al alto grado de complejidad de este efluente, es difícil su caracterización así como su tratamiento. Actualmente la sosa gastada generada en la mayoría de las refinerías, es enviada a cualquiera de los sitios de operación comercial para recuperación o reuso (pulpa y fabricación de papel), o para disponer por inyección en pozos profundos; sin embargo, este método es conveniente pero ambientalmente inaceptable, por lo que se deben utilizar nuevas tecnologías para



su tratamiento. En la Tabla 15 se describen brevemente algunos tratamientos que se han aplicado a la corriente de sosas gastadas en Estados Unidos, mencionando las ventajas y desventajas que se han encontrado (informe técnico IMP, diciembre 1997 y Grover y Gomaa, 1993) (I.M.P., 2002).

Tabla 15. Tecnologías alternativas que se han aplicado en E.U. para el tratamiento directo de la S. G.

TRATAMIENTO	CONDICIONES	VENTAJAS	DESVENTAJAS	IMPACTO AMBIENTAL
Adsorción con resinas	Separación del disolvente / fenol / agua por destilación	Efluente con <1 ppm de fenoles. Las resinas son regenerables	Afecta al proceso el contenido de grasas y aceites, por lo que deben eliminarse	No hay contaminación excesiva al ambiente por emisiones
Extracción líquido- líquido	Extracción a contracorriente	Eliminación de fenoles a 1ppm. Se recuperan los fenoles.	Requiere un postratamiento biológico o de adsorción para alcanzar 0.5 ppm de fenoles	Genera un efluente con fenoles, solvente y otros compuestos orgánicos a ser tratados
Oxidación química con peróxido de hidrógeno	Control de pH de 3-4 y temperatura de reacción de 55 °C	Efluente con 0.5 ppm	Debe tenerse cuidado con el manejo del H ₂ O ₂ . Es costoso el reactivo oxidante	Genera un efluente que puede ser descargado en forma segura
Oxidación química con ultravioleta y ozono	Tiempo de residencia variable	Efluente con 0.5 ppm de fenoles. Proceso que no se afecta por variaciones de flujo	El proceso no es aplicable a todo tipo de compuestos orgánicos	No emite compuestos tóxicos a la atmósfera
Tratamiento con lodos activados	Se requieren nutrientes como nitrógeno y fósforo para mantener vivos a los microorganismos	Efluente con 0.5 ppm de fenoles. Proceso económico	Genera un residuo no biodegradable que tiene que ser dispuesto finalmente	Bajas emisiones al ambiente
Incineración	Temperatura de 1143 °K	Eliminación total de fenoles. Reduce el volumen del residuo	Se generan gases de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y óxido de sodio	Las emisiones al ambiente deben ser tratadas en un equipo anexo al incinerador



TRATAMIENTO	CONDICIONES	VENTAJAS	DESVENTAJAS	IMPACTO AMBIENTAL
Oxidación húmeda con aire	Temperatura: 423-593 °K Presión: 10-28 kg/cm ²	Remoción de sulfuros y fenoles en un 99.5 %, obteniendo 500 ppm de fenoles	No logra alcanzar el 0.5 ppm de fenoles en el efluente final	Generan un efluente que debe ser enviado a un tratamiento biológico finalmente
Inyección en pozos profundos	Disposición para transporte	Eliminación total del residuo contaminante	Costo elevado por transportación y se debe implementar el sistema interno para su transporte	No se generan efluentes a tratar o emisiones al ambiente de tipo contaminante (ambientalmente inaceptable)

Los procesos empleados para tratar las sosas gastadas incluyen métodos directos y métodos químicos. Los primeros más que tratamientos son métodos de disposición, entre los que se encuentran: la evacuación directa de las sosas gastadas en cantidades tales que no afecten los ecosistemas (dilución del efluente) o bien, la inyección a pozos. Los métodos químicos incluyen: regeneración, oxidación y neutralización.

Dentro de las tecnologías comerciales para el tratamiento de los efluentes de sosas gastadas los procesos de oxidación son los más eficientes para la eliminación de fenoles (Martinez, 2002).

- Oxidación con peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es un fuerte oxidante que se puede usar para neutralizar las sosas gastadas sulfurosas. En un ambiente alcalino, el H₂O₂ oxida rápidamente el Na₂S y el tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) a Na₂SO₄. La oxidación a Na₂SO₄ se lleva a cabo fácilmente hasta completarse cuando las condiciones de reacción, tales como temperatura, tiempo de residencia y concentración de reactivos son controladas.





El efluente cáustico sulfuroso se bombea a un reactor agitado, donde se mezcla con H_2O_2 . El producto fluye de un primer hacia un segundo reactor, donde se ajusta el pH hasta menos de 9 con H_2SO_4 . Cada reactor está equipado con serpentines de agua de enfriamiento para disipar el calor de reacción y una línea de venteo para eliminar el H_2S o hidrocarburos ligeros que se liberan en las reacciones de neutralización. El gas de venteo es principalmente H_2S y se puede enviar a una unidad de recuperación de azufre o a incineración.

Desventajas: este tipo de tratamiento directo de las sosas gastadas sólo puede ser aplicado al tipo de sosas sulfurosas, o como un postratamiento, además de tomar las debidas precauciones en el manejo del agua oxigenada.

- Oxidación húmeda con aire

Este proceso en fase líquida se lleva a cabo cuando la corriente de desecho se combina con oxígeno gaseoso proveniente del aire a temperaturas de 120 °C a 320 °C. A estas temperaturas, la solubilidad del oxígeno aumenta, lo que resulta en una mejor oxidación. Las presiones de operación van de 1.4 a 20.4 MPa.

El residuo es bombeado por un sistema de alta presión. Un compresor agrega aire más la corriente presurizada. Esta se precalienta, ya sea mediante un medio externo, o un intercambiador de calor. La reacción de oxidación es una reacción exotérmica, por lo que se debe controlar la temperatura máxima deseada en el reactor. El efluente del reactor es enfriado, y la presión reducida mediante una válvula de control. La fase gaseosa es separada de la líquida y tratada.

Durante la oxidación húmeda con aire, los sulfuros son oxidados a sulfatos, los mercaptanos son oxidados de la manera siguiente: el azufre es convertido a sulfato, y la parte orgánica del mercaptano es transformada al anión de su correspondiente ácido carboxílico. La oxidación de los compuestos orgánicos de las sosas gastadas (aceites, fenoles e hidrocarburos), produce carbonato de sodio y agua, además de aniones de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, los cuales son biológicamente biodegradables.



La oxidación húmeda con aire es aplicada frecuentemente como un pretratamiento.

La inversión de capital para un sistema de este tipo, depende de su capacidad, así como la severidad de la oxidación requerida para alcanzar los objetivos del tratamiento, así como, los materiales de construcción (Cárdenas, 1999).

Esta es una oxidación hidrotérmica en fase líquida usando oxígeno disuelto a temperaturas elevadas facilitadas por aire y la inyección de vapor adicional. La eficiencia de la oxidación aumenta con la temperatura, y su rango operativo se establece sobre la base de los contaminantes objetivo (inferior para inorgánicos y superior en orgánicos). Las necesidades de oxidación son impulsadas por los límites de biotratamiento aguas abajo. La presión de funcionamiento está gobernada por la presión parcial del oxígeno que se mantiene, y los métodos se clasifican en consecuencia low-/medium-/high-pressure (LP / MP / HP) de oxidación húmeda. Debido a sus altas eficiencias de tratamiento, no hay generación de lodos y la contaminación del aire es mínima, este método es el más utilizado. Esta es una de las Mejores Técnicas Disponibles (MTD) de la Agencia de Protección Ambiental de los EU.

- Oxidación Biológica

Esta se compone de la descomposición y oxidación de contaminantes a través de la adsorción bacteriana, la respiración y mecanismos de síntesis. Se producen más células bacterianas, seguido de clarificación y estabilización. Mientras que la homogeneidad en la alimentación asegura niveles de contaminantes por debajo de los límites aceptables (pH: 6,5-8,5, aceite <25 ppm, sulfuros <10 ppm, fenoles <ppm 50-200, cobre <1 ppm, etc.) es una condición básica para el sistema, puede proporcionar flexibilidad a través de una adecuada aclimatación de los procesos.



- Oxidación húmeda catalítica

Este método implica la aplicación de un catalizador en unidades de oxidación húmeda para reducir las temperaturas de operación y para mejorar la eficiencia de la oxidación (Veerabhadraiah, 2011).

- Extracción líquido – líquido

Dentro de los tratamientos físicos se tiene la extracción líquido-líquido, por medio de esta se lleva a cabo la separación de compuestos presentes en una disolución líquida por el contacto con otra disolución inmisible en que estos compuestos son más solubles. Esta técnica de tratamiento se aplica en gran medida a efluentes de refinería para la remoción de fenoles. Los disolventes comunes más usados se muestran en la Tabla 16. Disolventes usados en la extracción de fenoles (Martinez, 2002).

Tabla 16. Disolventes usados en la extracción de fenoles

Tipo	Compuesto
Aromáticos	Benceno
	Tolueno
	Cumeno
Esteres y cetona	n-propil acetato
	n-butil acetato
	Sec-butil acetato
	Metil – iso – butil cetona
	Metil – n – butil cetona
Éteres	Éter isopropílico
	Éter etílico
Aceites ligeros	Aceite lubricante de 24.5 °API
Mezclas de disolventes	Benceno – tricloroetileno
	Esteres y ácidos orgánicos
otros	Fosfatos de tricresilo



- Neutralización con ácidos minerales

Las sosas gastadas se pueden neutralizar con ácidos fuertes, como los ácidos minerales. Para neutralizar la solución cáustica gastada lo que más se usa es el ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. El H_2SO_4 reacciona con NaOH , sulfuros, fenolatos y naftenatos para formar (Na_2SO_4), agua, H_2S , fenoles y ácidos nafténicos, respectivamente. Normalmente, la sosa gastada se neutraliza hasta un intervalo entre 6 y 8 de pH, algunas veces es desnatada para quitar la capa orgánica resultante y quedando lista para descargarse en la sección de tratamiento de agua de la refinería. Cualquier cantidad de H_2S generada por la neutralización cáustica se recupera y se envía a incineración, quemador elevado, o a la unidad de recuperación de azufre. Por lo general, los ácidos nafténicos y los fenoles que son liberados de la solución cáustica son parcialmente solubles en agua, pero pueden ser desnatados en el separador API, para ser purificados en etapas subsecuentes. El efluente generado de este tratamiento requiere de un tratamiento posterior, para alcanzar las especificaciones requeridas.

Las unidades de neutralización tienen un costo de 0.5 a 5 millones de dólares, dependiendo de la cantidad a tratar, pH deseado y especificaciones del producto.

El proceso MERICON ha sido comercializado por Merichem a partir de 1988 a partir de la experiencia de esta empresa en el manejo de sosas gastadas por más de 40 años en sus propias plantas.

- Neutralización y agotamiento con vapor

Los efluentes cáusticos se pueden tratar por medio de neutralización y agotamiento con vapor. Este proceso es un tratamiento de sosas gastadas más riguroso que el de la neutralización ácida sola. Además, el agotamiento con vapor nos permite una mejor extracción de H_2S del producto neutralizado.

La sosa gastada se bombea a un recipiente de neutralización, donde reacciona con el H_2SO_4 . El producto del reactor se mantiene en un pH de 6 o menor, para



convertir un gran porcentaje del sulfuro de sodio a H_2S para el agotamiento. Se aumenta la temperatura del producto neutralizado inyectando vapor, y se bombea a la torre de agotamiento con vapor. La torre de agotamiento opera a 140 °F (60 °C) y 17.5 psig (1.2 kg/cm²). El gas del agotador tiene un alto contenido de H_2S y se debe quemar o enviar a una planta de recuperación de azufre. El efluente cáustico agotado se neutraliza hasta un pH de 7 y se envía a tratamiento biológico. Desventaja: para cumplir con los requerimientos ecológicos para la descarga al sistema de tratamiento de aguas, este proceso requiere de un postratamiento adicional.

- Precipitación de sulfuros con sulfato ferroso

El sulfuro de sodio de las sosas gastadas sulfurosas reacciona con algunos cationes metálicos para producir precipitados de sulfuros metálicos insolubles. Uno de los cationes metálicos más usados es el sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). La reacción se lleva a cabo en condiciones ambientales en un medio alcalino.



En este proceso, el efluente cáustico sulfuroso se bombea a un reactor donde se mezcla con el sulfato ferroso. Para controlar el pH se inyecta H_2SO_4 . Normalmente, la alcalinidad del reactor se mantiene alrededor de un pH de 10. Para el H_2S o los hidrocarburos ligeros se cuenta con un venteo. Este gas de venteo se puede mandar a una unidad de recuperación de azufre o a un quemador. Para remover el precipitado insoluble de sulfato ferroso (FeS), se induce la floculación, seguida de una precipitación y filtrado. El pH del efluente líquido es ajustado con H_2SO_4 , y se envía a tratamiento biológico. A los lodos de FeS se les elimina el agua en un filtro prensa y luego son enviados a incineración.

El tratamiento con sulfato ferroso es efectivo para eliminar la concentración de Na_2S de las sosas gastadas sulfurosas, sin embargo, la desventaja de este proceso, es la gran cantidad de lodos de FeS que se producen y su posterior tratamiento (Cárdenas, 1999).



- Incineración

Por mucho tiempo la disposición de las sosas gastadas en la mayoría de las refinerías ha sido por incineración, debido a que esta permite la destrucción completa de los residuos al someterlos a altas temperaturas (mayor a 700 °C) en presencia de oxígeno. Desafortunadamente esta forma de disposición última, no permite la reutilización o recuperación del efluente (Martinez, 2002).

La temperatura del horno debe controlarse para mantener una temperatura lo suficientemente alta para volatilizar el Na_2S , NaHS y NaRS . El tiempo de residencia del horno debe permitir la oxidación completa de los sulfatos y mercaptanos a sulfatos. Los componentes inorgánicos son convertidos a sales fundidas. Los gases de salida del incinerador son enfriados con agua. Esto ocasiona una gran turbulencia y promueve un buen mezclado entre la fase acuosa y la fase gaseosa lo que resulta en una rápida transferencia de masa y calor. Los gases de salida contienen vapor de agua resultante del enfriamiento de los mismos. Las sales inorgánicas inertes son disueltas o forman una pasta y son descargadas. Las reacciones de oxidación ocurren en la fase gaseosa.

Un sistema de incineración típico consiste en un incinerador a fuego directo recubierto de material refractario, ciclón, tanque de apagado, separador de apagado, lavador tipo venturi.

En algunas refinerías se usan incineradores de lecho fluidizado para eliminar las sosas gastadas. El efluente cáustico se quema y se transforma en cenizas de óxido de sodio (Na_2O) en presencia de un lecho fluidizado caliente de arcilla o arena. El gas de chimenea del incinerador se trata en un depurador de gas húmedo.

Desventajas: debido a las prohibiciones o restricciones locales acerca de la incineración y su costo de operación y de capital elevados, puede ser que esta opción de eliminación de sosas gastadas no sea atractiva. Por otra parte, los



desechos son eliminados de forma parcial, ya que los sólidos producidos, en forma de cenizas, tiene que ser considerados para su disposición, además del gran consumo de energía que implica dicho tratamiento.

La incineración de los residuos peligrosos se incluye dentro de la política nacional como un tratamiento que permite reducir la peligrosidad de las sustancias, así como su volumen, una vez que no han podido ser reusados o reciclados y con la condición de que se realice en forma ambientalmente adecuada. Requiriendo de procedimientos de muestreo, de métodos de análisis de los diferentes parámetros de emisión, y la elaboración de protocolos de prueba, para su cabal aplicación (IMP, 1999).

La incineración resulta ser el mejor método para eliminar los fenoles ya que se logra la destrucción de las sustancias tóxicas, hasta en un 99.99 % obteniéndose una alta reducción en volumen en comparación con los métodos químicos y biológicos además de obtener residuos higiénicamente seguros, aunado a que el equipo de incineración puede instalarse cerca del centro de generación de residuos. Es necesario poner atención a las sales y sólidos de los residuos que pueden causar problemas operacionales, al incrementar los costos de mantenimiento y el tiempo de residencia (IMP, 1999).

El control del olor. Esta es una parte importante de un sistema total de manejo de sosa gastada. El control del olor tiene un impacto potencial adverso no sólo sobre el medio ambiente laboral y en la comunidad sino que también tiene participación en la percepción pública de la instalación. La característica maloliente de las sosa gastadas se atribuye a sus componentes como H_2S , mercaptanos, disulfuros, cresoles y tiofenol con su naturaleza volátil y números extremadamente bajos de umbral de percepción de olor (<1 ppb). Varias medidas ayudarían a mitigar estos problemas de olores desagradables:

- ✓ Cerrar / cubrir todas las unidades de tratamiento en el servicio de sosa
- ✓ Evitar las descargas directas a drenajes



- ✓ Mantener un pH alcalino (9-10) en la corriente, para evitar la hidrólisis de Na_2S a H_2S
- ✓ Asegurar que no hay sulfuro residual significativo en el cáustico gastado, antes de ser enviado a tratamiento biológico
- ✓ Tratamiento de los gases de venteo provenientes de los procesos de LP/MP oxidación húmeda y unidades de oxidación de mercaptanos (Veerabhadraiah, 2011).

La Tabla 17 muestra los metodos de tratamiento y el tipo de sosa gastada para el cual resulta, mas eficiente su aplicación.

Tabla 17. Aplicación de métodos de tratamiento

Método de tratamiento	Aplicación *			
	S _{SG}	F _{SG}	N _{SG}	M _{SG}
Oxidación Química	✓	✗	✗	⊙
Oxidación Fenton	✗	✓	⊙	✗
Precipitación Química	✓	✗	✗	⊙
Neutralización	✗	✓	✓	⊙
Oxidación húmeda Presión Baja	⊙	✗	✗	⊙
Oxidación húmeda Presión Media	✓	✓	✗	⊙
Oxidación húmeda Presión Alta	○	✓	✓	✓
Oxidación húmeda Catalítica	○	✓	✗	✓
Incineración (Oxidación térmica)	✗	✓	✓	✓
Oxidación Biológica	#	#	#	#
S _{SG} sosa gastada sulfídica	✓ Adecuado			
F _{SG} sosa gastada fenólica	✗ no adecuado			
N _{SG} sosa gastada nafténica	⊙potencialmente adecuado en función de los límites de alimentación del bio-sistema			
M _{SG} sosa gastada mixta				
* Sugerente (no absoluta), ya que depende de las características específicas de casos reales y las condiciones del lugar	○ “No es aplicable / requerida”			
	# Si existe la dilución suficiente (reúne los límites de biotoxicidad)			

(Veerabhadraiah, 2011).



En la tabla se puede observar que la oxidación húmeda a presión alta junto con la incineración son los tratamientos que tienen efectividad en un mayor número de tipos de sosa gastada.



CAPÍTULO V CONCLUSIONES

Las sosas gastadas son un residuo peligroso cuyas características dependen del tipo de proceso del cual provienen y del tipo de crudo procesado con el que fueron utilizadas. Los tipos de sosas gastadas producidas en las refinerías mexicanas son la sosa salina, sulfídica, nafténica y fenólica.

Respecto a su generación, en México las sosas gastadas independientemente del tipo, se mezclan en una sola corriente y son enviadas a un tanque de almacenamiento para su posterior disposición por medio de una compañía externa a PEMEX. En general la concentración de sosa caustica a utilizar en los procesos de endulzamiento no es la adecuada generando emulsiones que arrastran hidrocarburo aumentando el volumen de sosa gastada enviada a disposición.

Es necesario que las corrientes de sosas generadas en los procesos de neutralización en las plantas isomerizadoras sean tratadas por separado de las sosas fenólicas y nafténicas ya que sus características les habilitan para ser enviadas a las fosas de neutralización que reciben las soluciones de regeneración de las unidades desmineralizadoras de aguas (UDAS).

Las sosas gastadas generadas en los procesos de endulzamiento de naftas contienen un gran arrastre de hidrocarburo que es posible recuperar disminuyendo con esta acción una cantidad considerable en el volumen total de sosa gastada.

En cuanto al manejo de las sosas gastadas existe una pirámide de prioridades para su manejo adecuado en la cual el peldaño más importante es ocupado por la necesidad de disminuir la generación de éstas, en el SNR en México es indispensable implementar mejores prácticas operativas para conseguir dicho fin.

La implementación del proyecto de calidad de combustibles PCC cambia drásticamente el panorama de generación de sosa gastada al sustituir su mayor fuente de generación como lo son las plantas FCC que actualmente utilizan un



tratamiento cáustico para la remoción de azufre con tecnología de hidrosulfuración.

Existen diversas alternativas de reutilización de las sosas gastadas dentro de las mismas refineries que pueden ayudar a prolongar el tiempo de servicio obtenido de éstas antes de su tratamiento o disposición.

Siguiendo una estrecha verificación y un control apropiado, la neutralización es un proceso altamente confiable como una etapa de pretratamiento de la sosa gastada, pues a medida que disminuye el pH ocurre la remoción de sulfuros y mercapturos.

La oxidación con aire a altas presiones, provee un método efectivo de tratamiento para las sosas gastadas producidas como sustancias de desecho de las refineries. Pero los costos de mantenimiento e inversión son elevados, además de que la composición de los fenoles no corresponde a la requerida por las normas ambientales, por lo que sería necesario utilizar un método adicional.

Existen diversos procesos para la recuperación de algunos de los componentes valiosos dentro de las sosas gastadas, desafortunadamente en México no es viable esta opción por la falta de compañías encargadas de dicho fin.

El tratamiento de las sosas gastadas puede llevarse a cabo por medio de diferentes procesos que serán efectivos en medida del tipo de sosa gastada para el cual fueron diseñados, dentro de los procesos comerciales destacan por sus buenos resultados aquellos donde se lleva a cabo una oxidación.

La incineración de los efluentes de sosas gastadas es un método eficiente de destrucción de los fenoles, compuesto tóxico principal a destruir, donde la principal ventaja, es que cualquier corriente orgánica puede incinerarse de manera segura y limpia siempre y cuando se cuente con el diseño adecuado del sistema de incineración.



REFERENCIAS

- American Petroleum Institute, A. (2009). *Acids and Caustics from Petroleum Refining Category*. Washington, DC.
- ANÁLISIS DE LABORATORIO DE LA SOSA CRUDA Y GASTADA, GENERADAS EN LAS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN, EN LOS SIGUIENTES PARÁMETROS (Refinería ING. ANTONIO M. AMOR). (s.f.).
- Bravo, A. C. (2003). *Neutralización de sulfuros y mercapturos en la corriente de sosas gastadas provenientes de la refinería de Tula Miguel Hidalgo*. . México D.F.
- Cárdenas, A. (1999). *Estudio tecnico y economico para la aplicacion del proceso de neutralizacion de sosas gastadas mediante CO2 a nivel industrial*. México D.F.
- Durán (1), A. (2011). *DIAGNÓSTICO DE LA PRODUCCIÓN Y MANEJO DE LAS SOSAS GASTADAS GENERADAS EN LAS SEIS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN (Refinería Miguel Hidalgo)*. México D.F.
- Durán (10), A. (2011). *ANÁLISIS DE LABORATORIO DE LA SOSA CRUDA Y GASTADA, GENERADAS EN LAS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN, EN LOS SIGUIENTES PARÁMETROS (Refinería Francisco I. Madero)*. México D.F.
- Durán (11), A. (2011). *ANÁLISIS DE LABORATORIO DE LA SOSA CRUDA Y GASTADA, GENERADAS EN LAS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN, EN LOS SIGUIENTES PARÁMETROS (Refinería Héctor R. Lara Sosa)*. México D.F. .
- Durán (12), A. (2011). *PROPUESTA DE ALTERNATIVAS DE MINIMIZACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS GENERADAS EN LAS SEIS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN. (Refinería Miguel Hidalgo)*. México D.F.
- Durán (14), A. (2011). *“PLAN DE MANEJO PARA LAS SOSAS GASTADAS DE LAS SEIS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN, QUE INCLUYA EL DIAGNÓSTICO BÁSICO, EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS PARA LA MINIMIZACIÓN, APROVECHAMIENTO, TRATAMIENTO Y/O DISPOSICIÓN FINAL”*.



- Durán (15), A. (2011). *INFORME ACT. 5 PROPUESTA DE ALTERNATIVAS DE MINIMIZACIÓN DE LAS SOSAS GASTADAS GENERADAS EN LAS SEIS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN.*
- Durán (2), A. (2011). *DIAGNÓSTICO DE LA PRODUCCIÓN Y MANEJO DE LAS SOSAS GASTADAS GENERADAS EN LAS SEIS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN* (Ing. Antonio Dovalí Jaime). México D.F.
- Durán (3), A. (2011). *DIAGNÓSTICO DE LA PRODUCCIÓN Y MANEJO DE LAS SOSAS GASTADAS GENERADAS EN LAS SEIS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN* (Ing. Antonio M. Amor). México D.F.
- Durán (4), A. (2011). *DIAGNÓSTICO DE LA PRODUCCIÓN Y MANEJO DE LAS SOSAS GASTADAS GENERADAS EN LAS SEIS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN* (Refinería Gral Lázaro Cárdenas). México D.F.
- Durán (5), A. (2011). *DIAGNÓSTICO DE LA PRODUCCIÓN Y MANEJO DE LAS SOSAS GASTADAS GENERADAS EN LAS SEIS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN* (Refinería "Ing. Héctor R. Lara Sosa). México D.F.
- Durán (6), A. (2011). *ANÁLISIS DE LABORATORIO DE LA SOSA CRUDA Y GASTADA, GENERADAS EN LAS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN, EN LOS SIGUIENTES PARÁMETROS.*(Refinería Miguel Hidalgo). México D.F.
- Durán (7), A. (2011). *ANÁLISIS DE LABORATORIO DE LA SOSA CRUDA Y GASTADA, GENERADAS EN LAS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN, EN LOS SIGUIENTES PARÁMETROS* (Refinería ING. ANTONIO DOVALÍ JAIME). México D.F.
- Durán (8), A. (2011). *ANÁLISIS DE LABORATORIO DE LA SOSA CRUDA Y GASTADA, GENERADAS EN LAS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN, EN LOS SIGUIENTES PARÁMETROS* (Refinería ING. ANTONIO M. AMOR). México D.F.
- Durán (9), A. (2011). *ANÁLISIS DE LABORATORIO DE LA SOSA CRUDA Y GASTADA, GENERADAS EN LAS REFINERÍAS DEL SISTEMA NACIONAL DE REFINACIÓN, EN LOS SIGUIENTES PARÁMETROS* (Refinería Gral, Lázaro Cárdenas). México D.F.
- Environmental, I. Z. (1994). *WET AIR OXIDATION OF ETHYLENE PLANT SPENT CAUSTIC.* Atlanta, Georgia USA.
- FONCIED. (1985). *El pozo ilustrado, Fondo Editorial del Centro Internacional de Educación y Desarrollo.* . Caracas.
- Garfias. (1995). *Residuos Peligrosos en México.* . México.
- Gerente de Poyectos Ambientales. (04 de Noviembre de 2011). Entrevista en el marco del proyecto Plan de Manejo para las Sosas Gastadas de las seis refinerías, que incluye el



diagnóstico básico, evaluación de alternativas para la minimización, aprovechamiento, tratamiento y/o disposición.

- Hernandez, M. C. (1998). *Caracterización con el fin de revalorizar y reutilizar las corrientes de sosas gastadas de las refineries*. . México D.F.
- I.M.P., A. C. (2002). *Neutralización de sulfuros y mercapturos en la corriente de sosas gastadas provenientes de la refinería de Tula Hidalgo*. México D.F.
- IMP, (. M. (1999). *Tratamiento de efluentes de sosas gastadas por incineración en una refinería*. IPN. México D.F.
- IMTA. (2001). FUNDAMENTOS TÉCNICOS PARA EL MUESTREO Y ANÁLISIS DE AGUAS RESIDUALES. *SERIE AUTODIDÁCTICA DE MEDICIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA.(968-7417-82-X)*. MÉXICO, D.F.: INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA.
- Kobe, K. (1956). *Petroleum Refining With Chemicals* . . New York .
- Kraus, R. S. (2010). *ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD EN EL TRABAJO*. San Francisco.
- Mamrosh, C. B. (2008). *Consider improved scrubbing designs for acid gases*. . Estados Unidos.
- Martinez, A. (2002). *Estudio del proceso de oxidación con ozono y fenton con pretratamiento de sosas gastadas* . . México D.F.
- Maugans, F. H. (2008). *Disposal of Spent Caustic at the Repsol YPF Refinery in La Pampilla, Peru*. . Washington, DC.
- Merichem. (2007). *Caustic Management Services. Merichem product brochure*. Houston.
- Merichem. (2011). <http://www.merichem.com/>. Retrieved Febrero 2013
- Metcalf, & Eddy. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. McGraw-Hill.
- Munguía, J. P. (2003). *DISEÑO DE UN ÍNDICE MEDIO AMBIENTAL PARA EL RECURSO AGUA EN REFINERÍAS DE PETRÓLEO*. MÉXICO, D.F.: IPN-CIEMAD.
- NACHEVA, P. M. (2001). TRATAMIENTO PRIMARIO DE LAS AGUAS RESIDUALES DE LA REFINERÍA FRANCISCO I.MADERO. *ANUARIO IMTA 2001, ANUAL*. CIUDAD MADERO, TAMPICO TAMAULIPAS: IMTA.
- Olmos, A. O. (2003). *Physicochemical Characterization of Spent Caustic from the OXIMER Process and Sour Waters from Mexican Oil Refineries*. . México D.F.
- Ovando, M. (1999). *Modelamiento cinetico e hidrodinamico de un reactor de dispersion gas-liquido y su integración al nuevo proceso de tratamiento de sosas gastadas basado en el uso de CO2 gaseoso* . . México D.F.



- PEMEX. (1996). *Manual de Operación de la Planta Isomerizadora de Pentanos y Hexanos* .
- PEMEX. (2002). *Manual de Operación de la Planta de Desintegración Catalítica I* .
- PEMEX. (2002). *Manual de operación de la Planta de Desintegración Catalítica II* .
- PEMEX. (2012). *PEMEX en cifras 2012*. Recuperado el lunes 21 de Enero de Enero de 2013, de www.ri.pemex.com
- PEMEX Refinación. (19 al 21 de Octubre 2011). *LI CONVENCION NACIONAL DEL IMIQ “Las aportaciones de la Ingeniería Química en el Año Internacional de la Química”. Proyecto de Calidad de Combustibles en PEMEX Refinación*. Puebla.
- SECOFI. (1981). NORMA MEXICANA NMX-AA-003-1980. *AGUAS RESIDUALES- MUESTREO*. MÉXICO, D.F.: DIRECCIÓN GENERAL DE NORMAS- DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN.
- SEMARNAT. (1997). NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-001-SEMARNAT-1996. *QUE ESTABLECE LOS LIMITES MÁXIMOS PERMISIBLES DE CONTAMINANTES EN LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES EN AGUSS Y BIENES NACIONALES*. MÉXICO, D.F.: DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN.
- SEMARNAT. (19 de Septiembre de 2012). <http://www.semarnat.gob.mx>. Recuperado el 1 de Octubre de 2012, de <http://www.semarnat.gob.mx>
- SEMARNAT, INE y PEMEX REFINACIÓN. (2006). *Estudio de evaluación socioeconómica del proyecto integral de calidad de combustibles. Reducción de azufre en gasolinas y diesel*. México.
- Veerabhadraiah, N. M. (2011). *Spent Caustic Management: Remediation Review*. Singapore.
- Villalon, R. B. (1998). *Desarrollo de un proceso a nivel de laboratorio para la recuperación de aromáticos de las corrientes de sosas gastadas de las refinerías* . México D.F.