

00579²
2²



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO DE UN PROCESO A NIVEL DE
LABORATORIO PARA LA RECUPERACION DE
AROMATICOS DE LAS CORRIENTES DE SOSAS
GASTADAS DE LAS REFINERIAS.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA
(P R O C E S O S)
P R E S E N T A
I.Q. ROBERTO BARRON VILLALON

ASESOR: DR. M. JAVIER CRUZ GOMEZ.

266774



MEXICO, D. F.

1998.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
Director General de la Administración Escolar
Presente.

AT'N: Lic. Antonio Díaz García
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.

Me es grato informarle que el alumno IQ ROBERTO BARRÓN VILLALÓN presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Sergio Trejo Martínez
Primer Vocal	Dr. Rafael Herrera Nájera
Secretario:	Dr. Julio Landgrave Romero
Primer Suplente:	Dr. Antonio Váliente Barderas
Segundo Suplente:	M. en C. Luis Cedeño Caero

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 18 de septiembre de 1998.

El Director

Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

RECONOCIMIENTOS

Por todas las bendiciones que me das, y por darme la virtud de apreciarlas, ¡Gracias, Señor!

A mis Padres, Manolo y Sarita, por todo lo que me han dado.

A mi esposa, Ing. María Sofía Olvera Posadas, por su amor y apoyo sin limite, sin cuya ayuda y comprensión no hubiera podido realizar esta maestría.

A mis hijos, Roberto Gerónimo y Sofía Guadalupe , por el tiempo que me dieron para poder estudiar, y por ser tan buenos hijos.

A mis hermanos, Sara Imelda, José Alfredo, Manuel, Arturo, Gustavo, Mercedes Leticia, Patricia, Nélica y Rogelio. A todos sus seres queridos, por el cariño que siempre me han brindado.

AGRADECIMIENTOS

A PEMEX Refinación por haberme dado la oportunidad de realizar esta Maestría en mi querida Facultad de Química.

A el Dr. M. Javier Cruz Gómez, principalmente por su amistad y por haberme dado la oportunidad de participar en este proyecto.

De la Refinería “Ing. Héctor R. Lara Sosa” agradezco la confianza y apoyo para la realización de esta maestría a el Ing. José Luis Pérez Freyre, Gerente de la Refinería; a el Ing. Fausto Rosas Echavarría, Jefe de la Unidad de Producción; a el Ing. Jorge de J. Loredó Martínez, Superintendente de Química. En general ,a mis compañeros de trabajo y amigos de esta refinería que me brindaron su apoyo moral, mil gracias.

A el Ing. Oliverio Moreno Lamonte, Gerente de la Gerencia de Investigación y Desarrollo Tecnológico de PEMEX Refinación y a su equipo humano de trabajo, su atinada dirección técnica, así como su apoyo económico para la realización del presente trabajo.

A el Ing. Agustín Heredia Veloz, su amistad, su apoyo y palabras de estímulo que me brindo para la realización de esta maestría. Al mismo tiempo, a su equipo de trabajo en la Unidad de Control Químico de PEMEX Refinación, quienes me distinguieron con sus atenciones y su amistad.

A todos los miembros del H. Jurado por sus comentarios y tiempo para revisar esta tesis.

Por su apoyo técnico a la Maestra Margarita Rodríguez, del Departamento de Farmacia, por su amistad y apoyo a la Q. Marisela Gutiérrez, del USAI.

Por su apoyo y comentarios para la elaboración de esta tesis, a el Ing. Ramón García Pineda y al M en C Néstor Noé López Castillo.

Sería largo enumerarlos, pero para no omitir a nadie, gracias a todos mis compañeros del Laboratorio E-212 y de Maestría por su amistad y por haberme permitido convivir con ustedes.

Al personal técnico que nos atendió en nuestras visitas a las Refinerías de Tula y Salamanca.

A los trabajadores de PEMEX que día a día, con su esfuerzo hacen posible la marcha de nuestro país.

RESUMEN

El objetivo de ésta tesis es el de encontrar un proceso a nivel de laboratorio para recuperar la fase orgánica de las corrientes de sosas gastadas de las refinerías con que se cuenta en el Sistema de Refinerías de PEMEX Refinación. Primeramente se caracterizan las corrientes generadoras de sosas gastadas. Después, se seleccionan las corrientes con un mayor contenido de fase orgánica, en este caso, las sosas usadas para el tratamiento de las gasolinas de desintegración catalítica, para aplicarle un tratamiento que permita una extracción máxima de dicha fase. La mayor parte de la fase orgánica que se obtiene son fenoles y tiofenoles, razón por la cual se toma como referencia la extracción de estos compuestos a partir de las sosas gastadas. En este trabajo se consideran las muestras obtenidas en las Refinerías de Tula, Hgo. y de Salamanca, Gto.. Previa caracterización de su contenido de fenoles, se les aplica primeramente la neutralización con H_2SO_4 , seguida de una extracción líquido-líquido con aceite cíclico ligero y finalmente una vaporización, en esta última se obtiene una fase acuosa y una fase sólida, evaluando al final la calidad del agua y de la fase orgánica obtenidas. Como otra alternativa, se lleva a cabo la neutralización con CO_2 , seguida de una vaporización, de la cual se evalúa la calidad del agua obtenida, asimismo, los residuos sólidos obtenidos en la vaporización son calcinados, y después de la calcinación se les agrega agua, obteniendo nuevamente sosa diluida pero ya con una cantidad mínima de fase orgánica. Al final, se comparan los resultados obtenidos con los dos procesos a nivel de laboratorio y se evalúa cual es el mejor tratamiento para las sosas gastadas en el endulzamiento de la gasolina de desintegración catalítica.

SUMMARY

The objective of this thesis is the one of finding a process at laboratory level to recover the organic phase of the currents of spent caustics of the refineries which are encountered in the System of Refineries of PEMEX Refinación. Firstly the spent caustics generating currents are characterized. Then, the currents are selected with a higher content of organic phase, in this case, the ones used for the treatment of the gasoline of catalytic cracking, to apply it a treatment that allows a maximum extraction of this phase. Most of the organic phase that one obtains is phenol and tiophenols, reason for which takes like reference the extraction of these compounds starting from the spent caustics. In this work are considered the samples obtained in the Refineries of Tula, Hgo. and of Salamanca, Gto. Previous characterization of its phenol content, is applied the neutralization firstly with H_2SO_4 , followed by an liquid-liquid extraction with light cyclic oil and finally a vaporization, in this last one is obtained an aqueous phase and a solid phase, evaluating at the end the quality of the water and of the obtained organic phase. As another alternative, it is carried out the neutralization with CO_2 , followed by a vaporization, of which the quality of the obtained water is evaluated, also, the solid residuals obtained in the vaporization are calcinated, and after the calcination they are added water, obtaining again diluted caustic but already with a minimum quantity of organic phase. At the end, the results are compared obtained with the two processes at laboratory level and it is evaluated which is the best treatment for the spent caustic produced in the sweetening of the catalytic cracking gasoline.

INDICE DE TABLAS

TABLA 2.1 Reacciones involucradas en la desintegración de una parafina.	14
TABLA 2.2 Reacciones principales involucradas en la desintegración catalítica de diversas clases de hidrocarburos	17
TABLA 2.3 Componentes principales de los ácidos cresílicos	45
TABLA 2.4 Uso final de los productos	53
TABLA 3.1 Procesos de Tratamiento Cáustico de la Refinería de Salamanca	55
TABLA 3.2 Muestras de la Refinería de Salamanca	55
TABLA 3.3 Muestras de la Refinería de Tula	55
TABLA 3.4 Apariencia de las muestras de la Refinería de Salamanca	56
TABLA 3.5 Apariencia de las muestras de la Refinería de Tula	56
TABLA 3.6 Absorbancias de la muestra 139 F	69
TABLA 3.7 Caracterización de muestras de primera visita a la Refinería de Salamanca	72
TABLA 3.8 Caracterización de muestras de segunda visita a la Refinería de Salamanca	73
TABLA 3.9 Caracterización de muestras de primera visita a la Refinería de Tula	73
TABLA 3.10 Caracterización de muestras de segunda visita a la Refinería de Tula	74
TABLA 3.11 Análisis cromatográfico de fases orgánicas de la extracción 1	78
TABLA 3.12 Concentración de fenoles y tiofenoles después de la extracción 1	78
TABLA 3.13 Análisis cromatográfico de fases orgánicas de la extracción 2	79
TABLA 3.14 Concentración de fenoles y tiofenoles después de la extracción 2	79
TABLA 3.15 Análisis cromatográfico de fases orgánicas de la extracción 3	79

TABLA 3.16 Concentración de fenoles y tiofenoles después de la extracción 3	80
TABLA 3.17 Composición de muestra 11 E	83
TABLA 3.18 Composición de fase acuosa después de extracción con éter	83
TABLA 3.19 Composición de fase acuosa después de extracción con tolueno	83
TABLA 3.20 Eficiencia de extracción para la muestra 11 E	84
TABLA 3.21 Composición de muestra 139 F	84
TABLA 3.22 Composición de fase acuosa después de extracción con éter	84
TABLA 3.23 Composición de fase acuosa después de extracción con tolueno	85
TABLA 3.24 Eficiencia de extracción para la muestra 11 E	85
TABLA 3.25 Reacciones de neutralización de la muestra 139 F con H_2SO_4	90
TABLA 3.26 Balance de Materia de neutralizaciones con H_2SO_4	91
TABLA 3.27 Composición de fase orgánica obtenida al neutralizar con H_2SO_4	91
TABLA 3.28 Compuestos de la fase orgánica	92
TABLA 3.29 Composición de fase acuosa obtenida al neutralizar con H_2SO_4	93
TABLA 3.30 Composición de la fase sólidos 1 obtenida al neutralizar con H_2SO_4	93
TABLA 3.31 Composición de la fase sólidos 2 obtenida al neutralizar con H_2SO_4	94
TABLA 3.32 Balance de materia por componente	94
TABLA 3.33 Cantidad de H_2SO_4 usado en la neutralización	95
TABLA 3.34 Peso de las fases	96
TABLA 3.35 Caracterización de la fase acuosa después de la extracción	97
TABLA 3.36 Pesos de las fases resultantes de la evaporación	98
TABLA 3.37 Neutralización con CO_2	101
TABLA 3.38 Fases obtenidas de la neutralización con CO_2	103
TABLA 3.39 Resultados de cromatografía de fases orgánicas de la neutralización con CO_2	104
TABLA 3.40 Caracterización de las fases sólidas obtenidas de la neutralización con CO_2	105
TABLA 3.41 Análisis ultravioleta de la fase acuosa obtenida de la neutralización con CO_2	105
TABLA 3.42 Calcinación de fase sólida obtenida al evaporar la fase acuosa	106

TABLA 3.43 Hidrólisis de Na_2O	107
TABLA 3.44 Caracterización de sosa gastada 139 F muestra I	107
TABLA 3.45 Corridas realizadas de la muestra I	108
TABLA 3.46 Balance de materia total	108
TABLA 3.47 Compuestos de la fase orgánica	109
TABLA 3.48 Composición de fase orgánica	109
TABLA 3.49 Composición fase acuosa	109
TABLA 3.50 Composición fase sólida	110
TABLA 3.51 Calcinación de la fase sólida	110
TABLA 3.52 Hidrólisis Na_2O	111
TABLA 3.53 Balance de materia por componente	111
TABLA 3.54 Caracterización de sosa gastada 139 F, muestra II	112
TABLA 3.55 Corridas realizadas de la muestra II	113
TABLA 3.56 Balance total de materia	113
TABLA 3.57 Compuestos de la fase orgánica	114
TABLA 3.58 Composición fase orgánica	114
TABLA 3.59 Composición fase acuosa	115
TABLA 3.60 Composición fase sólida	115
TABLA 3.61 Calcinación de la fase sólida	116
TABLA 3.62 Hidrólisis Na_2O	116
TABLA 3.63 Balance de materia por componente muestra II tanque 139 F	117
TABLA 3.64 Balance de materia total	117
TABLA 3.65 Composición fase orgánica	118
TABLA 3.66 Composición fase sólida	118
TABLA 3.67 Calcinación de la fase sólida	119
TABLA 3.68 Hidrólisis Na_2O	119
TABLA 3.69 Balance de materia por componente muestra del tanque TV-100	120
TABLA 3.70 Corridas realizadas de neutralización de la muestra II E	120
TABLA 3.71 Resultados de la neutralización con CO_2	120
TABLA 3.72 Compuestos de la fase orgánica	121

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 3 73 Caracterización fase orgánica	121
TABLA 3 74 Composición fase acuosa	122
TABLA 3 75 Caracterización de la fase sólida obtenida de la vaporización	122
TABLA 3 76 Calcinación de la fase sólida	122
TABLA 3 77 Hidrólisis Na_2O	123
TABLA 3.78 Balance de materia por componente	123
TABLA 3.79 Tabla comparativa de balances de materia total	124

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Unidad de neutralización de sosa gastada	42
FIGURA 2.2 Neutralizador cáustico usando gas a quemadores de la planta catalítica	47
FIGURA 2.3 Proceso para la recuperación de ácidos cresílicos y sulfuro de sodio a partir de las sosas gastadas de refinerías	52
FIGURA 3.1 Sistema para la determinación del pH	59
FIGURA 3.2 Sistema para la determinación de la alcalinidad total, % gastado , sulfuros y mercapturos	61
FIGURA 3.3 Sistema para la determinación de aceites ácidos	65
FIGURA 3.4 Neutralización con H_2SO_4	88
FIGURA 3.5 Diagrama de la neutralización con H_2SO_4	89
FIGURA 3.6 Diagrama de extracción líquido-líquido y evaporación	96
FIGURA 3.7 Evaporación de fase acuosa	97
FIGURA 3.8 Diagrama del segundo tratamiento de sosas a nivel del laboratorio	100
FIGURA 3.9 Neutralización con CO_2	101

ABREVIATURAS

FCC	Fluid Catalytic Cracking, <i>Desintegración Catalítica en fase fluida</i> , nombre comercial del proceso, usado principalmente para obtener gasolina de alto octano
TCC	Thermal Catalytic Cracking, <i>Desintegración catalítica térmica</i> , nombre comercial de otro proceso catalítico para obtener gasolina de alto octano
BB	Corte de butano-butileno obtenido en el proceso de desintegración catalítica
ACL	Corte de aceite cíclico ligero en el proceso de desintegración catalítica
ACP	Corte de aceite cíclico pesado en el proceso de desintegración catalítica
RSH	Denominación más común de los mercaptanos
UOP	Union Oil Petrochemical
ASTM	American Society for Testing of Materials
DQO (COD)	Demanda química de oxígeno. Es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la parte orgánica de una muestra susceptible de oxidación al dicromato o permanganato en medio ácido
DBO (BOD)	Demanda bioquímica de oxígeno. Es la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica biodegradable de una muestra de agua como resultado de la oxidación bioquímica aerobia
LPG	Gas licuable del petróleo
API	American Petroleum Institute
UV	Denominación del espectro en el rango de ultravioleta
DEA	<i>Dietanol amina</i>
RIAMA	Refinería "Ing. Antonio M. Amor" de Salamanca, Gto.

INDICE**INDICE DE TABLAS****INDICE DE FIGURAS****ABREVIATURAS**

CAPITULO 1	INTRODUCCION	1
CAPITULO 2	ANTECEDENTES	3
2.1	Procesos desintegración catalítica	4
2.1.1	Desintegración catalítica térmica	4
2.1.2	Desintegración catalítica en fase fluida	8
2.2	Tratamientos cáusticos	18
2.2.1.	Reacciones que se efectúan durante el tratamiento cáustico	19
2.2.2	Proceso Merox	20
2.2.2.1	Endulzamiento en catalizadores soportados en solidos	22

2.2.2.2 Endulzamiento con catalizador cáustico dispersable	23
2.2.2.3 Post tratamiento	24
2.2.2.4 Control químico	24
2.2.2.4.1 Cáustico del extractor.	24
2.2.2.4.2 Hidrocarburo.	25
2.2.2.4.2.1 Gasolina de alimentación	25
2.2.2.4.2.2 alimentación prelavada	26
2.2.2.4.2.3 gasolina tratada	26
2.3 Características de los efluentes causticos merox	26
2.3.1 Efluentes causticos gastados sulfurados	26
2.3.2 Efluentes causticos gastados fenolicos	27
2.3.3 Efluentes causticos gastados de ácidos naftenicos	27
2.4 Manejo de las corrientes de sosas gastadas	28
2.4.1 Reuso de las corrientes de sosas gastadas	30
2.4.1.1 Inyeccion en desaladoras.	30
2.4.1.2 Inyeccion en el crudo de carga	34
2.4.1.3 Inyeccion en el tratamiento de aguas amargas	37
2.5 Eliminacion de los efluentes causticos	39
2.5.1 Neutralización	41
2.5.1.1 Neutralizacion con ácidos minerales	41
2.5.1.2 Neutralizacion con gas de chimenea de la Planta FCC	45
2.5.1.3 Neutralizacion y agotamiento con vapor	48
2.5.2 Oxidacion	48
2.5.2.1 Oxidación con peróxido de hidrógeno	48
2.5.2.2 Oxidación con aire	49
2.5.3 Precipitacion de sulfuros con sulfato ferroso	49
2.5.4 Eliminacion de soluciones causticas por incineracion	50

2.5.5 Eliminacion a través de contenedores de desechos	52	
CAPITULO 3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	53
3.1 Muestreo		53
3.2 Caracterización		56
3.2.1 Apariencia.		56
3.2.2 Determinación de pH		57
3.2.3. Determinación de la Gravedad Especifica		59
3.2.4. Determinación de alcalinidad total y % gastado (bases débiles)		60
3.2.5 Determinación de aceites ácidos		64
3.2.6 Determinación de sulfuros y mercapturos de sodio		66
3.2.7 Determinación de fenoles y tiofenoles		69
3.3 Resultados de caracterización		72
3.4 Conclusiones preliminares		74
3.5 Pruebas preliminares		75
3.5.1 Neutralizacion		75
3.5.1.1 Neutralización 1.		75
3.5.1.2 Neutralización 2.		76
3.5.1.3 Neutralización 3.		76
3.5.2 Extraccion		77
3.5.2.1 Extracción 1		77
3.5.2.2 Extracción 2		78
3.5.2.3 Extracción 3		79
3.6 Análisis de resultados de pruebas preliminares		80
3.6.1 Muestreo		80
3.6.2 Caracterización		80
3.6.2.1 Muestras de la Refinería de Tula.		80
3.6.2.2 Muestras de la Refinería de Salamanca.		81

	INDICE
4.1.3 Aprovechamiento de las corrientes producidas	126
4.1.3.1 Tratamiento con H ₂ SO ₄	126
4.1.3.1 Tratamiento con CO ₂ .	112
4.1.4 Aplicabilidad del tratamiento	112
4.1.4.1 Tratamiento con H ₂ SO ₄	112
4.1.4.2 Tratamiento con CO ₂	127
4.2 Conclusiones	127
 TRABAJO FUTURO	 129
 BIBLIOGRAFIA	 130
 APENDICE A	
PROPIEDADES FISICAS	
Propiedades del Eter etílico	133
Propiedades del Tolueno	134
Propiedades de la Dietanol amina	135
 APENDICE B	
CURVAS POTENCIOMETRICAS	136
 APENDICE C	
GRAFICAS DE LA 1ª DERIVADA	149
 APENDICE D	
ANALISIS CROMATOGRAFICOS	161
 APENDICE E	
DIAGRAMAS DE PROCESOS	186

CAPITULO 1 INTRODUCCION

En Ingeniería Química es fundamental el aprovechamiento de todos los recursos disponibles para poder decir que un proceso está rindiendo y produciendo lo deseado. El Ingeniero Químico cuenta con muchas herramientas que le permiten optimizar, y en base a ello mejorar la eficiencia de los procesos. Sin embargo, es necesario hacer un análisis global de los procesos, es decir, considerar todos los procesos secundarios que permiten la obtención de productos dentro de especificación.

Parte importante dentro del análisis debe de ser la verificación de que no haya una alteración de las condiciones del entorno ocasionadas por la implementación de dichos procesos, es decir, que ninguna corriente o emisión generada ocasione perjuicio alguno. La consecuencia directa serían las sanciones aplicadas por infringir las normas aplicables para el caso, y en un caso extremo provocaría la suspensión de la operación de las plantas.

Es importante tener en mente que, independientemente de las sanciones a que haya lugar, al manejar a los procesos se debe de considerar no solamente el beneficio económico, sino también en el impacto ecológico de éstos a corto, mediano y largo plazos. No se debe de considerar la resolución de problemas de tipo ecológico para evitar problemas en el presente, sino que se tiene que pensar en como se debe de operar una planta sin causar problemas a las futuras generaciones.

En la actualidad, las instituciones ambientales oficiales exigen el cumplimiento de algunas normas en las cuales se establecen parámetros que deben de cumplirse para poder descargar las corrientes residuales. Sin embargo, no es necesario esperar una sanción sino que en lugar de ello, se debe de tratar de cumplir las normas con holgura, eliminando así una serie de problemas.

Actualmente los procesos empleados para mejorar los productos finales en los procesos de refinación del petróleo generan corrientes contaminantes que limitan su posible descarga. Por esa razón, es necesario ver la manera de manejar esas corrientes, ya sea a través del tratamiento, reuso, o eliminación de ellas.

En las refinerías de PEMEX, debido a la diversidad de procesos existentes, hay varios tipos de corrientes que pueden enviarse al sistema de tratamiento de efluentes, en donde por medio de procesos físicos se logra la separación de los contaminantes del agua, saliendo ésta con una calidad aceptable, es decir, cumpliendo con las normas específicas para las descargas residuales.

Sin embargo, existen corrientes que por su naturaleza no se pueden enviar directamente al sistema de tratamiento de aguas del área de efluentes de la refinería. Dentro de estas corrientes están las sosas gastadas. Estas últimas son soluciones cáusticas en las que se ha perdido algo de su potencial cáustico en la extracción de ácidos débiles contenidos en algunas corrientes de los procesos de refinación, una de las cuales son las gasolinas de desintegración catalítica térmica o fluidizada. Estas corrientes contienen compuestos fenólicos, que no permite su envío al tratamiento de efluentes.

Esta tesis comprende parte de los trabajos del proyecto denominado **“Manejo ecológico del agua e industrialización de los aromáticos contenidos en las sosas gastadas de las refinerías”** solicitado a la Facultad de Química de la UNAM por la Gerencia de Investigación y Desarrollo Tecnológico (GIDT) de **PEMEX REFINACIÓN**.

El objetivo principal de ésta tesis es el de encontrar un tratamiento a nivel de laboratorio, seguro y eficiente, para recuperar los aromáticos de las corrientes mencionadas de sosas gastadas, considerando para ello los principales tratamientos aplicables encontrados en la literatura especializada.

El alcance de ésta tesis comprende la caracterización de las corrientes cáusticas de las refinerías, así como los procesos de recuperación de los aromáticos, principalmente de las corrientes de sosas gastadas de tipo fenólico, a nivel laboratorio.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

Actualmente, los procesos de refinación producen, a partir del crudo, corrientes que van desde gases licuados, gasolinas, turbosinas y kerosinas que requieren de tratamientos químicos para poder cumplir con las especificaciones de producto final. Dentro de estas corrientes está la gasolina de los procesos de ruptura o fragmentación de moléculas grandes, tanto térmicos como fluidizados, llamados TCC y FCC (Del inglés *Thermal Catalytic Cracking* y *Fluid Catalytic Cracking*).

La importancia de los procesos catalíticos de ruptura radica en que por medio de ellos se pueden obtener principalmente gasolinas con alto número de octano. Dentro de los procesos que se emplean en el sistema de refinerías de PEMEX, se pueden mencionar los dos principales, que son: el de Desintegración catalítica fluidizada (FCC) y el de Desintegración catalítica térmica (TCC).

El Sistema Nacional de Refinerías (SNR) de PEMEX está compuesto por 6 refinerías. Estas seis refinerías son: Refinería “Ing. Héctor R. Lara Sosa” de Cadereyta, Nuevo León; Refinería “Antonio Dovalí Jaime” de Salina Cruz, Oaxaca; Refinería “Miguel Hidalgo” de Tula, Hidalgo; Refinería “Francisco I. Madero” de Cd. Madero, Tamaulipas; Refinería “Lázaro Cardenas del Río” de Minatitlán, Veracruz; y la Refinería “Ing. Antonio M. Amor” (RIAMA) de Salamanca, Guanajuato. En las 6 refinerías se tiene el proceso FCC, solamente en RIAMA y en la Refinería de Minatitlán se cuenta con el proceso TCC, pero sus lapsos de operación son mínimos.

En este capítulo se hará una breve descripción de los procesos mencionados, así como los tratamientos empleados para mejorar la calidad de esas gasolinas. Del mismo

modo, se mencionan las alternativas para el manejo de las corrientes generadas en los sistemas de tratamiento.

2.1 PROCESOS DE DESINTEGRACION CATALITICA

2.1.1 DESINTEGRACION CATALITICA TÉRMICA

La desintegración catalítica se practica principalmente en lotes de carga de gasóleo destilado. Los rendimientos promedio son de 40 a 45 % de gasolina y 40 a 45 % de aceite cíclico catalítico. Al mismo tiempo, el número de octano de la gasolina catalítica es mayor, con la consecuencia de que la desintegración catalítica actualmente es indispensable para cumplir los requerimientos de número de octano de las gasolinas. Los grandes volúmenes de gases olefinicos producidos en la desintegración catalítica requieren costosos sistemas de recuperación y purificación de gases, y requieren además de la conversión de estos gases en productos comercializables tales como gasolina polimérica, alquilado, hule sintético, gases licuables del petróleo, etc.

Greensfelder y sus compañeros han estudiado la descomposición de docenas de hidrocarburos parafinicos, nafténicos y aromáticos. Ellos encontraron que:

- 1 Las parafinas se rompen preferentemente en las ligaduras de tal manera que se forman fragmentos conteniendo de tres a cuatro átomos de carbono. Las parafinas normales tienden a romperse en los enlaces carbono-carbono γ , o se mantienen lo más cercano al centro de la molécula de tal manera que los rendimientos de los gases de metano y de dos átomos de carbono se mantienen bajos. Las cadenas largas tienden a romperse simultáneamente en varios lugares.
2. Los naftenos también tienden a producir fragmentos de tres o cuatro átomos de carbono, y se rompen tanto en el anillo como en la cadena, especialmente si la cadena contiene más de tres átomos de carbono.
3. En aromáticos sustituidos, se ataca selectivamente la ligadura con el anillo, dejando por un lado un anillo aromático descubierto.

4. Las olefinas reaccionan como las parafinas, solo que más rápidamente. Además de ello, se llevan a cabo muchas reacciones secundarias y auxiliares. La velocidad de ruptura es muy rápida, siendo 1000 veces más rápida que la desintegración térmica cuando se descomponen naftenos a 500 °C.

El mecanismo total involucra por lo menos cuatro tipos de reacciones: (1) descomposición térmica, (2) reacciones catalíticas primarias en la superficie del catalizador, (3) reacciones catalíticas secundarias entre los productos primarios, y (4) extracción de productos polimerizables para reacciones posteriores, por adsorción de ellos en la superficie del catalizador como coque. La última de estas, la adsorción, es de gran significado práctico ya que permite conversiones mayores sin encontrar dificultades mecánicas con la formación de coque en la superficie de los tubos en los calentadores. La adsorción de los compuestos polimerizables permite que las reacciones de descomposición se efectúen en su totalidad hasta un punto que no era posible con la desintegración térmica comercial. Esto elimina casi en su totalidad la necesidad de la recirculación, muy practicada en la desintegración térmica.

Se producen grandes cantidades de moléculas gaseosas, y las fracciones de cuatro, cinco, y seis átomos de carbono son ricas en olefinas y en hidrocarburos con cadenas ramificadas. Se produce relativamente poco etileno, pero en el corte de C_3 hay de un 60 a 70 % de propileno, en el corte de C_4 hay de 35 a 40 % de butenos, y en el corte de C_5 hay de 20 a 30 % de pentenos. Mientras mayor sea la temperatura, mayor es la producción de olefinas.

En los sistemas de catalizador de *techo móvil* como en los procesos TCC y Houdrifiow, el catalizador se mueve a través de la zona de aceite provocando la reacción, y luego a través de la zona de regeneración, donde el aire quema continuamente el coque depositado en el catalizador. El catalizador, en forma de esferas o glóbulos es llevado por el aire, a una posición elevada, desde donde puede fluir hacia abajo por gravedad, a través de las zonas de reacción y regeneración.

En sistemas *fluidizados*, el catalizador finamente pulverizado entra a la zona de reacción. Junto con el aceite, allí el aceite se vaporiza inmediatamente al contacto con el

catalizador caliente, y después de que la reacción se lleva a cabo totalmente es elevado a la zona de regeneración con aire. En las zonas de regeneración y reacción, el catalizador se mantiene en un estado suspendido por el paso de gases a través del polvo del catalizador, y una pequeña cantidad de catalizador se mueve del reactor al regenerador y viceversa. El aceite tiende a saturar el enorme volumen de catalizador pulverizado en el reactor y por lo tanto, el catalizador debe de ser cuidadosamente agotado con vapor antes de que entre al regenerador.

En general, en todos los procesos se produce la misma cantidad de gasolina, pero la gasolina del proceso fluidizado tiene un número de octano ligeramente mayor. Del mismo modo, la cantidad de gas seco (propano y otros ligeros) es menor en el proceso de lecho móvil que en el proceso fluidizado. El proceso fluidizado produce un corte B-B (todos los materiales con cuatro átomos de carbono) que es más rico en olefinas, pero se produce de un 7 a 14 % menos de B-B, mientras que en el proceso de lecho móvil se produce de 7 a 12 % más de B-B. Normalmente, el costo del catalizador o su remplazo es mayor para los procesos de lecho móvil, considerando la comparación para el mismo porcentaje de conversión.

Los principales productos de la desintegración catalítica son: (1) gases olefinicos que son útiles para polimerización o alquilación, (2) gasolina de desintegración, y (3) aceite ciclico catalítico. Este último se produce en cantidades casi iguales a las cantidades de combustoleo residual producido en la desintegración térmica.

La gasolina catalítica debutanizada con una temperatura final de ebullición de 199 °C tiene un Factor de Caracterización de aproximadamente 11.5 sin considerar el Factor de Caracterización de la alimentación o el porcentaje de conversión. *Aparentemente las reacciones de desintegración producen el mismo tipo de moléculas orgánicas para cualquier tipo de carga. De esa manera, la densidad de la gasolina debutanizada es de 51 a 53 ° API, y con butanos hasta tener una presión de vapor Reid de 10, tiene una densidad de 55 a 57.5 ° API. Las naftas pesadas (149 a 204 °C) o gasolinas tienen Factores de Caracterización de alrededor de 11.3 a partir de alimentaciones altamente olefinicas, hasta de 10.8 a partir de alimentaciones nafténicas.*

El número de octano de la gasolina es afectado por la temperatura del reactor pero

rara vez por las demás condiciones de operación. Para un aumento de 10 % en la conversión (en el rango de 50 a 80 %), solo aumenta de 0.5 a 1.0 unidades (a veces ninguna), y aumenta solo un poco con la relación aceite-catalizador. Sin embargo, las alimentaciones con un Factor de Caracterización bajo producen gasolinas con un número de octano ligeramente más alto (de 1 a 3 unidades). La alta actividad del catalizador reduce ligeramente el número de octano, y una alimentación con alto contenido de azufre o con un intervalo de temperatura de ebullición alto tiene el mismo efecto.

Las trazas de metales (vanadio, níquel, hierro, cobre, etc.) no son tan perjudiciales para el catalizador en el proceso de lecho móvil, ya que la contaminación se presenta en la superficie de la esfera y el contaminante es expulsado por la erosión natural. En el proceso fluidizado casi la mitad del contaminante metálico se difunde en el catalizador en polvo ocasionando una abrupta disminución de la actividad del catalizador. Al rebasar el 1.1 % de óxido férrico en el catalizador, los rendimientos varían de la siguiente manera:

El coque aumenta de	3.1 a 5.9 %
El gas seco aumenta de	8.0 a 10.6 %
La gasolina disminuye de	48 a 28.5 %
El peso específico del gas disminuye de	1.6 a 0.56

Solamente al tener 0.18 % de cobre en el catalizador se tiene el mismo efecto en el rendimiento de coque, pero un efecto menor en los otros rendimientos.

Si la suma de las partes por millón de hierro y vanadio, más 10 veces las ppm de níquel y cobre, está en el intervalo 5 a 10 ppm, entonces se debe cambiar el catalizador (en el proceso fluidizado). Así, un gasóleo que contiene 0.5 ppm de V, 1.0 ppm de Fe, 0.3 ppm de Ni, y 0.1 ppm de Cu, nos da una suma de 5.5, y contaminará de inmediato al catalizador. Otro criterio ha mencionado los siguientes límites para una buena alimentación: Fe, 1.0; V, 0.4; Ni, 0.15; y Cu, 0.1 ppm. Aunque esta alimentación es muy buena de acuerdo con el criterio mencionado antes (total = 3.9, que está por debajo de 5), sería clasificada como mala por el índice de contaminación de otro criterio que establece que la suma de Fe, V, y Cu más 5 veces el Ni (todo en ppm) no deberá ser mayor de 1.0. Por último, la American Cyanamid Co. usó una vez un índice de contaminación basado en el catalizador (% en peso), que es:

$$I.C. = 1000(Fe + 4V + Cu + 14Ni)$$

El catalizador nuevo tiene un índice de contaminación de aproximadamente 75, el catalizador de equilibrio perfectamente limpio 150, contaminado 750, y totalmente contaminado de 900 a 1500.

Se ha encontrado que los contaminantes están concentrados en las fracciones del petróleo con mayor punto de ebullición. Sin embargo, hay indicios claros de que por lo menos algunos contaminantes metálicos son vaporizables. Aparentemente alrededor de la mitad de los compuestos metálicos del lote original aparecen en el destilado del domo cuando se han alcanzado los 510 °C, y al continuar con la destilación, aparece todo el metal original en el producto del domo.¹

2.1.2 DESINTEGRACION CATALITICA EN FASE FLUIDA (FCC)

En la industria de la refinación del petróleo los procesos mas comunes para la obtención de combustibles son: la desintegración catalítica, isomerización, reformación, alquilación, e hidrodésintegración. Actualmente se clasifican las reacciones catalíticas de acuerdo con el mecanismo de la catálisis como reacciones ácido-base o de oxidación-reducción.

Las reacciones *ácido-básicas*, o *iónicas*, son aquellas en las cuales se agrega o desprende el ion hidrógeno (protón). Dentro de la industria de la refinación, las principales reacciones catalíticas ácido-base son el craqueo catalítico, polimerización, isomerización, y el hidrotratamiento de los hidrocarburos.

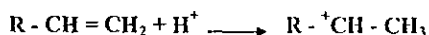
La actividad del catalizador caracteriza su rendimiento. Para aumentar la actividad se le agregan al catalizador *promotores* o *activadores*. Dentro de estos están los *estructurales* que aumentan la superficie interior del catalizador y los activadores *químicos* que cambian la composición química de la superficie del catalizador e incrementan la cantidad de centros activos.

La actividad de los catalizadores de desintegración catalítica se mide en función del *índice de actividad*, es decir, por el rendimiento, o fracción en % con respecto a la materia prima, de la fracción hasta 200 °C obtenida como resultado de la descomposición de la materia prima original.

La disminución de la actividad del catalizador se denomina *fatiga* o *envejecimiento*, ocasionada principalmente por el depósito en los centros activos de los productos de la reacción (carbón, resina, parafinas, etc.), o por impurezas que vienen con la materia prima, denominadas venenos del catalizador. Los venenos más comunes para el catalizador son: el ácido sulfhídrico y otros compuestos que contienen azufre, los óxidos de carbono, las bases nitrogenadas, los halógenos, los compuestos de fósforo, el arsénico y el antimonio, así como los metales Ni, Fe y V que forman parte de la materia prima pesada. Para restablecer la actividad del catalizador se efectúa la *regeneración*.

Las ventajas principales de la desintegración catalítica son, en primer lugar que, como resultado de la aceleración general del proceso se puede bajar la temperatura de descomposición y efectuar el proceso a bajas presiones; en segundo lugar, y esto es lo principal, la acción selectiva del catalizador acelera las reacciones que implican la acumulación en la gasolina de desintegración de aromáticos, isómeros de parafinas y olefinas que tienen números de octano elevados.

El mecanismo de la desintegración catalítica se explica mediante la teoría del *ion carbonio*. Estos iones se forman fácilmente durante la interacción del protón del catalizador con las olefinas

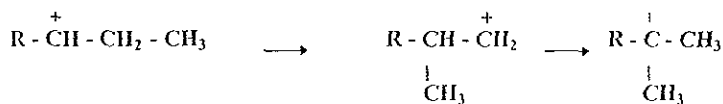


Los iones carbonio se forman en la capa de quimisorción de las moléculas, representando los productos intermedios activos de muchas de las reacciones que se desarrollan durante la desintegración catalítica.

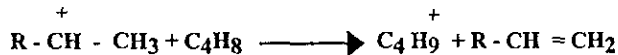
Por medio de la reagrupación intrínseca o de la interacción con otras moléculas, los iones carbonio inestables tienden a pasar a formas más estables.

Las transformaciones más características de los iones carbonio son las siguientes:

1 Reagrupación de los átomos en la molécula con el desplazamiento del hidrógeno o de los grupos metilo, para dar lugar a la formación de un ion isómero:

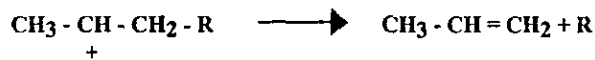


2. Interacción con las moléculas neutras con la formación de nuevos iones carbonio y nuevas moléculas tanto saturadas, como no saturadas:



En consecuencia, el ion carbonio es capaz ya sea de arrancar el protón de otras moléculas, o bien, ceder su protón a las olefinas, transformándose en este caso en una olefina estable.

3. Por regla general, la descomposición del ion carbonio con un número grande de átomos de carbono tiene lugar por el enlace β , contando desde el átomo de carbono cargado. Los productos de descomposición son un alqueno y el ion carbonio con un número menor de átomos de carbono:



En conjunto, de acuerdo con la teoría de los iones carbonio, el mecanismo de la desintegración catalítica se representa en forma de reacciones en cadena. La iniciación de la cadena tiene lugar por acción del ion hidrógeno del catalizador:



donde HA es la representación convencional del catalizador de aluminosilicatos en forma de ácido.

El desarrollo de la cadena transcurre por la línea de diversas transformaciones de iones carbonio y del intercambio de hidrógeno con las moléculas neutras. Finalmente, la ruptura de la cadena ocurre como resultado de la reacción entre el ion carbonio (catión) y el anión del aluminosilicato:



En definitiva, el catalizador se regenera, y el proceso se puede iniciar nuevamente si la superficie del catalizador aun conserva su actividad.

La característica principal de la desintegración catalítica es el desarrollo de procesos de redistribución del hidrógeno. En general, este proceso consiste en que las moléculas adsorbidas en el catalizador están propensas a perder hidrógeno, es decir, a deshidrogenarse. Esto conduce al aumento de la insaturación y, como consecuencia, a una adsorción más estable en el catalizador. Como resultado, los hidrocarburos no saturados recién formados comienzan a polimerizarse y transformarse en el producto final del proceso, o sea en coque, que se deposita en el catalizador, cubriendo poco a poco los centros activos, por lo cual se necesita regenerar el catalizador.

Otra consecuencia de la redistribución del hidrógeno es el carácter mas saturado de los productos líquidos y gaseosos de craqueo en comparación con la desintegración térmica. El hidrógeno que se pierde por las moléculas reaccionantes adsorbidas en el catalizador se consume en la saturación de los diferentes fragmentos de moléculas y, en primer término, para la hidrogenación de los isómeros olefinicos. Por lo tanto, unas moléculas de hidrocarburos pierden hidrógeno, mientras que otras se saturan de éste a costas de las primeras. En eso consiste, precisamente, el proceso de redistribución del hidrógeno.

Las parafinas se descomponen en una olefina y una parafina de menor peso molecular. La descomposición se lleva a cabo en diferentes lugares de la cadena de carbonos, pero no en sus extremos. Los rendimientos de metano, etano y etileno son insignificantes. En el gas se acumulan los hidrocarburos C_3, \dots, C_4 .

Las parafinas no se quedan en la capa de quimisorción. En la zona adyacente a la superficie del catalizador se crea una zona con una concentración elevada de enlaces C-C débiles. Esto disminuye, precisamente, la energía de activación de las reacciones de descomposición. En la desintegración catalítica se contempla también la posibilidad de deshidrogenación de los hidrocarburos con un número de átomos mayor que cuatro en la molécula. En este caso, las olefinas superiores formadas, se descomponen a su vez.

Además de su descomposición, las olefinas participan en la reacción de polimerización-despolimerización, de redistribución del hidrógeno, de isomerización, y de ciclización.

En presencia del catalizador, se producen las reacciones características de la desintegración de las cicloparafinas, es decir, la dealquilación, deshidrogenación, y la descomposición del anillo con la *formación de isoolefinas*, la isomerización de los ciclos, la *redistribución de cadenas laterales*.

La deshidrogenación y la dealquilación de las cicloparafinas se efectúan con la redistribución del hidrógeno. Como resultado, en los productos de craqueo, se acumulan aromáticos y parafinas.

En todas las reacciones de descomposición de cicloparafinas, al igual que para los hidrocarburos de cadena abierta, es característica la *formación de fragmentos no inferiores al C₃*.

La velocidad y el sentido de las transformaciones de los aromáticos durante el craqueo catalítico dependen mucho de la estructura y el peso molecular del hidrocarburo sometido a la desintegración.

Los homólogos del benceno, pierden las cadenas laterales, lo que provoca el aumento de la concentración del benceno. El que con más dificultad se somete al craqueo es el tolueno. Al ser más larga la *cadena lateral*, la *probabilidad de dealquilación* aumenta.²

Los homólogos polimetilados del benceno se isomerizan fácilmente con la redistribución de los grupos metilo. Así, por ejemplo, en el craqueo del *p*-Xileno se han encontrado dentro de los productos de la reacción el tolueno, el trimetilbenceno, y el *m* y el *o*-xileno.

Los hidrocarburos policíclicos condensados se adsorben con gran facilidad en el catalizador y se descomponen en éste hasta coque. El benceno, *prácticamente no reacciona*, razón por la cual se acumula en la gasolina de la desintegración.²

El producto principal de la desintegración catalítica es la fracción de gasolina con alto número de octano. La gasolina tiene una densidad de 0.720 a 0.770 y el número de octano por el método Research desde 87 a 91. Por su composición química, la gasolina de desintegración catalítica se diferencia de las gasolinas primarias y de las obtenidas en procesos térmicos. La primera contiene de 8 a 15 % de hidrocarburos no saturados y de 20 a 30 % de aromáticos. No menos de dos tercios de los hidrocarburos no saturados y de los aromáticos son isómeros.

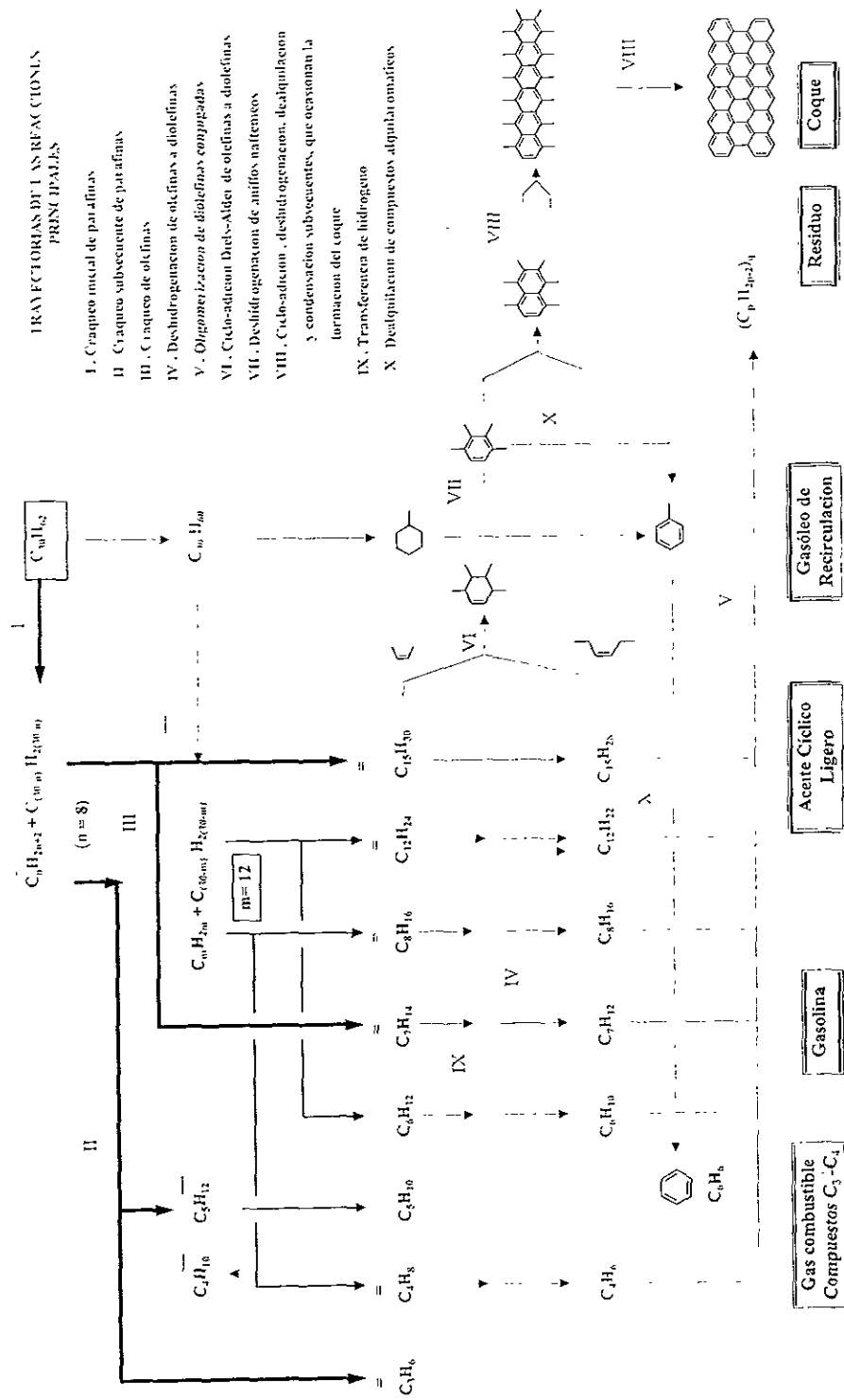
En los procesos de desintegración una molécula de hidrocarburo alifático saturado se convierte en una molécula parafínica y en una olefínica (Tabla 2.1, reacción I). Las especies moleculares así formadas participan en reacciones secundarias de desintegración (Tabla 2.1, reacciones II y III), que se llevan a cabo en lugares diferentes de la cadena del hidrocarburo y producen una gran variedad de gas y gasolinas ricas en olefinas cuya composición y rendimiento varían de acuerdo con las condiciones de operación. Aun cuando la química de la descomposición de las parafinas en principio es muy simple, el curso real de la reacción es mucho más complejo, ya que en forma simultánea se llevan a cabo varias reacciones.

De entre las reacciones secundarias del proceso de desintegración catalítica en fase fluida, las más problemáticas son las que provocan la deshidrogenación subsecuente de las olefinas producidas por la reacción principal de la desintegración, con la formación de compuestos fuertemente insaturados, tales como las diolefinas (Tabla 2.1, reacción IV), que son muy reactivas, especialmente cuando los dos enlaces son conjugados. Estos compuestos producen reacciones que invierten el proceso de desintegración formando hidrocarburos pesados por medio de la oligomerización (Tabla 2.1, reacción V) y principalmente la ciclo-adición Diels-Alder (Tabla 2.1, reacción VI), una reacción entre una olefina y una diolefina conjugada para dar un anillo con seis átomos de carbono. Los compuestos de anillo insaturado formados por ciclo-adición también pueden sufrir una deshidrogenación acelerada (Tabla 2.1, reacción VII) para formar hidrocarburos aromáticos con cadenas laterales.

Así, el craqueo de fracciones de parafinas pesadas en hidrocarburos ligeros nos lleva a la aromatización de hidrocarburos mas pesados en los productos de reacción. Los compuestos aromáticos resultantes son los precursores naturales de los compuestos aromáticos polinucleares, que se presentan como alquitranes o coque, dependiendo de si su consistencia es viscosa o sólida.

La producción lateral de alquitranes y coque no deseados es consecuencia de la ciclo-adición, deshidrogenación, extracción de cadenas alifáticas laterales, y condensación sucesivas (Tabla 2.1, reacciones VI, VII, y VIII).

Tabla 2.1 Reacciones involucradas en la descomposición de una parafina



TRAYECTORIAS DE LAS REACCIONES PRINCIPALES

- I. Craqueo inicial de parafinas
- II. Craqueo subsiguiente de parafinas
- III. Craqueo de olefinas
- IV. Deshidrogenación de olefinas a diolefinas
- V. *Diomerización de diolefinas empulgadas*
- VI. Ciclo-adición Diels-Alder de olefinas a diolefinas
- VII. Deshidrogenación de anillos nafténeos
- VIII. Ciclo-adición, deshidrogenación, decalquilación y condensación subsiguientes, que ocasionan la formación del coque
- IX. Transferecia de hidrogeno
- X. Desalquilación de compuestos alquil aromáticos

Gas combustible Compuestos C_3-C_4	Gasolina	Acete Ciclico Ligero	Gasoleo de Recirculación	Residuo	Coque
---	----------	-------------------------	-----------------------------	---------	-------

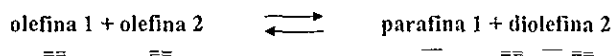
La idea de usar un catalizador para mejorar el rendimiento y la calidad de las gasolinas craqueadas nos lleva hasta 1915, cuando A.M. Mc Afee de la *Gulf Oil Corporation* propuso el uso del catalizador de cloruro de aluminio a presión atmosférica y alrededor de los 280 °C. La explotación comercial del proceso fracasó, ya que había un consumo elevado de catalizador, además de que éste era muy caro, y también debido a la corrosión ocasionada por el ácido clorhídrico que se usaba como coactivador de las reacciones. Estos problemas fueron resueltos con el trabajo de P. Sabatier, Profesor de la Universidad de Toulouse, quien recibió el Premio Nobel de Química en 1906 por sus investigaciones en el campo de la catálisis heterogénea. Sabatier y Mailhe propusieron catalizadores basados en óxidos metálicos para la desintegración de hidrocarburos. Estos estudios se aplicaron a nivel laboratorio por el farmacéutico Prudhomme quien llegó a ser famoso, en el aquel entonces pequeño mundo petrolero, vendiendo una gasolina para usarse en autos de carreras, que él preparaba en un cuarto trasero junto a su taller. Los resultados obtenidos de esa manera llevaron a Eugene Houdry, un fabricante francés de accesorios automotrices, a desarrollar el proceso a escala industrial, con la ayuda de la *Sum Company*.

El uso del catalizador por una parte mejora el rendimiento de la gasolina a expensas de los demás productos (gas seco, cortes de C₃ y C₄, aceites cíclicos ligero y pesado, residuo y coque), y por otro lado mejora su calidad comparado con el proceso térmico.

La descomposición primaria y secundaria de las parafinas pesadas (Tabla 2.1, reacciones I, II y III) produce una mezcla de hidrocarburos saturados e insaturados con por lo menos 3 átomos de carbono en la molécula. De aquí se puede concluir que la activación catalítica da como resultado una ruptura preferencial de los enlaces C-C internos de la molécula parafínica (Tabla 2.2); los gases no condensables (metano, etano, etileno) que se formarían por la ruptura de los enlaces de los extremos, de hecho se producen en muy pequeñas cantidades. También se ha observado que los fragmentos alifáticos que se forman como resultado del tratamiento de las parafinas lineales están fuertemente ramificados. De esta manera, los catalizadores de desintegración son capaces también de provocar la isomerización de la estructura de carbono. Además de ello, la relación molar entre parafinas y olefinas, que teóricamente es uno en el paso primario de descomposición (ya que una molécula pesada de parafina se convierte en una molécula ligera parafínica y en una

molécula olefínica, Tabla 2.1, reacción I) de hecho varía con el peso molecular de los productos (ya que las olefinas están presentes comúnmente en las fracciones ligeras, C₃'s, C₄'s, y gasolinas) y con la naturaleza del catalizador. Con respecto a este punto se debe enfatizar que la desintegración que se lleva a cabo en mallas moleculares produce gasolinas con contenido de olefinas mucho menor que el de las gasolinas obtenidas con catalizadores convencionales.

Esta disminución del contenido de olefinas -descartando el hecho de que estas se forman inevitablemente como resultado de la desintegración- acompañada de un aumento correspondiente del contenido de parafinas, prueban que las reacciones de transferencia de hidrogeno (Tabla 2.1, reacción IX):



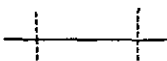
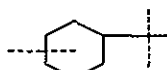
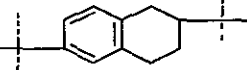
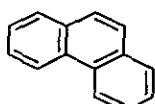
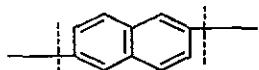
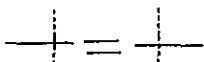
se llevan a cabo entre dos olefinas hasta un punto determinado por la identidad del catalizador empleado y dan como resultado, por un lado, la formación de una parafina, y por otro lado, la formación de una molécula más insaturada (diolefina). La olefina formada de esta manera sufre una oligomerización y ciclo-adición (Tabla 2.1, reacciones V y VI) para formar compuestos poliaromáticos y coque. Estas reacciones de transferencia, que generan especies moleculares altamente reactivas, aumentan así el grado de saturación de los cortes ligeros y forman cantidades adicionales de productos pesados altamente deshidrogenados.

El estudio del comportamiento de las olefinas nos genera una valiosa confirmación de esta conclusión (Tabla 2.1, reacción III). Teóricamente, solo se pueden obtener olefinas mas ligeras en este caso; de tal manera que la presencia de cantidades considerables de parafinas existentes en los productos de reacción prueban de manera determinante que se llevan a cabo las reacciones de transferencia de hidrógeno, ocasionando una saturación parcial de las olefinas obtenidas por desintegración. Las reacciones simultáneas de isomerización convierten a las moléculas normales en moléculas ramificadas y provocan que los enlaces dobles abandonen la cadena de carbonos.

Los hidrocarburos nafténicos se comportan de igual manera que las parafinas, con la salvedad de que la reacción de desintegración adecuada, necesariamente es precedida por la apertura del anillo de carbonos. Existe también una ligera tendencia a la deshidrogenación, lo que provoca la formación de anillos insaturados (Tabla 2.2).

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares sin cadena lateral se descomponen solo en una proporción mínima, debido a la estabilidad de los anillos bencénicos. Sin embargo, bajo las condiciones normales de reacción, forman productos laterales, con la formación de coque al final (Tabla 2.1, reacción VIII). A esto se debe que las alimentaciones con alto contenido de aromáticos, por ejemplo, el gasóleo de recirculación, no sean adecuadas para alimentarse a las unidades de desintegración catalítica.

TABLA 2.2 Reacciones principales involucradas en la desintegración catalítica de diversas clases de hidrocarburos³

Tipo de hidrocarburo	Estructura química esquemática	Reacciones principales	Productos Principales
n- Parafinas e Isoparafinas		Ruptura de Hidrocarburos en diferentes puntos; la ruptura de enlaces C-C en los extremos no es usual.	Parafinas y olefinas ramificadas con no menos de 3 átomos de carbono; pequeñas cantidades de metano
Naftenos		Ruptura de anillos y cadenas laterales	Parafinas y Olefinas; una pequeña cantidad de compuestos aromáticos
Compuestos nafteno-aromáticos		Apertura del anillo nafténico: ruptura de cadenas laterales de anillos aromáticos	Parafinas, olefinas, y compuestos aromáticos
Compuestos aromáticos sin cadenas laterales		La desintegración es mínima	Coque
Compuestos aromáticos con cadenas laterales		Ruptura de cadenas laterales de anillos aromáticos	Olefinas y compuestos aromáticos
Olefinas		Ruptura de la cadena de hidrocarburos en diferentes sitios	Olefinas ramificadas; pequeñas cantidades de parafinas

Finalmente, los compuestos alquilaromáticos se descomponen en compuestos aromáticos y olefinas, con la formación resultante de pequeñas cantidades de metano y productos ligeros (Tabla 2.2).

En la desintegración catalítica, se adoptó la convención de considerar a todos los productos líquidos con punto de ebullición mayor que 220 °C, a condiciones normales de presión, como fracciones pesadas. De acuerdo con los estándares de EE.UU., esta temperatura marca el límite superior de la temperatura final de la destilación de las gasolinas usadas en máquinas de ignición por chispa.

Los productos de reacción se clasifican de acuerdo con sus volatilidades en gas seco, cortes de C₃ y C₄, *gasóleo ligero* (Aceite cíclico ligero- ACL), *gasóleo pesado* (aceite cíclico pesado- ACP), residuo (aceite decantado) y coque. Los rendimientos respectivos de estos productos varían con el grado de conversión de la alimentación, que está en función de las condiciones de operación de la sección de reacción.

La desintegración primaria del gasóleo que constituye la alimentación produce una gasolina insaturada, la cual normalmente es el producto deseado. Sin embargo, esta gasolina puede reaccionar también sufriendo una descomposición secundaria hasta compuestos C₁ - C₃ y C₄, o a través de la oligomerización y cicloadición de sus compuestos insaturados hasta compuestos deshidrogenados y coque. Así, si el grado de conversión de la alimentación es alto, la gasolina formada como un producto intermedio se transforma parcialmente hasta productos ligeros secundarios y depósitos de coque, siendo ambos reductores del rendimiento de gasolina de la unidad.

Para evitar que suceda este proceso de degradación, que disminuye seriamente la rentabilidad de la operación, normalmente el grado de conversión se ajusta a un valor correspondiente al rendimiento máximo de gasolina.³

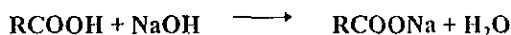
2.2 TRATAMIENTOS CÁUSTICOS

El tratamiento cáustico se usa para eliminar de los derivados del petróleo los compuestos ácidos y sulfurosos.

Entre los compuestos sulfurosos eliminados se encuentra el ácido sulfhídrico y los mercaptanos ligeros. Con otros componentes de los productos derivados del petróleo, la solución cáustica no reacciona. Estos compuestos se encuentran en todos los cortes separados en la destilación primaria del crudo, así como en los productos obtenidos en la desintegración catalítica, la coquización y otros procesos secundarios. Las gasolinas que se generan en la desintegración requieren que se les quiten no solo los compuestos sulfurosos, sino también los alcadienos y compuestos cíclicos no saturados que se polimerizan fácilmente formando resinas.

2.2.1. Reacciones que se efectúan durante el tratamiento cáustico

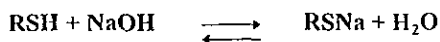
Los ácidos libres que se encuentran en el destilado, independientemente de su naturaleza, reaccionan con la sosa formando sales que se concentran, principalmente en la solución alcalina:



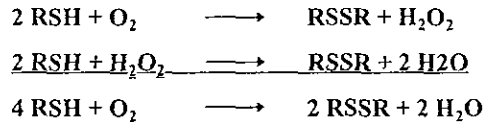
Los fenoles reaccionan con la solución cáustica dando fenolatos.



Los mercaptanos, al reaccionar con la sosa, forman mercapturos:



Las propiedades ácidas de los mercaptanos disminuyen al aumentar la longitud de la cadena de carbonos y, por esa razón, los mercaptanos de alto peso molecular difícilmente se eliminan mediante el tratamiento cáustico. En presencia del oxígeno del aire, además de las reacciones de formación de los mercapturos se lleva a cabo la oxidación de los mercaptanos, formándose los disulfuros:

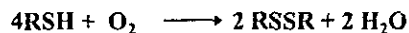


Los disulfuros son insolubles en agua y pasan al destilado que se somete al tratamiento, disminuyendo aun mas el efecto de extracción de los mercaptanos.

2.2.2 PROCESO MEROX

El Proceso MEROX se usa para el tratamiento químico de los destilados del petróleo para la extracción de los mercaptanos, o su conversión a disulfuros. En sus diferentes modalidades, en las circunstancias adecuadas, y en función de los resultados deseados, se usa para el tratamiento de lotes con una temperatura final de ebullición de 315.5 a 343.3 °C.

El proceso está basado en la habilidad del catalizador o catalizadores compuestos de quelatos del grupo metálico del Fe, de promover la oxidación de los mercaptanos a disulfuros usando el aire como fuente de oxígeno. La reacción global es:



La oxidación se lleva a cabo en presencia de una solución acuosa alcalina como hidróxido de sodio o de potasio.

Los mercaptanos de bajo peso molecular son solubles en la solución cáustica acuosa, y estas soluciones pueden usarse para extraer por lo menos una parte de los

mercaptanos, de lotes con puntos de ebullición que caen en el rango de ebullición de la gasolina. En general, una extracción es mejor si se lleva a cabo a:

- 1 Temperaturas bajas
- 2 Alta concentración de la solución cáustica
3. Mercaptanos de pesos moleculares bajos:

A manera de ejemplo, para mercaptanos con el mismo peso molecular, el mercaptano normal se extrae de un modo mas completo; el mercaptano terciario se extrae un poco menos, quedando el mercaptano secundario en un grado intermedio de extractabilidad.

La reacción puede acelerarse a través de:

1. Un incremento de temperatura
- 2 Un incremento en la cantidad de aire
3. Un incremento en la proporción de mezclado o un contacto mas íntimo
- 4 Aumento en la concentración del catalizador.

Se define como endulzamiento a la conversión del azufre mercaptánico dentro de una corriente de hidrocarburo a azufre en forma de disulfuro sin una reducción del contenido total de azufre del lote.

En el endulzamiento no disminuye el contenido de azufre, sino solo una conversión a especies químicas diferentes. La diferencia con la extracción es de que en esta últimas el azufre contenido en la molécula de mercaptano es extraído del hidrocarburo, lo que implica una reducción en el contenido total de azufre.

Hay dos tipos de endulzamiento con el Proceso MEROX:

1. Endulzamiento en lecho fijo: Se ponen en contacto simultáneo el hidrocarburo, el aire, y la solución cáustica sobre un soporte sólido impregnado del catalizador MEROX.
2. Endulzamiento Líquido-Líquido: En un mezclador, se ponen en contacto simultáneamente el hidrocarburo, el aire y la solución cáustica acuosa con el catalizador MEROX disperso en el.

El mezclador puede ser de cualquier diseño adecuado que proporcione un contacto adecuado que sea consistente con las necesidades del lote que se esté tratando. En general, los lotes con un punto de ebullición mayor requieren un mezclado más vigoroso.

Cuando la extracción de los mercaptanos no es total, como en las fracciones con punto de ebullición mayor que el del pentano, algunas veces es deseable convertir los mercaptanos residuales a disulfuros, de tal manera que el producto pase la "Prueba Doctor". La Prueba Doctor es una prueba conveniente, pero no muy adecuada para mercaptanos de bajo punto de ebullición para determinar que una corriente de hidrocarburos tiene bajo contenido de azufre mercaptánico. Desgraciadamente, la prueba Doctor no es tan sensible a los mercaptanos de punto de ebullición bajo como lo es con los mercaptanos de alto punto de ebullición. Por ejemplo, una kerosina debe de tener un contenido más bajo de mercaptanos que una fracción de butanos, para pasar la Prueba Doctor. Una de las principales causa de rechazo de los mercaptanos es el olor que le dan al producto. Los mercaptanos con punto más bajo de ebullición tienen un olor mas agresivo debido a su mayor volatilidad. De tal manera que la Prueba Doctor es menos sensible a los mercaptanos menos deseados.

2.2.2.1 ENDULZAMIENTO EN CATALIZADORES SOPORTADOS EN SOLIDOS

En las unidades equipadas con reactores de endulzamiento de lecho fijo, la carga de hidrocarburo se mezcla con aire y se hace pasar hacia abajo a través de un lecho de catalizador que está saturado con solución cáustica. El catalizador puede resaturarse con solución cáustica en intervalos apropiados de, por decir, 1-10 días, bombeando solución cáustica al reactor. Normalmente, esta resaturación se lleva a cabo sin interrumpir el flujo de hidrocarburo.

El soporte sólido del catalizador MEROX es un material que tiende a adsorber cualquier traza de constituyentes presentes en la gasolina tales como fenoles, ácidos nafténicos y compuestos básicos de nitrógeno, y tal vez aun moléculas de hidrocarburo de muy alto punto de ebullición. Estos materiales tienden a interferir mecánicamente con la función del catalizador, que es la de convertir mercaptanos a disulfuros. Cuando se hace circular la solución cáustica sobre el lecho, esto ocasiona que se lave este material del catalizador y que tome una apariencia café oscura. Cuando esto sucede, debe sacarse la

cáustico de la Unidad MEROX para su disposición o uso en otras partes de la refinería. Por ejemplo, puede usarse para quitarle el ácido sulfhídrico a otras corrientes.

La práctica mas común es la de usar la solución cáustica para saturar el lecho del catalizador dos veces y sacarlo luego del sistema. El volumen de cáustico empleado es mínimo y no representa *gran costo, aun cuando no sea reusado en otro servicio.*

Cuando el catalizador sólido se usa para tratar lotes dentro del rango de ebullición completo de la gasolina, se puede esperar una vida del catalizador económicamente satisfactoria. Cuando se tratan lotes que caen dentro del rango de ebullición de la turbosina o de la kerosina no se puede estimar la vida del catalizador. *Estos lotes contienen cantidades substancialmente mayores de los materiales mencionados anteriormente que se adsorben y tienden a interferir con la función de endulzamiento del catalizador.*

2.2.2.2 ENDULZAMIENTO CON CATALIZADOR CÁUSTICO DISPERSABLE

Este tipo de endulzamiento se conoce también como endulzamiento líquido-líquido o simplemente endulzamiento líquido. En presencia de aire, el catalizador MEROX convierte los mercaptanos en la solución cáustica a los disulfuros correspondientes. Es esencial que el mercaptano esté en fase acuosa. Por lo menos el grupo “-SH” de la molécula debe de estar en fase acuosa. *Para algunos mercaptanos, el equilibrio de distribución entre el cáustico y los hidrocarburos es tan desfavorable que no se pueden de manera apreciable extraer de la gasolina por la solución cáustica.*

Sin embargo, parece que muchos de estos mercaptanos que se resisten a la extracción son lo suficientemente solubles para entrar en la fase cáustica en una *proporción limitada, puede ser aun a tal grado que solo el grupo “-SH” entre a la fase cáustica.* Cuando esto sucede, si están presentes el aire y el catalizador MEROX, la molécula de mercaptano se puede oxidar a disulfuro. Como se indicó anteriormente, el mecanismo es muy simple, pero lo interesante es que si el mercaptano no se puede extraer, puede ser endulzado por medio de la solución cáustica-Merox bajo condiciones adecuadas.

El problema para poder efectuar completamente el endulzamiento líquido MEROX es el de tener a los mercaptanos difícilmente solubles en la fase cáustica el tiempo

suficiente para permitir su oxidación. Esto se logra mediante un mezclado muy íntimo del catalizador MEROX, el cáustico, el hidrocarburo y el aire.

Mientras mayor sea el peso molecular, o mas ramificado sea el mercaptano, es mas difícil obtener el mezclado deseado. De tal manera que un corte de pentano se puede endulzar simplemente burbujeándolo a través de una película de solución cáustica-MEROX.

2.2.2.3 POST TRATAMIENTO

En una Unidad MEROX, normalmente se incluye un tratamiento posterior para la eliminación de cáustico entrampado. En algunos casos, el catalizador MEROX puede aumentar la tendencia del cáustico a permanecer suspendido en el hidrocarburo tratado.

Este no es un problema tan serio de formación de emulsiones estables, sino que es una turbidez persistente o aun de gotas de cáustico invisibles. En algunos casos no se requiere tratamiento posterior. En casi todos los casos, un coalescedor simple, como un filtro de arena o un coalescedor empacado con fibra de acero inoxidable producirá un producto libre de álcali. En algunas refinerías se prefiere el lavado con agua de cualquier corriente que se haya tratado con soluciones cáusticas. La turbosina, que debe de cumplir con las rigurosas pruebas de "Estabilidad Térmica" y "Tolerancia al agua", debe de lavarse con agua.

2.2.2.4 CONTROL QUÍMICO

2.2.2.4.1 Solución cáustica del extractor

Se deberán verificar diariamente los mercaptanos y los sulfuros en la solución cáustica rica y la regenerada antes y después del oxidador. Se debe de usar aire suficiente para mantener el azufre mercaptánico en la solución cáustica regenerada entre 0.003 - 0.001 % en peso. Al tener trazas de mercapturos se asegura una mejor dispersabilidad del catalizador en la solución cáustica acuosa. De esta manera se retarda cualquier tendencia del

catalizador de depositarse en la interfase sosa-disulfuro. Además de esto, la presencia del mercapturo nos indica que no hay oxígeno presente en el cáustico y, por lo tanto, no puede ser introducido de manera inadvertida con la solución cáustica en el extractor. Para la determinación de los sulfuros y mercaptanos solo se puede usar el Método UOP 209-59. En algunas ocasiones, la precisión en la determinación de los mercaptanos puede ser influenciada por compuestos desconocidos; por esa razón, cuando haya duda en su exactitud, se deberán de checar con el método 211-60.

Si la solución cáustica contiene sulfuros, la oxidación de los mercaptanos disminuirá hasta que todo el sulfuro sea oxidado hasta tiosulfato. La presencia del tiosulfato puede interferir con la determinación potenciométrica de los mercaptanos. Probablemente la interferencia no importe, ya que únicamente es la diferencia en mercaptanos entre la entrada y la salida del oxidador lo que interesa.

Diariamente se debe determinar la densidad de la solución cáustica con hidrómetro. Una variación grande de la densidad se debe a la dilución de la solución cáustica con agua. Los pequeños incrementos diarios de densidad indican que el hidrocarburo y el aire de regeneración están arrastrando algo de agua. Cuando se considere necesario, se pueden hacer ajustes a la densidad, agregando agua o solución cáustica fuerte, según se requiera.

Se puede estimar la concentración del catalizador usando el Método UOP 409-61. Pudiera ser que esta prueba fuera insignificante ya que todo ó parte del catalizador efectivo está en el empaque del oxidador. Además, en el caso de unidades de endulzamiento, algo del catalizador activo puede haberse separado y acumulado en la interfase solución cáustica-hidrocarburo en el asentador cáustico. Normalmente, la prueba no se lleva a cabo ya que el comportamiento puede verificarse de manera confiable por otros medios.

2.2.2.4.2 HIDROCARBURO.

2.2.2.4.2.1 Gasolina de alimentación.

Verifique diariamente el contenido de ácido sulfhídrico y mercaptanos. Use el Método UOP 163/67 u otro método adecuado.

2.2.2.4.2.2 Alimentación prelavada

Verifique frecuentemente con prueba cualitativa para sulfuros, ya sea como H_2S , o como Na_2S atrapado en la solución cáustica.

2.2.2.4.2.3 Gasolina tratada

Diariamente verifique el contenido de mercaptanos por medio del Método UOP 163/67 u otro método adecuado. Si el producto da negativo en la Prueba Doctor, se puede omitir la prueba de mercaptanos. Sin embargo, es preferible tener un valor actualizado de mercaptanos. Las determinaciones de mercaptanos deberán hacerse en muestras recién tomadas, ya que están sujetas a pérdidas de mercaptanos por oxidación.

2.3 CARACTERISTICAS DE LOS EFLUENTES CAUSTICOS MEROX

El Proceso MEROX puede aplicarse a una gran variedad de corrientes de hidrocarburos. El Proceso MEROX trata corrientes de alimentación tan ligeras como gas combustible, y tan pesadas como diesel. Por lo tanto, las propiedades físicas de los efluentes cáusticos MEROX no son iguales, y se necesita su caracterización.

Para caracterizar los efluentes cáusticos MEROX, se deberán determinar analíticamente las siguientes propiedades: Porcentaje gastado, gravedad específica, alcalinidad total, azufre total, aceites ácidos, aceites no disueltos, y pH. Las características de la solución cáustica efluente de MEROX dependen del tipo de Proceso MEROX que está generando el efluente. Los efluentes cáusticos MEROX se agrupan en tres tipos básicos: Sulfuroso, fenólico y nafténico.

2.3.1 EFLUENTES CAUSTICOS GASTADOS SULFUROSOS

Los efluentes cáusticos sulfurosos provienen de soluciones cáusticas que se 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.

2.3.2 EFLUENTES CAUSTICOS GASTADOS FENOLICOS

Estos efluentes se producen cuando la solución cáustica se usa para tratar una corriente de hidrocarburos que contiene ácidos orgánicos y fenoles, cresoles, y xilenoles (conocidos en conjunto como aceites ácidos). Los fenoles son de naturaleza ácida y reaccionan con NaOH para formar fenolatos de sodio. Los fenolatos de sodio de peso molecular más bajo son solubles en el agua y permanecen en la solución cáustica. Normalmente los fenoles y cresoles, solubles en el agua no se encuentran en el petróleo crudo, sino que son productos de la reacción del proceso de desintegración catalítica en fase fluida (FCC). Los efluentes cáusticos fenólicos se generan en las unidades de tratamiento que endulzan la gasolina de FCC. Las propiedades de la gasolina y el tipo de unidad usada para el endulzamiento son las que determinan el volumen y la concentración de los aceites ácidos.

2.3.3 EFLUENTES CAUSTICOS GASTADOS DE ÁCIDOS NAFTENICOS

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 del petróleo que hierven a más de 350 °F (175 °C) y se encuentran normalmente en los cortes de kerosina y de diesel. 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 cáustica 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 de ácido nafténico por debajo de 3 °Bé. Una fuente típica de efluente cáustico gastado de ácido nafténico es la unidad de tratamiento de kerosina.⁸

2.4 MANEJO DE LAS CORRIENTES CAUSTICAS GASTADAS

En las plantas de recuperación de ácidos es una práctica muy común la extracción de los fenoles de los destilados del alquitrán con sosa cáustica y su liberación de esta última por medio de una operación de extracción que involucra el uso de ácidos minerales o bióxido de carbono de los gases de chimenea. Si se usa el proceso de neutralización con ácido, se pierde el sodio para cualquier uso posterior; si se usa el bióxido de carbono, la solución de carbonato resultante se puede recausticizar con carbonato de calcio (lime) o calcinar para obtener el óxido de sodio y preparar sosa. Vavon y Zaharia¹⁰ demostraron que todos los fenoles pueden extraerse de las soluciones alcalinas con solventes inmiscibles, variando dentro de límites muy amplios los coeficientes. De sus resultados, ellos concluyeron que:

1. Los fenoles se extraen de las soluciones de fenolatos con solventes orgánicos por medio de hidrólisis.
2. El porcentaje de los fenoles totales extraídos aumenta con la solubilidad del fenol en el solvente usado y del volumen relativo del solvente.
3. El porcentaje de los fenoles totales extraídos disminuye al aumentar la concentración de la solución acuosa o el exceso de álcali.
4. Para altas concentraciones, las soluciones acuosas de fenolato llegan a ser miscibles con el éter.
5. El grado de hidrólisis o porcentaje de extracción definitivamente es mayor con los derivados orto y aumenta con el número y tamaño de las cadenas laterales.⁹

Se considera corriente de deshecho a toda aquella que sale de la planta y que no es un producto útil. En los años 60's aparecen las plantas catalíticas y las unidades de alquilación. Estas plantas generan otros tipos de desechos, tales como catalizadores gastados y lodos de alquilación. Los grandes volúmenes de aceites procesados generan grandes cantidades de lodos en el fondo de los tanques, incluyendo lodos con plomo de los tanques de gasolina y sustancias químicas gastadas o agotadas, tales como ácidos, soluciones cáusticas, solventes limpiadores, escamas y lodos. Había que deshacerse de estos desperdicios.

Por lo que concierne al manejo de desechos en una refinería, hasta los 70's se consideraba al deshecho como un problema de *transportación*. Al ser introducida la legislación que involucraba el almacenaje, transporte, tratamiento y disposición de los desechos de diferentes categorías, vino a ser un problema *administrativo y organizacional*. Actualmente, con una amplia conciencia pública e industrial, acerca de las consecuencias ambientales de las actividades industriales, el deshecho viene a ser mas un problema *tecnológico*, en el sentido de que se necesitan tecnologías mas limpias para minimizar la producción de desechos o evitar totalmente la generación de residuos peligrosos.

La sosa cáustica gastada es el principal reactivo químico que se necesita eliminar en la operación de una refinería, existiendo las siguientes alternativas para minimizar la cantidad involucrada:

I Cuando sea posible, tratar la sosa cáustica gastada y/o recircularla para su reuso en la refinería. Otra alternativa es la de vender ciertos tipos de cáusticos gastados para la recuperación de los (alquil) fenoles.

II Puede usarse para inyectarlo en las desaladoras del crudo o unidades de destilación para el control del pH y control de la corrosión, pero debe manejarse de manera limitada para mantener la especificación del producto.

2.4.1 REUSO DE LAS CORRIENTES DE SOSAS GASTADAS

2.4.1.1 INYECCION EN DESALADORAS.

El proceso de desalado es la principal preparación de la alimentación a la unidad de destilación del crudo. El desalado se utiliza para quitar sales y otras impurezas, denominadas como agua y sedimento del fondo del aceite crudo que se está cargando al equipo de destilación. En el agua residual contenida en el aceite crudo se encuentran disueltas sales como cloruro de sodio (NaCl), cloruro de magnesio ($MgCl_2$) cloruro de calcio ($CaCl_2$), y sulfato de calcio ($CaSO_4$). Además de ello, todos los aceites crudos contienen suspensiones de materiales sólidos, tales como lodos, óxidos de fierro, arena, y sales cristalinas.

Si estos contaminantes no se quitan del crudo, pueden causar severos daños al equipo de destilación, limitan el tiempo de flujo, y provocan una operación deficiente a través de la unidad de destilación de crudo y demás unidades de proceso corriente abajo. Los efectos específicos resultantes de las sales son:

- Hidrolización de sales hacia ácido clorhídrico, lo que ocasiona severa corrosión.
- Catalizan la formación del coque en los tubos de los tubos y líneas de transferencia de los calentadores.
- Deposito en intercambiadores de calor y tubos de los calentadores, ocasionando taponamientos, proporciones reducidas de transferencia de calor en los intercambiadores, puntos calientes en los tubos de los calentadores.
- Provocan un alto contenido de cenizas y degradación de los productos ocasionada por las sales y los sólidos en el residuo de las torres de destilación.

En el proceso de desalado, el crudo se precalienta, se le agrega agua de proceso para contactar el agua residual, sales y sólidos en el crudo y se inyecta una pequeña cantidad de sustancia química desaladora para obtener una separación limpia de la salmuera del crudo. Por medio de una válvula de mezclado se mezclan perfectamente el agua de proceso, la sustancia química, y el crudo. La corriente entra al recipiente asentador/coalescedor eléctrico, donde las pequeñas gotas de agua en el crudo coalescen con la ayuda de un fuerte

campo eléctrico hasta formar grandes gotas con peso suficiente para caer rápidamente a través del aceite hasta el fondo del recipiente. El agua acumulada en la parte inferior del recipiente, ahora rica en sales, se *extrae continuamente* como salmuera. El aceite desalado limpio se descarga a través de la parte superior de la desaladora y se envía a la unidad de destilación.

Algunas veces se usa la solución cáustica para obtener el punto óptimo en el cual la *emulsión se separa rápidamente*. El punto óptimo es diferente para diversos aceites crudos y se determina experimentalmente monitoreando la eficiencia de la desaladora. Aunque no se sabe la razón exacta, se sospecha que el pH altera la solubilidad relativa de los agentes emulsificantes presentes en el aceite crudo. En algunos casos, los *agentes emulsificantes* usados para acidulación en los pozos petroleros son arrastrados hacia los tanque de producción. Cuando se ha intentado desalar el crudo con agua pura, el agua forma una emulsión muy estable que no puede romperse a un pH de 7.2. Sin embargo, cuando el pH se eleva hasta 8.5 mediante la *inyección de NaOH* en el aceite crudo corriente arriba de la desaladora, la emulsión se rompe perfectamente.

La inyección de la solución cáustica muchas veces es específica para una refinería en particular, y a la naturaleza del crudo procesado. Algunas refinerías que procesan crudos con alto contenido de ácidos nafténicos han inyectado H_2SO_4 para mantener un pH ácido entre 5.5 y 6.0 y evitar así la formación de la emulsión. En otras refinerías se utiliza la solución cáustica para controlar el pH de la desaladora en 9.5 y no tener la formación de la emulsión. Sin embargo, el rango de control para el pH de la salmuera de la desaladora es de 7 a 8.

La inyección de la solución cáustica incrementa el pH bajo de la salmuera ocasionado al procesar crudos de naturaleza ácida. Los aceites crudos contienen cantidades *variables de ácidos débiles y fuertes*, incluyendo ácidos nafténicos. Los ácidos carboxílicos más ligeros (C_6 y más ligeros) son muy solubles en agua; si el contenido de ácidos ligeros es relativamente alto, el pH de la salmuera puede ser tan bajo como de 3.0 a 5.0. El pH puede ocasionar problemas de emulsificación y corrosión.

Cuando el pH de la salmuera de la desaladora es bajo, se debe agregar suficiente NaOH a la mezcla crudo-agua en una proporción que neutralice hasta un 10 %

aproximadamente de los ácidos. En ningún caso se deben de inyectar a la desaladora más de 10 lb de NaOH/1000 bls de crudo (30 ppm), para evitar la formación de sales. El número ácido del aceite crudo se puede determinar con el Método ASTM D 664: "Número ácido de los productos del petróleo por medio de titulación potenciométrica".

La densidad de la solución cáustica inyectada normalmente es de 3 a 5 °Bé (2 a 3 % en peso de NaOH). El mejor punto de inyección puede determinarse experimentalmente, cambiando el punto de inyección y monitoreando el comportamiento de la desaladora.

Algunos naftenatos de sodio se extraen del recipiente con la salmuera. Las sales de sodio de los ácidos orgánicos de alto peso molecular tienden a permanecer en el aceite crudo y son extraídos por el fondo de la torre de crudo. Sin embargo, si se inyecta en exceso la solución cáustica y la concentración de naftenatos de sodio solubles en aceite aumenta mucho, se puede presentar espuma en la mitad inferior de la columna de crudo. Entre otras cosas, la espuma puede ocasionar que los naftenatos de sodio estén presentes en los destilados más pesados en la columna de crudo.

Cuando se procesan crudos ácidos, y se usa NaOH para controlar el pH, para la salmuera éste debe de mantenerse por debajo de 9.0, para evitar la formación de naftenatos de sodio que se aglomeran en los aislantes eléctricos. Estas sales son conductoras y pueden provocar un corto circuito en el sistema eléctrico.

El exceso de solución cáustica en la desaladora puede aumentar los problemas de emulsificación al formarse los naftenatos de sodio a partir de los ácidos nafténicos del crudo. Si la desaladora tiene una capa gruesa de emulsión en la interfase, eso es indicativo de que no se tiene un tiempo adecuado de sedimentación. Algunas veces se tiene que disminuir el nivel de la interfase para evitar que la emulsión de la interfase entre al campo eléctrico. En este caso, el efluente de agua no cuenta con tiempo de clarificación suficiente, y se puede ir algo de aceite al drenaje. Si persiste la presencia de la capa gruesa de emulsión, puede haber problemas.

La sosa gastada fenólica se usa para controlar el pH de la desaladora en muchas refinерías. La solución cáustica gastada fenólica es efectiva para neutralizar los ácidos nafténicos más fuertes; la mayoría de los fenoles son liberados y disueltos en el aceite crudo. Los fenoles no afectan de manera negativa la operación de la unidad de crudo y se

destilan típicamente en los cortes de nafta y kerosina. Posteriormente, los *fenoles* se transforman en benceno y agua cuando la *nafta* o *kerosina* son hidrotratadas.

El *ácido nafténico* típico es un ácido más fuerte que el fenol. El ácido nafténico (RCOOH) reacciona con el fenolato de sodio para formar naftenato de sodio y fenol. Al inyectar cáustico gastado a la desaladora, se debe de considerar esta reacción. La alcalinidad total (por el método UOP 209 ó 210) de la sosa gastada inyectada no deberá ser mayor que 2 a 3 % de NaOH. La alcalinidad total es una medida de la NaOH libre, fenolatos de sodio y otras sales de sodio de ácidos débiles. Es un error muy común en las refinerías el inyectar la sosa gastada, basándose para inyectar únicamente en la NaOH libre e ignorando las sales básicas. Muchas veces este error ocasiona una inyección excesiva de la solución cáustica con los problemas inherentes

Para controlar el pH rara vez se usan los efluentes cáusticos gastados sulfurosos. Las sosas gastadas sulfurosas contienen concentraciones elevadas de Na_2S y nada de NaOH libre. El Na_2S reacciona solo parcialmente con los ácidos nafténicos debido a su estabilidad y la similitud de potencia ácida del H_2S y de los ácidos nafténicos. A consecuencia de ello, el efluente cáustico sulfuroso no tiene la suficiente alcalinidad disponible como para considerar su reuso para controlar el pH de la salmuera en las desaladoras.

Además, las sales de Na_2S del efluente cáustico sulfuroso se agregan a la concentración de sal de la salmuera de la desaladora. Una concentración mayor de sales en la salmuera ocasiona que algunas sales del crudo sean rechazadas de la salmuera de la desaladora y permanezcan en el aceite crudo desalado. Esta pérdida de eficiencia en el desalado se agrega a los problemas de procesamiento de crudo con alto contenido de sales en la torre fraccionadora. Si se tiene Na_2S atrapado en el crudo como una emulsión o por descontrol operacional, esto puede ocasionar daño metalúrgico en equipos corriente abajo. En algunas refinerías se puede usar con éxito el cáustico gastado sulfuroso en las desaladoras, pero, en estos casos, el cáustico sulfuroso usado normalmente no está totalmente gastado y contiene algo de NaOH libre.

Los efluentes cáusticos gastados de los ácidos nafténicos normalmente no se recomiendan para el control del pH en desaladoras. El principal problema operacional en la operación de las desaladoras es la formación de emulsiones estables por los naftenatos de

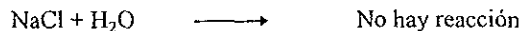
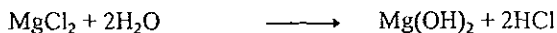
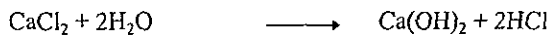
sodio. Al usar un efluente cáustico gastado de ácidos nafténicos se aumenta en la desaladora la concentración de naftenato de sodio, que a su vez, aumenta la probabilidad de la formación de una emulsión estable.

El efecto de la inyección de solución cáustica para el control del pH de la desaladora se puede determinar por medio de análisis evaluando la operación de la desaladora. Las pruebas más usadas para crudo desalado y sin desalar son las de Agua y Sedimento (ASTM D 96) y el contenido de sales (ASTM D 3230). La cantidad de sales residuales dejadas en el crudo desalado es la medida principal de la efectividad del proceso de desalado. Los efectos de cambiar las variables del proceso de desalado se pueden monitorear a través de la eficiencia de desalado.

2.4.1.2 INYECCION EN EL CRUDO DE CARGA

Muchas veces la solución cáustica se inyecta en el crudo de alimentación a la columna (aceite crudo desalado) para minimizar la corrosión resultante del desprendimiento de ácido clorhídrico (HCl).

El desprendimiento de ácido clorhídrico se origina por la descomposición hidrolítica de ciertas sales de cloruro, principalmente de calcio y magnesio, para formar sus hidróxidos:



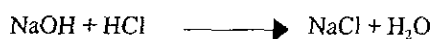
El origen de estas sales son las gotas de agua residual que permanecen en el aceite crudo desalado. En las refinerías muchas veces se limita el contenido de agua presente en el crudo desalado a un valor menor de 0.5 % vol., dependiendo del tipo de crudo. El contenido

total de sal depende de la cantidad de agua que queda en el aceite crudo y de la concentración de la sal en el agua.

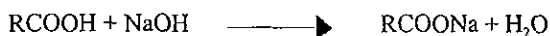
Muchas veces se analiza el contenido de cloruros del crudo desalado con la intención de estimar los efectos corrosivos en la unidad de crudo. El análisis no proporciona una imagen completa de la corrosividad potencial del crudo, ya que las sales de cloruro no pueden cuantificarse cuando están en estado cristalino. Lo mejor es medir el contenido de cloruros del recuperador de agua del domo de la unidad de crudo.

La acidez del crudo afecta el grado de hidrólisis de la sal. Las condiciones alcalinas tienen un efecto inhibitor del desprendimiento del HCl. Por ello, es difícil predecir el grado de desprendimiento del HCl en la unidad de crudo a partir de un simple análisis de cloruros.

La inyección de solución cáustica diluida en el crudo que sale de la desaladora, neutraliza el HCl desprendido de las sales de calcio y magnesio aun presentes en el crudo. El HCl se convierte en NaCl y sale de la columna de destilación con las corrientes más pesadas:



Cualquier ácido nafténico presente en el crudo puede reaccionar con NaOH para formar naftenatos de sodio, que son solubles en aceite:



Cuando el aceite crudo desalado tiene la temperatura suficiente, es decir, de 250 a 400 °F (120 a 205 °C), las sales de calcio y de magnesio se hidrolizan con vapor para formar ácido clorhídrico o hidróxido metálico, por ejemplo:



Durante la reacción química del ácido fuerte (HCl) con la sal de la base débil (naftenato de sodio), el ion cloruro desplaza el radical del ácido nafténico del naftenato de sodio, produciendo cloruro de sodio y neutralizando al HCl:



El naftenato de sodio tiene un papel importante en esta secuencia de reacciones ya que es soluble en aceite. Al calentar el crudo, la solubilidad del agua en el crudo aumenta. Si la cantidad de agua usada para diluir el hidróxido de sodio entra en solución con el crudo, entonces precipita el hidróxido de sodio. El hidróxido de sodio al solidificarse en superficies metálicas calientes puede provocar fragilización.

En muchas refinerías el efluente cáustico gastado fenólico se usa para controlar la corrosión de la columna de crudo. Este efluente es efectivo para neutralizar el ácido clorhídrico, y los fenoles liberados son totalmente solubles en el crudo.

La inyección de solución cáustica en exceso puede provocar la formación de espuma en la columna. La solución cáustica reacciona con los ácidos nafténicos para formar naftenatos de sodio. Una cantidad restringida de solución cáustica reacciona inicialmente con ácidos que tienen mayor potencial ácido y tienen menor peso molecular. Al aumentar la disponibilidad de la solución cáustica, los ácidos con mayor peso molecular reaccionan para producir naftenatos similares al jabón comercial. Esta reacción afecta las propiedades del crudo y provoca la formación de espuma en la parte inferior de la columna de crudo. Los productos residuales se espuman en la sección de gasóleo, y este se decolora bastante.

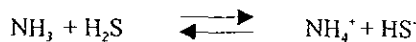
La formación de naftenato de sodio y cloruro de sodio puede causar la contaminación de la columna de crudo con sodio. Ambos pueden encontrarse en el producto del fondo de la columna de crudo, aun cuando algunos de los naftenatos con menor peso molecular pueden salir con los cortes de diesel y gasóleo. Como se estableció antes, la inyección de cáustico en exceso ocasiona la formación de naftenatos de sodio más pesados. Estos naftenatos pueden dar lugar a altos niveles de sodio en el producto del fondo de la columna.

Si se alimenta producto del fondo de crudo con alto contenido de naftenato de sodio a una unidad de desintegración térmica, coquizadora, o reductora de viscosidad, esto puede provocar un coquizado prematuro de los tubos del calentador. El diseño de una coquizadora requiere que la alimentación tenga una velocidad alta a través de los tubos del horno; de otra manera, el coque es depositado antes de llegar a las cámaras coquizadoras. Cuando el flujo a través de los tubos no es totalmente líquido en flujo turbulento, sino que es en forma de espuma o tramos de espuma, la velocidad de la espuma en las paredes de la tubería es menor a la requerida por el proceso. En consecuencia, se forman depósitos de coque creando una reducción en el diámetro del tubo y ensuciamiento eventual de los tubos del horno. La espuma se origina por los naftenatos de sodio, al inyectar solución cáustica en exceso al crudo. En algunas refinerías se limita el contenido de sodio de la alimentación a la coquizadora hasta por debajo de 25 ppm en peso. En otras refinerías mantienen la alimentación a la coquizadora en 30 a 50 ppm en peso, y manifiestan que por debajo de 30 ppm en peso no hay una reducción considerable del coquizado. Sin embargo, la mayoría de las refinerías indica que cuando el contenido de sodio de la alimentación a la coquizadora rebasa las 50 ppm en peso, se presenta un coquizado acelerado en los tubos del calentador.

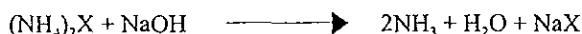
2.4.1.3 INYECCION EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS AMARGAS

En las refinerías se producen aguas amargas (aguas residuales) que se deben de separar y tratar. El agua amarga se genera en sitios como la unidad FCC, unidades de crudo, hidrotratadoras, y reductoras de viscosidad. Los principales contaminantes del agua amarga son el amoniaco (NH₃) y el H₂S. El agua amarga puede contener también bajas concentraciones de fenoles, cianuros, CO₂, cloruros, e hidrocarburos. Es muy importante un tratamiento adecuado del agua amarga, ya que los contaminantes tienen fétidos olores, son tóxicos, y muchas veces están regulados por la ley

Ya que el NH₃ es básico y el H₂S es ácido, establecen un equilibrio en el agua amarga:



El agotamiento del agua amarga está basado en la aplicación de calor para reducir las solubilidades del NH_4^+ y del HS^- en la fase acuosa y la disminución del NH_3 y el H_2S por evaporación. Se fuerza el equilibrio hacia la izquierda cuando se agrega suficiente calor al agua amarga: el NH_3 y el H_2S salen de la solución y son desputados como gases. Sin embargo, ya que el NH_3 es soluble en agua, queda algo de sales de amonio y NH_3 en el agua amarga. Las sales de amonio, como el NH_4Cl , no se descomponen con facilidad. El amoniaco residual puede liberarse de la solución inyectando una base fuerte, como NaOH , para establecer la siguiente reacción de desplazamiento:



El amoniaco liberado puede ser separado.

El esquema de flujo básico de una unidad agotadora de aguas amargas consta de un tanque desengasador que admite hidrocarburo líquido y algunos gases de hidrocarburo disueltos para separarlos del agua, y una columna de agotamiento, que recupera el H_2S y el NH_3 por calentamiento y vapor de agotamiento generado en un rehervidor calentado con vapor. El agua así extraída se envía de manera continua a usos posteriores o a tratamiento, y los gases se envían a una planta de recuperación de azufre o a incineración.

En muchas refinerías se reusan los efluentes cáusticos gastados fenólicos para usarse en el agotador de aguas amargas. Cuando los ácidos fuertes presentes en el agua amarga reaccionan con los fenolatos de sodio se pueden producir fenoles. Los fenoles son solubles en agua y normalmente salen de la unidad con el agua agotada. Muchas veces, ésta agua agotada se usa como agua de repuesto en la desaladora, y los fenoles se absorben en el aceite crudo. Si se va a tratar directamente el agua agotada, se debe considerar su concentración de fenoles para asegurarse que puedan tratarse biológicamente con relativa facilidad.

Teóricamente, el efluente cáustico gastado de ácidos nafténicos se puede inyectar también en el agotador de aguas amargas para liberar el NH_3 fijo. Sin embargo, normalmente esta inyección no se hace debido a los potenciales problemas operacionales

que se pueden presentar. Las propiedades jabonosas de los naftenatos de sodio pueden causar que haya espuma en la columna agotadora de aguas amargas. Además, como en algunas refinerías se usa el agua agotada en las desaladoras, los naftenatos de sodio pueden formar emulsiones estables, disminuyendo la eficiencia del desalado.

Los efluentes cáusticos gastados sulfurosos no son recomendables para inyectarlos en el agotador de aguas amargas. Los efluentes cáusticos sulfurosos tienen poca alcalinidad disponible y una alta concentración de sales, como Na_2S y sulfuro ácido de hidrógeno (NaHS). Esto se agregaría al contenido de sulfuros del agua amarga agotada. Además, las sales se pueden depositar en la columna agotadora y causar problemas de taponamiento.

El reuso de los efluentes cáusticos en las desaladoras, unidad de alimentación de crudo, y en el agotador de aguas amargas son algunas alternativas disponibles para las refinerías. Se tienen otras alternativas para el reuso de efluentes cáusticos cuando el cáustico se usa para neutralizar corrientes ácidas acuosas y de hidrocarburos. Antes de considerar el reuso de los efluentes cáusticos hay que considerar el impacto global. Además de los usos antes mencionados, se debe contemplar en las refinerías el reuso de los efluentes parcialmente gastados para neutralizar el HCl contenido en los gases extraídos de la unidad de isomerización, para quitar las trazas de CO_2 del gas combustible, o para neutralización de ácidos en el efluente de la planta de tratamiento de aguas de la refinería.

2.5 ELIMINACION DE LOS EFLUENTES CAUSTICOS

Después de agotar las alternativas de reuso de los efluentes cáusticos, estos deben eliminarse. Como se vio anteriormente, los efluentes cáusticos sulfurosos son los que tienen menos opciones de reuso y son los que más se necesita eliminar. La técnica de descarga de efluentes cáusticos al sistema de tratamiento de aguas de la refinería normalmente consta de un tanque grande de desperdicios cáusticos que puede recibir porciones del flujo total de efluentes cáusticos. El tanque de soluciones cáusticas gastadas le permite a la refinería la alimentación de la solución cáustica residual al sistema de tratamiento en una proporción lo suficientemente baja que evita alterar la calidad de la descarga de aguas de la refinería.

Los efluentes cáusticos fenólicos se originan a partir de soluciones cáusticas que han sido usadas en el tratamiento de gasolinas de FCC y de gasolinas desintegradas térmicamente. Estos efluentes contienen las sales de sodio de fenoles, cresoles, xilenoles, etilfenoles, y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular. En conjunto, estos compuestos se conocen como aceites ácidos.

El principal factor para determinar la cantidad de aceites ácidos extraídos de la gasolinas tratadas de FCC y TCC, es el diseño de la unidad usada para el tratamiento. El diseño de la unidad de tratamiento determina la concentración y el volumen del efluente cáustico fenólico generado.

Una evaluación más rigurosa de una unidad de tratamiento diseñada para la recuperación de los aceites ácidos puede mostrar que para esta unidad los costos asociados y los de operación pueden rebasar los beneficios económicos de la recuperación de los aceites ácidos. Los factores que hay que considerar al recuperar los aceites ácidos de los efluentes cáusticos gastados fenólicos son los siguientes:

- * Un consumo de cáusticos mayor en la unidad de tratamiento como resultado de la necesidad de mayor potencia cáustica para concentrar los aceites ácidos al nivel mínimo.
- * Costos laborales más altos por descargar y mezclar cáustico fresco y por purgas, muestreo, almacenamiento, y recargado de cáusticos gastados.
- * Pérdidas de volumen de producto de existencias de gasolina que ahora se va con el cáustico gastado.
- * Pérdida de valor de octano de mezcla de la gasolina en existencia. (Los fenólicos tienen un alto valor de octano de mezcla).
- * Pérdida de hidrocarburos oxigenados de las gasolinas en existencia.
- * Aumento del consumo de catalizador ocasionado por el aumento de purgas de solución cáustica.

- * Aumento en el uso de inhibidor de oxidación ocasionado por la pérdida de los inhibidores naturales de oxidación fenólicos.
- * Aumento de arrastre de solución cáustica de la unidad de tratamiento ocasionado por el aumento de la tendencia a la formación de emulsiones de las soluciones cáusticas de mayor potencia.
- * Aumento del tiempo de exposición a las soluciones cáusticas de los operadores ocasionado por el relleno, purga, muestreo, y manejo adicionales.
- * Aumento en los cargos de transportación de las soluciones cáusticas gastadas.

Normalmente, las refinerías obtienen un crédito o pago del comprador por la venta de los aceites ácidos, pero con frecuencia la refinería debe de pagar los costos de los fletes. El comprador paga por “aceite ácido, seco, sin azufre”, y penaliza a la refinería por los compuestos fenólicos de alto punto de ebullición, compuestos de azufre, agua, y aceites neutros en la solución cáustica gastada. Normalmente es más económico dejar los valiosos aceites ácidos en la gasolina tratada que tratar de recuperarlos a través del uso de una solución cáustica fuerte.

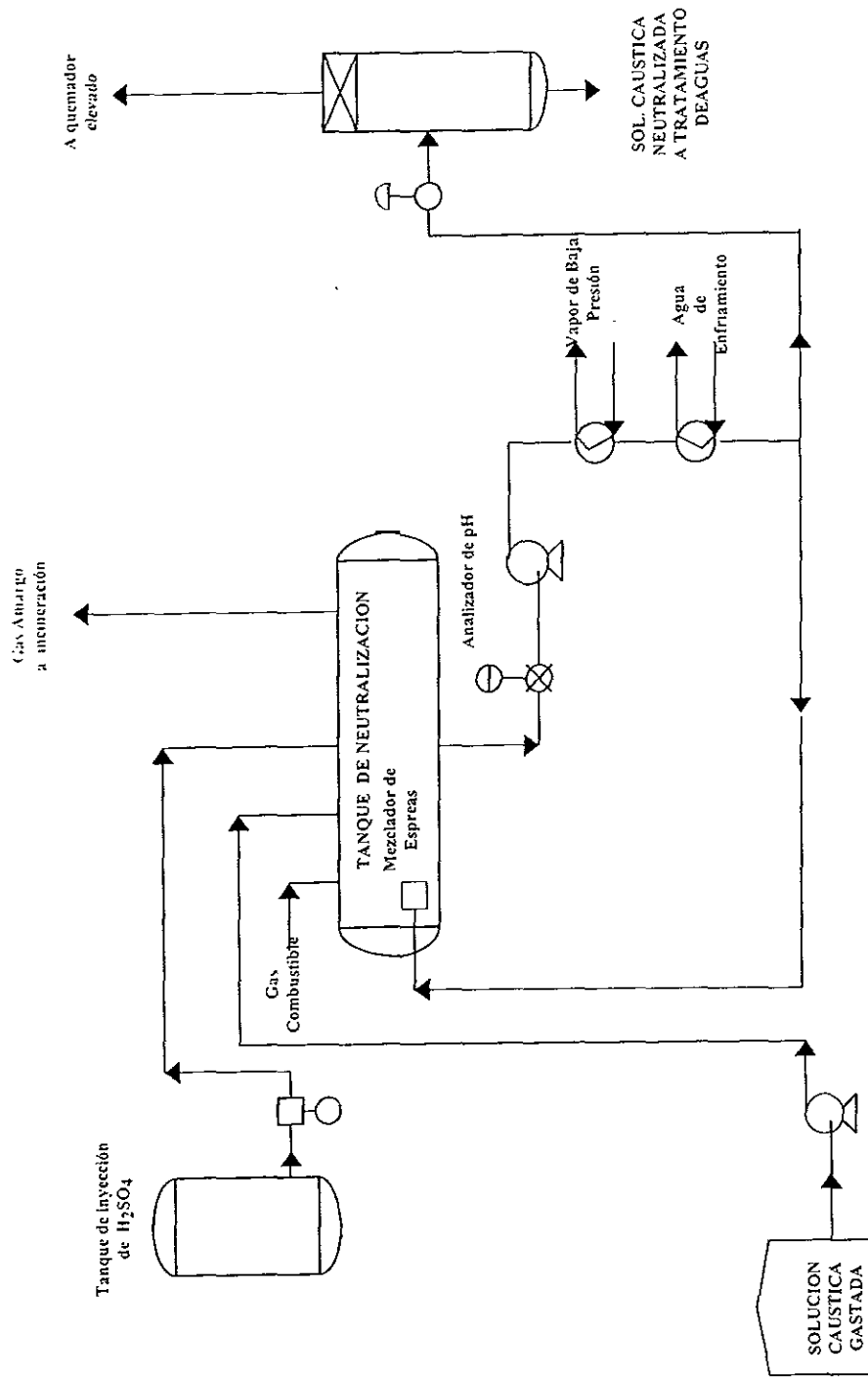
2.5.1 NEUTRALIZACIÓN

2.5.1.1 NEUTRALIZACION CON ÁCIDOS MINERALES

Los efluentes cáusticos 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, el efluente cáustico se neutraliza hasta un rango de 6 a 8 de pH, algunas veces es desnataado para quitar la capa orgánica, cuando la hay, y queda listo 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

FIGURA 2.1
UNIDAD DE NEUTRALIZACION DE CAUSTICO GASTADO



general, los ácidos nafténicos y los fenoles que son liberados de la solución cáustica son parcialmente solubles en agua, pero forman una fase separada. Los aceites ácidos en el efluente neutralizado pueden ser desnatados en el separador API.

En la Figura 2.1 se muestra una unidad típica de neutralización de desechos cáusticos. La neutralización de la solución cáustica gastada es una operación por lotes. Parte de la solución cáustica gastada se pasa del tanque de almacenamiento correspondiente al tanque de neutralización. Una vez establecida la circulación de la solución cáustica gastada (a través de los orificios de las espreas), se bombea lentamente el H_2SO_4 desde el tanque de almacenamiento de ácido. El mezclado del H_2SO_4 con el cáustico gastado se lleva a cabo con la acción de agitación de la circulación de la sosa gastada a través del mezclador de espreas. El calor de neutralización aumenta la temperatura de la solución de sosa gastada y ayuda a la expulsión del H_2S .

La inyección del H_2SO_4 deberá estar bien controlada para controlar la temperatura y el punto. Una vez finalizada la neutralización, se continúa la circulación de la sosa gastada de 1 a 2 horas adicionales para asegurar la extracción del H_2S libre. Se usa gas combustible para barrer el tanque de neutralización y la tubería de venteo. Si se va a enviar el H_2S a una planta de azufre, se podría usar nitrógeno para evitar la formación de azufre incoloro.

Por último, se enfría la solución de sosa neutralizada; y una parte de la corriente se envía a las instalaciones de tratamiento residual de la refinería a una velocidad de flujo adecuada con la capacidad de las instalaciones.

Para asegurar una operación exitosa de la unidad, la determinación del pH en el efluente de la neutralización es muy importante, ya que la neutralización del cáustico gastado con H_2SO_4 es la clásica titulación ácido-base. La sosa gastada puede tener una gran variedad de sales básicas. Por lo tanto, la curva de titulación de la sosa gastada puede tener muchos puntos de inflexión. La operación estable de la reacción de neutralización se puede lograr únicamente si se mantiene en un área de la curva de titulación en la cual una pequeña cantidad de ácido no ocasione una variación brusca del pH.

Diariamente se analizará en el laboratorio una muestra de la sosa gastada que llega a la unidad, para determinarle la alcalinidad como base fuerte, la alcalinidad total, el contenido de sulfuros, y el contenido de mercaptanos. Para éste análisis se usará el método

209 de UOP. El resultado del laboratorio a partir del método anterior se expresa como la cantidad de ácido titulado con el pH en vez de la escala de FEM, de tal manera que el operador pueda correlacionar los resultados de laboratorio con las indicaciones de pH en el campo.

Los efluentes cáusticos con una concentración elevada de fenolatos y naftenatos de sodio pueden provocar la formación de una capa de aceite-ácido en el tanque de neutralización. Los ácidos nafténicos y los aceites ácidos pueden mezclarse con el gasóleo de carga a la unidad FCC o con el combustóleo. La DQO del cáustico neutralizado depende del pH del producto; al operar a un pH más bajo hay más conversión de Na_2S y se reduce la DQO. La DBO depende de que tan efectivamente sean separados y extraídos los fenoles y ácidos nafténicos del efluente neutralizado.

Los ácidos del petróleo crudo se reciben como una solución cáustica de fenoles, cresoles y xilenoles. Por lo tanto, la materia prima es una solución acuosa de los fenolatos, cresolatos, y xilenolatos de sodio. Esta solución acuosa, denominada generalmente como "cresilato de sodio" se transfiere de los tanques de almacenamiento a los recipientes de reacción para una purificación preliminar. Al mismo tiempo, los hidrocarburos neutros que son inmiscibles con la solución acuosa de cresilato, se separan por medios físicos del cresilato.

Después de la extracción de los hidrocarburos, se filtra la solución de cresilato y se lleva a cabo una extracción con solvente para quitarle impurezas adicionales.

Se trata la solución de cresilato de sodio parcialmente purificada con ácido sulfúrico. La reacción química es la neutralización de la NaOH y la liberación de los fenoles, cresoles, y xilenoles a partir de sus sales de sodio.

El tratamiento con ácido sulfúrico genera una solución de sulfato de sodio como subproducto. Posterior al tratamiento con ácido, el ácido cresílico húmedo, parcialmente purificado se envía a instalaciones de almacenaje, y luego a un tratamiento final con ácido para la extracción de las impurezas restantes. Una vez extraídas las impurezas restantes, el ácido cresílico húmedo es fraccionado en una columna de destilación continua.

La destilación separa al ácido cresílico en dos fracciones: (1) un producto en el domo consistente de fenoles y cresoles, y (2) una fracción en el fondo consistente en cresoles y xilenoles.¹²

Los ácidos cresílicos constan de una mezcla ligeramente ácida de compuestos fenólicos generada en las unidades de craqueo térmico y catalítico de las refinerías. La mayoría de ellos hierven dentro del rango de ebullición de la gasolina de desintegración catalítica (Tabla 2.3).

Tabla 2.3 Componentes principales de los ácidos cresílicos

Compuesto	Punto de Ebullición °F (°C)
Fenol	360 (182)
orto Cresol	376 (191.1)
para Cresol	396 (202.2)
meta Cresol	398 (203.3)
2,4 Xilenol	412 (211.1)
3,5 Xilenol	430 (221.1)
3,4 Xilenol	441 (227.2)

2.5.1.2 NEUTRALIZACION CON GAS DE CHIMENEA DE LA PLANTA FCC

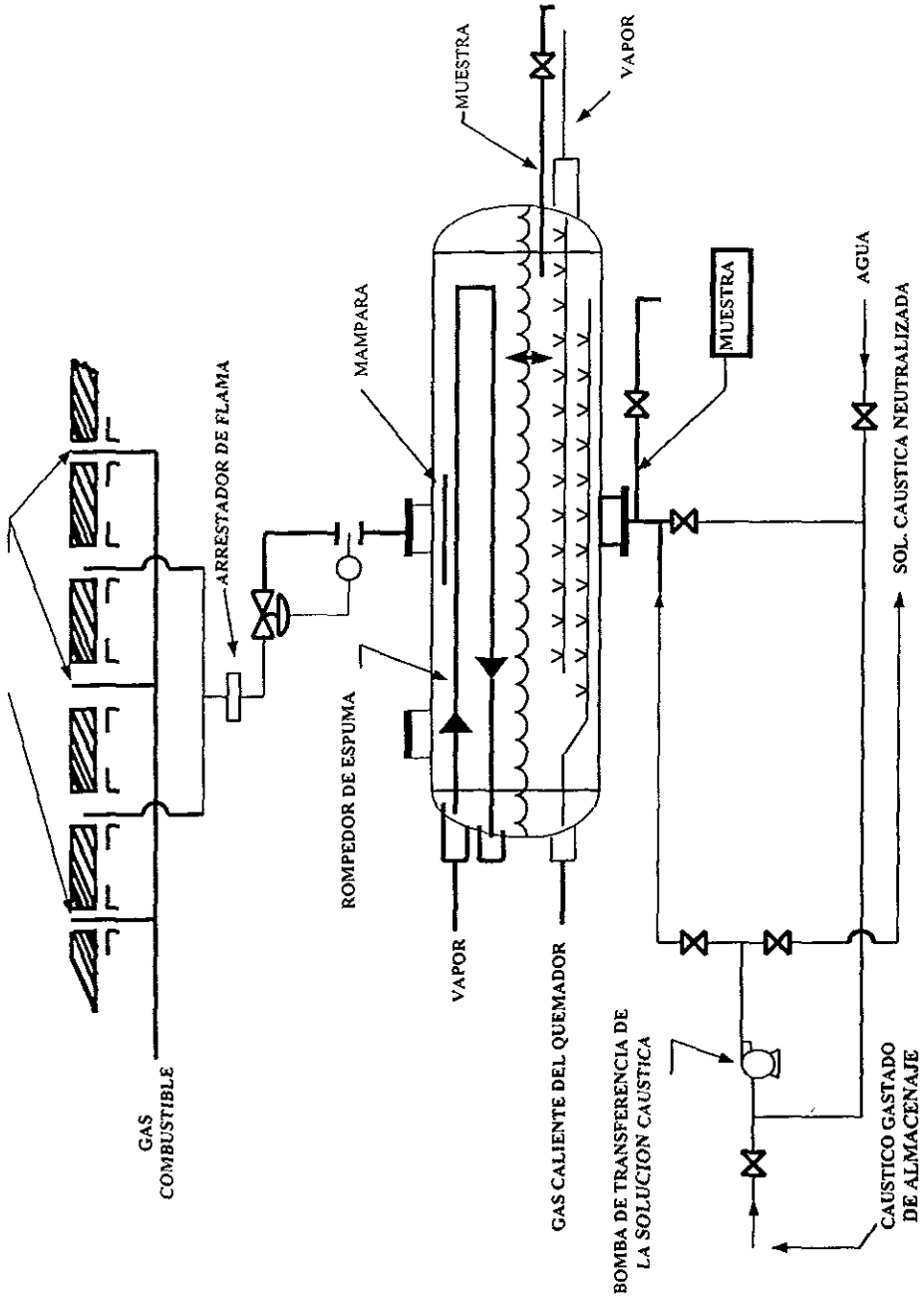
Se puede usar el CO_2 del gas de chimenea de la planta FCC para neutralizar el efluente cáustico gastado. Cuando el CO_2 se disuelve en agua se forma el ácido carbónico. El ácido carbónico es un ácido ligeramente más fuerte que el H_2S y mucho más ácido que el fenol, los mercaptanos, y algunos ácidos nafténicos. El ácido carbónico libera a los fenoles y mercaptanos de una solución cáustica gastada, y aunque el CO_2 tiene una potencia similar al H_2S , libera al H_2S , teniendo en cuenta que el H_2S liberado sale de la solución como gas. El CO_2 reacciona con el cáustico gastado para formar carbonato de sodio (Na_2CO_3). El bióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) del gas de chimenea forman ácidos cuando se disuelven en la solución cáustica gastada, y estos ácidos reaccionan rápidamente

con el efluente cáustico gastado para formar sales neutras. Además, la mayoría de las partículas son eliminadas por la solución cáustica gastada.

Normalmente, el gas de chimenea tiene de 15 a 20 psig (1.0 a 1.4 kg/cm³ manométricos); ésta presión es suficiente para permitir el contacto y mezclado con las soluciones cáusticas gastadas. Las condiciones y propiedades físicas del gas de chimenea disponible pueden variar, dependiendo de la unidad específica de FCC. Para la neutralización cáustica, el gas de chimenea debe tener la presión suficiente para mantener un flujo a través del neutralizador, la temperatura suficiente para evitar la condensación de agua y la formación de ácido antes del neutralizador, y CO₂ para neutralizar la sosa gastada.

La neutralización de la sosa gastada es una operación por lotes. En la Figura 2.2 se muestra un neutralizador cáustico típico. El neutralizador cáustico es un recipiente horizontal de acero al carbón. La sosa gastada se bombea del tanque de almacenamiento al recipiente de neutralización. La línea del gas de chimenea caliente se aísla para evitar la condensación del agua antes de que el gas de chimenea entre al recipiente de neutralización. Un distribuidor esparce el gas de chimenea en la sosa gastada. El gas sale del recipiente de neutralización y por medio de control de flujo pasa a un arrestador de flama y a un quemador para su incineración. Se suministra vapor para evitar la evaporación excesiva, que puede ocasionar la deshidratación, la deposición de sales, y un aumento de la concentración cáustica hasta el punto en que puede presentarse la fragilización del acero al carbón. Se coloca un serpentín de vapor en el espacio de vapores del neutralizador para que actúe como rompedor de espuma. La cantidad de aceites ácidos en la sosa neutralizada depende del contenido de aceite-ácido de la sosa gastada original y de la cantidad de fenóles evaporados y entrampados en el gas de chimenea que sale. Un neutralizador que tiene que procesar sosas gastadas con una gran cantidad de aceites ácidos deberá de contar con medios para desnatar los aceites ácidos separados.

FIGURA 22
NEUTRALIZADOR CAUSTICO USANDO GAS A
QUEMADORES DE LA PLANTA CATALITICA



2.5.1.3 NEUTRALIZACION 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 neutralización ácida sola. Además, el agotamiento con vapor nos permite una mejor extracción de H₂S del producto neutralizado.

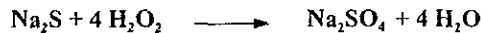
En una Unidad de neutralización y agotamiento con vapor. La sosa gastada se bombea a un recipiente de neutralización, donde reacciona con el H₂SO₄. El producto del reactor se mantiene en un pH de 6 o menor, para convertir un gran porcentaje del sulfuro de sodio a H₂S para el agotamiento. Se aumenta la 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 H₂S 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.

2.5.2 OXIDACIÓN

2.5.2.1 OXIDACION CON PEROXIDO DE HIDROGENO

El peróxido de hidrógeno es un fuerte oxidante que se puede usar para neutralizar los efluentes cáusticos sulfurosos. 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 se controlan.



El efluente cáustico sulfuroso se bombea a un reactor agitado, donde se mezcla con H₂O₂. El producto fluye de un primer hacia un segundo reactor, donde se ajusta el pH hasta menos de 9 con H₂SO₄. Cada reactor está equipado con serpentines de agua de enfriamiento

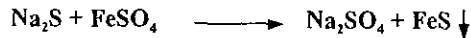
para disipar el calor de reacción y una línea de venteo para eliminar el H₂S o hidrocarburos ligeros que se liberan en las reacciones de neutralización. El gas de venteo es principalmente H₂S y se puede enviar a una unidad de recuperación de azufre o a incineración.

2.5.2.2 OXIDACIÓN CON AIRE

Al introducir un efluente cáustico sulfuroso a un medio reaccionante donde se tenga alta temperatura y presión y un exceso de oxígeno, se acelera la oxidación del Na₂S a Na₂S₂O₃ y Na₂SO₄. La oxidación del Na₂S se mejora al subir la temperatura y la presión.

2.5.3 PRECIPITACION DE SULFUROS CON SULFATO FERROSO

El sulfuro de sodio de los efluentes cáusticos sulfurosos reacciona con algunos cationes metálicos para producir precipitados de sulfuros metálicos insolubles. Uno de los cationes metálicos más usados es el sulfato ferroso (FeSO₄·7H₂O). 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 H₂SO₄. Normalmente, la alcalinidad del reactor se controla en un pH de 10. Para el H₂S 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 quitar el precipitado insoluble de sulfuro ferroso (FeS), el efluente del reactor se flocula, precipita y filtra. El pH del efluente líquido se ajusta con H₂SO₄, y se envía a tratamiento biológico. A los lodos de FeS se les elimina el agua en un filtro de prensa y luego se envían a eliminación.

El tratamiento con sulfato ferroso es efectivo para eliminar la concentración de Na_2S de los efluentes cáusticos sulfurosos. Sin embargo, la desventaja de este proceso, es la gran cantidad de lodos de FeS que se producen.

2.5.4 ELIMINACION DE SOLUCIONES CAUSTICAS POR INCINERACION

En algunas refinerías se usan incineradores de lecho fluidizado para eliminar las soluciones cáusticas gastadas. El efluente cáustico se quema y se transforma en cenizas de óxido de sodio (NaO) 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. 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 soluciones cáusticas no sea atractiva. Sin embargo, las ventajas de la incineración es la eliminación casi total de todos los desechos líquidos y sólidos generados en la refinería.

La materia prima para el proceso de la Compañía Merichem de Houston, Texas para la obtención de los fenoles, cresoles y xilenoles son las fracciones del petróleo de las refinerías. Sin embargo, los ácidos cresílicos puros tal como se obtienen de las refinerías requieren un procesamiento exhaustivo antes de obtener un producto de alta pureza.

Básicamente, el procesamiento del ácido cresílico consta de neutralización, purificación y refinación.

Las gasolinas de desintegración térmica o catalítica también contienen ácido sulfhídrico, mercaptanos y tiofenoles, los cuales son corrosivos, olorosos, y/o formadores de gomas, siendo perjudiciales para la gasolina. El tratamiento de las gasolinas de desintegración con soluciones cáusticas le quita la mayoría de estos compuestos y convierte a algunos en otros menos perjudiciales. Los ácidos cresílicos se extraen y concentran en la solución cáustica junto con el ácido sulfhídrico, mercaptanos y tiofenoles hasta que la solución cáustica se agota o "gasta", y debe de reponerse con solución cáustica fresca. Las sosas gastadas pueden tener hasta 47 % en volumen de ácido cresílico aunque normalmente promedian menos del 20 %. La concentración depende de la potencia de la sosa usada en el tratamiento. Las soluciones cáusticas más potentes contienen menos agua y, por lo tanto,

pueden absorber un porcentaje *proporcionalmente superior* de ácidos cresílicos. Esta relación se ve muy afectada por el contenido de azufre de la corriente. Actualmente solo se recupera el 40 % de los ácidos cresílicos contenidos en las *gasolinas de desintegración*, y los mercados de ácidos cresílicos están presionando para que haya una mayor recuperación.

Los cáusticos sulfurosos, que se obtienen del tratamiento de corrientes como el LPG, butanos, carga a alquilación y naftas, para eliminarle el H_2S y los mercaptanos ligeros, están mas diluidos, ya que la mayoría de estos tratamientos operan mejor cuando se usa una solución cáustica mas débil (13 % en peso o menos).

La dilución hace que el costo de manejar y transportar sosas gastadas sulfurosos sea muy alto por tonelada de producto seco. Las soluciones de sulfuros tienen algún valor después de su procesamiento, pero, desgraciadamente, los costos de transportación, procesamiento y mezclado casi siempre superan este valor, ocasionando que tengan un costo negativo para la refinería.

En la figura 2.3 se muestra un proceso típico para el tratamiento de las sosas gastadas

El proceso se inicia con una unidad de separación para extraer compuestos orgánicos de azufre e hidrocarburos disueltos que se recuperan y se venden. Luego, la sosa purificada se neutraliza con ácido sulfhídrico (*otra corriente residual de refinerías*), lo que hace que los ácidos cresílicos disueltos se separen y formen una capa superficial que contiene isómeros cresílicos. Luego estos se separan como isómeros individuales o como cortes a través de una serie de pasos de fraccionamiento que incluyen la destilación extractiva y la azeotrópica.

La capa acuosa del fondo que queda después de la neutralización es una solución diluida de sulfuro de sodio que extrae y concentra en un evaporador de triple efecto antes de venderla.

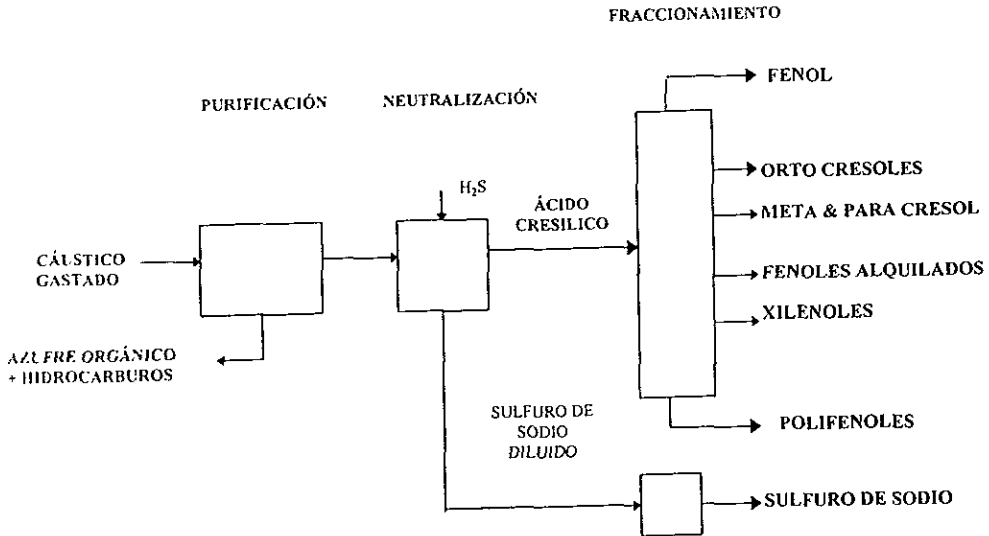


Fig. 2.3 Proceso para la recuperación de ácidos cresílicos y sulfuro de sodio a partir de las sosas gastadas de Refinerías

La distribución isomérica característica de los ácidos cresílicos obtenidos al desintegrar gasóleos de crudos diferentes determina la proporción de producción de los fenoles, cresoles y xilenoles. Las proporciones en las existencias de materia prima no varían mucho, aun cuando las diferentes refinerías produzcan distribuciones de isómeros de gran variabilidad.¹⁴

2.5.5 ELIMINACION A TRAVÉS DE CONTENEDORES DE DESECHOS

Los transportistas de desechos especializados en desechos industriales pueden acarrear el efluente cáustico hasta un quemador local o sitio de eliminación de desechos. El costo de eliminación de efluentes cáusticos a través de un contenedor de desechos puede ser de \$ 0.30 a \$ 2.15/gal o más, dependiendo de la localidad y las leyes que rigen en el sitio de eliminación de desechos.

Tabla 2.4 Uso final de los Productos

Fenoles, cresoles, xilenoles, ácidos cresílicos
Refinado de aceites lubricantes
Fosfato esterres para plastificantes vinílicos, fluidos funcionales, y aditivos de aceites lubricantes
Resinas fenólicas
Solvente de laca para alambre
Agente espumante para procesamiento de minerales
Agentes removedores de carbón y desengrasantes para compuestos de limpieza
Desinfectantes
Herbicidas
Antioxidantes
Productos farmacéuticos
Sulfuro de sodio e hidrosulfuro de sodio
Fabricación de pulpa de papel
Procesamiento de minerales
Producción de carbonato de sodio
Precipitación de iones metálicos pesados de efluentes para abatir la contaminación
Eliminación de oxígeno en síntesis químicas
Grabado de metales
Producción de polímeros de azufre
Procesamiento de metales para su recuperación y reuso

Además de los altos costos de eliminación, la refinería tiene que considerar el problema de la *responsabilidad final* por la corriente de desecho. El generador de la corriente de desecho comparte la responsabilidad a largo plazo del desecho cáustico, aun considerando que el efluente cáustico sea propiedad del transportista del desecho. En el futuro los cargos por *responsabilidad de la refinería* pueden ser un problema.

También para el transportista el recolectar y aceptar los desechos cáusticos puede ser un compromiso a largo plazo. Tomando en cuenta las cada vez más estrictas leyes ambientales con respecto al manejo y eliminación de contaminantes, el futuro a largo alcance de los lugares adecuados para la eliminación es incierto ¹⁰

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de las pruebas experimentales se realiza el proyecto de acuerdo con las siguientes etapas:

- Muestreo
- Caracterización
- Pruebas preliminares
- Tratamientos de sosas gastadas en el laboratorio

3.1 MUESTREO

Para el muestreo de las sosas gastadas se consideran las refinerías de Tula, Hgo. y de Salamanca, Gto., ya que en ambas se cuenta con los dos procesos de tratamiento, Merox y Oximer. Además, su cercanía con el DF nos permitió hacer visitas con mayor frecuencia, lo cual hubiera sido mas difícil, si se considera el resto de las refinerías.

En las visitas efectuadas, se obtuvo información acerca del manejo de las corrientes de sosas gastadas. De la misma manera, al obtener resultados de las pruebas de caracterización, y comentarlos con el personal de operación de las refinerías visitadas, este intercambio permite una mejor comprensión de los resultados obtenidos.

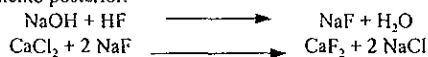
Para la obtención de las muestras se consideran dos opciones: la primera es la de tomar la muestra directamente en la planta, en su toma respectiva; la otra es hacerlo en el tanque que recibe las diferentes corrientes de sosas gastadas.

Tabla 3.1 Procesos de tratamiento cáustico de la Refinería "Ing. Antonio M. Amor" de Salamanca, Gto.

PLANTA	PROCESO	CONCENTRACIÓN
Primaria # 1	Endulzamiento de Gasolina	15 % peso
Primaria # 2 *	Endulzamiento de Gasolina	15 % peso
FCC	Merox de Gasolina	5-7 % peso
	Merox de LPG	5-7 % peso
U 13	Oximer de Gasolina	5-10 % peso
	Merox de LPG	5- 7 % peso
Alquilación **	Endulzamiento de Aceite Soluble en Acido	5 % peso

* Esta planta trata la gasolina del proceso TCC cuando esta última está en operación.

** Esta sosa recibe un tratamiento posterior.



La planta U 13 es la planta Desintegradora de residuos, la planta FCC es la de desintegración catalítica en fase fluida, y la planta TCC es la de desintegración catalítica térmica

Tabla 3.2 Muestras de la Refinería de Salamanca, Gto.

MUESTRA	PROCEDENCIA
TV 44 F	TRATAMIENTO MEROX
11 E *	DE LA GASOLINA DE FCC
FA 106	TRATAMIENTO OXIMER DE GASOLINA DE U 13
FB 901	ENDULZAMIENTO DE GASOLINA CON TCC EN OPERACION
TV 907 A	TANQUE DE MEZCLA DE SOSAS GASTADAS

* Esta muestra fue obtenida en la segunda visita a la refinería

Tabla 3.3 Muestras de la Refinería de Tula, Hgo.

MUESTRA	PROCEDENCIA
11 E	TRATAMIENTO MEROX DE LA GASOLINA DE FCC 1
138 F	TRATAMIENTO OXIMER DE GASOLINA
139 F *	DE PLANTA FCC 2
TV 100	TANQUE DE MEZCLA DE SOSAS GASTADAS

* En la segunda visita a la refinería se obtuvo más muestra

3.2 CARACTERIZACIÓN

3.2.1 Apariencia

Primeramente se verificó la apariencia de las muestras obtenidas

Tabla 3.4 Apariencia de las muestras de la Refinería “Ing. Antonio M. Amor” de Salamanca, Gto.

MUESTRA	PROCESO	APARIENCIA
TV 44 F	Tratamiento Merox de Gasolina de FCC	Una sola fase de coloración café a rojiza
FA 106	Tratamiento Oximer de corriente de Recuperadora de vapores de U 13	Líquido amarillo, de baja densidad, con sólidos negros que se depositan en el fondo
FB 901	Lavado cáustico de gasolina de Planta Primaria # 2	Líquido de amarillo a café claro de baja densidad sin sólidos en suspensión ni sedimentables.
11 E	Tratamiento Merox de gasolina de FCC	Una sola fase ligeramente viscosa de color negro a café oscuro.
TV 907 A	Tanque de almacenamiento de sosas gastadas.	Dos fases, una superior de hidrocarburo ligero de color amarillo, la fase inferior es viscosa y de color café rojizo a negro

Tabla 3.5 Apariencia de las muestras de la Refinería “Miguel Hidalgo” de Tula, Hgo.

MUESTRA	PROCESO	APARIENCIA
11 E	Tratamiento Merox de Gasolina de FCC 1	Una sola fase ligeramente viscosa de color negro a café oscuro
138 F	Prelavador cáustico de Tratamiento Oximer de Gasolina de FCC 2	Líquido de color amarillo a café con sólidos negros en la superficie
139 F	Tratamiento Oximer de la gasolina de FCC 2	Fase superior de hidrocarburos ligeros con fase inferior de color negro y muy viscosa. Olor penetrante.
TV 100	Mezcla de sosas gastadas	Fase superior de hidrocarburos ligeros con fase inferior viscosa de color café rojizo

A continuación se hace una descripción de las pruebas empleadas para la caracterización fisicoquímica de las muestras.

3.2.2 Determinación de pH

La determinación de pH se efectúa con el método ASTM D 1293-84, Standard Test Methods for pH of Water .

Este método cubre la determinación del pH con un potenciómetro, usando como *sensor un electrodo de vidrio*. Se puede usar tanto para mediciones precisas de laboratorio, como para mediciones continuas o de rutina.

El medidor de pH y los electrodos asociados se estandarizan contra dos soluciones *buffer de referencia que engloban el pH estimado de la muestra*.

El pH de una solución acuosa se deriva de E , la fuerza electromotriz (*fem*) de la celda:

electrodo de vidrio |solución||electrodo de referencia

(donde la línea vertical doble representa un empalme líquido) cuando los electrodos se sumergen en la solución en la posición indicada, y E_s es la fuerza electromotriz obtenida cuando los electrodos se sumergen en una solución buffer de referencia. El signo de la medida de la *diferencia de potencial de muchos potenciómetros debe de invertirse*, ya que la configuración de los electrodos usada con estos medidores es la siguiente:

electrodo de referencia|solución|electrodo de vidrio

Con el pH asignado para el buffer de referencia denominado como pH_s , E y E_s expresados en volts, tenemos lo siguiente:

$$pH = pH_s = (E - E_s) * F / (2.3026 RT)$$

donde:

F = Faradio, 96 487.0 C/eq ,

R = Constante de los gases, 8.31433 J/ K mol, y

T = Temperatura absoluta, $t (^{\circ} \text{C}) + 273.15$.

La determinación del pH de la muestra nos da un indicio de su tendencia ácida o alcalina. No es una medida de la acidez o alcalinidad de una muestra acuosa. La medición del pH es una consideración importante para determinar la acción corrosiva del agua y nos permite seleccionar el tratamiento adecuado para el agua usada en los procesos industriales.

El potenciómetro es calibrado con soluciones buffer de pH 12.45 (solución de hidróxido de calcio); pH 10.01 (solución de bicarbonato y carbonato de sodio); pH 6.88 (solución de fosfatos); y de pH 4.00 (solución de ftalato). Se utiliza un Potenciómetro Extech modelo 695 con capacidad para efectuar lecturas de pH, voltaje y conductividad. Se coloca la muestra en un matraz de tres vías herméticamente cerrado, con el electrodo y el sensor de temperatura sumergidos en la muestra. Cualquier emisión del matraz sale a través de un tubo que se conecta por medio de manguera de hule flexible a una probeta que contiene solución de dietanol amina (DEA) 5 N. De aquí se conecta a otra probeta con solución de NaOH 1 N. Las emisiones de esta segunda probeta se hacen pasar por un mechero. Esta determinación se realiza con agitación constante y registrando el pH a 25 °C.

El material empleado para hacer la determinación de pH es:

Potenciómetro Extech modelo 695

Matraz de tres vías de 250 mL

Agitador electromagnético

Probetas de 100 y 50 mL

Mechero

Manguera flexible de hule

Tapones de hule o septas



Figura 3.1 Sistema para la determinación de pH

3.2.3. Determinación del Peso Específico

Se utiliza el método ASTM D 1298-85 Standard Practice for Density, Relative density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.

Con ésta práctica se cubre la determinación en el laboratorio, por medio de un hidrómetro de vidrio, de la densidad, densidad relativa (gravedad específica), o gravedad API del petróleo crudo, productos del petróleo, o mezclas de petróleo y productos no petrolíferos manejados normalmente como líquidos, y con una presión de vapor Reid de 26 lb (179 kPa) o menor. Los valores se miden con un hidrómetro a temperaturas adecuadas, las lecturas de densidad se corrigen a 15 °C, y las lecturas de densidad relativa (gravedad específica) y de gravedad API se corrigen a 60 °F, por medio de Tablas Estándar Internacionales. La prueba consiste en poner la muestra en una probeta de tamaño adecuado al hidrómetro cuya escala contenga la densidad aproximada de la muestra. Se introduce el hidrómetro de tal manera que flote en la muestra, quedando la superficie de la

muestra cortando la escala del hidrómetro. Se lee el valor de la escala y la temperatura de la muestra. Se hace la corrección para 15 °C, y se considera como densidad.

El material que se uso es:

- Hidrómetros de diferentes escalas desde 1.000 hasta 1.500 de 20/4°C
- Probeta de 250 mL
- Termómetro de -20 a 102 °C
- Tapones de hule o septas

3.2.4. Determinación de alcalinidad total y % gastado (bases débiles)

Aquí se aplica el método UOP 209-76T Potentiometric Analysis of Used Refinery Caustic Solutions.

Con este método se determinan las bases fuertes, bases débiles (% de cáustico gastado) y la alcalinidad total de las soluciones cáusticas de las refinerías. El método se aplica tanto a soluciones cáusticas de prelavado, como a soluciones cáusticas de circulación de Merox.

La titulación de las bases fuertes hasta un punto final en un rango de pH de 9 hasta 6 incluye hidróxido de sodio, la mitad del carbonato de sodio, la mitad del sulfuro de sodio, alquilmercapturos de sodio y fenolatos de sodio.

La titulación de las bases débiles desde un pH de alrededor de 6 hasta un punto final en el rango de 4 a 3 incluye bicarbonato de sodio, disulfuro de sodio, naftenatos de sodio y tiofenolatos de sodio (aril mercapturos de sodio).

Las sales de los ácidos fuertes, tales como cloruro de sodio, sulfato de sodio, tiosulfato de sodio y alquilsulfonatos de sodio, no son básicos y no se titulan.

La diferencia entre las bases totales (bases fuertes mas bases débiles) determinadas por titulación y la concentración básica indicada por la gravedad específica es un indicio de las sales de sodio no titulables presentes.

El método consiste básicamente en los siguientes pasos:

Se toman 25 mL de muestra y se aforan a 500 mL con agua destilada. Del aforo se toma una alícuota de 10 mL, a la cual se agregan 100 mL de agua destilada. Se coloca esta

dilución en un matraz herméticamente cerrado. Se inicia la agitación y enseguida la titulación de la muestra con HCl 0.1 N, en incrementos de 0.2 mL. Se anotan los datos de pH y volumen de ácido agregado.

El material y equipo empleados para la prueba son:

- Potenciometro Extech, ya mencionado
- Bureta de 50 mL
- Matraz de tres bocas de 250 mL
- Agitador electromagnético
- Probetas de 70 y 45 mL
- Mangueras de hule flexible
- Mechero de gas
- Tapones de hule o septas

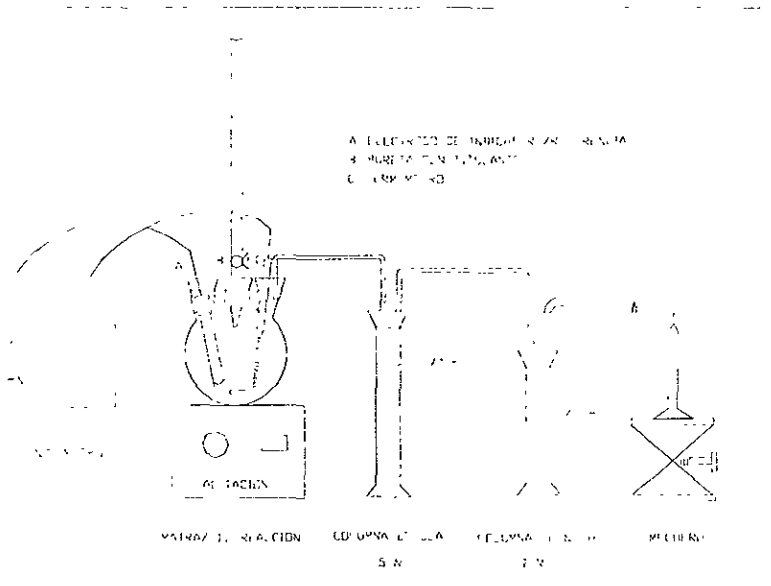


Figura 3.2 Sistema para la determinación de alcalinidad total, % gastado y sulfuros y mercapturos

La cuantificación de la alcalinidad considera las curvas potenciométricas de pH. En la curva potenciométrica 3.1 correspondiente a la muestra 139 F, se observan dos

inflexiones pronunciadas. Para la determinación del punto de equivalencia se traza una gráfica de diferencial de pH contra diferencial de volumen (primera derivada), el máximo determina el punto final o punto de equivalencia. En la gráfica 3.1 se muestra la primera derivada, donde claramente se observan dos puntos de equivalencia. El primer punto determina la base fuerte presente que se encuentra en un volumen de 28.2 mL y a un pH de 8.27.

Para calcular la base fuerte se emplea la siguiente fórmula:

$$\text{Base fuerte (B), \% en peso de NaOH} = (4FDE)/(WV)$$

donde:

F = Volumen de ácido necesario para alcanzar el primer punto de equivalencia entre 6 y 9 de pH = 28.2 mL

D = Normalidad del ácido = 0.0917 N

E = Volumen de dilución original = 500 mL

W = Peso de la muestra = 30.497 g

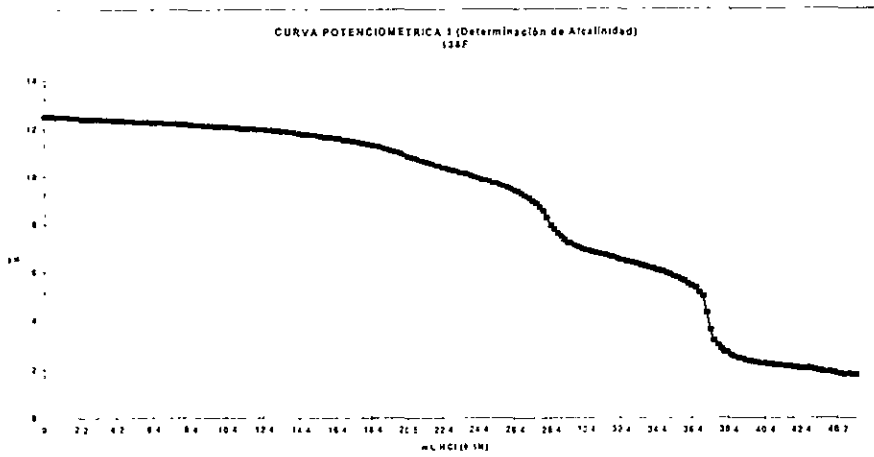
V = Volumen de la alicuota = 10 mL

$$\text{Base fuerte (B), \% en peso como NaOH} = 16.958$$

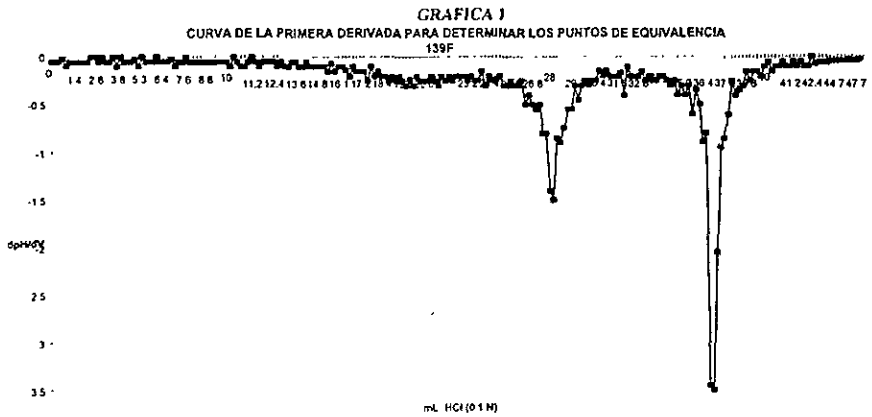
La alcalinidad total se determina a partir del segundo punto de equivalencia. Como se puede observar en la gráfica 1, éste corresponde a un volumen de 37.2 mL y como se muestra en la Curva potenciométrica # 1, corresponde a un valor de pH de 4.32.

$$\text{Alcalinidad total (A) como \% en peso de NaOH} = (4CDE)/(WV)$$

Curva potenciométrica 3.1.



Gráfica de la 1ª Derivada 3.1



donde:

C = Volumen necesario para alcanzar el segundo punto de equivalencia a un pH entre 3 y 4 = 37.2 mL

D = Normalidad del ácido = 0.0917 N

E = Volumen de dilución original de la muestra = 500 mL

W = Peso de la muestra = 30.497 g

V = Volumen de alícuota = 10 mL

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

Para el cálculo del porcentaje gastado se emplea la siguiente fórmula:

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

donde:

A = Alcalinidad total (% en peso) = 22.37

B = Base fuerte (% en peso) = 16.958

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

3.2.5 Determinación de aceites ácidos

Para esta determinación se usa el método UOP 743-73T Acid Oils in Refinery Caustic by Liberation. Este método consiste en la neutralización de la sosa hasta un pH de 3 con HCl para asegurar la liberación de los aceites ácidos, cuyo porcentaje en peso se determina por gravimetría.

El procedimiento empleado es el siguiente:

Se toman 50 mL de una muestra de sosa gastada, y se pesan. Se coloca la muestra en un matraz de tres bocas. Se efectúa la neutralización con HCl (36.7 %), agregándolo lentamente para evitar incrementos bruscos de temperatura y emisiones considerables de

gases. La muestra se mantiene en un baño de enfriamiento que contiene agua con hielo, para mantener la temperatura de la muestra entre 4 y 6 ° C. Una vez que se obtiene un pH de 3, se deja enfriar la muestra hasta que llegue a la temperatura ambiente. Se vacía la muestra a un embudo de separación. Se separa la fase orgánica y se pesa.

El material y equipo necesarios para la prueba consiste de lo siguiente:

- Bureta de 50 mL
- Potenciometro para lectura de pH y Temperatura
- Matraz de 3 bocas de 250 mL
- Agitador electromagnético
- Probetas de 100 y 50 mL
- Mangueras de hule flexible
- Mechero
- Tapones de hule o septas
- Balanza analítica
- Embudo de separación

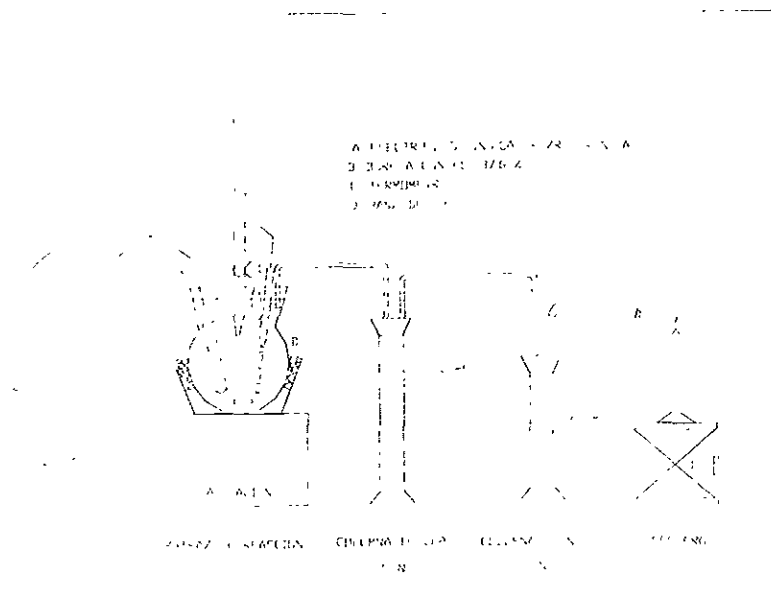


Figura 3.3. Sistema para la determinación de aceites ácidos

El porcentaje en peso de aceites ácidos se determina con el peso de la muestra y el peso de los aceites ácidos recuperados.

Para el cálculo se emplea la siguiente fórmula:

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

Para la muestra 139 F se tiene:

$$E = \text{Peso de aceites ácidos recuperados (g)} = 14.698$$

$$F = \text{Peso de muestra (g)} = 62.537$$

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

3.2.6 Determinación de sulfuros y mercapturos de sodio

La determinación se hace con el método UOP 209-76T Potentiometric Analysis of Used Refinery Caustic Solutions.

De acuerdo con el método, se pesa una cantidad de muestra que está en función de la cantidad esperada de sulfuros y mercapturos y se mezcla con 100 mL de solvente de titulación. Este solvente mantiene a la muestra en un ambiente inerte, evitando la oxidación de los mercaptanos con el aire antes de cuantificarlos. El solvente está preparado con volúmenes iguales de alcohol isopropílico y solución 1 N de hidróxido de sodio y 1% en volumen de hidróxido de amonio. La solución se guarda en atmósfera inerte.

La muestra se titula con AgNO_3 en solución alcohólica 0.1 N ó 0.01 N dependiendo de la cantidad de sulfuros y mercapturos presentes. Se agrega el AgNO_3 en incrementos de 0.5 mL y cerca del punto de equivalencia de 0.2 mL. Se anota el mV y los mL gastados de AgNO_3 en cada adición. En el apéndice se muestran las curvas de titulación.

El equipo y material usados son similares a los de la determinación de alcalinidad, solo que se usa un electrodo de ion selectivo $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ de marca Phoenix, y el titulante es AgNO_3 .

Para cuantificar los sulfuros y mercapturos se emplean las curvas potenciometricas de titulaci3n. Como se observa en la Curva 3.2 para la muestra 139 F, hay dos cambios de voltaje. Para determinar los puntos de equivalencia se traza la gr1fica de diferencial de voltaje contra diferencial de volumen (primera derivada), el m1ximo determina el punto final o punto de equivalencia. En la gr1fica 3.2 se tiene la primera derivada, donde claramente se observan los dos puntos de equivalencia. El primer punto determina la cantidad de sulfuros presentes y se tiene a - 662 mV, que corresponde a un volumen agregado de 1 mL de AgNO₃.

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

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

donde:

A = Volumen en mL de AgNO₃ empleados para alcanzar el punto final del ion sulfuro a un voltaje aproximado de - 0.350 V = 1

N = Normalidad de la soluci3n de AgNO₃ = 0.1 N

W₁ = Peso de muestra, g = 1.1

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

El segundo punto de equivalencia determina la cantidad de mercapturos de sodio presentes, en la gr1fica 3.2 se observa que este valor corresponde a un volumen de 13.6 mL y como se observa en la curva potenciom1trica corresponde a un voltaje de -225 mV.

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

$$\text{Mercapturo de sodio, \% peso} = 3.2 (B-A) * N / W_1$$

donde:

B = Volumen de AgNO₃, mL, necesarios para alcanzar el punto final del ion mercapturo a un voltaje aproximado de = 0.100 V = 13.6

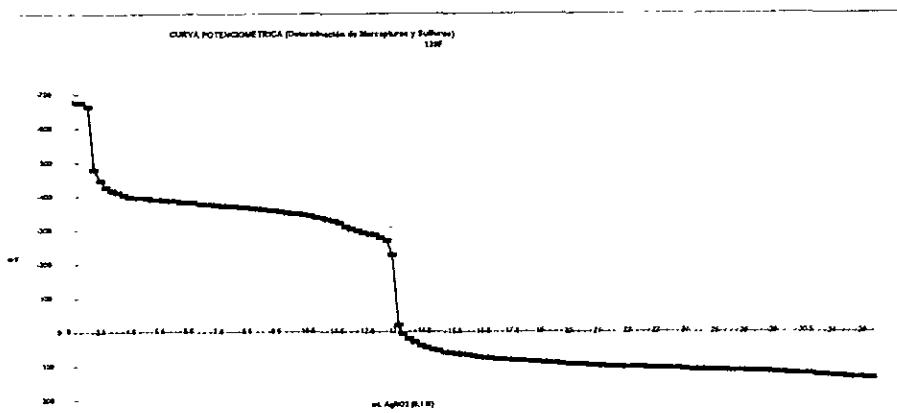
A = Volumen de AgNO_3 , mL, necesarios para alcanzar el punto final del ion sulfuro a un voltaje aproximado de $-0.350 \text{ V} \approx 1$

N = Normalidad de la solución de $\text{AgNO}_3 = 0.1$

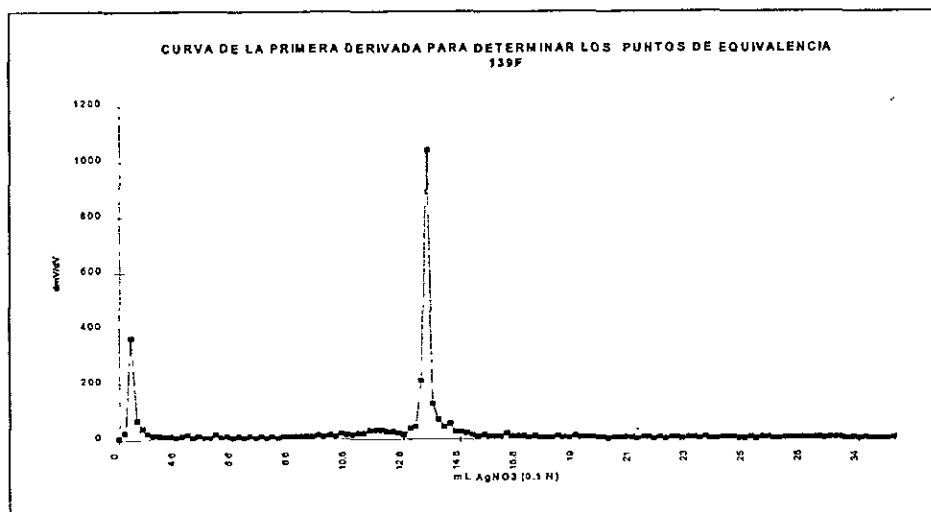
W_1 = Peso de muestra, g = 1.1

Mercapturo de sodio, % peso ≈ 3.66

Curva Potenciométrica 3.2



Gráfica 3.2



3.2.7 Determinación de fenoles y tiofenoles

Para esta determinación se usa el método UOP 262-91 Phenols and Thiophenols in Petroleum Products by Spectrophotometry.

Este método se usa para determinar fenoles y tiofenoles en gasolinas, soluciones cáusticas de refinerías y ácidos cresílicos crudos generados por estas soluciones. Para este método, el término **fenoles** se refiere a mezclas de fenol, cresoles, xilenoles y otros compuestos *fenólicos que típicamente se encuentran en estas muestras*. De la misma manera, los tiofenoles se refieren a compuestos análogos de azufre. Para las soluciones cáusticas de refinerías, el rango de detección es de 0.01 hasta 40 % en peso. El espectro de absorción en ultravioleta de la solución cáustica se registra y se usa una técnica de corrección de línea base para compensar la absorción de fondo de la muestra. Se usan las absorciones molares promedio para calcular el % en peso de fenoles y tiofenoles.

Se preparan las muestras, pesando hasta el decimal más cercano, en un matraz volumétrico de 50 mL. Se afora a la marca con hidróxido de sodio al 10 %. Se diluye una porción de esta solución con hidróxido de sodio al 0.4 % hasta tener las absorbancias a 265 y 290 nm en el rango de 0.2 a 0.8. Se miden las absorbancias a 350, 325, 290, 265, y 238 nm.

El equipo y material empleado consiste de:

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

Tabla 3.6 Absorbancias de la muestra 139 F a las diferentes longitudes de onda.

$\lambda(\text{nm})$	235.92	262.63	289.82	325.19	350.13
Absorbancia	0.448	0.443	0.150	0.0065	0.00415

La cantidad de fenoles y tiofenoles se determina con las lecturas de absorbancia a partir de los espectros de ultravioleta.

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

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

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

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

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

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

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

$$A_b^{238} = A^{238} - A_d^{238} = 0.0150$$

Para calcular la absorción, lo que nos indicara la cantidad de fenoles y tiofenoles, se necesita saber la concentración de la muestra. Para la muestra 139 F fue necesario hacer tres diluciones para obtener un valor de absorbancia entre 0.2 y 0.8. La concentración se calcula de la siguiente manera:

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

donde:

W = peso de la muestra, mg = 31

V_1 = Volumen, mL, de alícuota tomada en 1ª dilución = 7.5

V_2 = Volumen, mL, al que se afora la 1ª dilución = 50

V_3 = Volumen, mL, de alícuota tomada en 2ª dilución = 12.5

V_4 = Volumen, mL, al que se afora la 2ª dilución = 25

V_5 = Volumen, mL de alícuota tomada en 3ª dilución = 14

V_6 = Volumen, mL, al que se afora la 3ª dilución = 25

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

En seguida se calcula la absorción:

$$a^{290} = A_b^{290} / (l * C) = 5.41 \text{ L/g cm}$$

$$a^{265} = A_b^{265} / (l * C) = 16.56 \text{ L/g cm}$$

$$a^{238} = A_b^{238} / (l * C) = 16.65 \text{ L/g cm}$$

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

Si a^{238}/a^{290} es menor que 4, se considera poco significativa la interferencia por mercaptanos, calculando los fenoles con la siguiente fórmula:

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

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

Si a^{238}/a^{290} es mayor que 4, la interferencia por mercaptanos es considerada significativa y la cantidad de fenoles y tiofenoles se calcula con la siguiente fórmula:

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

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

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

Para la muestra 139 F, se tiene que $a^{238}/a^{290} = 3.07$. Esta relación es menor que 4, por lo tanto la interferencia de los mercaptanos no es significativa, y se tienen los siguientes resultados:

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

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

3.3 Resultados de caracterización

A continuación se muestran los resultados obtenidos al caracterizar las muestras de ambas refinerías.

TABLA 3.7 CARACTERIZACION DE MUESTRAS OBTENIDAS EN LA PRIMERA VISITA A LA REFINERÍA "ING. ANTONIO M. AMOR", SALAMANCA, GTO., (14/VII/97)

PROCESO	T. Mercox de Gasolina de Planta FCC	T. Oximer de gasolina de U-13	T. Gasolina de Planta Primaria #2 con gasolina de Planta TCC	Mezcla de sosas gastadas
MUESTRA	TV 44 F	FA 106	FB 901	TV 907 A
Prueba	R e s u l t a d o s			
pH (25 ° C)	13.42	12.15	12.82	13.62
Peso Especifico 20/4 ° C	1.081	1.045	1.047	1.078
Alcalinidad total (% peso de NaOH)	6.51	5.52	6.52	4.47
% Gastado, (Bases débiles)	61.36	94.44	71.12	23.33
Aceites Acidos, % peso	2.41	< 1	18.11	3.91
Na ₂ S, % peso	2.27	3.52	2.88	0.096
Mercaptanos, % peso	0.23	0.0	1.504	0.096
Fenoles, % peso	2.39	1.33	13.71	2.29
Tiofenoles, % peso	0.29	0.89	11.68	0.24

TABLA 3.8 CARACTERIZACION DE MUESTRAS OBTENIDAS EN LA SEGUNDA VISITA A LA REFINERÍA “ING. ANTONIO M. AMOR”, SALAMANCA, GTO. (9/XI/97)

PROCESO	T. Merax de Gasolina de FCC
MUESTRA	11 E
PRUEBAS	RESULTADOS
pH (25 ° C)	13.62
Peso Especifico 20/4 ° C	1.136
Alcalinidad total (% peso de NaOH)	5.91
% Gastado (bases débiles)	30.95
Accetes ácidos (% peso)	25.57
Na ₂ S (% peso)	0.029
Mercaptanos (% peso)	0.026
Fenoles (% peso)	5.76
Tiofenoles (% peso)	0.53

TABLA 3.9 CARACTERIZACION DE MUESTRAS OBTENIDAS EN LA PRIMERA VISITA A LA REFINERÍA “MIGUEL HIDALGO”, TULA, HGO. (12/V/97)

PROCESO	T. Merax de gasolina de FCC 1	T. Oximer de gasolina de FCC 2		Mezcla de sosas gastadas
MUESTRA	11 E	138 F	139 F	TV 100
Pruebas	Resultados			
pH (25 ° C)	13.06	13.51	13.78	13.4
Peso Especifico 20/4 ° C	1.242	1.141	1.253	1.153
Alcalinidad total, (% peso de NaOH)	7.47	11.64	22.37	14.99
% Gastado, (bases débiles)	42.87	41.09	24.19	54.69
Accetes ácidos, (% peso)	11.44	14.33	23.5	4.56
Na ₂ S, (% peso)	0.0	0.73	0.14	5.8
Mercaptanos, (% peso)	0.64	2.62	3.66	0.66
Fenoles, (% peso)	4.77	8.84	12.16	1.98
Tiofenoles, (% peso)	2.13	12.12	13.22	1.64

TABLA 3.10 CARACTERIZACION DE MUESTRAS OBTENIDAS EN LA SEGUNDA VISITA A LA REFINERÍA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO. (19/IX/97)

PROCESO	T. Oximer de la gasolina de Planta FCC 2	
MUESTRA	138 F	139 F
Pruebas	Resultados	
pH (25 ° C)	13.34	13.57
Peso Específico 20/4 ° C	1.096	1.182
Alcalinidad total, (% peso de NaOH)	8.76	19.28
% Gastado, (bases débiles)	18.38	57.88
Aceites ácidos, (% peso)	< 1.0	61.93
Na ₂ S, (% peso)	0.93	1.38
Mercaptanos, (% peso)	0.0	7.85
Fenoles, (% peso)	0.013	16.16
Tiofenoles, (% peso)	0.08	13.95

3.4 CONCLUSIONES PRELIMINARES

De los resultados obtenidos se confirma lo siguiente:

- El Proceso Oximer, al trabajar con concentraciones mayores de NaOH, logra retener una mayor cantidad de aceites ácidos.
- Dentro del proceso Oximer también se tomó muestra del prelavador cáustico, 138 F, y se observa también la menor concentración de NaOH, y por consiguiente, una concentración menor de aceites ácidos.
- Se observa que el proceso Oximer, aplicado a la gasolina de la Desintegradora de Residuos tiene baja concentración de fenoles.

En resumen, se mantiene la tendencia a una mayor concentración de fenoles en el tratamiento Oximer de las gasolinas de las plantas TCC de ambas refinerías.

3.5 PRUEBAS PRELIMINARES

Tomando en consideración el punto 3.4 se pueden seleccionar las sosas gastadas que pudieran ser más convenientes de tratar para recuperar los aromáticos. Se tiene la opción de hacerlo con las sosas gastadas de los procesos de tratamiento de las gasolinas del craqueo catalítico, tanto térmico como fluidizado, o una mezcla de las sosas de ambos procesos.

De acuerdo con las fuentes consultadas, uno de los procesos para recuperar la fase orgánica de las sosas gastadas consiste en la neutralización, en donde se recupera la fase orgánica en una gran proporción. La fase orgánica no recuperada, que se va con la fase acuosa se puede recuperar por medio de extracción líquido-líquido. Dependiendo de la pureza deseada del agua recuperada, también se puede hacer uso de tratamientos biológicos posteriores a la extracción.

3.5.1 NEUTRALIZACION

Considerando la literatura técnica que se consulta, la neutralización se lleva a cabo entre otras alternativas con ácidos minerales. En base a ello se hicieron pruebas con H_2SO_4 ,

3.5.1.1 Neutralización I

Se utiliza H_2SO_4 1:1 con agua para neutralizar 50 mL (56.8 g) de la muestra 11E de la Refinería de Salamanca. Se observa la formación de dos fases: Una capa orgánica superior, y una capa inferior acuosa. La reacción se lleva a cabo hasta un $pH = 2.0$, una $T = 27.2^\circ C$, utilizando para ello 48 mL de ácido diluido.

La muestra original, en base al análisis cromatográfico, tiene:

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

* incluye agua; m-butyl fenol; 2,3,5 trimetil fenol y 2,4 xilenol.

La fase orgánica recuperada, 5.4 g, es ligeramente viscosa y de color café oscuro.

El análisis cromatográfico de la fase orgánica reporta:

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

* incluye agua; m-butil fenol; 2,3,5 trimetil fenol y 2,4 xilenol.

Considerando las cantidades iniciales de fenol y m-cresol en la muestra y la cantidad presente en la fase orgánica, la recuperación es de:

fenol	38.21 %
m-cresol	13.36 %

3.5.1.2 Neutralización 2

Se hace una neutralización con H_2SO_4 concentrado para la muestra 11 E. En este caso se observa una separación de fases muy evidente. La fase orgánica es de color café oscuro y ligeramente viscosa, recuperándose 15.1 g. La neutralización se lleva hasta un pH de 1.62; una temperatura de 37.5 ° C, agregando 19 mL de ácido.

El análisis cromatográfico de la fase orgánica reporta lo siguiente:

fenol	57.14 %
m-cresol	9.75 %
otros *	33.11 %

* incluye agua; m-butil fenol; 2,3,5 trimetil fenol y 2,4 xilenol.

De acuerdo con los resultados anteriores, se tiene la siguiente recuperación:

fenol	84.30 %
m-cresol	42.21 %

3.5.1.3 Neutralización 3

Se hace otra neutralización con una muestra diferente, 139 F muestreada el día 19/IX/97 de la Refinería de Tula usando H_2SO_4 concentrado, y se observa la separación de

las fases. La fase orgánica obtenida es de color café claro y se recuperan 10.89 g. La neutralización se lleva hasta un pH = 5.05, una temperatura de 25.8 ° C, agregando para ello 5 mL de ácido.

El análisis cromatográfico de esta sosa reporta lo siguiente:

fenol	28.18 %
m-cresol	15.62 %
otros *	56.20 %

* incluye agua; m-butyl fenol; 2,3,5 trimetil fenol y 2,4 xilenol.

El análisis cromatográfico de la fase orgánica reporta:

fenol	36.96 %
m-cresol	31.24 %
otros *	31.80 %

* incluye agua; m-butyl fenol; 2,3,5 trimetil fenol y 2,4 xilenol.

Estos resultados nos muestran el siguiente porcentaje de recuperación:

fenol	24.16 %
m-cresol	36.85 %

3.5.2 EXTRACCION

Como se puede observar el porcentaje de recuperación es muy bajo, razón por la cual se efectúa la extracción con dos tipos de solventes: Eter y Tolueno.

3.5.2.1 Extracción 1

De la neutralización de la muestra 11 E con ácido diluido, se toman 30 mL de la fase acuosa y se realizan tres extracciones con éter. Se toman otros 30 mL de la fase acuosa y se realizan tres extracciones con tolueno. En ambos casos tenemos la formación de dos fases.

En la Tabla 3.11 se muestran los resultados del análisis cromatográfico.

Tabla 3.11 Análisis cromatográfico de las fases orgánicas de la extracción 1

Solvente de extracción	Eter	Tolueno
Componentes		
Eter, %	94.52	
Tolueno, %		98.08
Fenoles, %	4.95	1.54
Otros, %	0.38	0.38

En la Tabla 3.12 se muestra el análisis de UV tenemos la concentración de fenoles para las fases acuosas obtenidas en extracción 1.

Tabla 3.12 Concentración de fenoles y tiofenoles después de la extracción 1

Solvente de extracción	Eter	Tolueno
Componentes		
Fenoles, %	0.3065	0.2452
Tiofenoles, %	0.2130	0.3640

3.5.2.2 Extracción 2

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

En la Tabla 3.13 se muestra el análisis cromatográfico de las fases orgánicas de esta extracción.

En la Tabla 3.14 se muestran los resultados del análisis de UV donde se tiene la concentración de fenoles y tiofenoles para las fases acuosas obtenidas en la extracción 2.

Tabla 3.13 Análisis cromatográfico de las fases orgánicas de la extracción 2

Solvente de extracción	Eter	Tolueno
Componentes		
Eter, %	96.04	
Tolueno, %		97.45
Fenoles	3.43	2.08
Otros	0.53	0.47

Tabla 3.14 Concentración de fenoles y tiofenoles después de la extracción 2

Solvente de extracción	Eter	Tolueno
Componentes		
Fenoles, %	0.1127	0.1147
Tiofenoles, %	0.2040	0.2560

3.5.2.3 Extracción 3

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

En la Tabla 3.15 se muestra el análisis cromatográfico de las fases orgánicas de esta extracción.

Tabla 3.15 Análisis cromatográfico de las fases orgánicas de la extracción 3

Solvente de extracción	Eter	Tolueno
Componentes		
Eter, %	89.17	
Tolueno, %		90.31
Fenoles	5.25	2.93
Otros	5.58	6.76

En la Tabla 3.16 se muestran los resultados del análisis de UV donde se tiene la concentración de fenoles y tiofenoles para las fases acuosas obtenidas en la extracción 3.

Tabla 3.16 Concentración de fenoles y tiofenoles después de la extracción 3

Solvente de extracción	Eter	Tolueno
Componentes		
Fenoles, %	3.094	7.426
Tiofenoles, %	7.089	2.969

3.6 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE PRUEBAS PRELIMINARES

3.6.1 Muestreo

Algunos factores que se presentan al muestrear son:

1. No siempre coincidía el muestreo con la operación de la planta.
2. Algunas veces la sosa se acababa de cambiar, y no estaba lo suficientemente gastada, razón por la cual no se toma muestra.

3.6.2 Caracterización

3.6.2.1 Muestras de la Refinería de Tula

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

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

2. En particular la muestra obtenida del tanque 139 F es la que contiene mayor cantidad de fenoles y es de esperarse ya que la sosa que se utiliza para el lavado en la sección de endulzamiento está a una concentración mayor del 19% en peso en comparación con la sosa utilizada para la sección de prelavado del tanque 138 F que es del 6% en peso como se informó por el Jefe de Turno de la Planta FCC 2.

3.6.2.2 Muestras de la Refinería de Salamanca

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

1. La sosa gastada que trata la gasolina de la planta Primaria # 2 presenta gran cantidad de fenoles debido a que cuando se realizó el muestreo estaba recibiendo también gasolina de la planta de TCC (Desintegración catalítica térmica).

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

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

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

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

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

3.6.3 Neutralización

De los resultados obtenidos se interpreta que:

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

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

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

3.6.4 Extracción

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

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

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

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

4. Para evaluar la eficiencia de extracción se toman los datos generados por el análisis UV a partir de los cuales se obtienen los siguientes resultados

3.6.4.1 EFICIENCIA DE EXTRACCION PARA LA MUESTRA II E

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

TABLA 3.17 COMPOSICION DE MUESTRA 11 E

COMPUESTO	% EN PESO	GRAMOS
Fenoles	5.76	3.27
Tiofenoles	0.53	0.301

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

TABLA 3.18 COMPOSICION DE FASE ACUOSA DESPUÉS DE EXTRACCION CON ÉTER

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

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

TABLA 3.19 COMPOSICION DE FASE ACUOSA DESPUÉS DE EXTRACCION CON TOLUENO

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

Con los resultados anteriores, obtenemos la eficiencia de extracción.

TABLA 3.20 EFICIENCIA DE EXTRACCION PARA LA MUESTRA 11 E

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

3.6.4.2 EFICIENCIA DE EXTRACCION PARA LA MUESTRA 139 F

Para la muestra 139F, de la cual tomamos 50 mL, equivalentes a 59.1 g, se tiene que:

TABLA 3.21 COMPOSICION DE MUESTRA 139 F

COMPUESTO	% EN PESO	GRAMOS
Fenoles	16.16	9.55
Tiofenoles	13.95	8.24

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

TABLA 3.22 COMPOSICION DE FASE ACUOSA DESPUÉS DE EXTRACCION CON ETER

EXTRACCION CON ETER		
COMPUESTO	% EN PESO	GRAMOS
Fenoles	3.09	0.11
Tiofenoles	7.09	0.26

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

TABLA 3.23 COMPOSICION DE FASE ACUOSA DESPUÉS DE EXTRACCION CON TOLUENO

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

Con los resultados anteriores, obtenemos la eficiencia de extracción:

TABLA 3.24 EFICIENCIA DE EXTRACCION PARA LA MUESTRA 139 F

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

3.7 PRIMER TRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS A NIVEL DEL LABORATORIO

Al consultar en la literatura técnica acerca de los tratamientos para las sosas gastadas nos encontramos que dentro de las alternativas existentes se tienen procesos que emplean la neutralización con ácidos minerales. Dentro de los ácidos minerales, los que se pueden usar son el HCl y el H₂SO₄.

Dentro de las pruebas preliminares que se realizaron para ver la mejor opción a nivel laboratorio, se contempló el uso del HCl, pero debido a su alta corrosividad se descarta. Las pruebas preliminares que se llevaron a cabo nos permiten la obtención de mejores resultados mediante el uso del H₂SO₄ concentrado.

Al usar el H₂SO₄ concentrado, como puede verse en los resultados, la concentración de fenoles aún es considerable en la fase acuosa. Aún cuando se recupera una fase orgánica,

la cual tiene un alto contenido de fenoles, la cantidad de fenoles contenidos en el agua, no permite el uso de dicha agua ni su descarga a sistemas de tratamiento de efluentes.

Por ello, es conveniente el uso de un proceso asociado con la neutralización que nos permita abatir el contenido de fenoles. Un proceso adecuado sería el uso de la extracción líquido-líquido, mediante un solvente adecuado.

Se selecciona la extracción líquido-líquido, ya que la formación del azeotropo del fenol con el agua no permite el uso de la destilación.

Ahora bien, al considerar la selección del solvente nos encontramos que existen solventes que llevan a cabo la extracción de manera muy satisfactoria. Dentro de los principales solventes se tiene : Tolueno, Benceno, Eter Isopropílico, Acetato de n-Butilo y la Metil isobutil cetona. De los anteriores, la Metil isobutil cetona es el que tiene mayor poder de extracción.

Para seleccionar el solvente adecuado, no hay que considerar únicamente el poder de extracción, sino que hay una serie de características que se tienen que tomar en cuenta.

Estas características son:

- Alto coeficiente de distribución
- Baja solubilidad en agua
- Baja toxicidad
- Baja solubilidad del agua en el solvente
- Estabilidad química y seguridad
- Facilidad de recuperación para recircular
- Compatibilidad con el proceso

Como se puede observar, son muchos requisitos a cumplir, de acuerdo con la Extracción líquido-líquido. En el caso de las sosas gastadas, el uso de un solvente de la lista mencionada con anterioridad implica el manejo de un reactivo más. Lo anterior ocasionaría otro problema en las refinerías, ya que se tendría que considerar el impacto, tanto ambiental como operacional, en su manejo.

Por tal razón, es muy importante asegurarse que el solvente sea compatible con el proceso, y determinar que niveles, si los hubiera, de este material se aceptan en la corriente de recirculación.

En la actualidad, siempre hay un rechazo cuando algún material nuevo se usa en los procesos, ya que ello implica el reto del cumplimiento de las regulaciones ambientales. Por eso, es mejor buscar un solvente dentro de los que pudiera haber en las refinerías. Tal vez no sea el “mejor” solvente, de acuerdo con la Extracción líquido-líquido, pero en un enfoque ambiental sería el “mejor”. Es preferible algo de ineficiencia en la operación de extracción, en vez de arriesgarse a la posibilidad de crear nuevos procesos o problemas ambientales.¹⁵

Considerando lo anterior, se opta por usar el Aceite Cíclico Ligero de las Plantas Catalíticas como solvente.

Posterior a esta extracción, la cual obviamente no recupera todos los fenoles, se hace una evaporación para tratar de eliminar la mayor cantidad de fenoles

El agua que se recupera, como se ve en los resultados, no es un agua que pueda ir directamente a descarga. Pero esta agua, aún cuando no cumple con la norma ecológica, puede juntarse con otras aguas residuales, lo cual provoca su dilución, permitiendo que sea desechada. Otra alternativa sería la de usarla como agua de dilución para las diferentes sosas usadas en diversos tratamientos, a reserva del efecto que causen los fenoles residuales.

A continuación se describe el tratamiento empleado a nivel del laboratorio

El primer proceso realizado en el laboratorio para el tratamiento de las sosas gastadas consiste de tres etapas, las cuales son:

1. NEUTRALIZACION CON H_2SO_4
2. EXTRACCION LIQUIDO/LIQUIDO
3. EVAPORACION

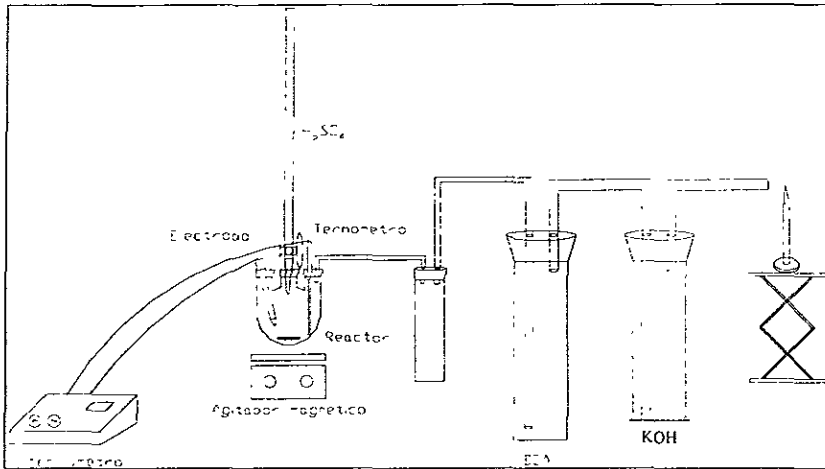


FIGURA 3.4 NEUTRALIZACIÓN CON H_2SO_4

3.7.1 NEUTRALIZACION CON H_2SO_4

El primer paso, para el tratamiento de las sodas gastadas es la neutralización con ácido sulfúrico concentrado, lo cual se lleva a cabo en un reactor con una salida para mandar los gases generados hacia una dos columnas en serie para lavar dichos gases, que se muestra en la Fig. 3.4, la primera columna contiene una solución 5 M de dietanol amina, y la segunda columna contiene una solución al 50 % de KOH, en este reactor se tiene un electrodo para monitorear el pH y de esta manera saber cuando suspender la adición de ácido. El H_2SO_4 es adicionado gota por gota por medio de una bureta, para evitar que la reacción sea violenta. Al tener en el reactor un $pH < 9$ se suspende la adición de ácido. Al término de la reacción a una temperatura de aproximadamente $50^\circ C$ obtenemos tres fases, la fase superior es una fase orgánica bien definida, la intermedia es la fase acuosa y la fase inferior es la sólida (que llamaremos sólidos 1).

Al dejar enfriar la fase acuosa ocurre una cristalización, formándose más sólidos (a la cual llamaremos sólidos 2), la cual es separada de la fase acuosa para su posterior caracterización.

Después de esta segunda separación de sólidos, a la fase acuosa se le realiza una extracción líquido-líquido, utilizando como solvente de extracción Aceite cíclico ligero (ACL), la extracción se realiza con una parte de fase acuosa por cinco partes de ACL. Esta extracción se realiza en dos partes, primeramente la fase acuosa junto con el ACL son mezclados por medio de un agitador magnético en una vaso de precipitados, esto para permitir que haya un buen contacto entre ambas fases, después de mezclar estas fases se vierten a un embudo de separación, de donde se obtienen una fase acuosa con menor cantidad de fenoles, y una fase orgánica que contiene ACL y los fenoles que fueron extraídos de la fase acuosa.

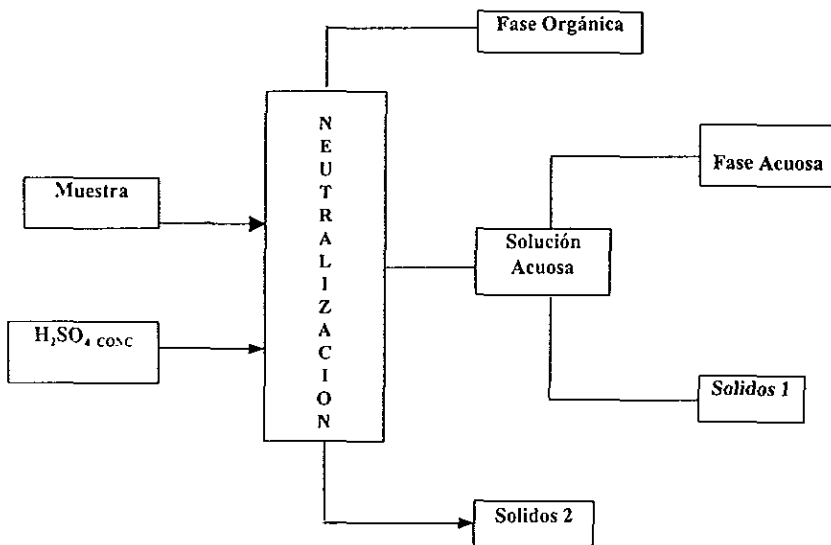


FIGURA 3.5 DIAGRAMA DE LA NEUTRALIZACION CON H_2SO_4

En cada etapa del proceso se realiza una caracterización de las fases obtenidas para de esta manera poder hacer el balance de materia correspondiente.

Siguiendo el proceso descrito anteriormente se han realizado diversas corridas de este.

Las corridas realizadas son las que se mencionan en la Tabla 3.25.

Tabla 3.25 Reacciones de Neutralización de la muestra 139F con H_2SO_4 concentrado

No. de Carga	Cantidad de muestra(g)
1	126
2	126
3	126
4	130
5	122
6	394.5
7	369.5
8	368
9	368
10	369
11	371.1
12	387.4
13	369.3
14	376.2
15	365.6

Las primeras tres neutralizaciones nos sirvieron para ver las proporciones de las fases obtenidas, además de que nos ayudaron a afinar detalles del equipo montado, así como su comportamiento. Una de las cosas de que nos percatamos es que en el momento de realizar las neutralizaciones parte de la DEA se estaba refluendo a la muestra lo que nos provocaba que se diluyera dicha muestra, lo que no hace representativa la neutralización, por lo cual se determinó que estas neutralizaciones no eran confiables, por lo que no se analizaron. Se hizo la corrección de la situación anómala colocando una trampa antes de la primera columna posterior al reactor.

Las otras corridas que no se tomaron en cuenta fueron las corridas 4, 5, 6, 9 y 10, esto se debió a que no se tuvo la precaución de realizar todas las mediciones necesarias para realizar su posterior caracterización y a la vez el balance de materia.

Es importante mencionar que para realizar el balance de materia sólo se tomaron en cuenta las corridas 7, 8, 11, 12, 13, 14 y 15, esto debido a que estas fueron las corridas en las que se contó con todos los datos experimentales para realizar el balance de materia.

3.7.1.1 BALANCE DE MATERIA DE LA NEUTRALIZACION CON H_2SO_4

En la Tabla 3.26 podemos ver un balance de materia total, tomando en cuenta el promedio de las corridas realizadas.

Tabla 3.26. Balance de materia total de neutralizaciones con H_2SO_4

	Muestra	Orgánica	Acuosa	Sólidos 1	Sólidos 2
Peso (g)	372.44	116.8	89.4	151.0	103.2

Para efectuar el balance de materia por componente primero es necesario hacer la caracterización de cada una de las fases obtenidas.

La composición promedio de la fase orgánica se muestra en la Tabla 3.27.

La fase orgánica fue caracterizada mediante cromatografía de gases con detector de masas. Los compuestos detectados son señalados en la Tabla 3.28.

Tabla 3.27 Composición de la fase orgánica obtenida al neutralizar con H_2SO_4 conc

	Peso fase g.	Fenoles, (% peso)	Tiofenoles, (% peso)	Otros, (% peso)
PROMEDIO	116.8	62.37	27.95	9.68

Como ya se mencionó previamente, después de enfriarse la fase acuosa, en esta fase se presenta una cristalización, por lo que es necesario realizar una nueva separación de la fase sólidos 2, que aparece en la fase acuosa.

Tabla 3.28 Compuestos de la fase orgánica

Compuesto	% peso
FENOLES	
Fenol	6.64
m-cresol	14.60
o-Cresol	8.63
p-Cresol	7.29
m-etil fenol	5.83
o-etil fenol	2.70
p-etil fenol	3.29
2,5-Xilenol	1.20
2,6-Xilenol	0.06
3,5-Xilenol	5.85
2,4-Xilenol	2.51
2,3-Xilenol	0.62
3,4-Xilenol	1.44
2-etil-5-metilfenol	0.03
3-etil-5-metilfenol	0.80
m-propil fenol	0.73
2,4,5-trimetil-fenol	0.08
2,3,5-trimetil-fenol	0.07
SUMA	62.37
TIOFENOLES	27.95
OTROS	9.68
TOTAL	100.00

La fase acuosa obtenida de esta segunda separación fue caracterizada realizando análisis de espectroscopia de UV, para poder detectar los compuestos fenólicos y sulfurados. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la Tabla 3.29.

Tabla 3.29 Composición de la fase acuosa obtenida al neutralizar con H_2SO_4 conc

Corrida	Peso fase g.	Fenoles, (% peso)	Tiofenoles, (% peso)	Agua, (% peso)
7	87.2	2.6	1.3	96.1
8	109.9	2.7	0.5	96.8
11	85.2	3.2	5.0	91.8
12	105.8	1.5	0.4	98.1
13	84.0	1.8	0.7	97.5
14	70.6	4.9	3.7	91.4
15	83.2	1.4	0.4	98.2
PROMEDIO	89.4	2.6	1.7	95.7
DESV. STD.	13.7	1.2	1.9	2.9

La fase sólidos 1, la cual es la que se genera primeramente durante la neutralización, fue caracterizada con espectroscopia de UV. Los resultados son mostrados en la Tabla 3.30.

Tabla 3.30. Composición de la fase sólidos 1 obtenida al neutralizar con H_2SO_4 conc

Corrida	Cant. obtenida, g	Fenoles, (% peso)	Tiofenoles, (% peso)	Na_2SO_4 , (% peso)	Otros, (% peso)
7	148.1				
8	158.0				
11	167.9				
12	127.0	17.16	0.73	59.02	22.09
13	154.3	11.15	0	58.35	30.5
14	148.0	6.56	0.43	54.63	38.38
15	153.6	7.25	0	54.40	38.35
PROMEDIO	151.0	10.53	0.29	56.6	32.58
DESV. STD.	12.6	4.86	0.36	2.42	

La muestras 7, 8 y 11 no fueron caracterizadas

La caracterización de la fase sólidos 2, también fue realizada por espectroscopia de UV. Los resultados se muestran en la Tabla 3.31.

Tabla 3.31 Composición de la fase sólidos 2 obtenida al neutralizar con H_2SO_4 conc

Corrida	Cant obtenida, g	Fenoles,(% eso)	Tiofenoles,(% peso)	Na_2SO_4 ,(% peso)	Otros,(% peso)
7	92.4	0	0.4		10.0
8	50.3	1.8	0.2		26.0
11	81.2	6.0	0.6		48.8
12	130	1.0	0.2	66.84	31.96
13	135.9	0.2	0.2	58.15	41.45
14	123	0.4	0.2	70.01	29.39
15	109.9	0.3	0.3	69.49	29.91
PROMEDIO	103.2	1.4	0.3	66.12	32.18
DESV. STD.	30.6	2.1	0.2	5.49	2.2

En la Tabla 3.32 se muestra la composición promedio (% peso) de las cuatro corrientes de salida que se obtuvieron en las corridas realizadas.

Tabla 3.32. Balance de materia por componente.

Componente	Sosas gastadas	Fase Orgánica	Fase Acuosa	Fase Sólidos 1	Fase Sólidos 2	Entradas	Salidas	% Pérdidas
Fenoles g	93.80	72.84	2.33	15.90	1.44	93.80	92.15	1.76
%	25.19	62.37	2.60	10.53	1.4			
Tiofenoles g	48.12	32.65	1.52	0.44	0.31	48.12	34.92	27.43
%	12.92	27.95	1.70	0.29	0.30			
Na_2SO_4 g	--	--	--	85.60	68.23	--	153.83	--
%	--	--	--	56.69	66.12			
NaOH g	98.47	--	--	--	--	98.47	--	--
%	26.44	--	--	--	--			
H_2O g	125.35	--	129.1	--	--	125.35	129.1	0
%	33.66	--	68.18	--	--			
Otros g	6.67	11.31	24.67	49.20	32.18	6.67	117.36	--
%	1.79	9.68	27.60	32.21	30.14			
Suma g	372.4	116.8	89.4	151.0	103.2	485.40*	527.36	
%	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0			

* Considerando la cantidad de H_2SO_4 .

La cantidad de ácido sulfúrico adicionado en las neutralizaciones también fue medido físicamente al realizar las neutralizaciones y esta cantidad es mostrada en la Tabla 3.33

Tabla 3.33 Cantidad de H₂SO₄ conc. utilizado en la neutralización

Corrida	Cantidad H ₂ SO ₄ CONC.,(g)
7	113.7
8	109.1
11	106.2
12	120.5
13	122.8
14	110.2
15	108.4
PROMEDIO	112.99
DESV. STD.	6.36

Como podemos observar aún hay un déficit en la cantidad de reactivos que se meten con respecto de los productos que salen, esta diferencia es de 41.97 g., lo cual representa un 7.95 % de material que tenemos en exceso en los productos.

3.7.2 EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO

La muestra de fase acuosa se somete a extracción líquido-líquido, y posteriormente, previa separación de fases se efectúa la vaporización de la fase acuosa resultante para extraer el agua. Esto se lleva a cabo de acuerdo con el esquema de la Figura 3.6.

La segunda parte de este tratamiento a nivel del laboratorio consiste en una extracción líquido-líquido.

Después de realizar el balance de materia en la parte de neutralización, ahora realizaremos el correspondiente balance de materia en la extracción líquido-líquido. Los pesos de las fases acuosa y ACL antes y después de extracción, son mostradas en la Tabla 3 34.

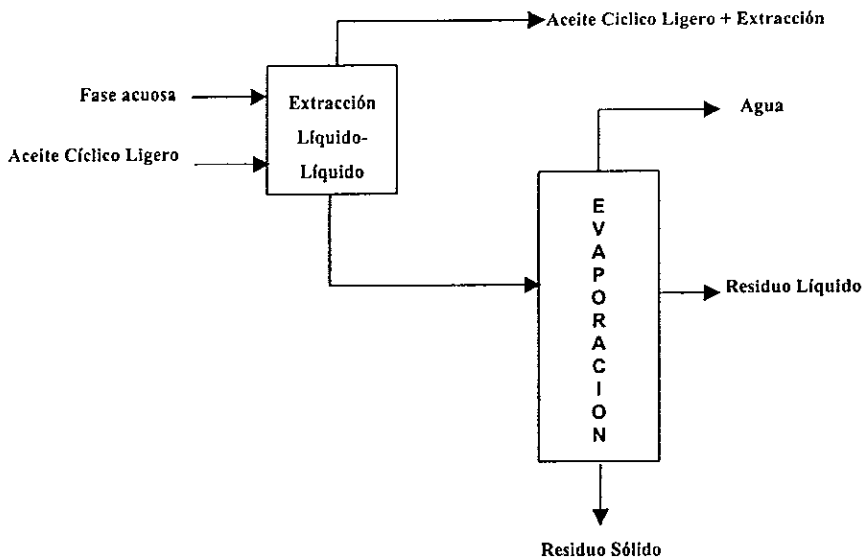


Figura 3.6 Diagrama de extracción líquido-líquido y evaporación

Tabla 3.34 Peso de las fases.

Corrida	Agua Antes Extracción	ACL Antes Extracción	Agua, Después Extracción	ACL, Después Extracción
7	87.2	296.0	86.4	296.8
8	109.9	302.4	108.3	302.4
11	85.2	234.4	83.9	235.7
12	105.8	291.0	105.0	291.8
13	84.0	226.0	83.0	227.0
14	70.8	230.6	67.6	233.8
15	83.2	295.9	82.8	296.3
PROMEDIO	89.44	268.04	88.14	269.11
DESV. STD.	13.69	35.51	14.07	34.80

La fase acuosa después de extracción es caracterizada por espectroscopia de UV para determinar la cantidad de compuestos fenólicos y sulfurados presentes. Los resultados son mostrados en la Tabla 3.35

Tabla 3.35 Caracterización fase acuosa después de extracción

Corrida	Fase Acuosa, g.	Fenoles(% peso)	Tiofenoles(% peso)	Agua(% peso)
7	86.4	1.97	1.04	96.98
8	108.3	1.92	0.55	97.59
11	83.9	1.74	5.01*	93.21
12	105.0	0.76	0.38	98.86
13	83.0	0.96	0.36	98.67
14	67.6			
15	82.8	1.09	0.24	97.46
PROMEDIO	91.57	1.41	0.514	97.12
DESV. STD.	11.80	0.53	0.31	2.05

* Este valor no se tomo en cuenta ya que estaba muy lejos del promedio.

3.7.3 EVAPORACION

Por último, se tiene la tercera parte de este tratamiento a nivel del laboratorio. Después de la extracción con ACL, la fase acuosa se sometió a una evaporación, esto para tratar de disminuir la cantidad de compuestos fenólicos en esta. Este último paso en el proceso de tratamiento de las sosas gastadas se realiza para ver el comportamiento, aunque se sabe por la literatura que el fenol forma un azeótropo con el agua.

En la Figura 3.7 se muestra el equipo montado. El peso de las fases obtenidas en la evaporación son mostrados en la Tabla 3.36

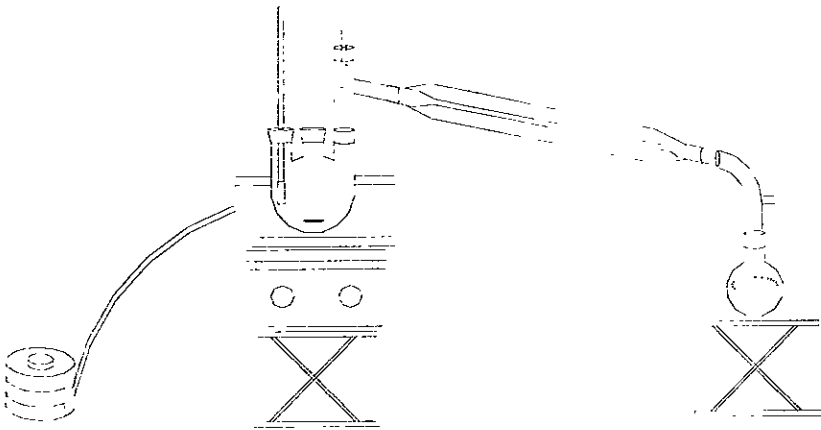


FIGURA 3.7 EVAPORACION DE FASE ACUOSA

Tabla 3.36 Pesos de las fases resultantes de la evaporación

Corrida	Fase Acuosa Evaporación	Fase Destilado				Residuos Evaporación			
		Peso fase, (g)	Fase, (g)	H ₂ O, (%)	Fenoles, (%)	Tiofenoles, %	Fase, (g)	Otros (%)	Fenoles (%)
7	86.4	74.8	99.49	0.34	0.17	11.6	99.65	0.17	0.17
8	108.3	82.3	98.18	1.33	0.49	26.0	95.77	3.46	0.77
11	83.9	73.9	97.29	0.81	1.89	10	63*	9.0	28.0
12	105.0	79.8	99.12	0.50	0.38	25.2	98.02	1.59	0.40
13	83.0	74.0	98.65	0.95	0.40	9.0	97.78	1.1	1.1
14	67.6	ND	--	--	--	--	--	--	--
15	82.8	58.0	99.13	0.34	0.52	24.8	93.55	2.82	3.63
PROMEDIO	91.57	73.80	98.64	0.71	0.64	17.77	96.95	3.02	1.21
DESV. STD.	11.80	8.47	0.80	0.39	0.62	8.34	2.35	3.15	1.39

3.8 SEGUNDO TRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS A NIVEL DEL LABORATORIO

Debido a que lo que se desea es un proceso ecológico con el mínimo de descargas contaminantes al ambiente, se ha seguido una diferente ruta para la disminución de la cantidad de fenoles de la corriente de sosas gastadas, en esta ruta el proceso que se sigue es el siguiente.

1. Las sosas gastadas son neutralizadas con CO_2 a una temperatura promedio de $60\text{ }^\circ\text{C}$, previamente la sosas son diluidas con agua para evitar la precipitación del sólido formado dentro del reactor.
2. De la neutralización anterior se obtienen dos fases diferentes, la superior que es la fase orgánica y la fase inferior que es una solución de Na_2CO_3 y NaHCO_3 en agua. Estas fases son separadas por medios físicos
3. La solución acuosa es evaporada para obtener la mezcla de Na_2CO_3 y NaHCO_3
4. Los sólidos obtenidos de la vaporización son calcinados en una mufla a temperatura entre 300 y $380\text{ }^\circ\text{C}$, en esta calcinación se libera CO_2 para obtener sólidos de Na_2O
5. Los sólidos obtenidos de la calcinación son hidrolizados, para obtener NaOH .

Se consideran fundamentalmente cuatro etapas, las cuales se muestran en la figura 3.8:

NEUTRALIZACION CON CO_2
 SEPARACION DE SÓLIDOS
 CALCINACION DE SÓLIDOS
 PREPARACION DE SOSA CAUSTICA

Los análisis que se realizan para seguir el comportamiento de las reacciones son los siguientes:

- La fase orgánica es analizada con cromatografo de gases equipado con detector de masas
- A los sólidos obtenidos de evaporar la fase acuosa se les determinan Na_2CO_3 , al igual que fenoles y tiofenoles por espectroscopia de UV
- El destilado obtenido de la vaporización se le determina fenoles y tiofenoles por espectroscopia de UV
- A la hidrolización de Na_2O se le determina pH y alcalinidad

DESARROLLO EXPERIMENTAL

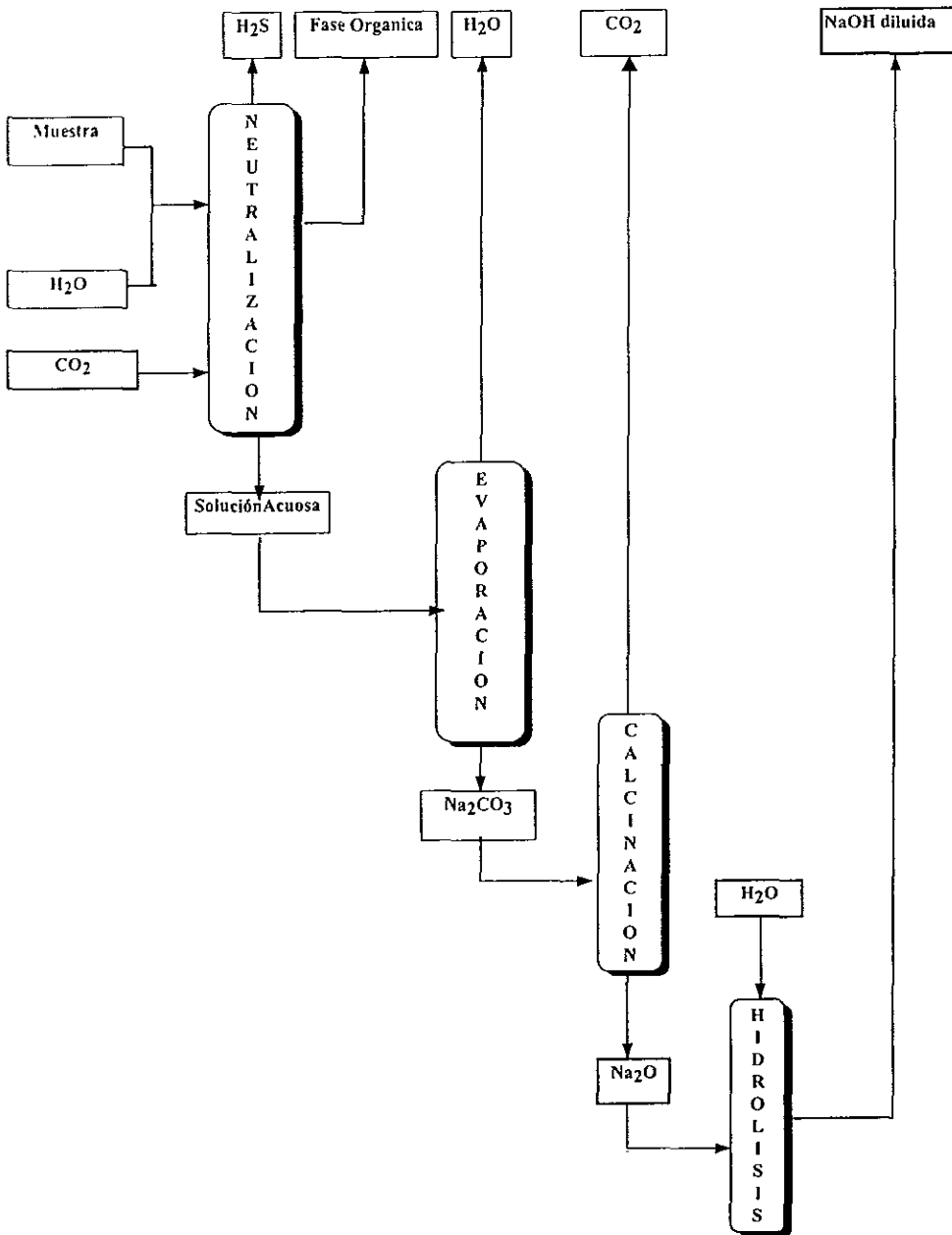
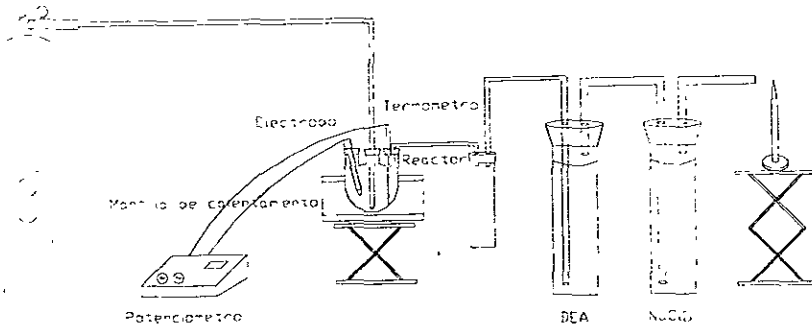


FIGURA 3.8 DIAGRAMA DEL SEGUNDO TRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS A NIVEL DEL LABORATORIO

FIGURA 3.9 NEUTRALIZACIÓN CON CO_2

3.8.1 NEUTRALIZACIÓN

La primera parte de este tratamiento es la neutralización de la sosa gastada con CO_2 , del cual se muestra en la figura 3.9 el proceso empleado.

Tabla 3.37 Neutralización con CO_2

Corrida	Cantidad (g)	Muestra
1	340.4	139-F-II
2	340.5	139-F-II
3	344.2	139-F-II
4	119.2	139-F-I
5	123.7	139-F-I
6	125.2	139-F-I
7	119.3	11-E
8	119.7	11-E
9	116.5	139-F-II
10	118.5	139-F-II
11	117.1	139-F-II
12	115	TV-100

En la Tabla 3.37 se muestra las corridas realizadas siguiendo la metodología anteriormente descrita.

Las observaciones a mencionar son las siguientes:

Las primeras tres corridas se realizaron colocando únicamente la muestra y burbujando el gas en el seno de la muestra, se omitió la agitación por dos motivos, el primero que la presión del gas nos provocaba turbulencia, y en segundo término porque el electrodo indicador de punto utilizado es de cuerpo de vidrio. También es importante mencionar que en las reacciones de neutralización se coloca una parrilla de calentamiento para mantener el sistema de reacción a temperaturas mayores de 50 °C. En estas corridas no se puso agua de dilución en un principio, lo que nos provocó que hubiera dificultad para la posterior separación de fases y la aparición de precipitación de sólidos de color negro dentro del reactor, estos sólidos tienen un fuerte olor a fenoles y sulfuros.

Una vez tenida la experiencia de las tres corridas anteriores, las siguientes corridas fueron realizadas con una cantidad menor de muestra y añadiendo a ésta agua de dilución, lo que nos facilitó en gran medida la separación de fases. A parte de estas modificaciones las corridas se realizaron como en el punto anterior fue mencionado

En las corridas realizadas con la muestra 11E, es decir las corridas 7 y 8, se tuvo el problema de que no hubo separación de fases, en la corrida 7 se obtuvo solo una mezcla que no pudo ser separada, mientras que en la corrida 8 se obtiene una emulsión y un sólido de color negro.

En la corrida realizada con la muestra TV100 también se tuvo el problema de que no se separaron la fase orgánica de la acuosa, pero en este caso se obtuvo un sólido de color café claro, con el cual se continuo con el proceso

A las fases obtenidas se les determino el peso de cada una en gramos para realizar un balance de materia, cabe recordar que en las tres primeras corridas se tuvo la precipitación de sólidos dentro del reactor de neutralización. Los pesos obtenidos de cada fase son mostrados en la Tabla 3.38.

Después de determinar el peso de cada fase, nos dimos a la tarea de analizar cada uno de los componentes de las fases, para ello se empezó por hacer la caracterización de la

fase orgánica. En la Tabla 3.39 se muestra la caracterización de la fase orgánica hecha por cromatografía de gases con detector de masas.

Tabla 3.38 Fases obtenidas de la neutralización con CO₂

Corrida	Muestra	Fase orgánica	Fase acuosa	Fase sólida
1	340.4	18 104	410.1	71.7
2	340 5	34	242	114 5
3	344 2	17.36	212	94 6
4	119 2	15.6	308 6	36.4
5	123 7	30.4	163 2	49.8
6	125.2	34.1	224.7	54.7
7	119 3*	--	--	--
8	119.7*	66.21	317 8	5.7
9	116 5	33 3	154	46.4
10	118 5	37 03	159 7	32.2
11	117 1	40.87	150.6	40.5
12	115	142.28**	--	10 7894

* En estas muestras no hubo una separación de la fase orgánica de la acuosa. Por lo que en la muestra 7 ya no se continuó con la caracterización de las fases.

** En esta corrida se formó una sola fase líquida con carácter orgánico, por lo que no hubo fase acuosa.

Como podemos ver en la corrida 12 no se detectó ningún compuesto fenólico, esto se atribuye posiblemente a que como la muestra analizada había sido almacenada durante varios meses, los compuestos orgánicos se pudieron oxidar con la luz y el aire, por lo que solo se detectaron compuestos orgánicos lineales, como ésteres, alcanos y otros.

También, en la corrida 12 se puede observar que la cantidad de compuestos de azufre es mucho menor con respecto a las otras corridas, esto se debe a que la muestra 12 proviene del tanque general TV-100, en este tanque se realiza la mezcla de todas las sosas que se generan en la refinería, por lo cual los compuestos están en concentraciones menores.

La fase sólida que se obtiene de evaporar la solución de Na_2CO_3 en agua que es generada al neutralizar la muestra, se analizó por espectroscopia de UV, para determinar la cantidad de fenoles y tiofenoles presentes, fue también determinado Na_2CO_3 , esto por titulación con HCl. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 3.40.

Tabla 3.39 Resultados de cromatografía de fases orgánicas de neutralización con CO_2

Corrida	% Fenoles	% Sulfurados	% otros
1	58.83	35.18	6.64
2	57.61	26.90	15.38
3	62.41	23.24	14.34
4	51.41	22.77	25.82
5	63.82	18.10	18.08
6	55.94	30.24	13.81
7	59.06	--	40.94
8	82.55	6.94	10.51
9	59.88	20.02	20.72
10	67.58	31.52	2.24
11	62.41	22.77	20.72
12	0	2.76	97.24

Para saber la calidad del agua que es recuperada en la evaporación, se ha determinado la concentración de fenoles y tiofenoles presentes, por medio de espectroscopia de UV. Los resultados son mostrados en la Tabla 3.41.

Tabla 3.40 Caracterización de las fases sólidas obtenidas en la neutralización con CO₂

Corrida	% Fenoles	% Tiofenoles	% Na ₂ CO ₃	Apariencia
1	27.05	1.31	**	Sólidos negros
2	11.03	3.14	**	Sólidos negros
3	9.67	0.32	**	Sólidos negros
4	0.028	0.676	75.788	Sólidos café
5	0	0.298	63.37	Sólidos café
6	0.569	0.62	68.24	Sólidos café
7	1.73	1.03	*	--
8	0.91	1.84	***	Sólidos negros
9	0.23	0.32	84.22	Sólidos verdes
10	0.12	0.35	89.26	Sólidos verdes
11	0.05	0.36	70.872	Sólidos verdes
12	0.37	0.42	68.52	Sólidos café claro

* En esta muestra no se obtuvieron sólidos, por ello no se realizaron las determinaciones correspondientes.

** Ya que las muestras estaban contaminadas con fenoles, se optó por no hacer las determinaciones, ya que no serían representativas.

*** En esta muestra fue imposible realizar la determinación de ya que los sólidos obtenidos son muy oscuros y no se vio el virre de color del indicador.

Tabla 3.41 Análisis ultravioleta de la fase acuosa obtenida en la neutralización con CO₂

Corrida	% Fenoles	% Tiofenoles
1	6.60	2.86
2	2.31	0.42
3	26.78	26.46
4	0.442	0.058
5	1.54	0
6	1.58	0.55
7	1.73	1.03
8	0.74	0.20
9	2.38	1.18
10	1.23	0.70
11	1.18	0.91
12	**	**

** En la corrida 12 no apareció fase acuosa, sólo una emulsión de fase orgánica con la fase acuosa.

3.8.2 EVAPORACION

Como ya se ha mencionado, los sólidos obtenidos de la evaporación son calcinados en una mufla a una temperatura entre 320 y 380 °C durante 12 horas. Los resultados en cuanto a la pérdida de peso que tiene la muestra son expuestos en la Tabla 3.42.

Tabla 3.42 Calcinación de fase sólida obtenida al evaporar la fase acuosa

Corrida	Peso inicial	Peso final	Pérdida	% pérdida
1	71.7	68.15	0.252	4.95
2	114.5	46.42	3.194	59.45
3	94.6	67.20	1.696	28.96
4	36.4	22.63	1.919	37.84
5	49.8	31.58	1.789	36.58
6	54.7	38.49	1.664	29.63
7	**			
8	5.7*	5.299	0.081	7.019
9	46.4	28.619	2.285	38.32
10	32.2	24.09	1.365	25.17
11	40.5	27.68	1.67	31.66
12	10.7894	6.51	1.275	39.65

* El tiempo de calcinación fue de tan solo 3 horas. ** No fue posible hacer la calcinación ya que no se obtuvieron sólidos durante la corrida.

3.8.3 PREPARACION DE NaOH

Como parámetro final para saber la calidad de sosa que se puede regenerar es necesario medir algunos parámetros importantes una vez que se realiza la hidrólisis del Na_2O . Los sólidos obtenidos de la calcinación fueron disueltos en 80 mL de agua, y a la solución resultante se le midieron algunos parámetros, tales como el pH, alcalinidad total y porcentaje gastado. Estos resultados son mostrados en la Tabla 3.43.

Tabla 3.43. Hidrólisis de Na₂O

Corrida	pH	Alcalinidad Total (% NaOH)	Base fuerte	% gastado (bases débiles)
4	11.87	31.49	18.23	44.09
5	12.00	39.61	24.44	38.30
6	11.93	29.26	15.75	46.17
8	9.70	11.52	6.30	60.45
9	11.96	38.042	23.206*	38.997
10	11.88	22.458	10.497	54.849
11	12.4	27.35	10.774	60.607
12	11.04	12.94	5.39	58.35

3.8.4 BALANCE DE MATERIA DEL PROCESO DE NEUTRALIZACION CON CO₂

Para realizar el balance de materia de las corridas que se realizaron se deben separar dichas corridas en cada muestra utilizada. Por lo que se realiza el balance de materia por separado. Para al final hacer una comparación de estas.

3.8.4.1. BALANCE DE MATERIA MUESTRA 139 F-I

Primeramente se muestran los resultados de la caracterización en la Tabla 3.44.

Tabla 3.44 Caracterización de sosa gastada del tanque 139-F, muestra I

PLANTA	OXIMER (FCC 2)
TANQUE	139F
pH (25°C)	13.11
Peso Específico 20/4 °C	1.259
Alcalinidad total (% peso NaOH)	26.44
% Gastado (bases débiles)	25
Na ₂ S (% peso)	0.656
Mercaptanos (% peso)	1.134
Fenoles (% peso)	20.03
Tiofenoles (% peso)	12.92

Las corridas realizadas con la muestra 139-F I se muestran en la Tabla 3.45.

Tabla 3.45 Corridas realizadas de la muestra I

Corrida	Cantidad (g)	Muestra
4	119.2	139-F-I
5	123.7	139-F-I
6	125.2	139-F-I
PROMEDIO	122.7	139-F-I
DES. EST.	3.12	

Para comenzar se muestra el balance total de materia en la Tabla 3.46.

Tabla 3.46 Balance de materia total

	Muestra	Orgánica	Acuosa	Sólidos
Peso (g)	122.7	37.06	154.76	39.7

Una vez que se conoce la cantidad obtenida de cada fase comenzamos a dar la caracterización de cada una, para al final hacer una comparación de cada fase.

La caracterización de la fase orgánica se realizó por cromatografía de gases con detector de masas, a continuación en la Tabla 3.47 se muestran los compuestos detectados y su porcentaje en peso dentro de la fase orgánica.

Es importante notar que la fase orgánica tiene dos importantes grupos de compuestos orgánicos, estos son los llamados fenoles, con un porcentaje en peso de 62.52%, y el segundo grupo importante son los compuestos orgánicos que contienen azufre, por ejemplo: sulfuros, mercaptanos, tioles, etc., los cuales componen el 26.52% de la fase orgánica. Esto se muestra en la Tabla 3.48.

Tabla 3.47 Compuestos de la fase orgánica.

Compuesto	% peso
FENOLES	
Fenol	6.89
m-cresol	13.21
o-Cresol	12.09
p-Cresol	9.04
m-etil fenol	8.67
o-etil fenol	1.52
2,6-Xilenol	1.75
2,4-Xilenol	5.72
3,4-Xilenol	2.34
2-etil-5-metilfenol	0.41
3-etil-5-metilfenol	2.18
m-propil fenol	1.05
SUMA	62.00
TIOFENOLES	26.52
OTROS	11.48
TOTAL	100.00

Tabla 3.48. Composición fase orgánica.

Corrida	Peso fase	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Otros (% peso)
4	33.3	59.28	20.02	20.72
5	37.03	67.58	31.52	2.24
6	40.87	62.01	26.48	11.46
PROMEDIO	37.06	62.00	26.52	11.48
DESV. EST.	3.78	4.23	5.76	9.24

La caracterización de la fase acuosa se muestra en la Tabla 3.49.

Tabla 3.49 Composición fase acuosa

Corrida	Peso fase (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Agua (% peso)	Otros (% peso)
4	154.0	2.38	1.18	95	1.44
5	159.7	1.23	0.70	95	3.07
6	150.6	1.18	0.91	95	2.91
PROMEDIO	154.76	1.60	0.93	95	2.47
DESV. EST.	4.59	0.67	0.24	0	0.89

Los otros compuestos que pueden estar presentes en la fase acuosa son Na_2CO_3 , NaHCO_3 , entre otros.

Como se ha hecho para las dos fases anteriores, también se ha realizado la caracterización de la fase sólida. Esta se muestra en la Tabla 3.50.

Tabla 3.50 Composición fase sólida

Corrida	Peso fase (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Na_2CO_3 (% peso)	Otros (% peso)
4	46.4	0.23	0.32	84.22	15.23
5	32.2	0.12	0.35	89.26	10.27
6	40.5	0.05	0.36	70.87	28.72
PROMEDIO	39.7	0.13	0.34	81.45	18.07
DESV. EST.	7.13	0.09	0.02	9.50	9.54

En otros compuestos estamos hablando de NaHCO_3 y agua.

Una vez realizada la caracterización de las tres fases obtenidas de la neutralización, ahora se tiene que proseguir con los resultados de la calcinación realizada a la fase sólida, lo cual se muestra en la Tabla 3.42, para terminar con la medida de algunas características importantes del resultado de la hidrólisis realizada a los sólidos obtenidos de la calcinación, esto se muestra en la tabla 3.51.

Tabla 3.51 Calcinación de la fase sólida

Corrida	Peso inicial	Peso final	% pérdida
4	46.4	28.62	38.32
5	32.2	24.09	25.17
6	40.5	27.68	31.66
PROMEDIO	39.7	26.79	31.71
DESV. EST.	7.13	2.39	6.57

Los sólidos obtenidos de la calcinación fueron disueltos en 80 mL de agua, y a la solución resultante se le midieron algunos parámetros, tales como el pH, alcalinidad total y porcentaje gastado. Estos resultados son mostrados en la Tabla 3.52.

Tabla 3.52 Hidrólisis Na₂O

Corrida	pH	Alcalinidad Total (% NaOH)	Base fuerte	% gastado (bases débiles)
4	11.87	31.49	18.23	44.09
5	12.00	39.61	24.44	38.30
6	11.93	29.26	15.75	46.17
PROMEDIO	11.93	33.45	19.47	42.85
DESV: EST:	0.06	5.44	4.47	4.07

En la tabla 3.53 se muestra un balance general por componente de las fases resultantes del proceso seguido.

De la tabla 3.53 se puede determinar la cantidad de CO₂ que se utiliza para neutralización de la muestra, esta cantidad se determina considerando la cantidad de agua que se utiliza para la dilución, que es de 100 mL.

Tabla 3.53 Balance de materia por componente

Componente	Sosas gastadas	Fase Orgánica	Fase Acuosa	Fase Sólida	Entradas	Salidas	% Pérdidas
Fenoles g	30.90	22.97	2.47	0.05	30.90	25.49	17.50
%	25.19	62.00	1.60	0.13			
Tiofenoles g	15.85	9.82	1.44	0.13	15.85	11.39	28.13
%	12.92	26.52	0.93	0.34			
Na ₂ CO ₃ g	--	--	--	33.34	--	33.34	--
%	--	--	--	81.45			
NaOH g	32.44	--	--	--	30.96	--	--
%	26.44	--	--	--			
H ₂ O g	41.30	--	147.02	--	141.30	147.02	--
%	33.66	--	95.00	--			
Otros g	2.19	4.25	3.82	7.18	2.19	15.25	--
%	1.79	11.48	2.47	18.08			
Suma g	122.7	37.06	154.76	39.70	221.2*	232.49	
%	100.0	100.0	100.0	100.0			

* Considerando una dilución con 100 mL de agua.

Ya que no se midió experimentalmente la cantidad de H_2S que se produce en la neutralización, para determinarla se recurre a la reacción que se lleva a cabo donde los mercaptanos y el sulfuro de sodio reaccionan con el CO_2 para formar ácido sulfhídrico. Por lo que la cantidad que se forma de ácido sulfhídrico es 2.19 g.

También de manera indirecta se puede determinar la cantidad de CO_2 utilizado, lo cual resulta de conocer la cantidad de muestra y agua iniciales y la cantidad de masa final que se ha obtenido. El resultado es 11.0 g de CO_2

De la misma manera que se ha realizado el balance de materia para la muestra 139 F-I, se realizó el balance de materia para las demás muestras.

3.8.4.2 Balance de Materia Muestra 139 F-II

En la Tabla 3.54 se muestran los resultados de caracterización de la muestra 139 F II

Tabla 3.54 Caracterización de sosa gastada del tanque 139-F, muestra II

PLANTA	OXIMER (FCC 2)
TANQUE	139F
pH (25°C)	13.11
Peso Específico 20/4 ° C	1.176
Alcalinidad total (% peso NaOH)	10.318
% Gastado (bases débiles)	26.30
Na_2S (% peso)	1.114
Mercaptanos (% peso)	0.1
Fenoles (% peso)	19.97

Las corridas realizadas con el proceso de neutralización con CO_2 se empezaron a realizar con esta muestra, la muestra 139F II, por lo que no todas las corridas realizadas fueron exitosas. Las corridas realizadas con este proceso se muestran en la tabla 3.55.

Tabla 3.55 Corridas realizadas de la muestra II

Corrida	Cantidad (g)
1	340.4
2	340.5
3	344.2
9	116.5
10	118.5
11	117.1

A las corridas 1, 2 y 3 no se les adicionó agua de dilución, por lo que fue muy difícil la separación de las fases, además que en el momento de la neutralización se formó un precipitado dentro del reactor, estos fueron los motivos para que estas tres corridas no se tomaran en cuenta para el balance de materia. En resumen solo se tomaron en cuenta las corridas 9, 10 y 11 para realizar el balance de materia con esta muestra.

Para comenzar con el balance, mostramos un balance total de materia, lo cual se muestra en la Tabla 3.56.

Tabla 3.56 Balance total de materia

	Muestra	Orgánica	Acuosa	Sólidos
Peso (g)	117.36	26.7	232.1	46.9

Una vez sabiendo la cantidad obtenida de cada fase se empieza con la caracterización de cada una de ellas, para al final plasmar los resultados en una tabla a manera de comparación.

La caracterización de la fase orgánica, como ya se mencionó se realiza por cromatografía de gases con detector de masas, a continuación en la Tabla 3.57 se muestra el promedio de las corridas realizadas de los compuestos detectados y su porcentaje en peso dentro de la fase orgánica.

Tabla 3.57 Compuestos de la fase orgánica

COMPUESTO	% peso
FENOLES	
Fenol	5.512
m-cresol	16.328
o-Cresol	8.703
p-Cresol	4.098
m-etil fenol	7.391
o-etil fenol	1.098
p-etil fenol	0.172
2,6-Xilenol	3.358
3,4-Xilenol	2.358
2,5-Xilenol	2.929
3,5-Xilenol	2.243
2,4-Xilenol	3.024
2-etil-5-metilfenol	0.435
3-etil-5-metilfenol	2.183
m-propilfenol	1.656
2,4,5-trimetil-fenol	0.256
2,4,6-trimetil-fenol	0.331
2,3,6-trimetil-fenol	0.179
SUMA	62.255
Compuestos con azufre	20.836
OTROS	16.909
TOTAL	100.000

De la tabla anterior se obtiene el promedio de los compuestos de la fase orgánica. Esto se muestra en la Tabla 3.58.

Tabla 3.58 Composición fase orgánica

Corrida	Peso fase, g	Fenoles, (% peso)	Tiofenoles, (% peso)	Otros, (% peso)
9	15.6	51.41	22.77	25.82
10	30.4	63.82	18.10	18.08
11	34.1	55.94	30.24	13.81
PROMEDIO	26.7	57.05	23.70	19.23
DESV. EST.	9.78	6.27	6.12	6.08

La caracterización de la fase acuosa se muestra en la Tabla 3.59.

Tabla 3.59 Composición fase acuosa

Corrida	Peso Fase (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Agua (% peso)	Otros (% peso)
9	308.6	0.442	0.058	95	4.5
10	163.2	1.54	0	95	3.46
11	224.7	1.58	0.55	95	2.87
PROMEDIO	232.16	1.187	0.202	95	3.61
DESV. EST.	72.98	0.64	0.302	0	0.82

Los otros compuestos que pueden estar presentes en la fase acuosa son Na_2CO_3 , NaHCO_3 , entre otros.

Como se ha hecho para las dos fases anteriores, también se ha realizado la caracterización de la fase sólida. Esta se muestra en la Tabla 3.60.

Tabla 3.60. Composición fase sólida.

Corrida	Cantidad fase (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Na_2CO_3 (% peso)	Otros (% peso)
9	36.4	0.028	0.676	75.788	23.508
10	49.8	0	0.298	63.37	36.332
11	54.7	0.569	0.62	68.24	30.571
PROMEDIO	46.96	0.199	0.531	69.13	30.137
DESV. EST.	9.47	0.32	0.20	6.25	6.42

Los otros compuestos son que están presentes en la fase sólida son NaHCO_3 y agua.

Una vez realizada la caracterización de las tres fases obtenidas de la neutralización, ahora se tiene que proseguir con los resultados de la calcinación realizada a la fase sólida, lo cual se muestra en la Tabla 3.61, para terminar con la medida de algunas características importantes del resultado de la hidrólisis realizada a los sólidos obtenidos de la calcinación, esto se muestra en la tabla 3.62.

Tabla 3.61 Calcinaación de la fase sólida

Corrida	Peso inicial (g)	Peso final (g)	% pérdida
9	36.4	22.63	37.82
10	49.8	31.58	36.58
11	54.7	38.49	29.62
PROMEDIO	46.96	30.9	34.67
DESV. EST.	9.47	7.95	4.42

Los sólidos (Na_2O) obtenidos de la calcinaación se disuelven en 80 mL de agua, y a la solución resultante se le determinan algunos parámetros, tales como el pH, alcalinidad total y porcentaje gastado. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.62.

Tabla 3.62 Hidrólisis Na_2O

Corrida	pH	Alcalinidad Total	Base fuerte	% gastado
9	11.96	38.042	23.206*	38.997
10	11.88	22.458	10.497	54.849
11	12.4	27.35	10.774	60.607
PROMEDIO	12.08	29.28	10.63	51.48
DESV. EST.	0.28	7.96	0.19	11.19

* Este valor no se tomó en cuenta ya que está muy por arriba del promedio.

En la tabla 3.63 se muestra un balance general por componente de las cuatro corrientes de salida resultantes del proceso seguido.

La cantidad de agua que es utilizada para dilución de la muestra es de 100 mL, la cantidad de CO_2 se determina restando la cantidad sosa gastada de los productos.

Ya que no se midió experimentalmente la cantidad de H_2S que se produce en la neutralización, para determinarla se recurre a la reacción que se lleva a cabo donde los mercaptanos y el sulfuro de sodio reaccionan con el CO_2 para formar ácido sulfhídrico. Por lo que la cantidad que se forma de ácido sulfhídrico es 1.42 g.

También de manera indirecta se puede determinar la cantidad de CO_2 utilizado, lo cual resulta de conocer la cantidad de muestra y agua iniciales y la cantidad de masa final que se ha obtenido. El resultado es de 89.76 g de CO_2

Tabla 3.63 Balance de materia por componente muestra II tanque 139F

Componente	Sosas Gastadas	Fase Orgánica	Fase Acuosa	Fase Sólida	Entradas	Salidas	% Pérdidas
Fenoles g	23.43	15.23	2.75	0.09	23.43	18.07	22.87
%	19.97	57.05	1.19	0.19			
Tiofenoles g	7.99	6.33	0.47	0.25	7.99	7.05	11.76
%	6.81	23.70	0.20	0.53			
Na ₂ CO ₃ g	--	--	--	32.46	--	32.46	--
%	--	--	--	69.13			
NaOH g	12.11	--	--	--	12.11	--	--
%	10.32	--	--	--			
H ₂ O g	72.39	--	220.5	--	*172.39	220.5	--
%	61.69	--	95.00	--			
Otros g	1.42	5.14	8.38	14.15	1.42	27.67	--
%	1.21	19.23	3.61	30.14			
Suma g	117.36	26.7	232.1	46.9	217.36	305.76	
%	100.0	100.0	100.0	100.0			

* Considerando la dilución con 100 mL de agua.

3.8.4.3. Balance de Materia Muestra del tanque TV-100

Para realizar el siguiente balance de materia solo se considera la corrida 12, ya que es la única corrida que se trabajo con esta muestra.

Para comenzar con el balance, mostramos un balance total de materia, lo cual se muestra en la Tabla 3.64.

Tabla 3.64 Balance de materia total.

	Muestra	Emulsión	Sólidos
Peso (g)	115.0	42.28	10.79

Una vez que se conoce la cantidad que se obtiene de cada fase comenzaremos a dar la caracterización de cada una, para al final hacer una comparación de cada fase. Al realizar

la neutralización se han detectado algunos hechos importantes a mencionar. Al término de la reacción solo se logra obtener una emulsión de agua y compuestos orgánicos, la cual se calienta pero no se logra separar. Por lo que se tuvo que analizar la emulsión. También se obtuvo una fase sólida que se depositó en el fondo del reactor. Estos sólidos son de color café claro.

La caracterización de la emulsión obtenida se realizó por cromatografía de gases con detector de masas, a continuación en la Tabla 3.65 se muestran los compuestos detectados y su porcentaje en peso dentro de la fase orgánica.

Tabla 3.65 Composición fase orgánica

Corrida	Peso fase, (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Otros (% peso)
12	242.28	0	0.73	99.27

Como se puede notar en la tabla 3.39 en la caracterización de la fase orgánica no se ha detectado ningún compuesto fenólico, y además la composición de compuestos sulfurados es muy baja comparada con las caracterizaciones que se han realizado a las otras corridas. Este hecho puede tener diferentes explicaciones, una muy importante es que esta muestra es una mezcla de todas las sosas gastadas que se generan en la Refinería, por lo que la mezcla está en sí muy diluida.

Otro factor que evidentemente afecta es que esta fase analizada no es una fase orgánica pura como en las corridas anteriores, y la presencia de agua diluye los compuestos azufrados, por lo cual se tiene una concentración mas baja en las corridas anteriores.

Se ha realizado la caracterización de la fase sólida. Esta se muestra en la Tabla 3.66.

Tabla 3.66 Composición fase sólida

Corrida	Cantidad de fase (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Na ₂ CO ₃ (% peso)	Otros (% peso)
12	10.79	0.37	0.42	68.52	30.69

Los otros compuestos presentes son NaHCO_3 y agua.

Una vez realizada la caracterización de las dos fases obtenidas de la neutralización, ahora se tiene que proseguir con los resultados de la calcinación realizada a la fase sólida, lo cual se muestra en la Tabla 3.67, para terminar con la medida de algunas características importantes del resultado de la hidrólisis realizada a los sólidos obtenidos de la calcinación, esto se muestra en la tabla 3.68.

Tabla 3.67 Calcinación de la fase sólida

Corrida	Peso inicial	Peso final	% pérdida
12	10.8	6.51	39.65

Los sólidos obtenidos de la calcinación fueron disueltos en 80 mL de agua, y a la solución resultante se le midieron algunos parámetros, tales como el pH, alcalinidad total y porcentaje gastado. Estos resultados son mostrados en la Tabla 3.68.

Tabla 3.68 Hidrólisis Na_2O

Corrida	pH	Alcalinidad Total	Base fuerte	% gastado
12	11.04	12.94	5.39	58.35

En la tabla 3.69 se muestra el balance de materia de la muestra del tanque TV-100.

Ya que no se midió experimentalmente la cantidad de H_2S que se produce en la neutralización, para determinarla se recurre a la reacción que se lleva a cabo donde los mercaptanos y el sulfuro de sodio reaccionan con el ácido carbónico para formar ácido sulfhídrico. Por lo que la cantidad que se forma de ácido sulfhídrico es 7.43 g.

También de manera indirecta se puede determinar la cantidad de CO_2 utilizado, lo cual resulta de conocer la cantidad de muestra y agua iniciales y la cantidad de masa final que se ha obtenido. El resultado es 47.3 g de CO_2 .

Tabla 3.69 Balance de materia por componente muestra del tanque TV-100

Componente	Sosas Gastadas	Emulsión	Fase Sólida	Entradas	Salidas	% Pérdidas
Fenoles g	2.27	0	0.04	2.27	0.04	98.23
%	1.98	0	0.37			
Tiofenoles g	1.88	1.79	0.05	1.88	1.79	4.79
%	1.64	0.73	0.42			
Na ₂ CO ₃ g	--	--	7.39	--	7.39	--
%	--	--	68.52			
NaOH g	17.23	--	--	17.23	--	--
%	14.99	--	--			
H ₂ O g	86.17	--	--	184.27	--	--
%	74.93	--	--			
Otros g	7.43	240.51	3.31	7.43	242.29	--
%	6.46	99.27	30.69			
Suma g	115.0	242.28	10.79	213.1	253.07	
%	100.0	100.0	100.0			

* Considerando una dilución con 98.1 g de agua.

3.8.4.4. Balance de Materia Muestra 11 E

Se realizaron dos neutralizaciones de una muestra del tanque 11 E de la refinería de Salamanca. Las corridas que se realizaron se muestran en la tabla 3.70.

Tabla 3.70 Corridas realizadas de neutralización de la muestra 11 E

Corrida	Cantidad (g)
7	119.3
8	119.7

Los resultados de la neutralización se muestran en la tabla 3.71.

Tabla 3.71 Resultados de la neutralización con CO₂

Corrida	Muestra	Fase orgánica	Fase acuosa	Fase sólida
8	119.7	66.21	306.8	16.7

En la corrida 8 se formó una emulsión y una fase sólida. En la corrida 7 no se agrega agua de dilución, en consecuencia considerando que sería más difícil la separación de fases no se considera representativa la neutralización. Para la muestra 8, no obstante haber agregado agua de dilución previamente, no se logra la separación de la fase orgánica y la acuosa. Para tratar de lograrlo, se agregan 150 mL de agua después de la neutralización, con resultados no satisfactorios, pues no se logra una total separación, lo cual provoca que los resultados no sean muy satisfactorios al analizar las supuestas fases separadas.

La caracterización de la considerada como fase orgánica se realizó por cromatografía de gases con detector de masas, a continuación en la Tabla 3.72 se muestran los compuestos detectados y su porcentaje en peso dentro de la fase orgánica.

Tabla 3.72 Compuestos de la fase orgánica

Compuesto	% peso
FENOLES	
Fenol	58.61
m-cresol	8.71
o-Cresol	4.93
p-Cresol	10.30
SUMA	82.55
TIOFENOLES	6.94
OTROS	10.51
TOTAL	100.00

Como se puede observar en la tabla 3.73, la cantidad de compuestos fenólicos es muy alta y se detectaron pocos compuestos en comparación con las otras muestras utilizadas. El porcentaje global de los tipos de compuestos detectados se muestra en la tabla 3.73.

Tabla 3.73 Caracterización fase orgánica

Corrida	% Fenoles	% Sulfurados	% otros
8	82.55	6.94	10.51

La caracterización de la fase acuosa se muestra en la Tabla 3.74.

Tabla 3.74 Composición fase acuosa

Corrida	Peso fase (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Agua (% peso)	Otros (% peso)
8	306.8	0.74	0.20	95	4.06

Los otros compuestos que pueden estar presentes en la fase acuosa son Na_2CO_3 , NaHCO_3 , entre otros.

La caracterización de la fase sólida se realiza por espectroscopia de UV. Los resultados se muestra en la tabla 3.75.

Tabla 3.75 Caracterización de la fase sólida obtenida de la vaporización

Corrida	% Fenoles	% Tiofenoles	Apariencia
8	0.91	1.84	Sólidos negros

Una vez realizada la caracterización de las fases obtenidas de la neutralización, ahora se tiene que proseguir con los resultados de la calcinación realizada a la fase sólida, lo cual se muestra en la Tabla 3.76, para terminar con la medida de algunas características importantes del resultado de la hidrólisis realizada a los sólidos obtenidos de la calcinación, esto se muestra en la tabla 3.77.

Tabla 3.76 Calcinación de la fase sólida

Corrida	Peso inicial	Peso final	% pérdida
8	16.7	13.04	21.9

Los sólidos obtenidos de la calcinación fueron disueltos en 350 mL de agua, esta cantidad de agua es mayor que en las muestras que se trabajaron anteriormente ya que no se pudo diluir con una menor cantidad de agua. A la solución resultante se le midió el pH,

alcalinidad total y por ciento gastado. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.77.

Tabla 3.77 Hidrólisis Na₂O

Corrida	pH	Alcalinidad Total (% NaOH)	Base fuerte	% gastado (bases débiles)
8	9.70	11.52	6.30	60.45

Los resultados de la corrida 8 de la muestra III del tanque 11-E se muestran a manera de comparación en la tabla 3.78.

Tabla 3.78 Balance de materia por componente

Componente	Sosas gastadas	Fase Orgánica	Fase Acuosa	Fase Sólida	Entradas	Salidas	% Pérdidas
Fenoles g	6.89	54.65	2.27	0.15	6.89	57.07	17.50
%	5.76	82.55	0.74	0.91			
Tiofenoles g	0.63	4.59	0.61	0.31	0.63	5.51	28.13
%	0.53	6.94	0.20	1.84			
Na ₂ CO ₃ g	--	--	--	--	--	--	--
%	--	--	--	ND			
NaOH g	7.07	--	--	--	7.07	--	--
%	5.91	--	--	--			
H ₂ O g	105.04	--	291.46	--	205.04	291.46	--
%	87.75	--	95.00	--			
Otros g	0.065	6.95	12.45	16.24	0.065	35.64	--
%	0.055	10.51	4.06	97.25			
Suma g	119.7	66.21	306.8	16.7	219.7	389.71	
%	100.0	100.0	100.0	100.0			

La cantidad de agua de dilución es de 100 g.

Ya que no se midió experimentalmente la cantidad de H₂S que se produce en la neutralización, para determinarla se recurre a la reacción que se lleva a cabo donde los mercaptanos y el sulfuro de sodio reaccionan con el ácido carbónico para formar ácido sulfhídrico. Por lo que la cantidad que se forma de ácido sulfhídrico es de 0.065 g.

También de manera indirecta se puede determinar la cantidad de CO_2 utilizado, lo cual resulta de conocer la cantidad de muestra y agua iniciales y la cantidad de masa final que se ha obtenido. El resultado es de 20.07 g de CO_2

Como se puede observar de la Tabla 3.78, la cantidad de fenoles que entra no coincide con la cantidad que sale, esto se debe a la cantidad de agua que se agrega para tratar de separar la emulsión y la deficiente separación lograda.

3.8.4.5 Comparación de neutralizaciones con CO_2

Una vez realizados los balances de materia de cada muestra probada con el proceso de neutralización con CO_2 es importante realizar una comparación de como se han comportado las diferentes muestras con el proceso mencionado. Dicha comparación se muestra en la tabla 3.79.

Tabla 3.44 Tabla comparativa de Balances de materia total

	CO_2 , g	Muestra, g	Orgánica, g	Acuosa, g	Sólidos, g
139 F I	11.0	122.7	37.06	154.76	39.7
139 F II	89.76	117.36	26.7	232.1	46.9
11 E	20.07	119.7	66.21	306.8	16.7
TV 100	47.4	115.0	242.28	ND	10.79

CAPITULO 4 INTERPRETACION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 INTERPRETACION DE RESULTADOS

Para una interpretación de resultados más completa hay que considerar cuatro aspectos principales: la calidad del agua, la recuperación de la fase orgánica, el aprovechamiento de todas las corrientes producidas, y la aplicabilidad del tratamiento.

4.1.1 CALIDAD DEL AGUA OBTENIDA

Considerando que los procedimientos empleados para el tratamiento de las sosas gastadas deben de generar principalmente un efluente con la mínima cantidad de fenoles, primeramente hay que tomar en cuenta los resultados del agua obtenida en cada tratamiento.

Para fines de comparación, se toman los resultados del tratamiento de la muestra 139 F, que es la que ofrece resultados para los dos tratamientos.

4.1.1.1 Tratamiento con H_2SO_4

En el tratamiento con H_2SO_4 , el agua que se obtiene contiene 0.71 % de fenoles. En este tratamiento se logra una eficiencia de remoción de fenoles de 97.2 %.

4.1.1.2 Tratamiento con CO₂

En el tratamiento con CO₂, el agua que se obtiene contiene en promedio, considerando las dos muestras tratadas del 139 F, 1.39 % de fenoles. Con este tratamiento se logra una eficiencia de remoción de fenoles en promedio de 96.4 %.

De acuerdo con un criterio ecológico, para poder canalizar esta agua efluente del tratamiento de las sosas como descarga de aguas residuales, debe de cumplir con las normas ambientales aplicables. Considerando un valor aceptable para la descarga de 0.5 ppm de fenoles, ninguno de los dos tratamientos, tal como se manejan a nivel del laboratorio podría cumplir con lo estipulado en las normas.

4.1.2 RECUPERACIÓN DE FASE ORGÁNICA

Continuando con la muestra 139 F se hace la comparación de los dos tratamientos.

4.1.2.1 Tratamiento con H₂SO₄

Con éste tratamiento se recupera 31.36 % de fase orgánica con respecto a la cantidad de sosa tratada.

4.1.2.1 Tratamiento con CO₂

Con éste tratamiento se recupera en promedio 26.45 % de fase orgánica con respecto a la cantidad de sosa tratada.

4.1.3 APROVECHAMIENTO DE LAS CORRIENTES PRODUCIDAS

Continuando con la muestra 139 F tenemos lo siguiente.

4.1.3.1 Tratamiento con H₂SO₄

Por cada 100 g de sosas gastadas se generan 68.26 g de sólidos, los cuales contienen principalmente fenoles, compuestos sulfurados, sulfato de sodio, entre otros compuestos.

4.1.3.2 Tratamiento con CO₂

En este tratamiento se produce sosa cáustica diluida en concentraciones que se pueden ajustar de acuerdo con el agua de dilución empleada para la hidrólisis.

4.1.4 APLICABILIDAD DEL TRATAMIENTO

4.1.4.1 Tratamiento con H₂SO₄

Como se puede observar en la parte anterior de éste análisis de resultados, el tratamiento se aplica con buenos resultados a la muestra 139 F. Además su aplicación para las muestras 11 E y TV 100, es satisfactoria.

4.1.4.2 Tratamiento con CO₂

Con éste tratamiento se obtienen buenos resultados unicamente con la muestra 139 F, ya que con las muestras 11 E y TV 100 no se logra recuperar satisfactoriamente la fase orgánica.

4.2 CONCLUSIONES

De acuerdo con el análisis de resultados mostrado arriba, podemos considerar que, hay desventaja del tratamiento con CO₂ con respecto al tratamiento con H₂SO₄ se manifiesta en la calidad del agua obtenida, en la cantidad de fase orgánica recuperada, y en su aplicabilidad. No sucede lo mismo con el punto de aprovechamiento de las corrientes generadas.

No obstante que el punto de la calidad del agua obtenida no se cumple en ninguno de los dos tratamientos, esto puede subsanarse al enviar el agua recuperada a dilución con otros efluentes en el sistema de tratamiento de estos. Otra opción sería la de aplicar un

tratamiento biológico a estas corrientes. También se podría considerar su uso dentro del segundo tratamiento como agua de dilución en la preparación de la sosa diluida.

En cuanto a la aplicabilidad del tratamiento, hay que considerar que la muestra del TV 100 es una mezcla de todas las sosas gastadas de la refinería, lo cual puede ocasionar la dilución de la fase orgánica recuperable por medio del segundo tratamiento. En cuanto a la muestra 11 E, al mezclarla con muestra del 139 F.

En el segundo tratamiento a nivel del laboratorio se produce una corriente de sosa diluida, con una concentración tal que permita hacer diluciones posteriores, según se requiera. Esto nos puede suministrar sosa para el mismo tratamiento cáustico original. Además de eso, al considerar su uso en la refinería, en lugar del uso del CO₂ comprimido se usaría la corriente de gas a quemadores de las plantas catalíticas, que tiene de 10 a 15 % de CO₂

Por todo lo mencionado anteriormente, se considera que el segundo tratamiento es el más adecuado para tratar las sosas gastadas a nivel del laboratorio, siempre y cuando las sosas gastadas provengan ya sea del Tratamiento Oximer, o de una mezcla de las sosas gastadas de los Procesos Merox y Oximer de Gasolinas de craqueo catalítico.

TRABAJO FUTURO

La continuación de este proyecto consiste en la aplicación del segundo tratamiento en mayor escala.

Posteriormente, previa *recuperación de la fase orgánica*, la separación de los compuestos presentes en dicha fase.

Se *contempla* también estudiar las posibles aplicaciones de los componentes obtenidos dentro de la refinería o su comercialización.

Dentro de las posibles aplicaciones en la refinería, previa separación de los tiofenoles, está la de usar los fenoles como antioxidantes para la gasolina catalítica, eliminación de azufre de algunas corrientes, aprovechamiento de su elevado número de octano.

BIBLIOGRAFIA

1. Nelson, W.L., Petroleum Refinery Engineering, 4ª edición, Cap. 19, Mc Graw Hill Kogakusha.
2. Erij, M. Rasina, M. Rudin, Química y Tecnología del Petróleo y del gas, Editorial MIR, Moscú, 1988. Cap. VII.
3. D. Decroocq, Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Products, Institute Francais du Petrole Publications, 1984.
4. Química del petróleo y del gas, Revisado por V.A. Proskuriakov, Editorial MIR, Moscú, 1984. pp 367-369.
5. Kalichevsky, Kobe, "Petroleum Refining with Chemicals, Elsevier Publishing Company, New York, 1956.
6. Chemical Safety Data Sheets, "Corrosives and Irritants", Vol 3, The Royal Society of Chemistry, UK (1990), pp 192-197.
7. UOP Merox Process, Operating Instructions, April 1993
8. R. J. Long, T. Dewhirst, Manejo de Efluentes Cáusticos Merox, UOP, Des Plaines, Illinois, 1991.
9. Extraction of phenols from caustic solutions, E.B. Kester, Pittsburgh Experimental Station, US Bureau of Mines, Pittsburgh, Pa., Industrial and Engineering Chemistry, Oct. 1932, pp 1121.
10. Vavon, G., and Zaharia, N. J., *Chim. ind.*, Special No., 257-60 (Feb., 1929)

11. S. Haverhoek, Management of hazardous wastes in the oil Refinery industry, Shell Internationale Petroleum, Maatschappij, Health, Safety and Environmente Division. The Netherlands, pp 94-103.
12. Cresylic Acid, Chemical Engineering, November 1952, pp 212-215
13. Maple R. , Price R. , "Recovery and use of products from Petroleum Treating wastes", AIChE Symposium Series, Vol 73 N° 162, (1997), pp 200-206
14. Maple, Ralph E. and Price, A. Roy, Waste chemicals have value... sometimes, Merichem Co, Houston, Hydrocarbon Processing, October 1972, pp 168-172.
15. Cusack, Roger W. Solve wastewater problems with liquid/liquid extraction. Glitsch Process Systems, Inc., Chemical Engineering Progress. Abril 1996. pp 56/ss

METODOS ANALITICOS

ASTM

ASTM D 1293-84	Standard Test Methods for Ph of Water, 1979
ASTM D 1298	Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum anf Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method, 1979

UOP

UOP 209-76T	Potentiometric Analysis of Used Refinery Caustic Solutions, 1993
UOP 262-59	Phenols and Tiophenols in Petroleum Products, 1993
UOP 743.73T	Acid Oils in Refinery Caustic by Liberation, 1993

NORMAS

Norma Oficial Mexicana NOM-CCA 003-ECOL./1993, que regula las cantidades de contaminantes presentes en las descargas emitidas por las Refinerías hacia cuerpos receptores.

TESIS

Guzmán, F. A., "Proyecto de extracción de fenoles contenidos en las sosas gastadas procedente de la planta catalítica No. 2 en R.I.A.M.A", Universidad de Guanajuato, 1992.

Bermúdez, H. C., "Caracterización con el fin de revalorizar y reutilizar las corrientes de sosas gastadas de las Refinerías", UNAM, 1998.

APENDICE A

PROPIEDADES FÍSICAS DEL ÉTER ETÍLICO

Líquido incoloro, muy volátil, altamente flamable, olor dulce picante y dulzón, y sabor irritante. En la industria química se usa como solvente, como medio de reacción y en medicina como anestésico. A continuación se muestran sus propiedades físicas:

Formula Molecular	$C_4H_{10}O$
Peso molecular	74.12
Punto de fusión (°C)	-116.3
Temperatura de ebullición (°C)	34.48
Densidad (g/cm ³) 20 °C y 0.53 KPa	0.714
Densidad del vapor (aire=1)	2.55
Poder calorífico 20°C (KJ/mol)	2,726.7
Temperatura de inflamación (°C) copa cerrada	-49
Temperatura de autoignición (°C)	180-190
Explosividad en aire (% vol)	1.85-48

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

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

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

PROPIEDADES FÍSICAS DEL TOLUENO

Líquido incoloro con poca solubilidad en agua, con un olor aromático característico. Es miscible en alcohol, cloroformo, éter, acetona y ácido acético glacial.

A continuación se muestran sus principales propiedades físicas:

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

La solubilidad del tolueno en agua a 23.5°C es 0.067 % en peso.

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

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

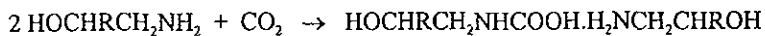
PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LA DIETANOLAMINA (DI (2-HIDROXIETIL) AMINA)

Líquido claro sin sólidos suspendidos. Arriba de la temperatura ambiente es un líquido claro, higroscópico y viscoso, con un ligero olor amoniacal. Se solidifica a temperaturas inferiores a 26.5 °C.

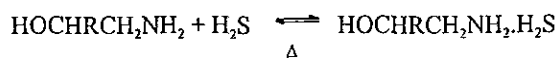
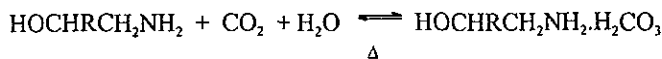
A continuación se muestran sus principales propiedades físicas:

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

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



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



Estas reacciones forman la base de una importante aplicación industrial: El endulzamiento del gas natural. Las dialcanolaminas son bases mas débiles que el amoniaco en disolución acuosa. En general, la basicidad disminuye en el orden mono > di > tri.

APÉNDICE B

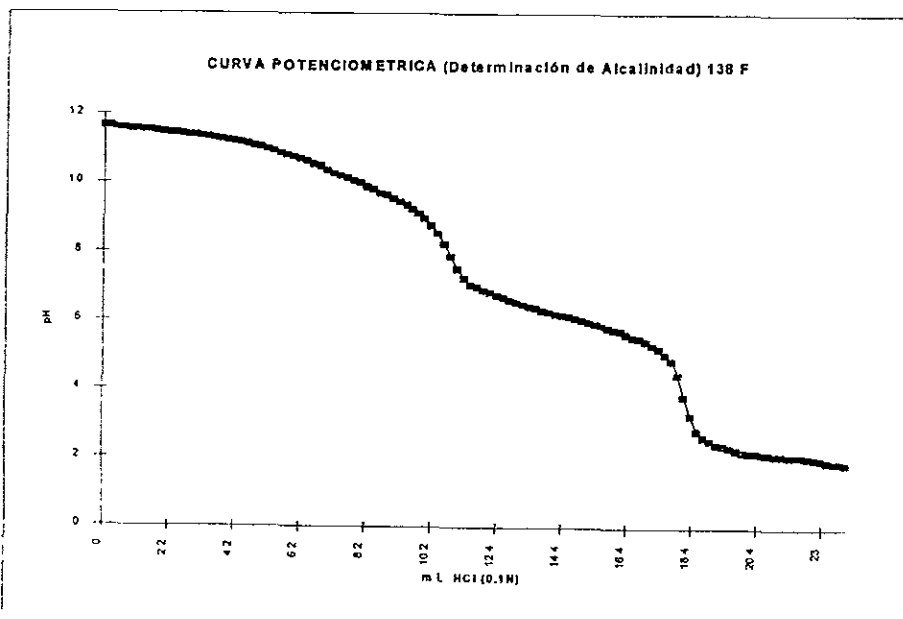
CURVAS POTENCIOMÉTRICAS

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

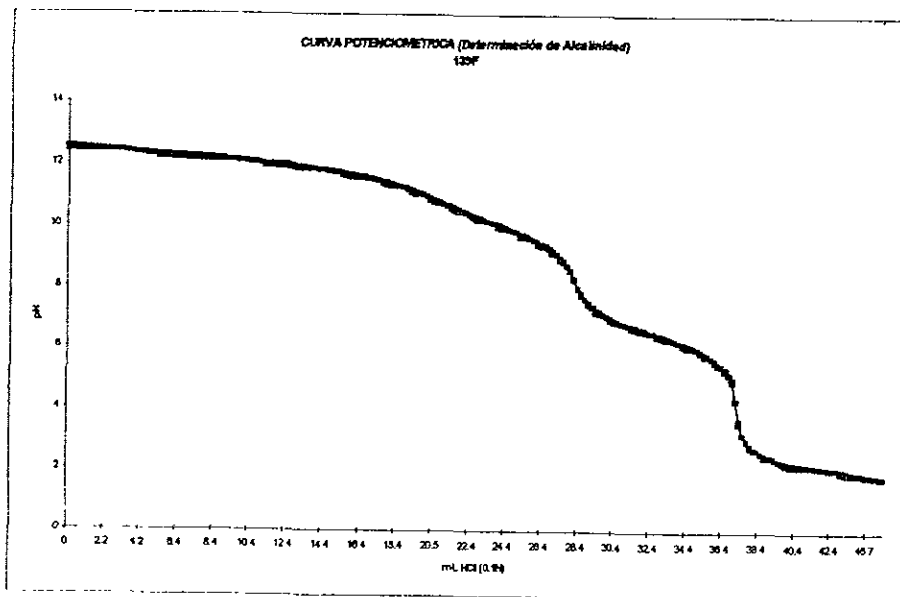
CURVAS POTENCIOMETRICAS

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

REFINERIA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.

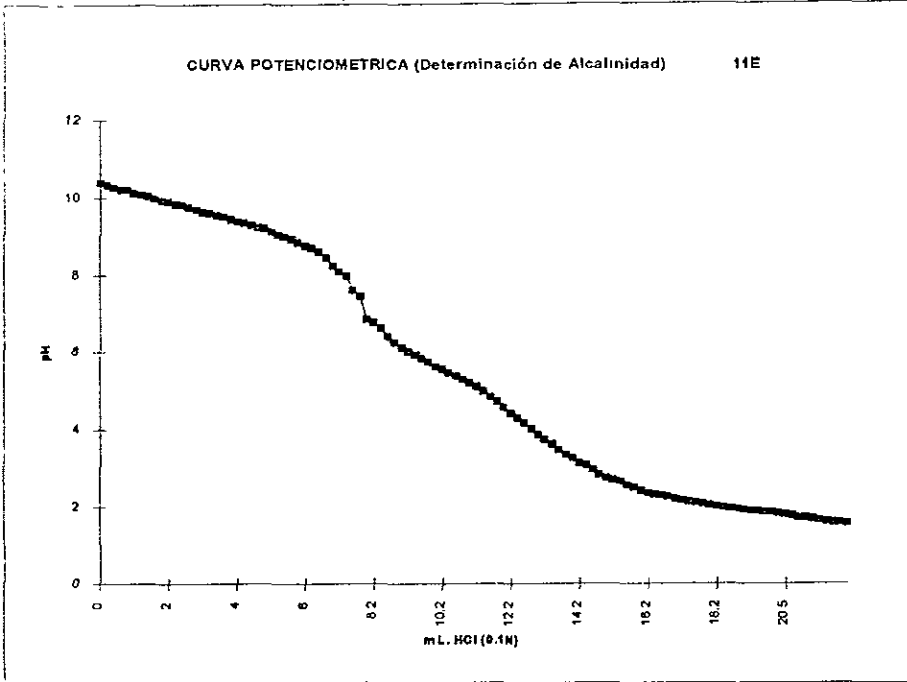


CURVA POTENCIOMETRICA 1

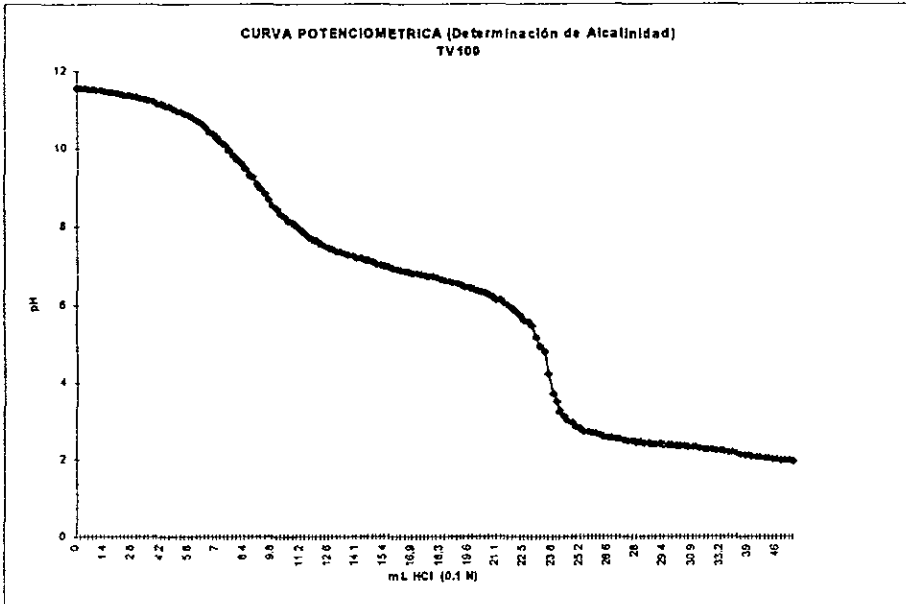


CURVA POTENCIOMETRICA 2

CURVAS POTENCIOMETRICAS

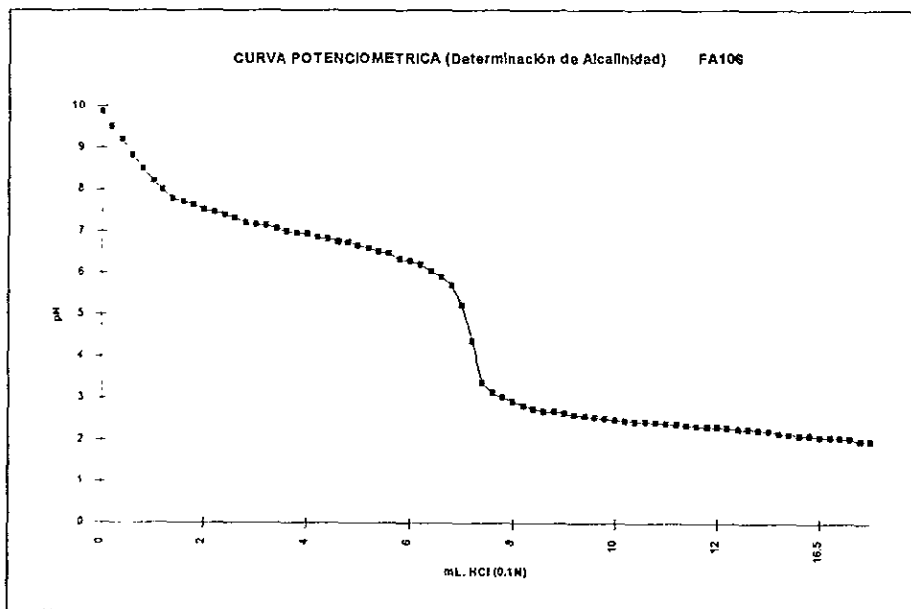


CURVA POTENCIOMETRICA 3

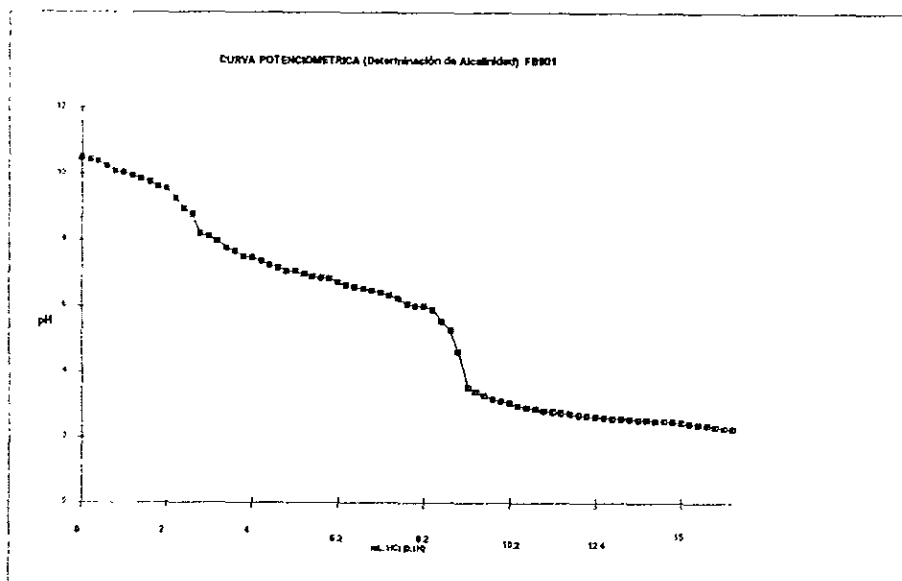


CURVA POTENCIOMETRICA 4

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

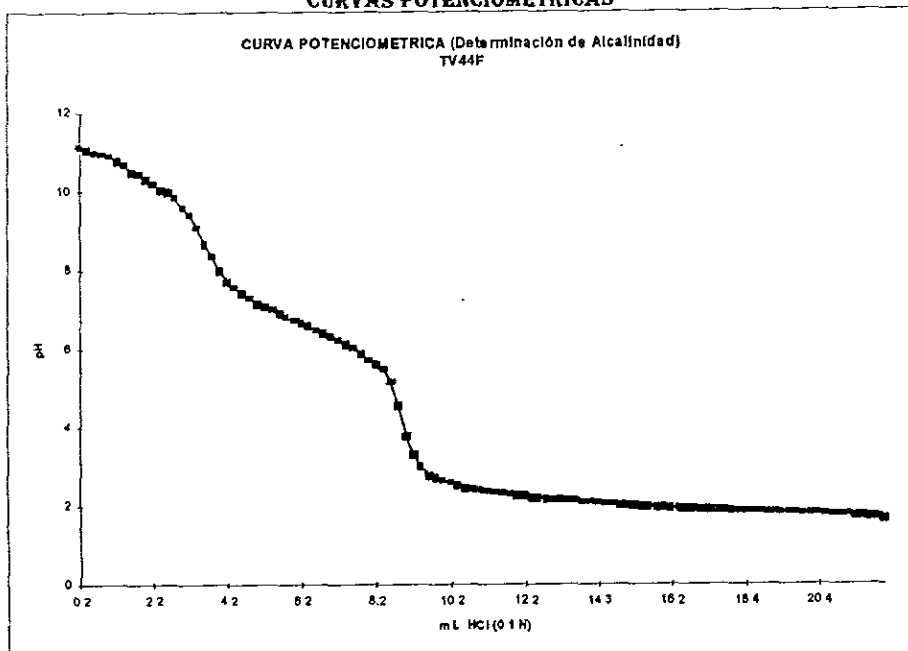


CURVA POTENCIOMETRICA 5

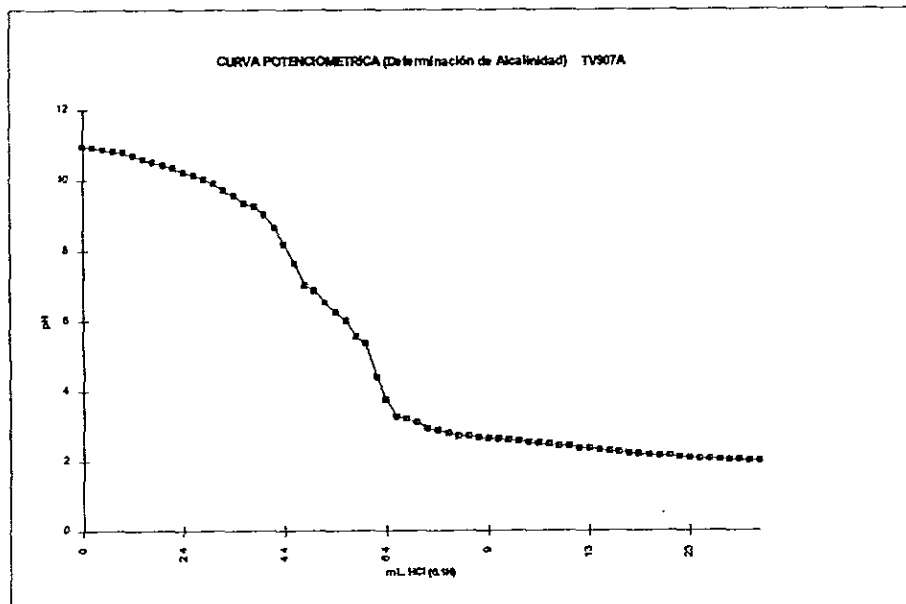


CURVA POTENCIOMETRICA 6

CURVAS POTENCIOMETRICAS

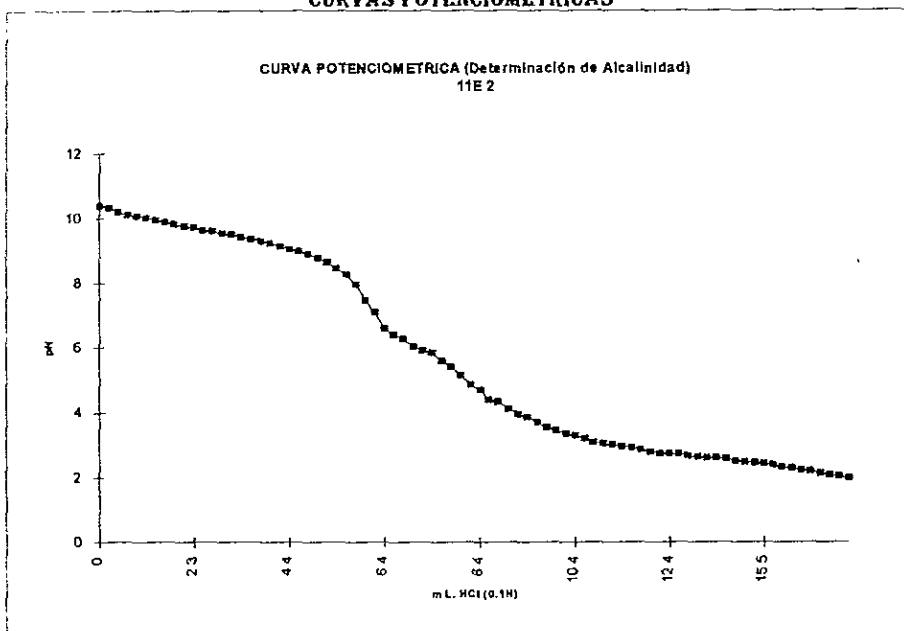


CURVA POTENCIOMETRICA 7

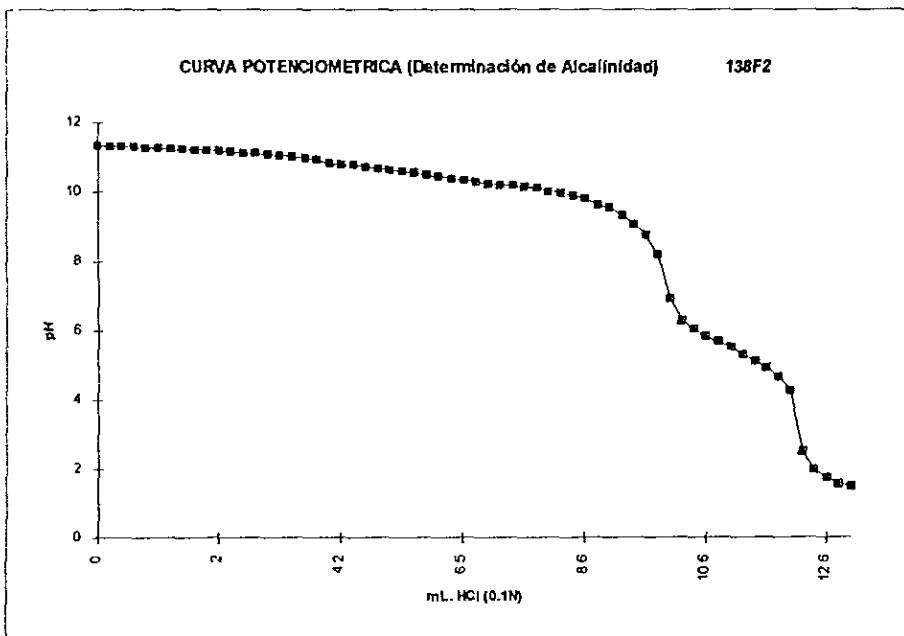


CURVA POTENCIOMETRICA 8

CURVAS POTENCIOMETRICAS

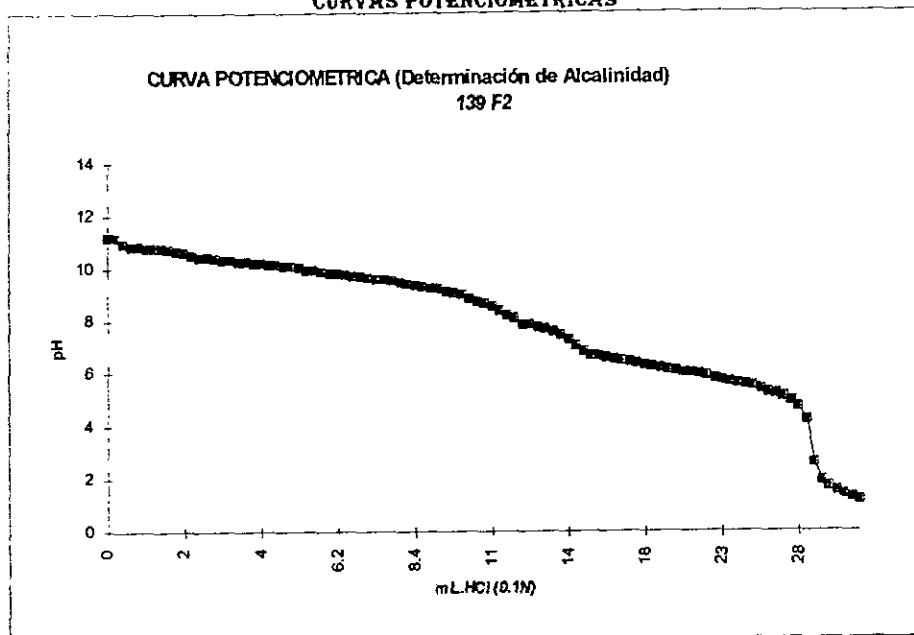


CURVA POTENCIOMETRICA 9



CURVA POTENCIOMETRICA 10

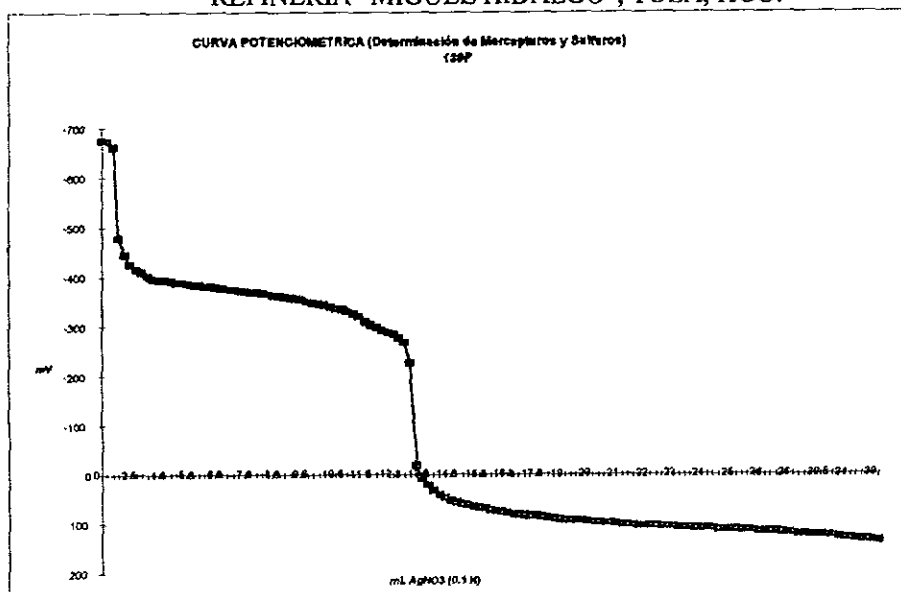
CURVAS POTENCIOMETRICAS



CURVA POTENCIOMETRICA 11

Curvas potenciométricas de voltaje para la determinación de sulfuros y mercapturos

REFINERIA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.

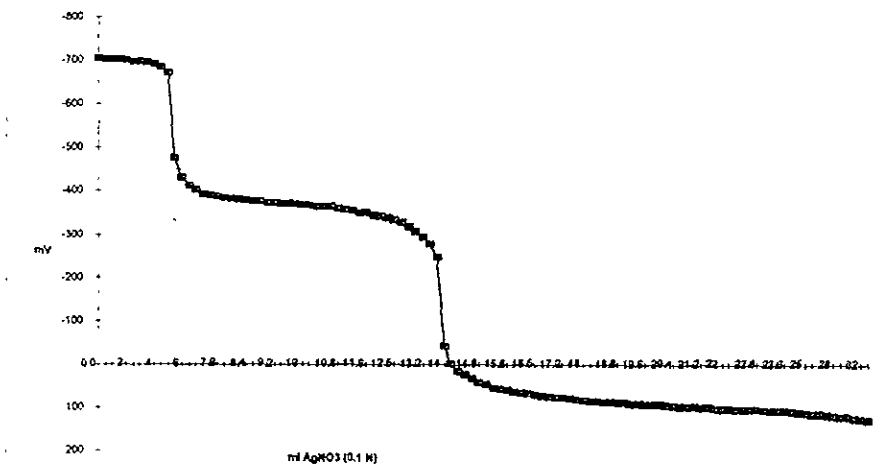


CURVA POTENCIOMETRICA 12

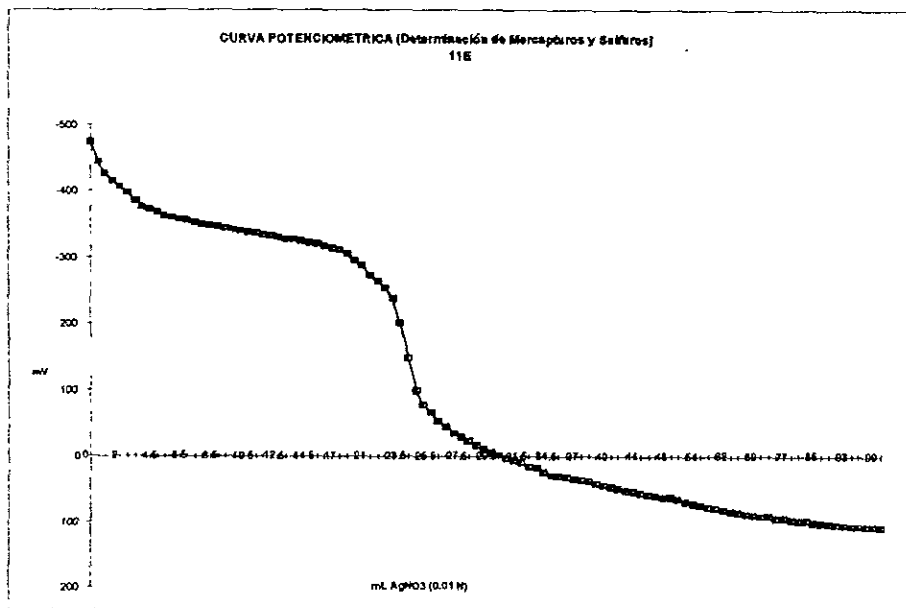
CURVAS POTENCIOMETRICAS

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)

138 F

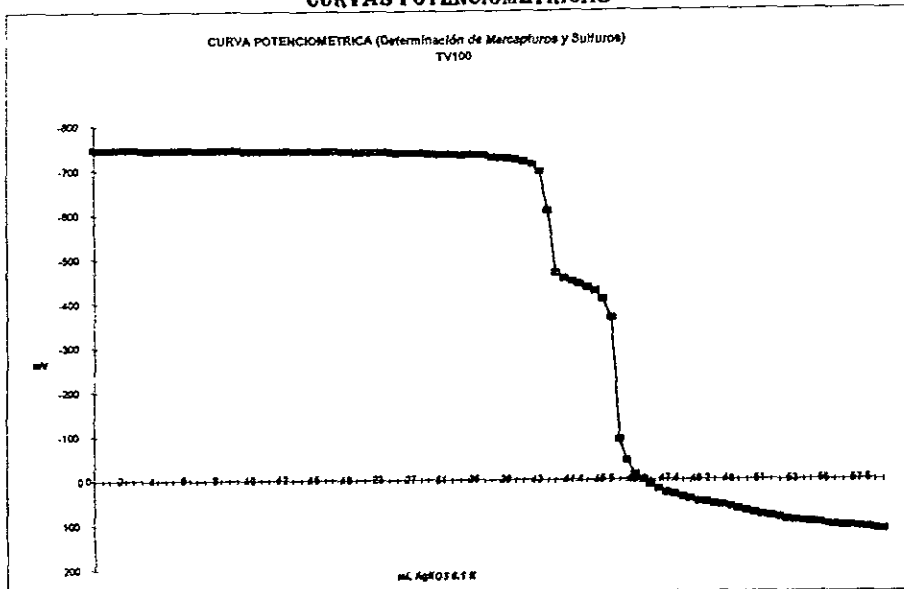


CURVA POTENCIOMETRICA 13

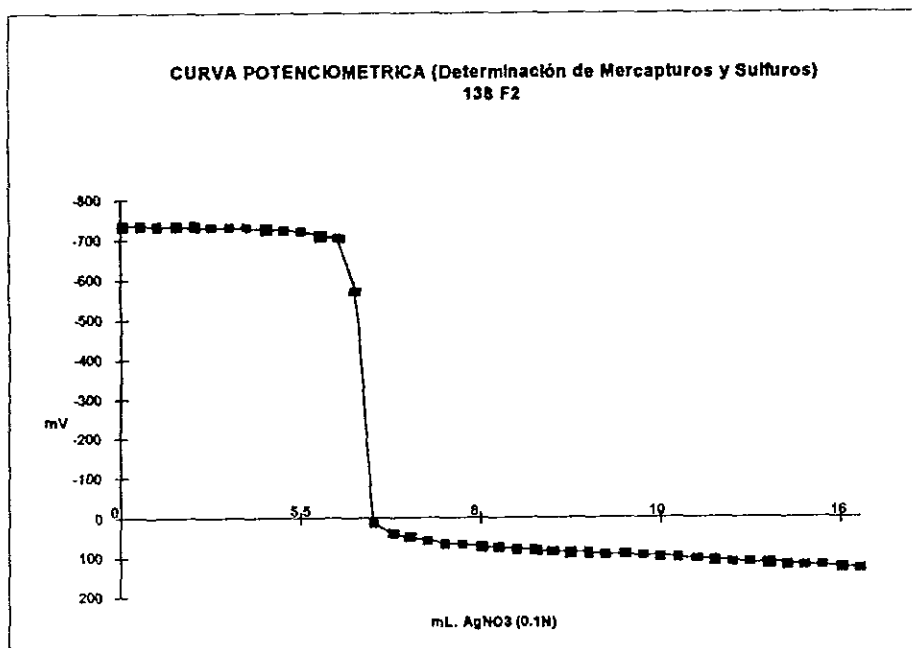


CURVA POTENCIOMETRICA 14

CURVAS POTENCIOMETRICAS

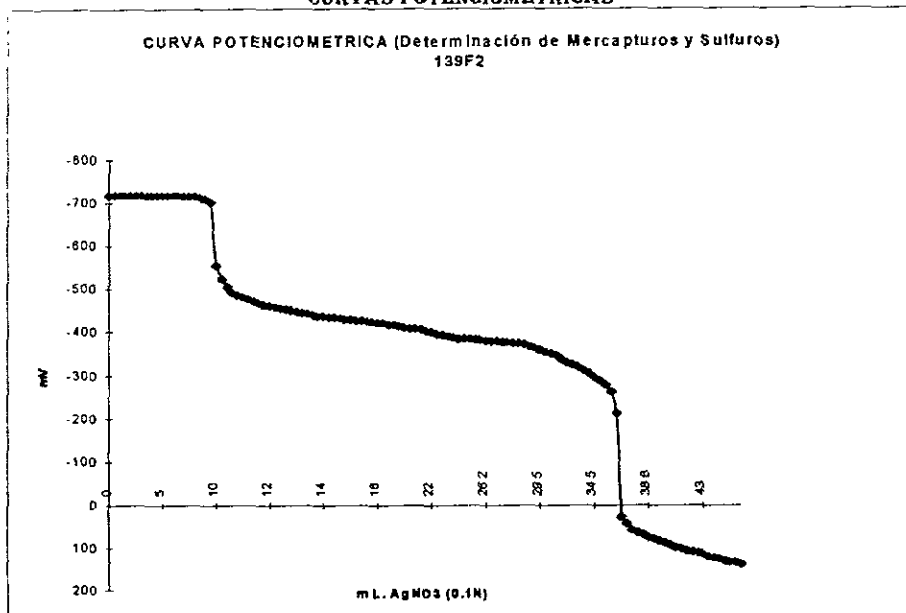


CURVA POTENCIOMETRICA 15



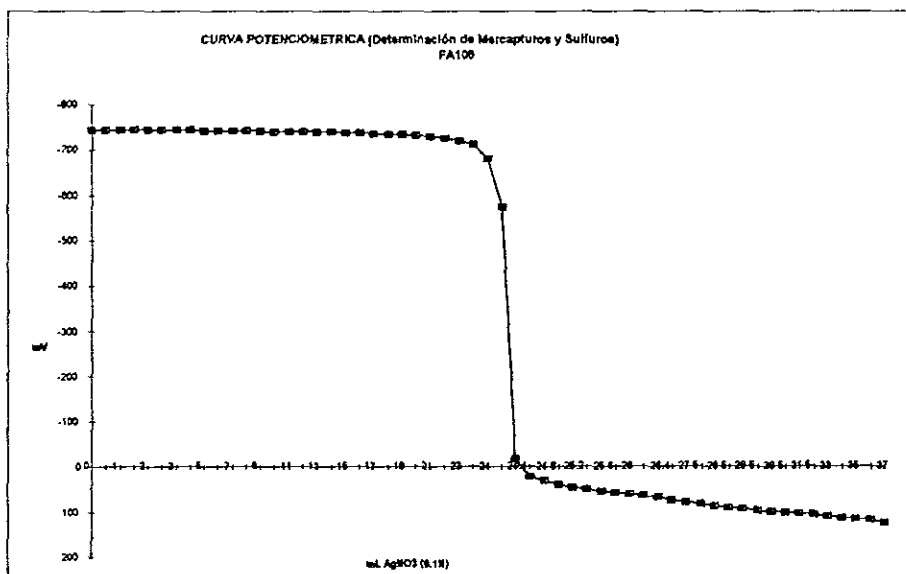
CURVA POTENCIOMETRICA 16

CURVAS POTENCIOMETRICAS



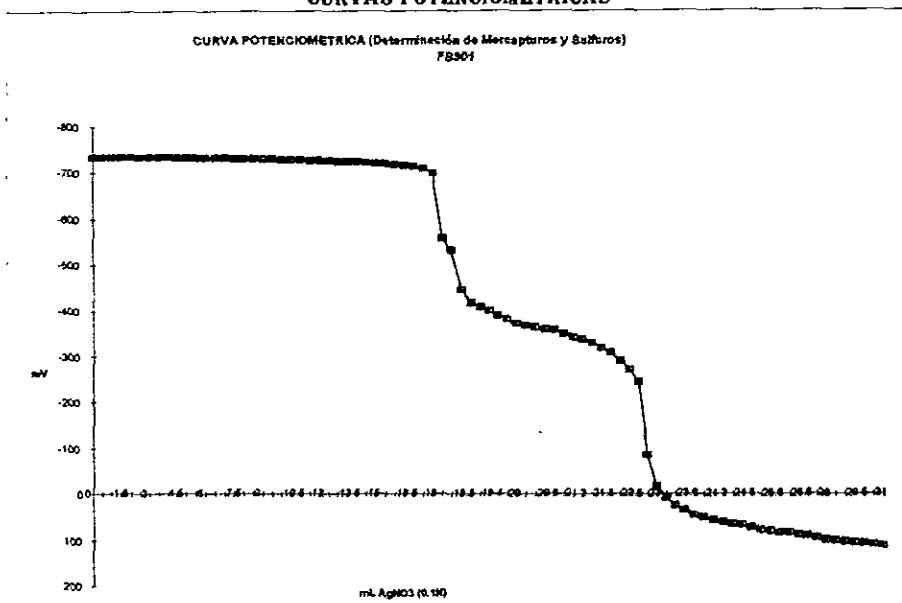
CURVA POTENCIOMETRICA 17

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

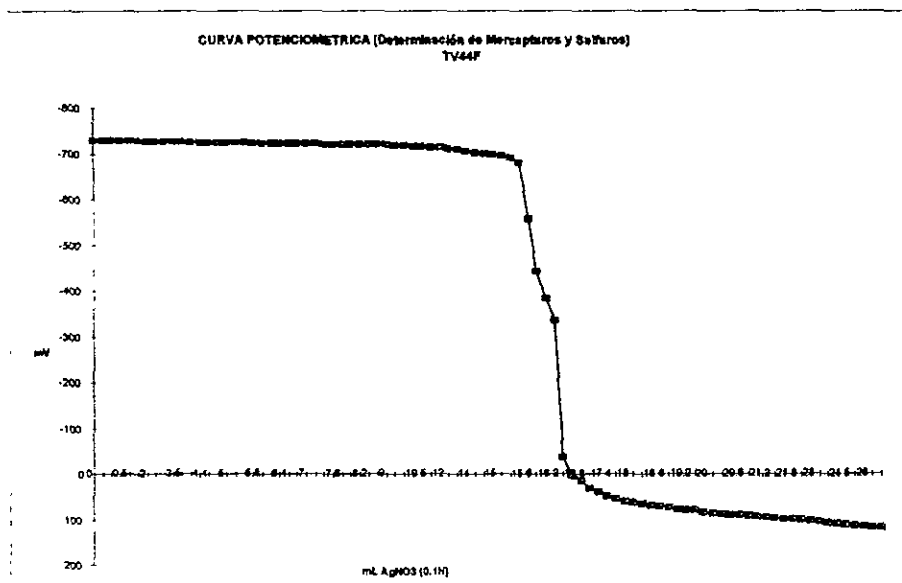


CURVA POTENCIOMETRICA 18

CURVAS POTENCIOMETRICAS

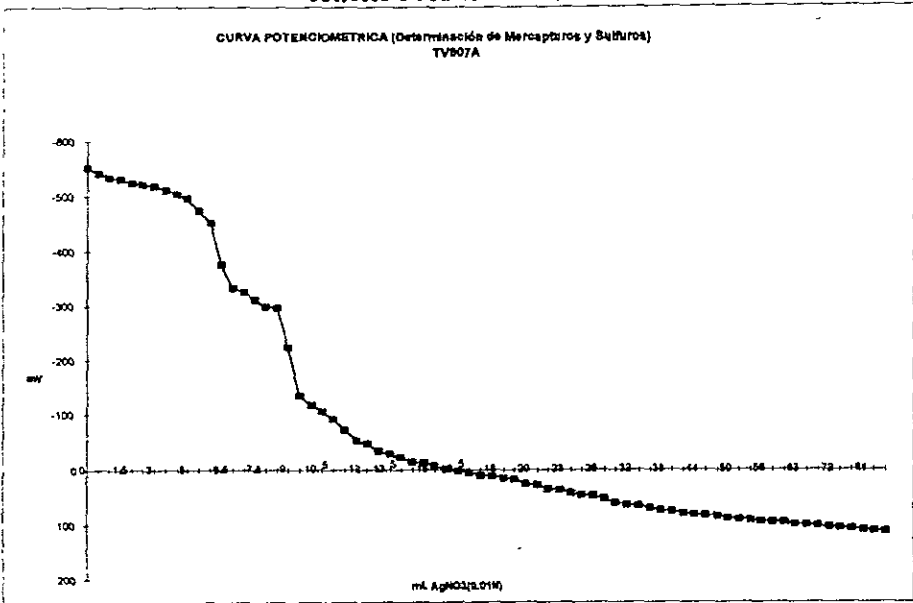


CURVA POTENCIOMETRICA 19

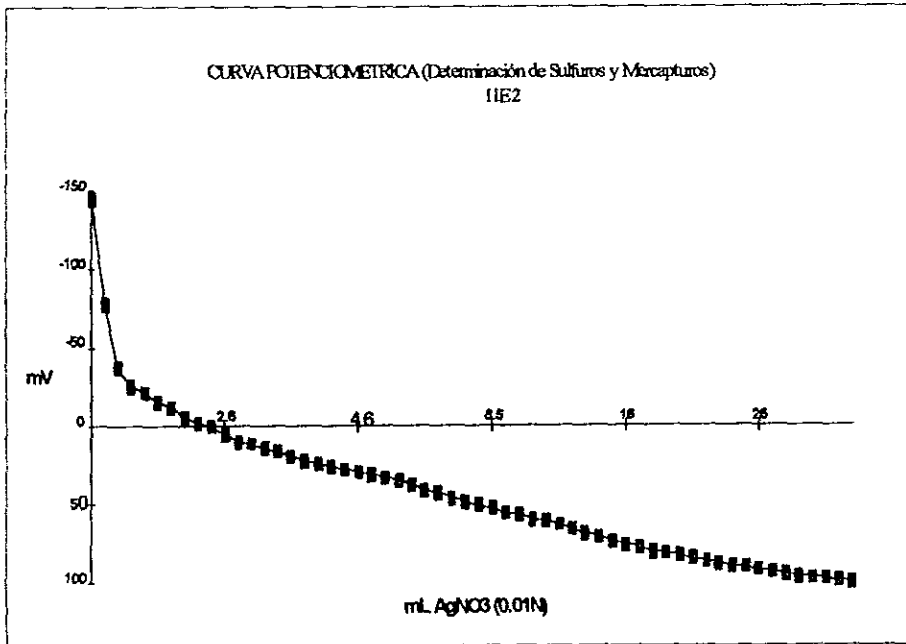


CURVA POTENCIOMETRICA 20

CURVAS POTENCIOMETRICAS



CURVA POTENCIOMETRICA 21



CURVA POTENCIOMETRICA 22

FALTA PAGINA

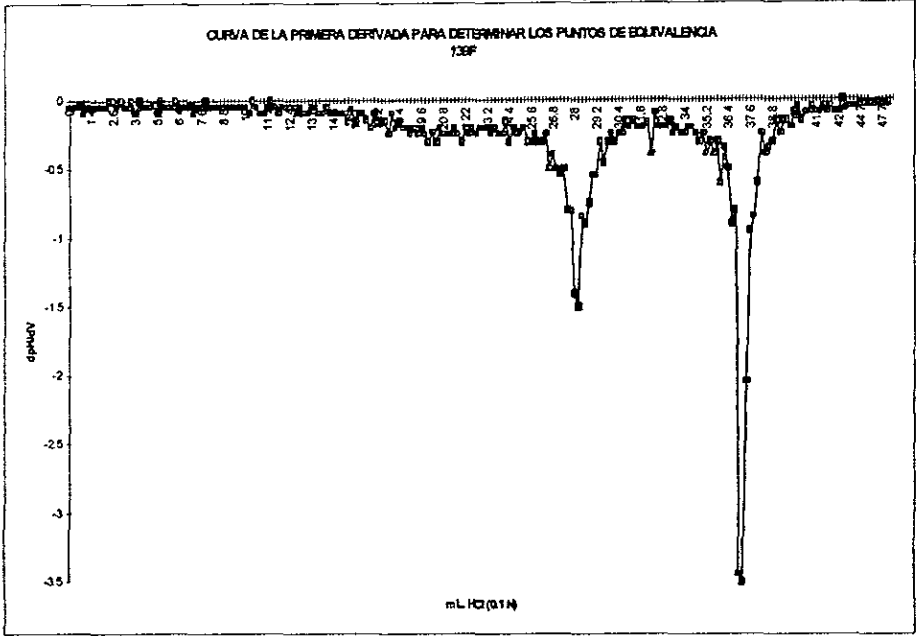
No. 148

APÉNDICE C GRÁFICAS DE LA PRIMERA DERIVADA

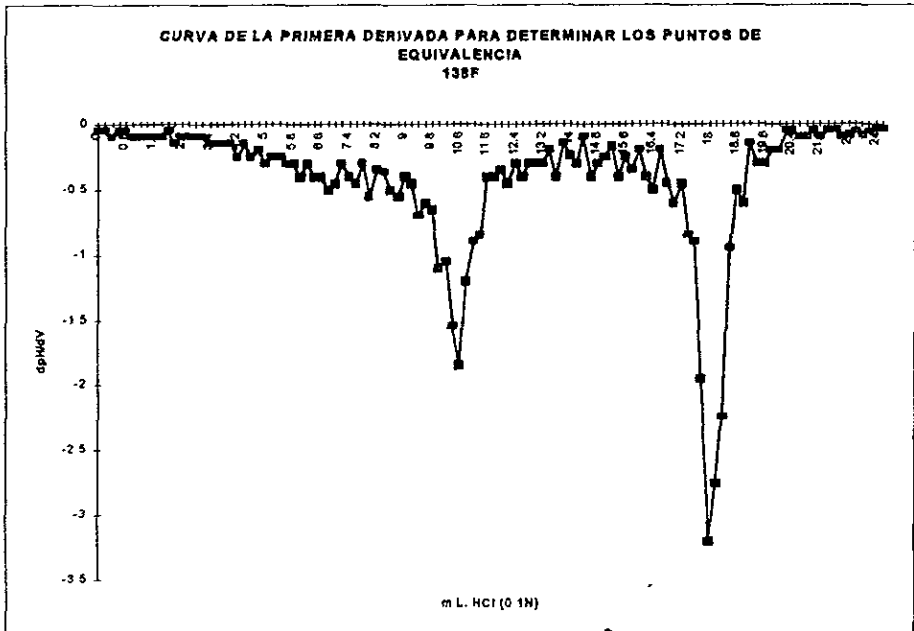
En las siguientes páginas se presentan las gráficas de la primera derivada para la determinación de los puntos de equivalencia de las curvas potenciométricas obtenidas durante las titulaciones en la determinación de alcalinidad, % gastado de sosa, sulfuros de sodio y mercapturos de sodio.

GRAFICAS DE 1ª DERIVADA

REFINERIA "MIGUEL HIDALGO", TULA, HGO.



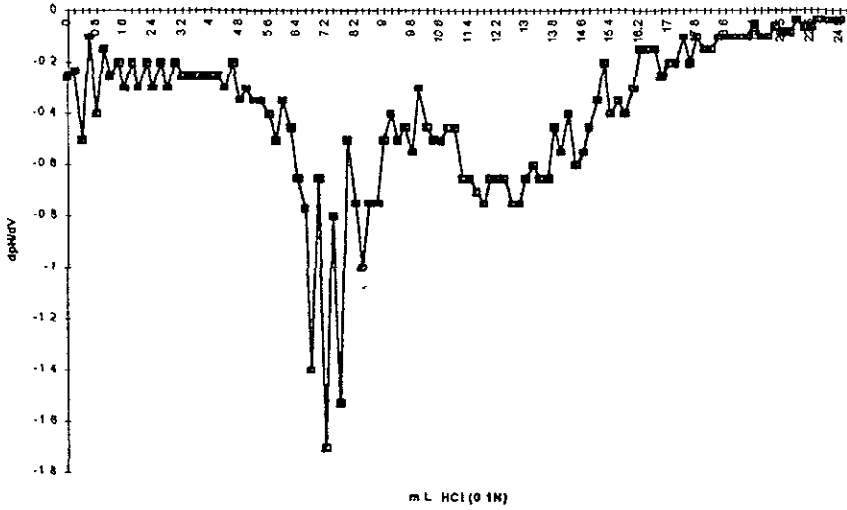
GRAFICA 1



GRAFICA 2

GRAFICAS DE 1ª DERIVADA

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



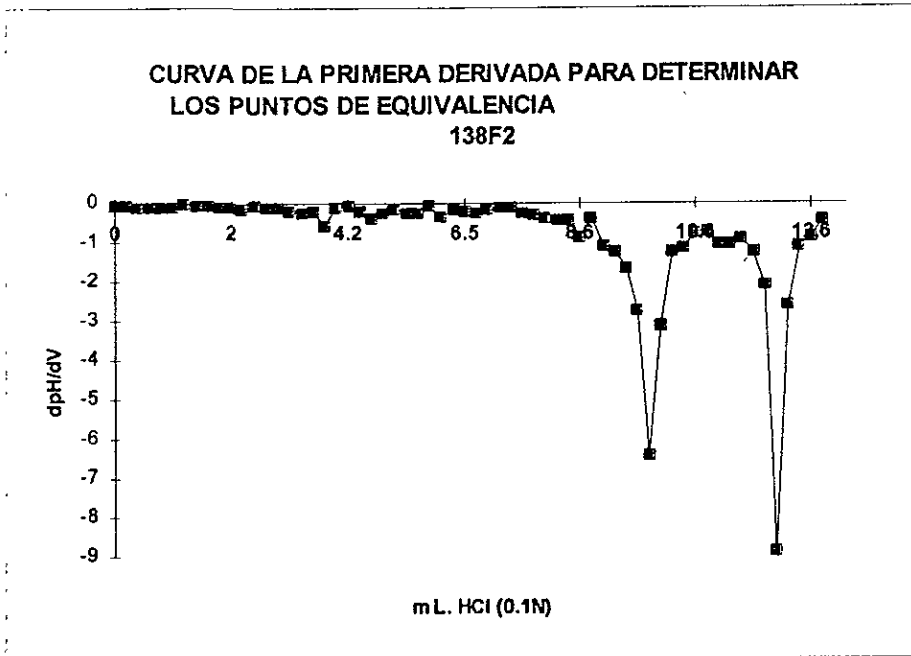
GRAFICA 3

CURVA DE PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR EL PUNTO DE EQUIVALENCIA
TV100

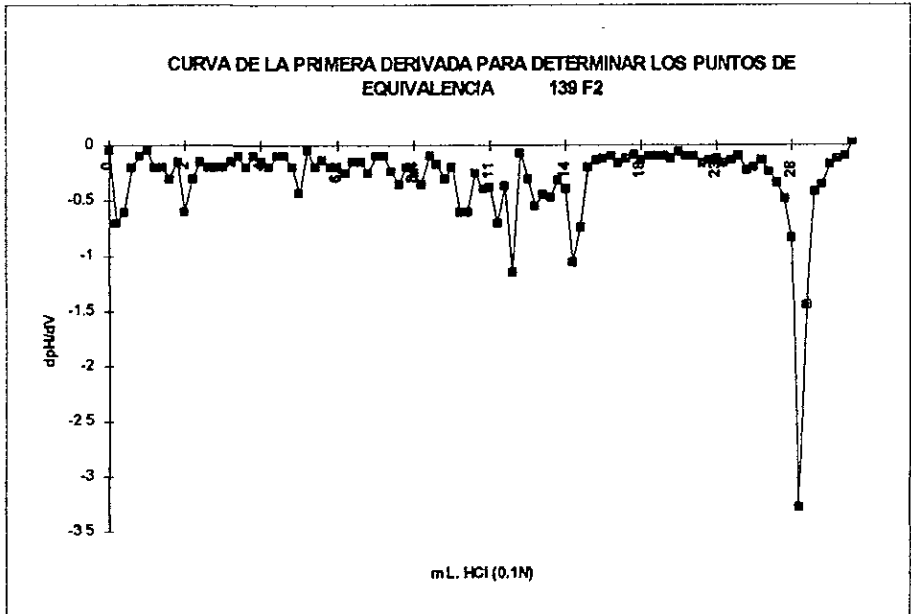


GRAFICA 4

GRAFICAS DE 1ª DERIVADA



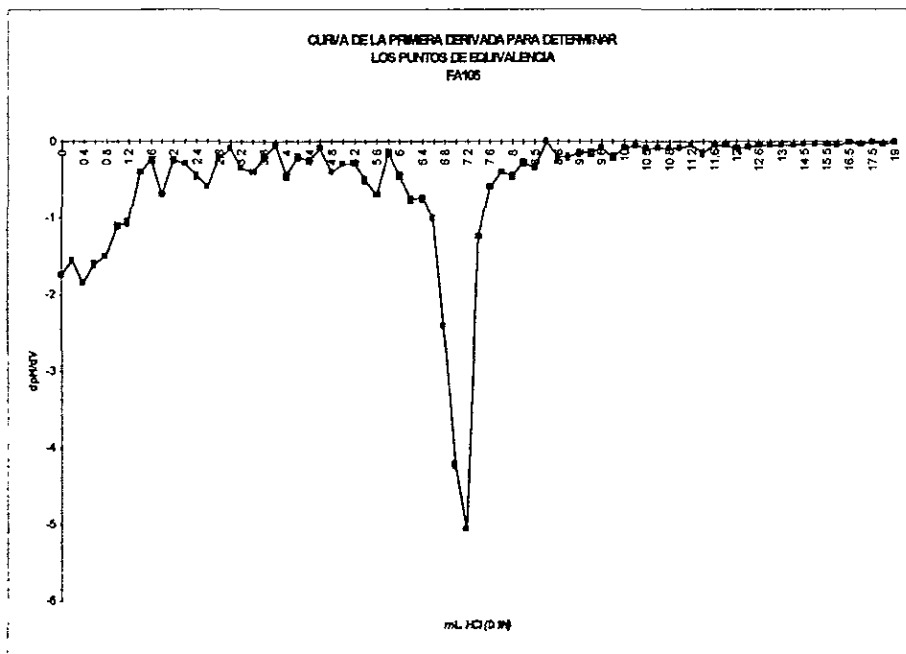
GRAFICA 5



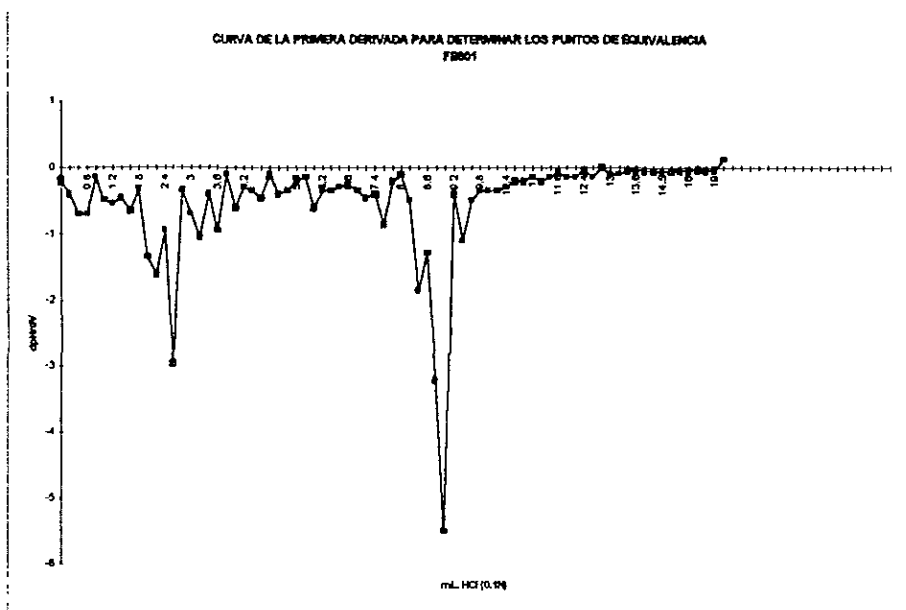
GRAFICA 6

GRAFICAS DE 1ª DERIVADA

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

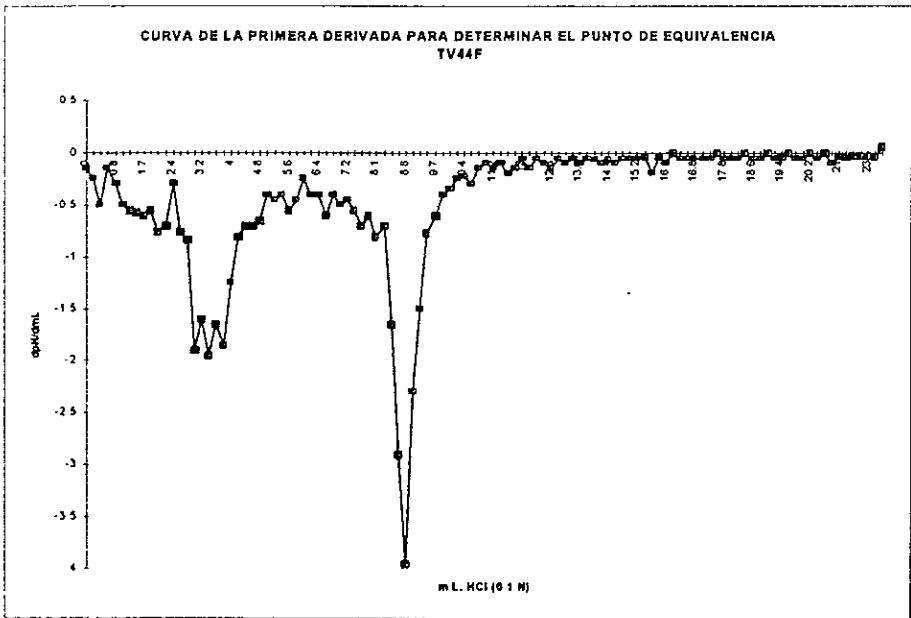


GRAFICA 7

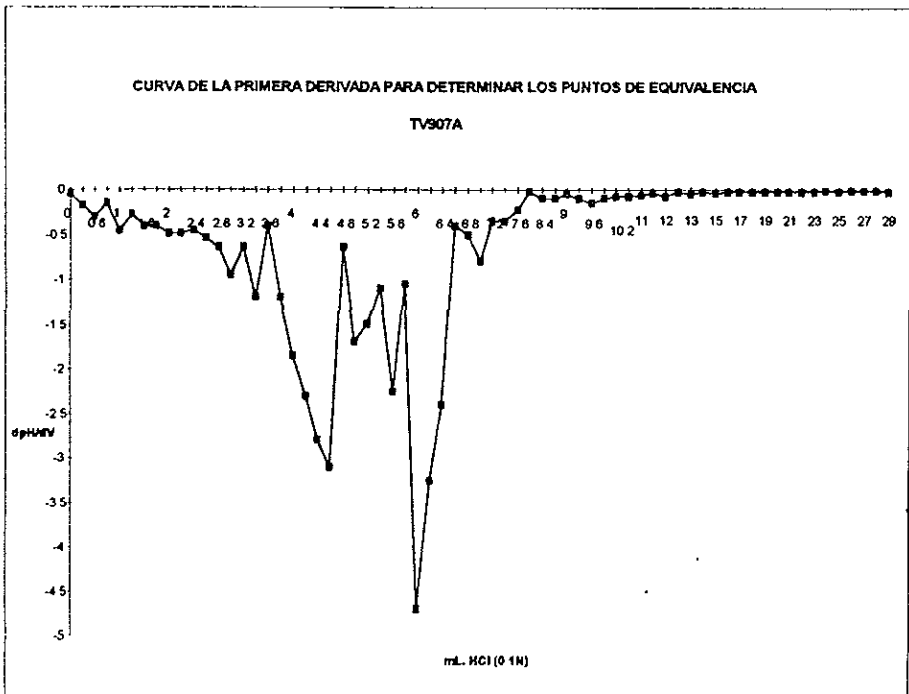


GRAFICA 8

GRAFICAS DE 1ª DERIVADA

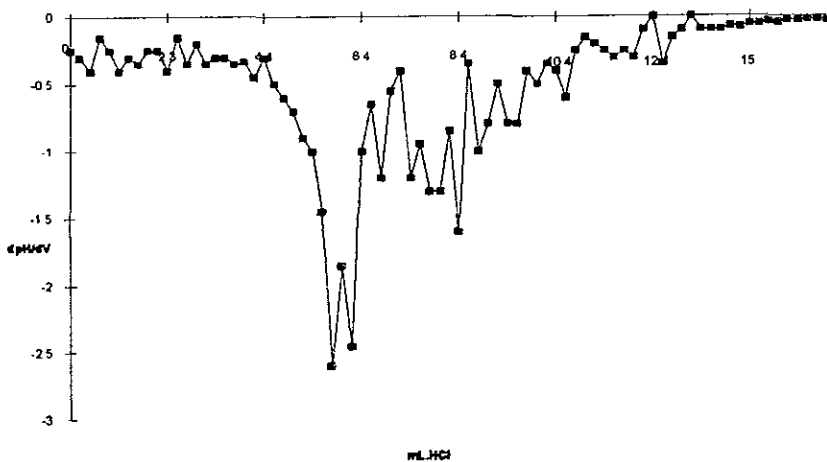


GRAFICA 9



GRAFICA 10

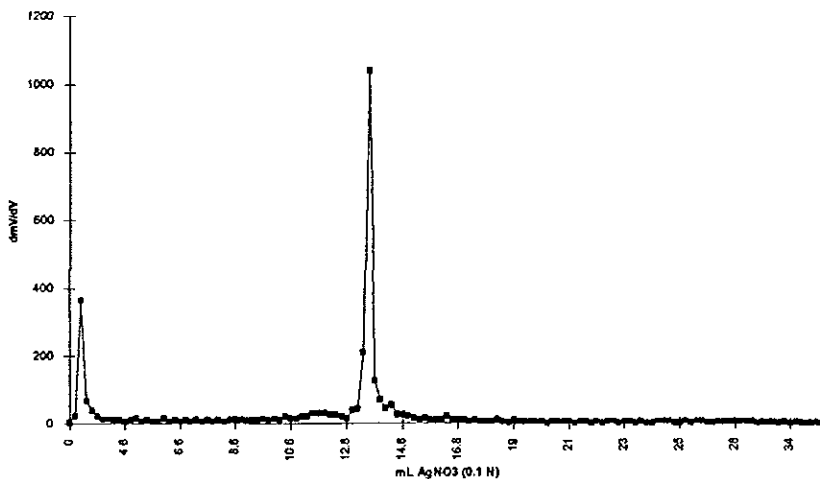
CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
11E 2



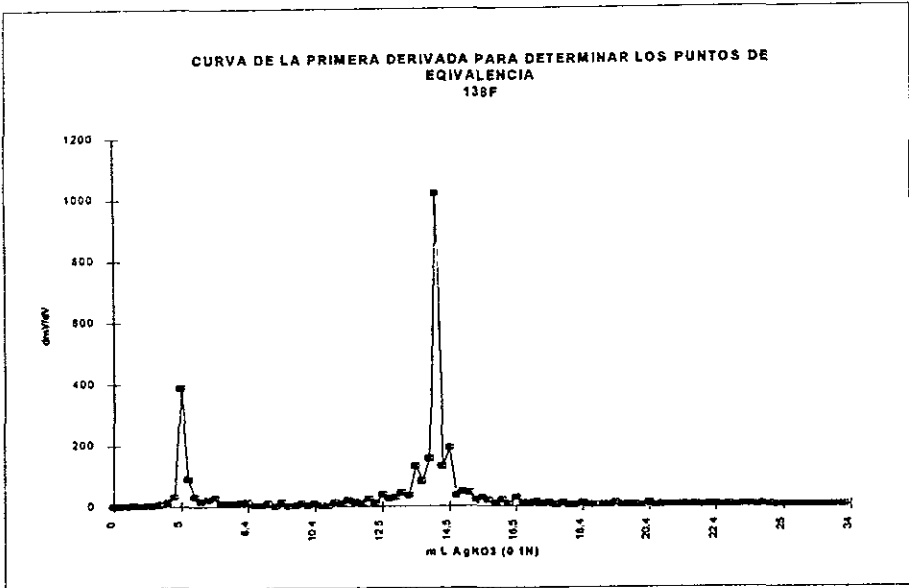
GRAFICA 11

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

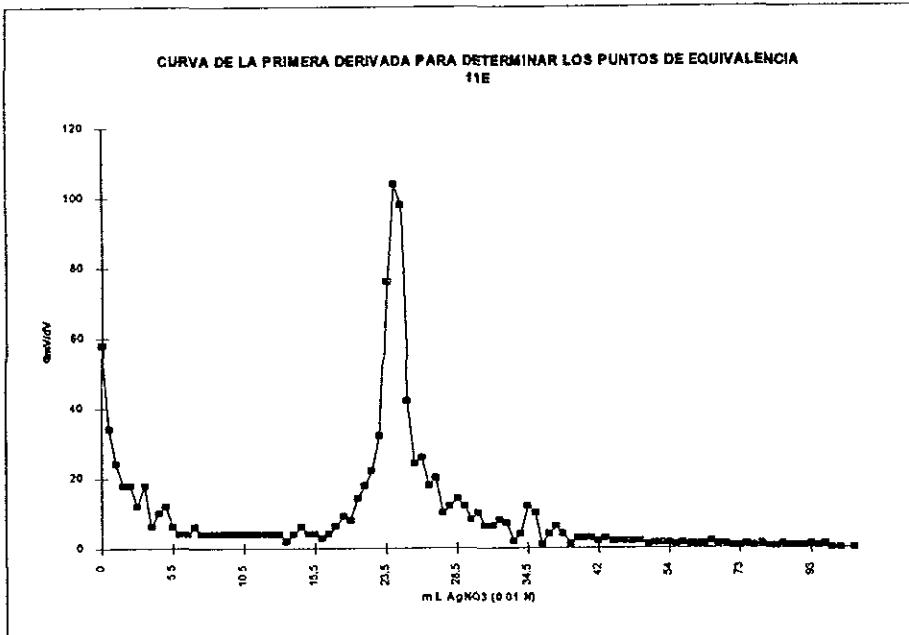
CURVA DE LA PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR LOS PUNTOS DE EQUIVALENCIA
139F



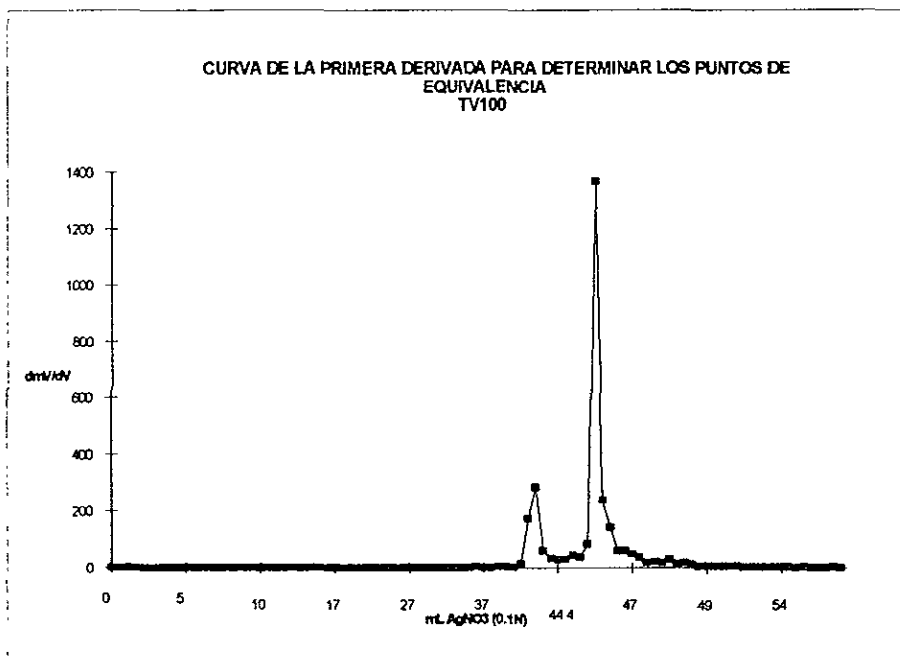
GRAFICA 12



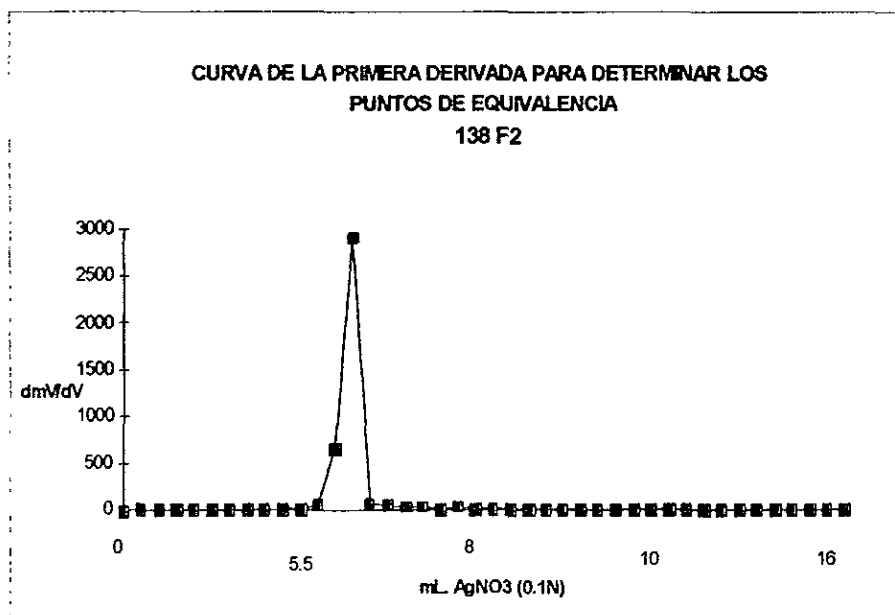
GRAFICA 13



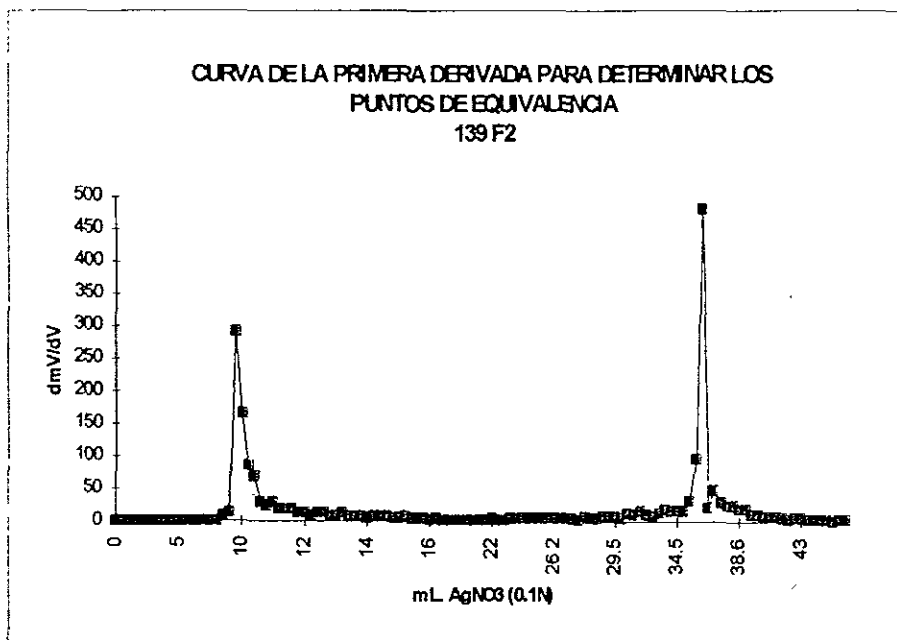
GRAFICA 14



GRAFICA 15

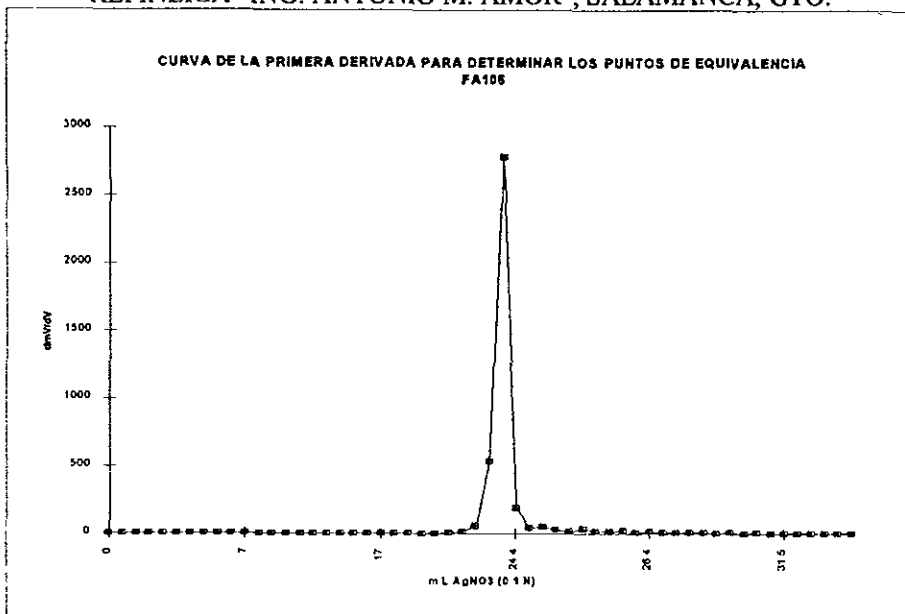


GRAFICA 16

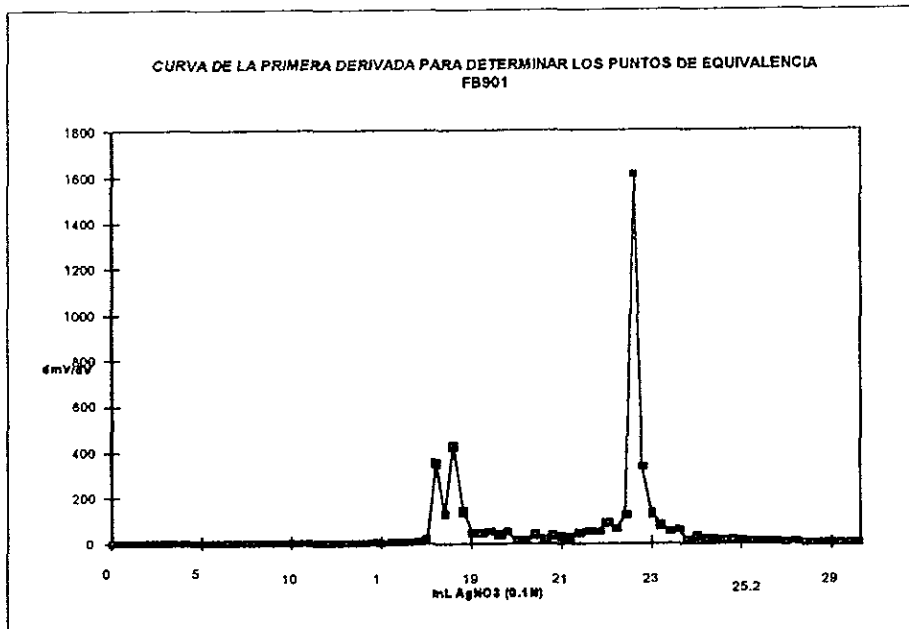


GRAFICA 17

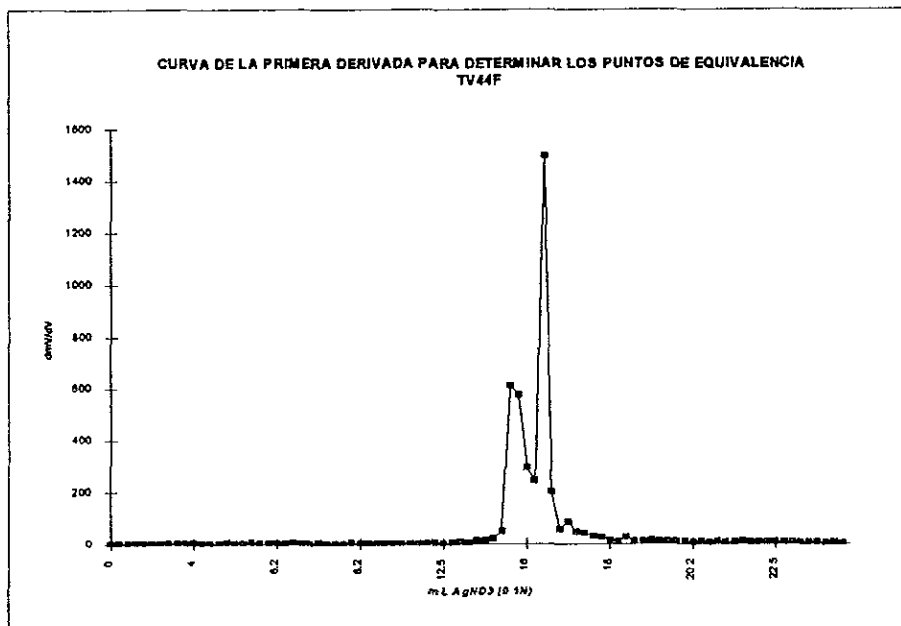
REFINERIA "ING. ANTONIO M. AMOR", SALAMANCA, GTO.



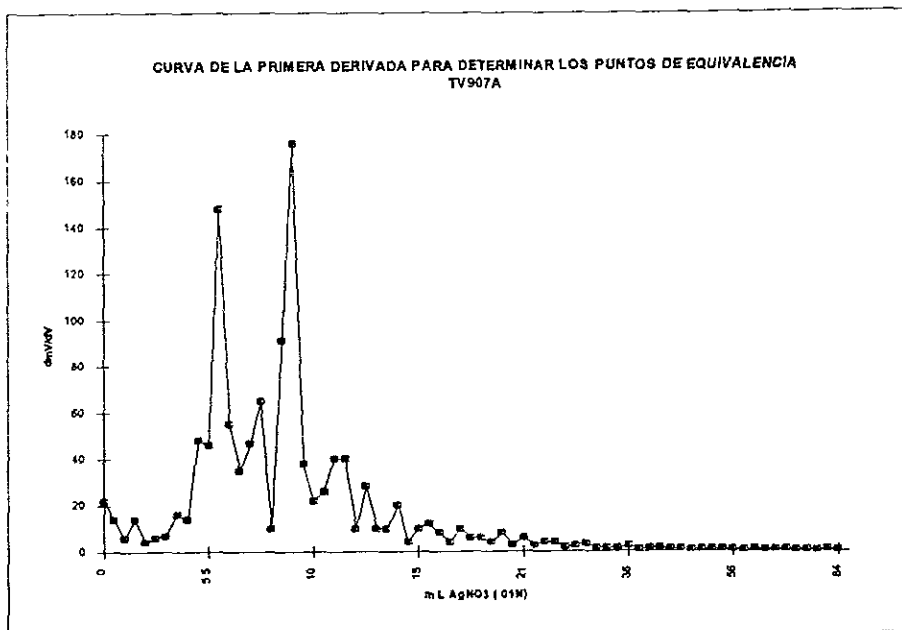
GRAFICA 18



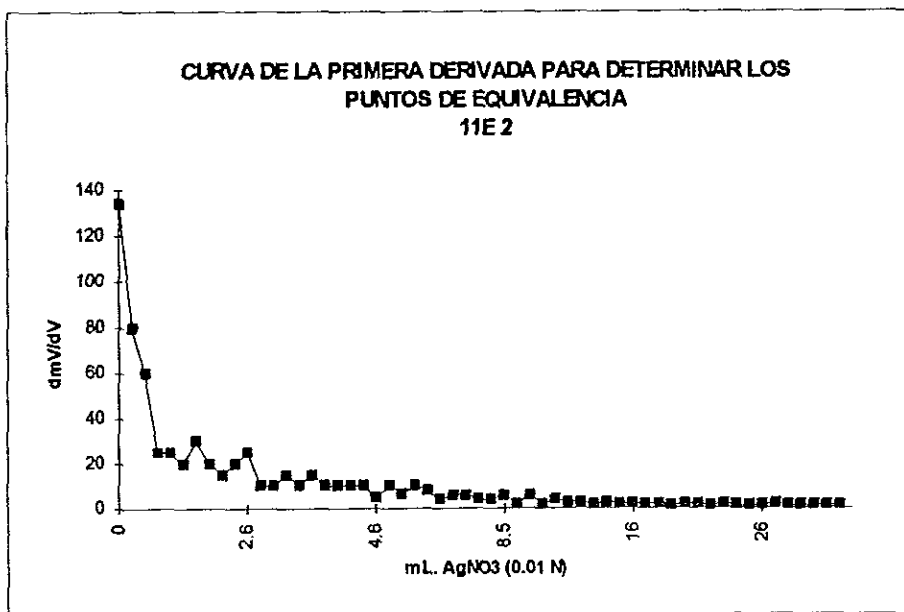
GRAFICA 19



GRAFICA 20



GRAFICA 21



GRAFICA 22

APENDICE D ANALISIS CROMATOGRAFICOS

En las siguientes páginas se presenta el análisis cromatográfico de una de las fases orgánicas obtenidas después de la neutralización.

Area Percent Report

Data File : C:\HPCHEM\1\DATA\MAR17.D
 Acq On : 21 Apr 1998 16:04
 Sample : FASE ORGANICA.
 Misc :

Vial: 1
 Operator: MIGUEL ANGEL D
 Inst : GC/MS Ins
 Multiplr: 1.00
 Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\SOSA2.M (Chemstation Integrator)
 Title :

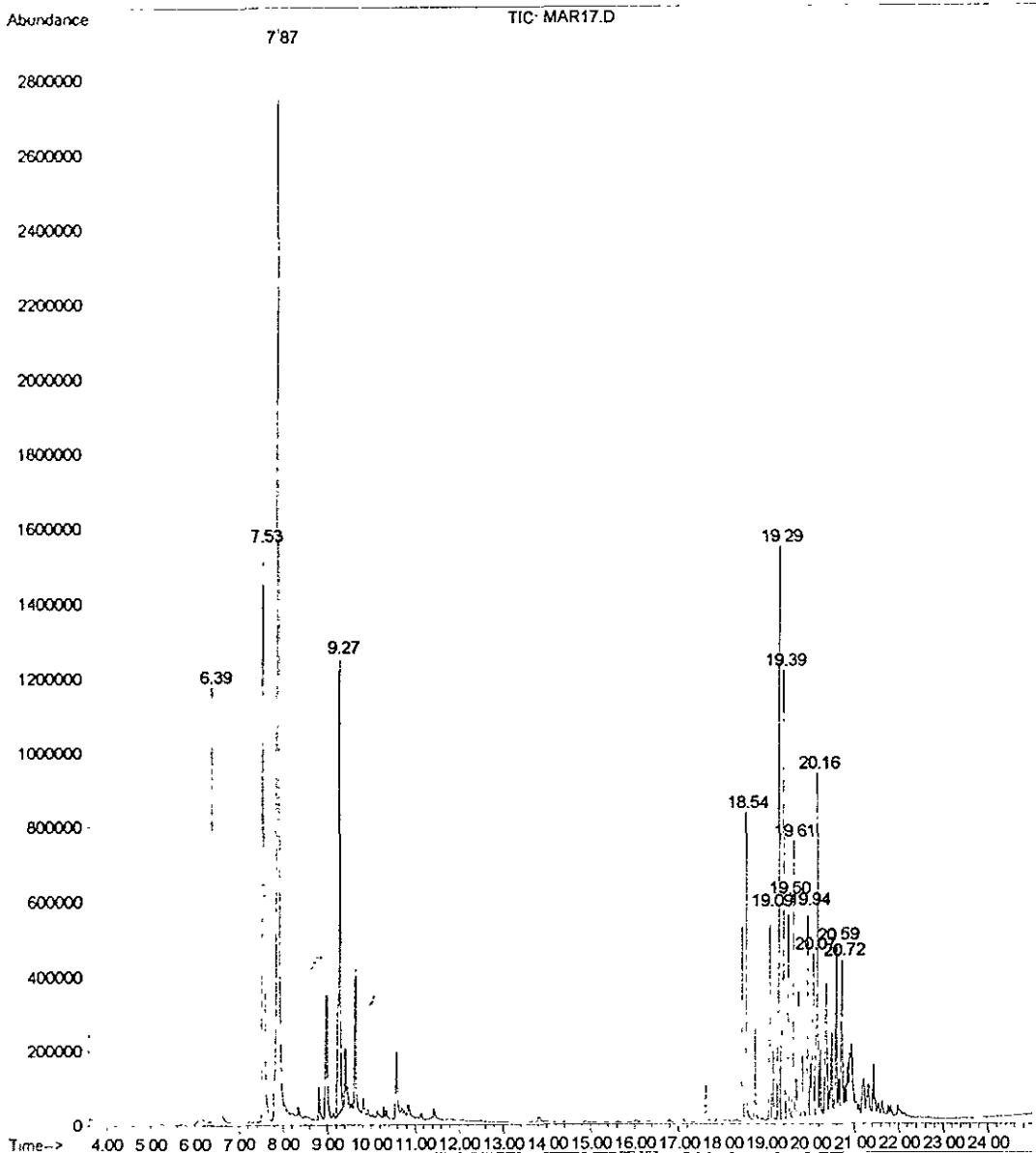
Signal : TIC

peak #	R.T min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	peak area	peak % max.	% of total
1	6.390	375	386	430	BB	1109812	41776394	46.63%	11.161%
2	7.536	530	544	574	BV	1462028	42486987	47.42%	11.351%
3	7.869	574	590	629	PB	2830919	89588632	100.00%	23.935%
4	9.270	772	783	796	BV	1171882	29889939	33.36%	7.985%
5	18.541	2041	2061	2085	BV 2	773431	22778147	25.43%	6.085%
6	19.085	2121	2136	2142	BV	537314	8851676	9.88%	2.365%
7	19.288	2158	2164	2170	BV	1466024	24942269	27.84%	6.664%
8	19.390	2170	2178	2185	VV	1111460	24805292	27.69%	6.627%
9	19.499	2185	2193	2203	VV	559942	10904444	12.17%	2.913%
10	19.615	2203	2209	2221	VV	682954	14036303	15.67%	3.750%
11	19.941	2246	2254	2260	PV 2	533262	10928071	12.20%	2.920%
12	20.072	2260	2272	2277	VV 3	378141	12905224	14.40%	3.448%
13	20.166	2277	2285	2305	VV	908644	21642029	24.16%	5.782%
14	20.593	2336	2344	2355	VV 2	403553	8747512	9.76%	2.337%
15	20.718	2355	2361	2376	VV 2	386761	10022239	11.19%	2.678%

Sum of corrected areas: 374305160

MAR17.D SOSA2.M Thu Aug 20 11:50:06 1998

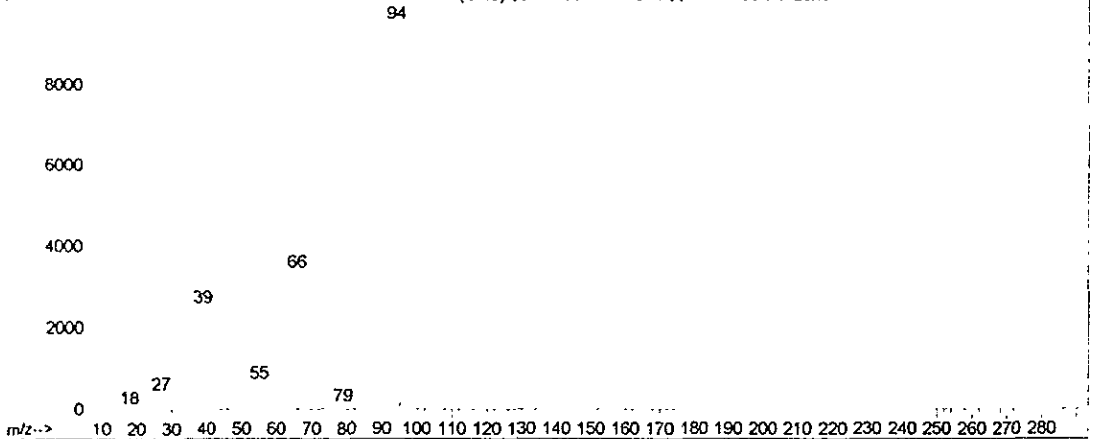
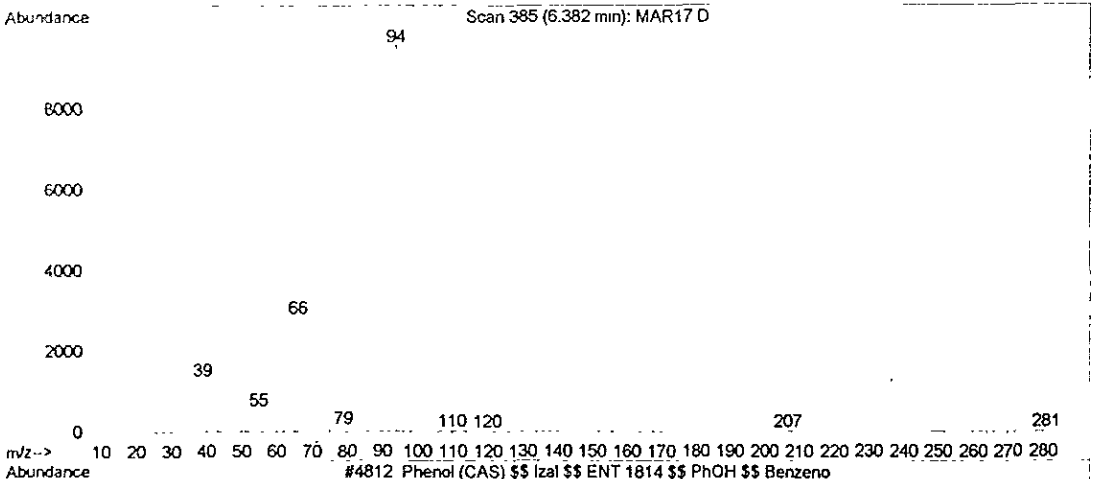
File : C:\HPCHEM\1\DATA\MAR17.D
Operator : MIGUEL ANGEL DE LA FUENTE
Acquired : 21 Apr 1998 16:04 using AcqMethod SOSA2
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: FASE ORGANICA.
Misc Info :
Vial Number: 1



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

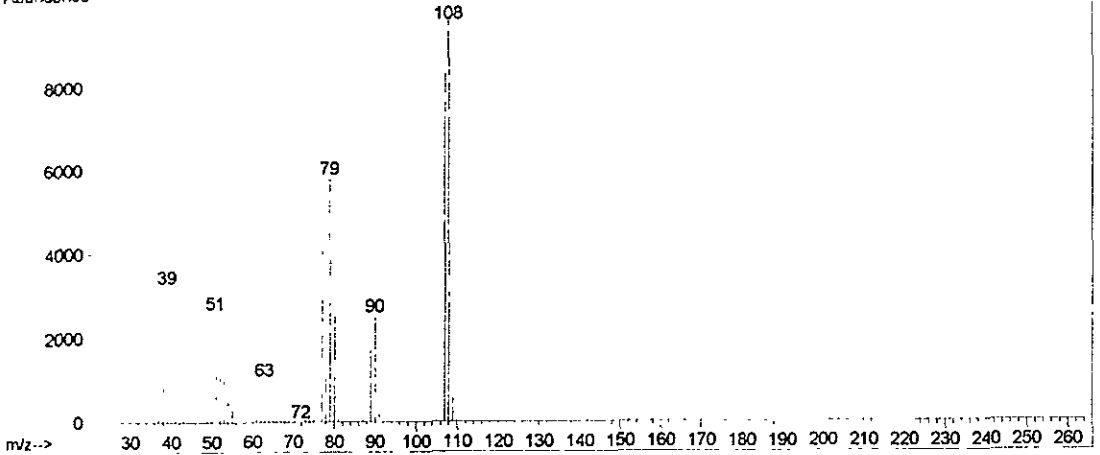
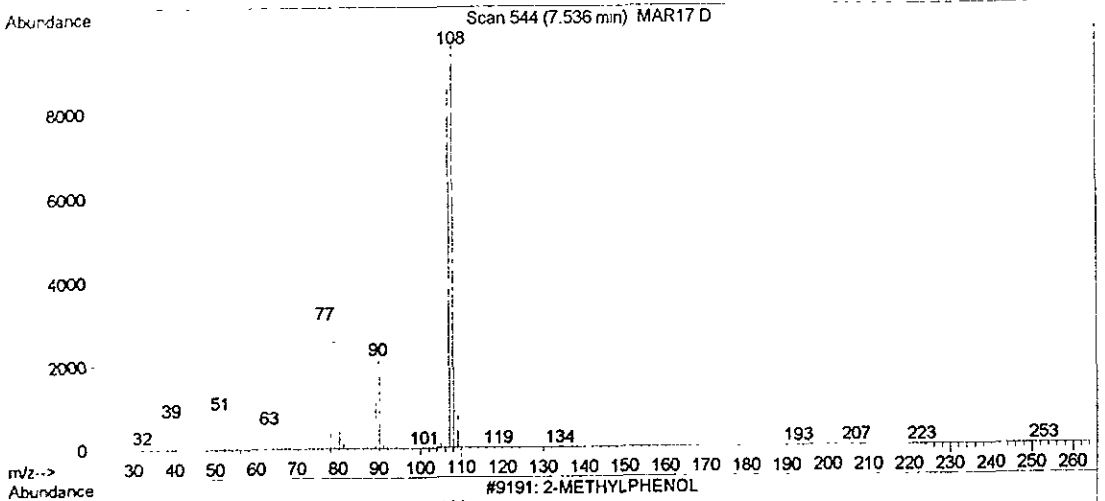
Quality : 91

ID : Phenol (CAS) \$\$ Izal \$\$ ENT 1814 \$\$ PhOH \$\$ Benzenol
\$\$ Oxybenzene \$\$ Monophenol \$\$ Phenic acid \$\$ Carboli
c acid \$\$ Phenylic acid \$\$

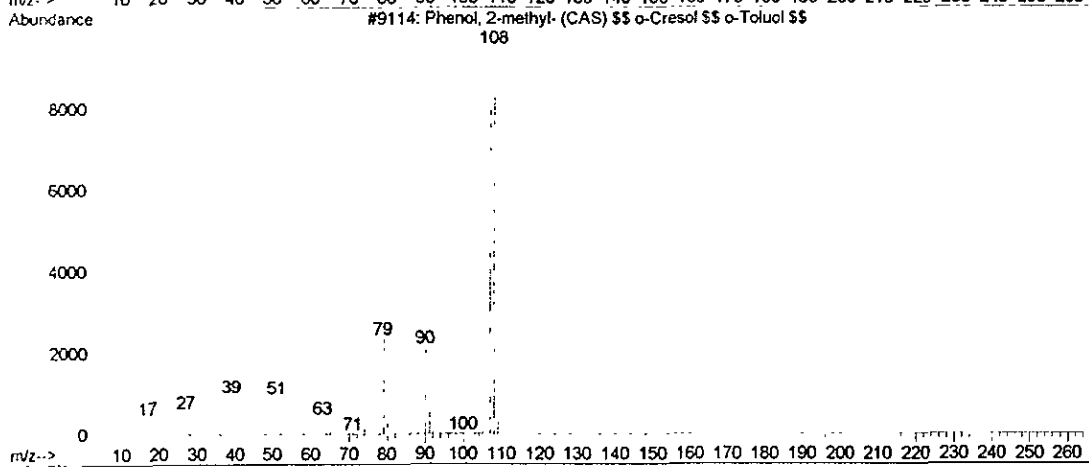
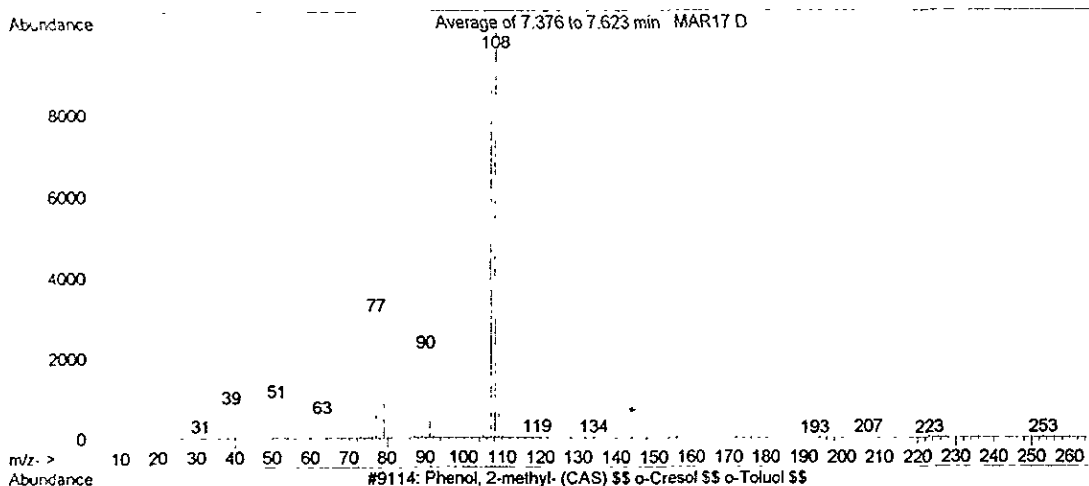


OH

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 95
ID : 2-METHYLPHENOL



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 97
ID : Phenol, 2-methyl- (CAS) \$\$ o-Cresol \$\$ o-Toluol \$\$ 2-Cresol \$\$ o-Oxytoluene \$\$ o-Methylphenol \$\$ 2-Methylphenol \$\$ o-Hydroxytoluene

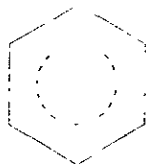
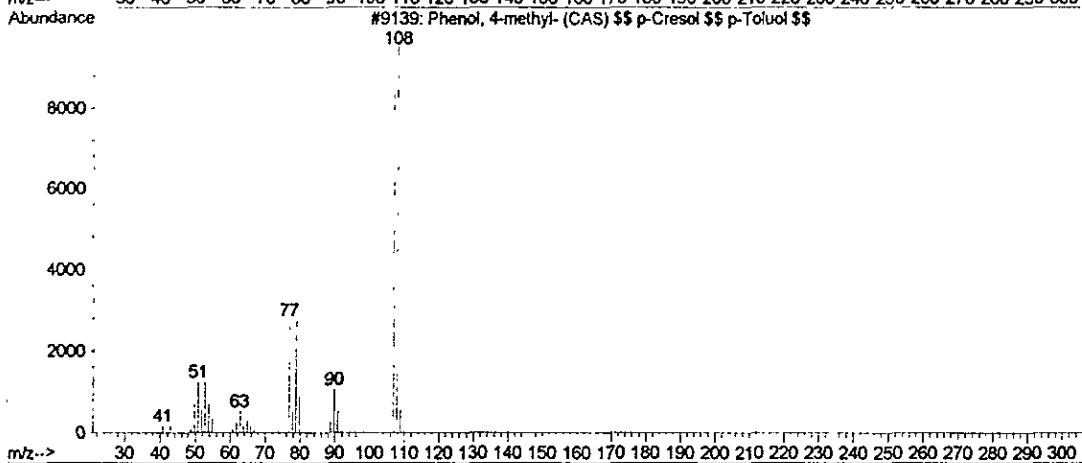
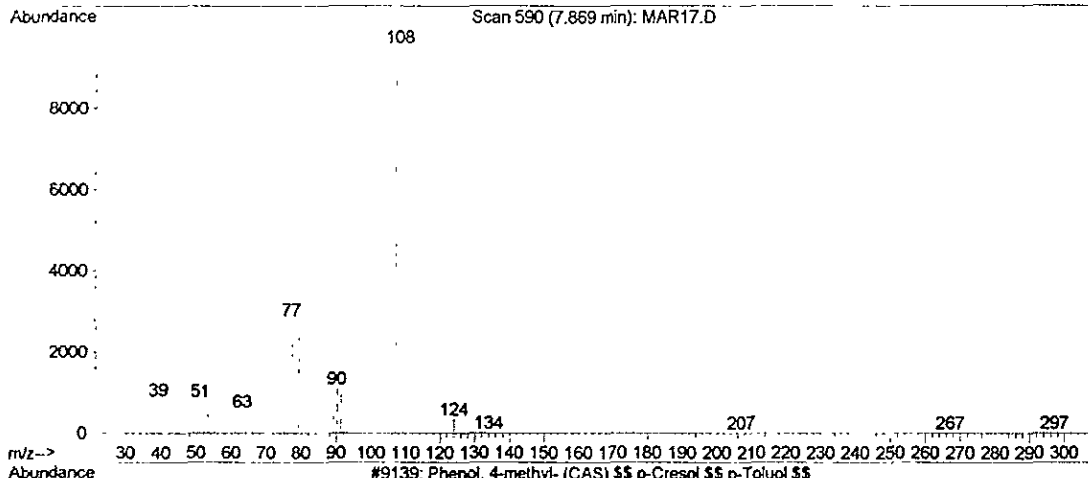


OH

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 95

ID : Phenol, 4-methyl- (CAS) \$\$ p-Cresol \$\$ p-Toluol \$\$ 4-Cresol \$\$ p-Kresol \$\$ p-Oxytoluene \$\$ p-Methylphenol \$\$ p-Cresylic acid \$\$ p-To

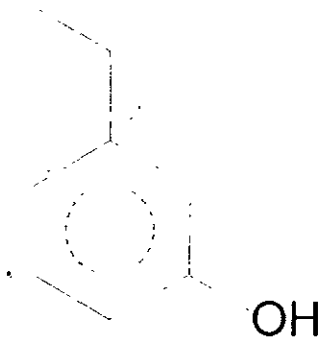
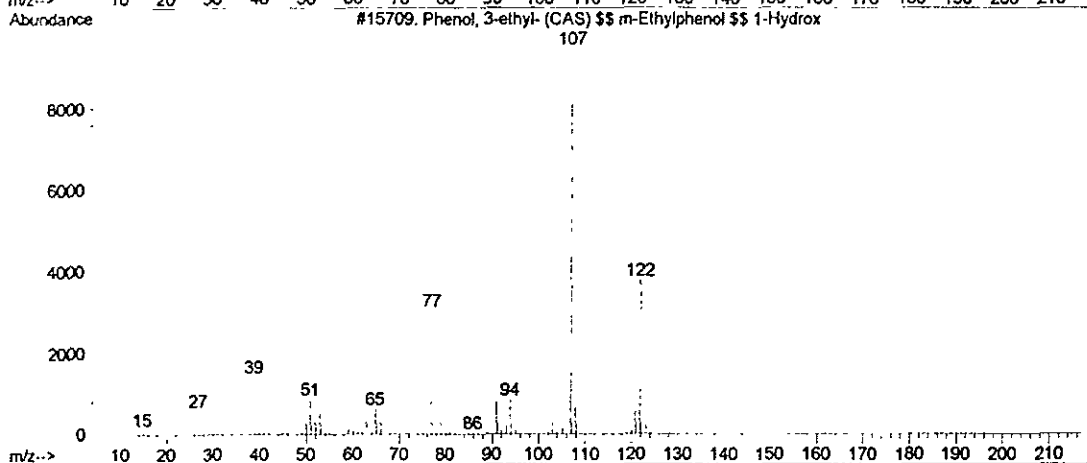
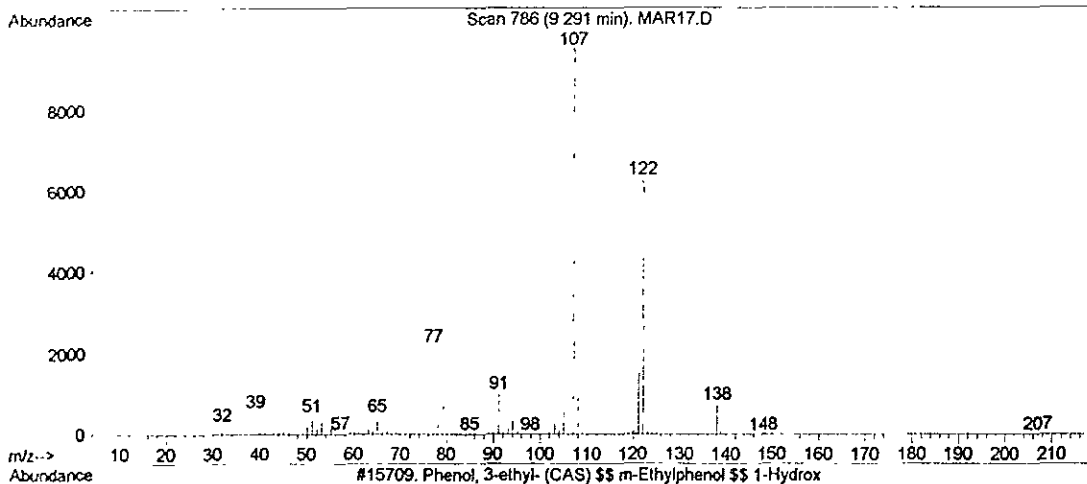


OH

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 91

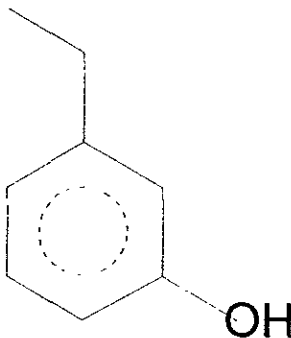
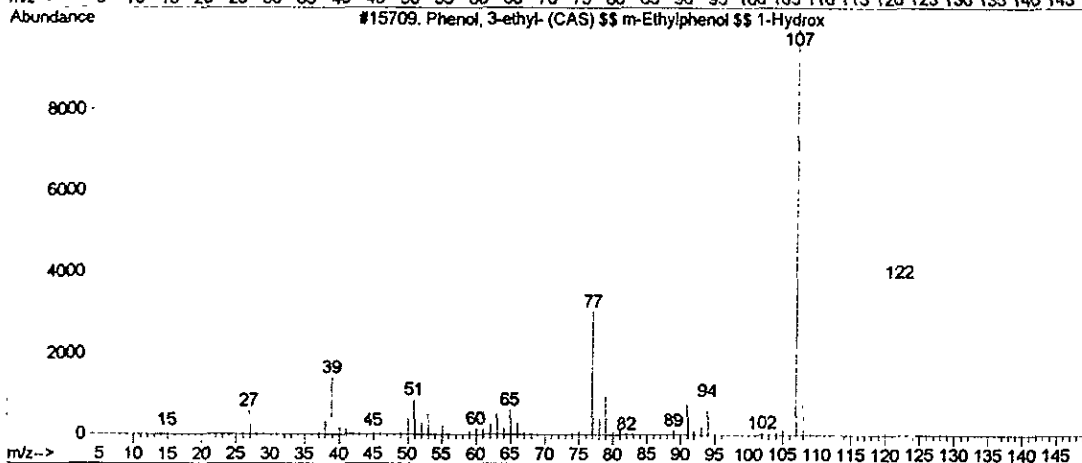
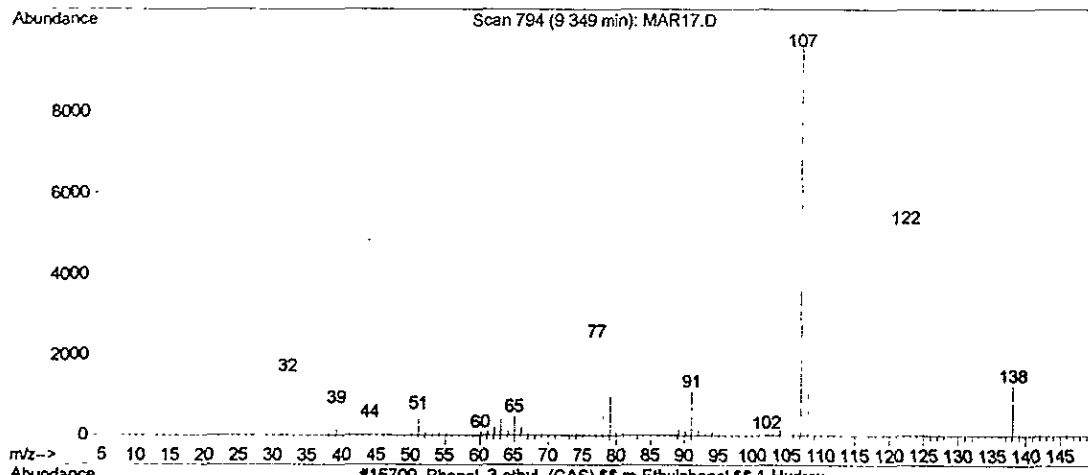
ID : Phenol, 3-ethyl- (CAS) \$\$ m-Ethylphenol \$\$ 1-Hydroxy-3-ethylbenzene \$\$ 3-Ethylphenol \$\$ Phenol, m-ethyl- \$ \$ 1-Ethyl-3-hydroxybenzene



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 87

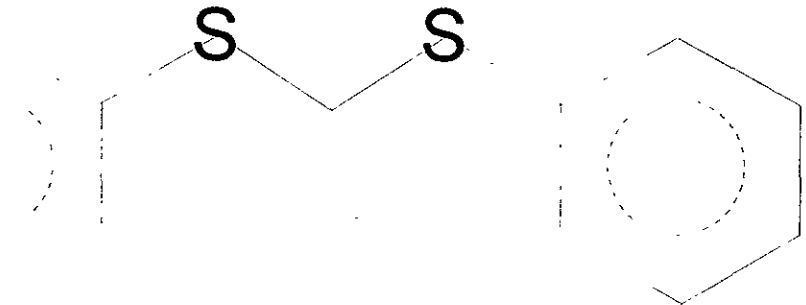
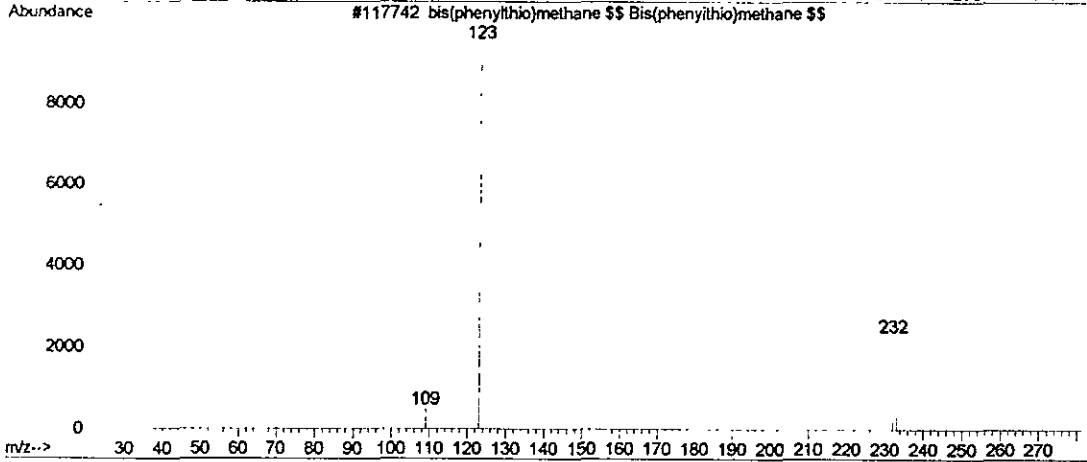
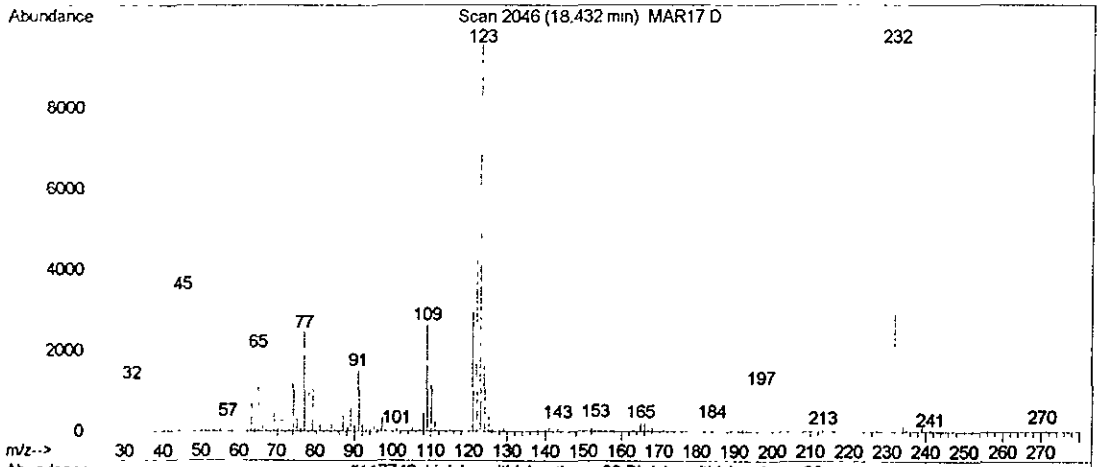
ID : Phenol, 3-ethyl- (CAS) \$\$ m-Ethylphenol \$\$ 1-Hydroxy-3-ethylbenzene \$\$ 3-Ethylphenol \$\$ Phenol, m-ethyl- \$ \$ 1-Ethyl-3-hydroxybenzene



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 64

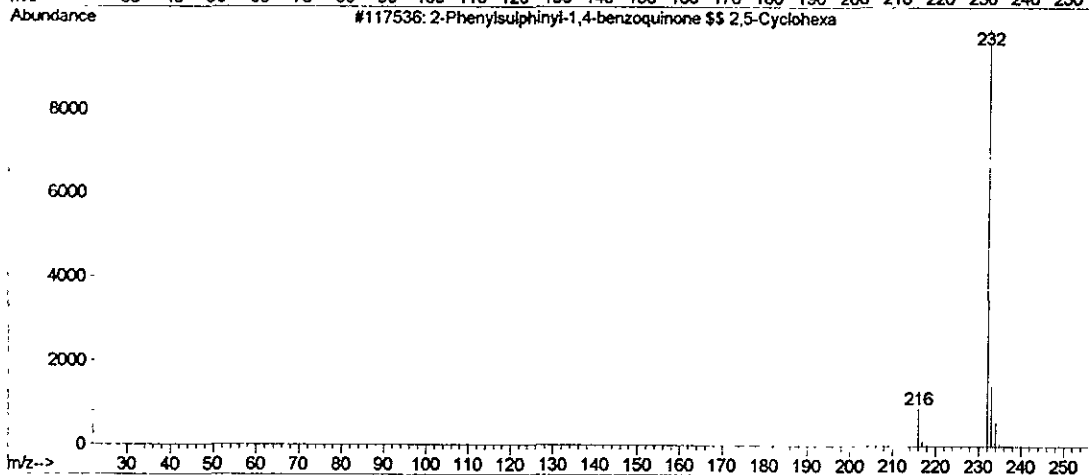
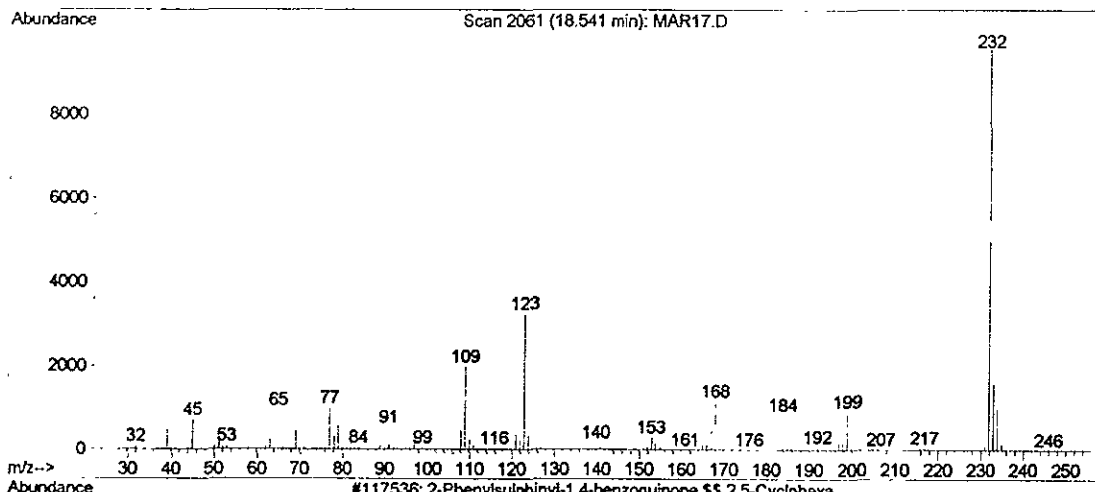
ID : bis(phenylthio)methane \$\$ Bis(phenylthio)methane \$\$ F
ormaldehyde diphenyl mercaptal \$\$ Bis(thiophenoxy)met
hane \$\$ Benzene, 1,1'-(met



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 83

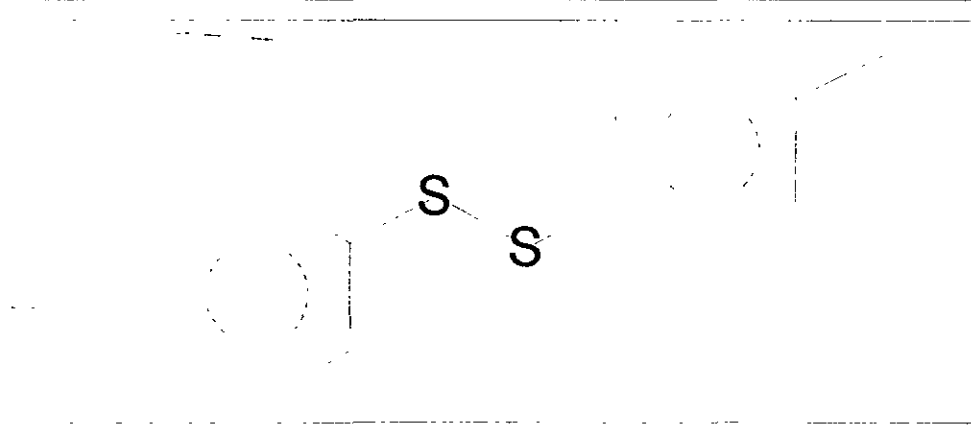
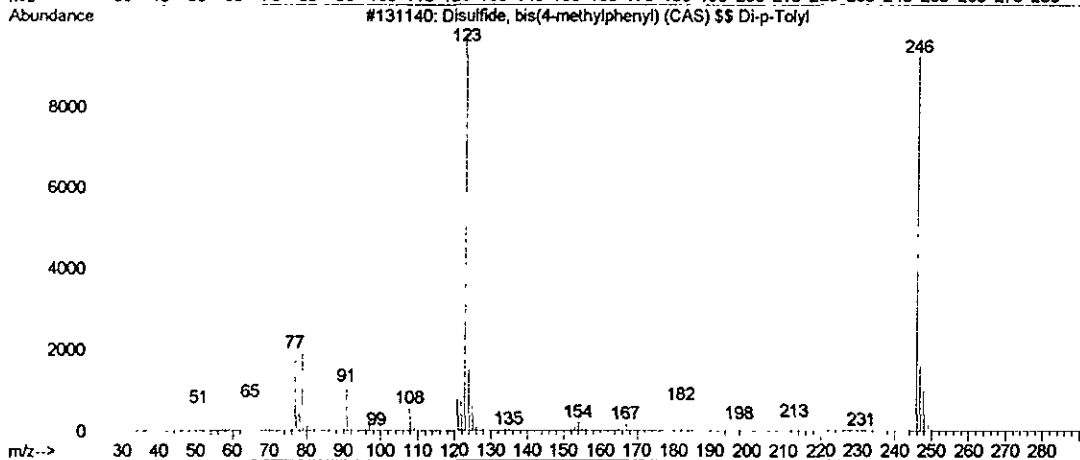
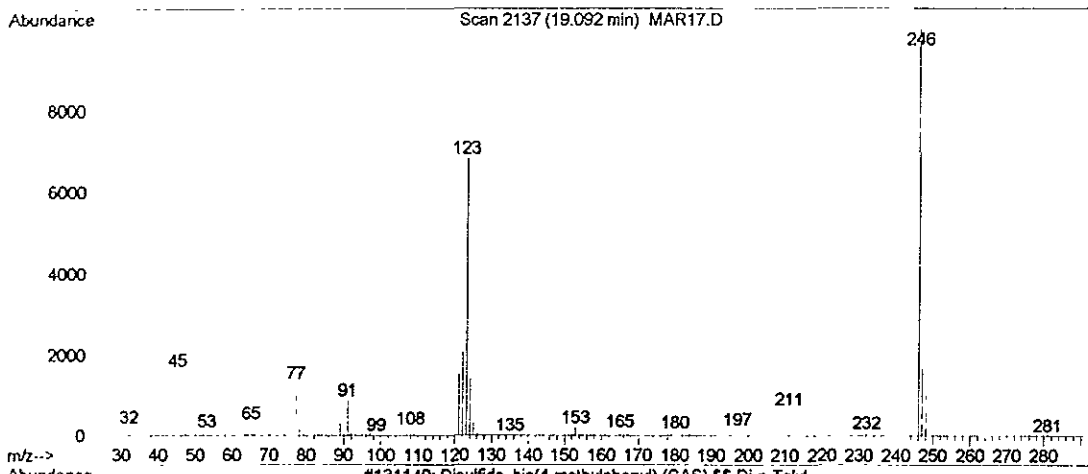
ID : 2-Phenylsulphinyl-1,4-benzoquinone \$\$ 2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2-(phenylsulfinyl)-



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 83

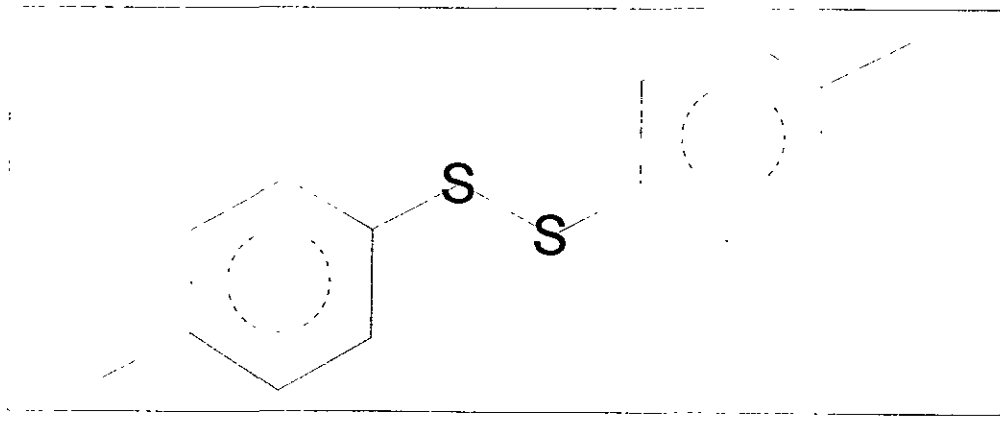
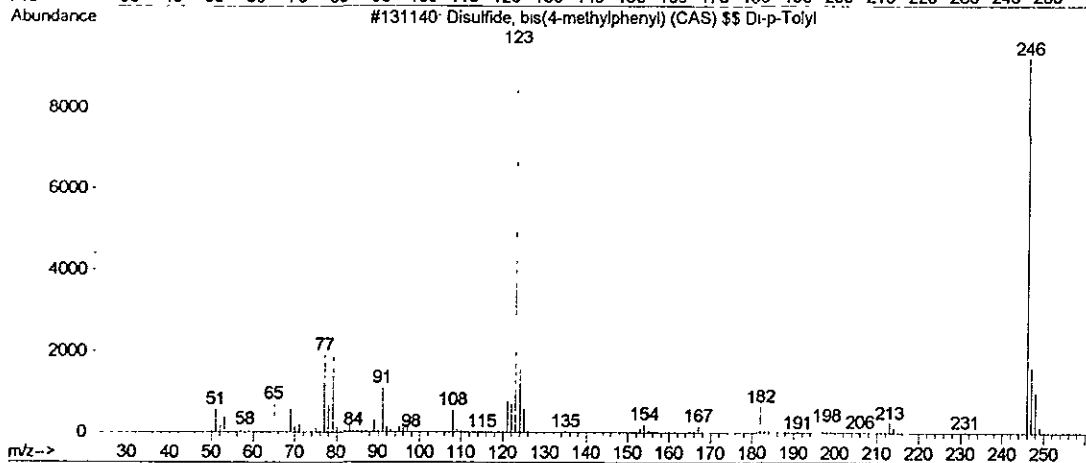
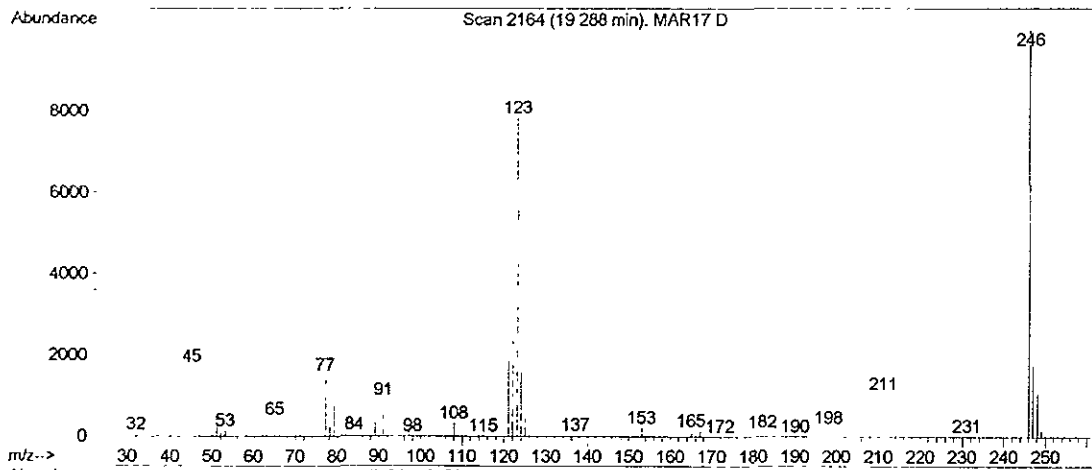
ID : Disulfide, bis(4-methylphenyl) (CAS) \$\$ Di-p-Tolyl di
sulfide \$\$ Biodylon \$\$ Kresulfin \$\$ p-Tolyl disulfide
\$\$ Di-4-tolyl disulfide \$



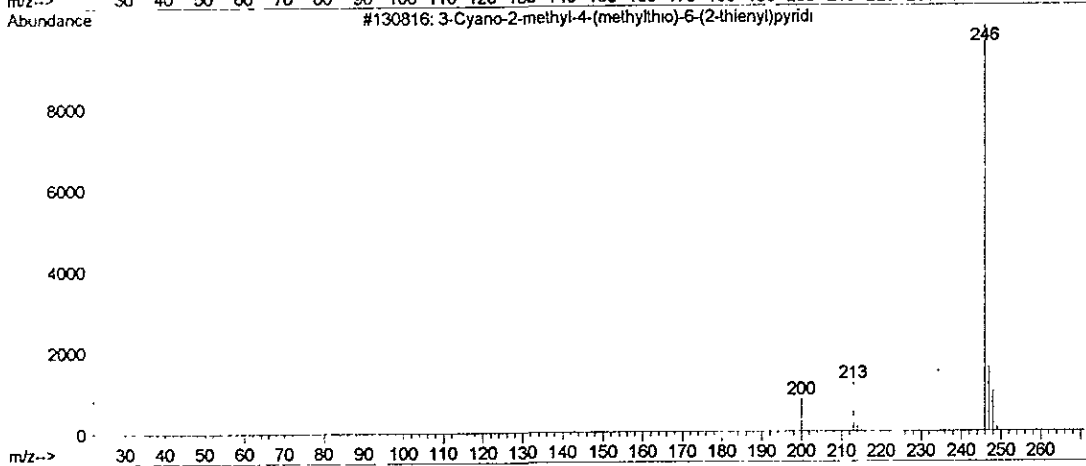
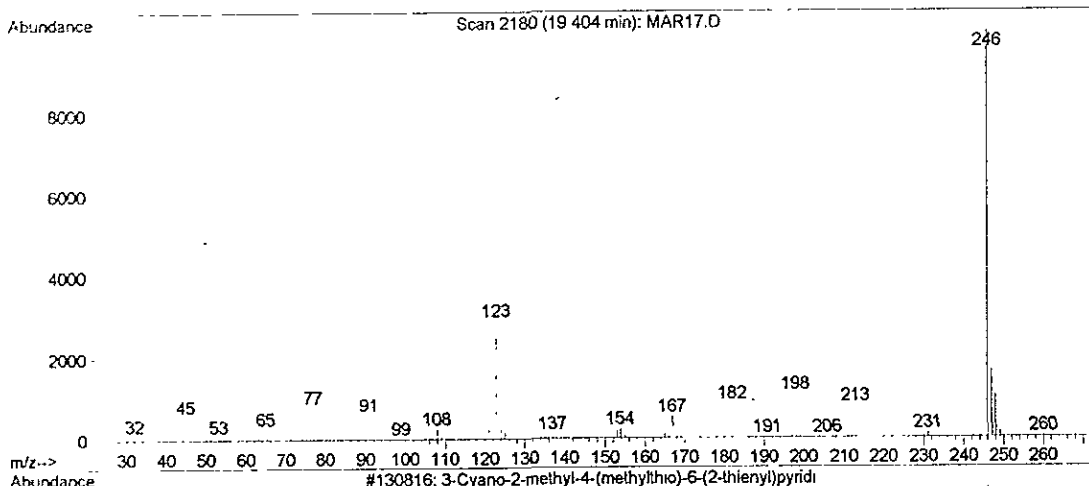
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 91

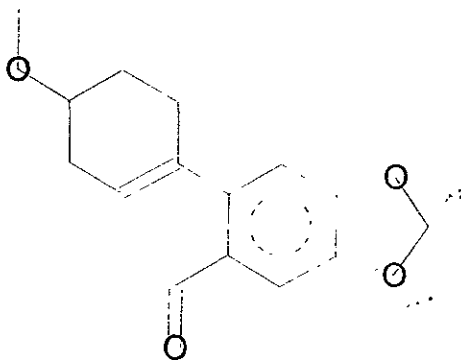
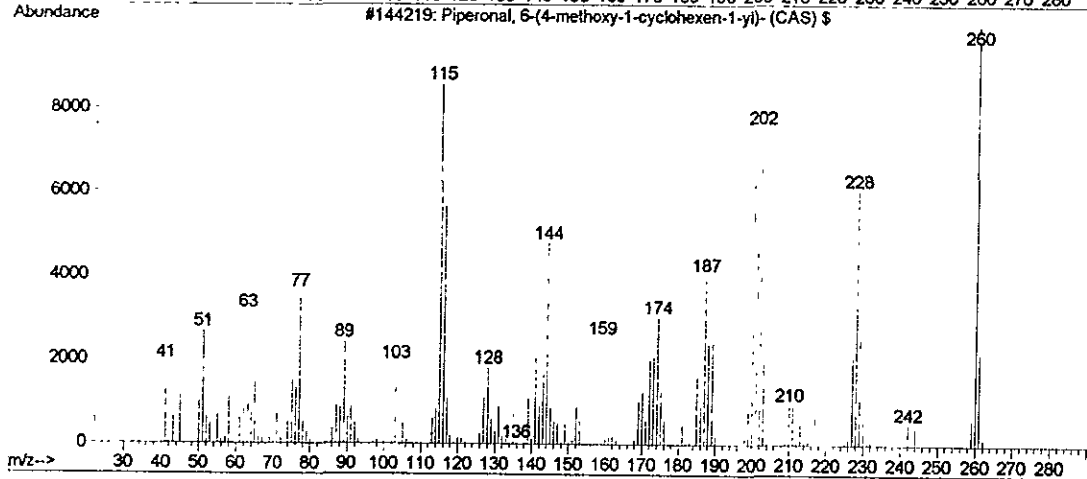
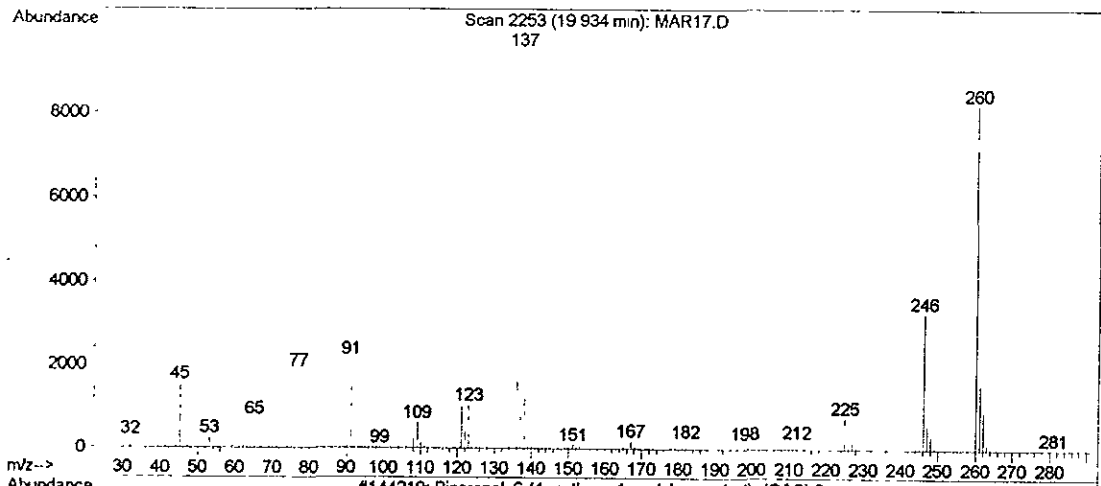
ID : Disulfide, bis(4-methylphenyl) (CAS) \$\$ Di-p-Tolyl di
sulfide \$\$ Biodylon \$\$ Kresulfin \$\$ p-Tolyl disulfide
\$\$ Di-4-tolyl disulfide \$



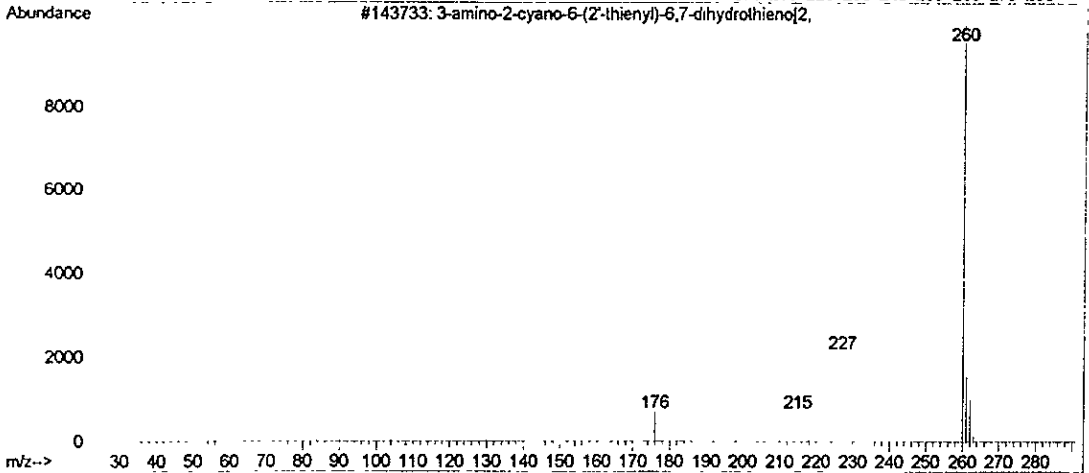
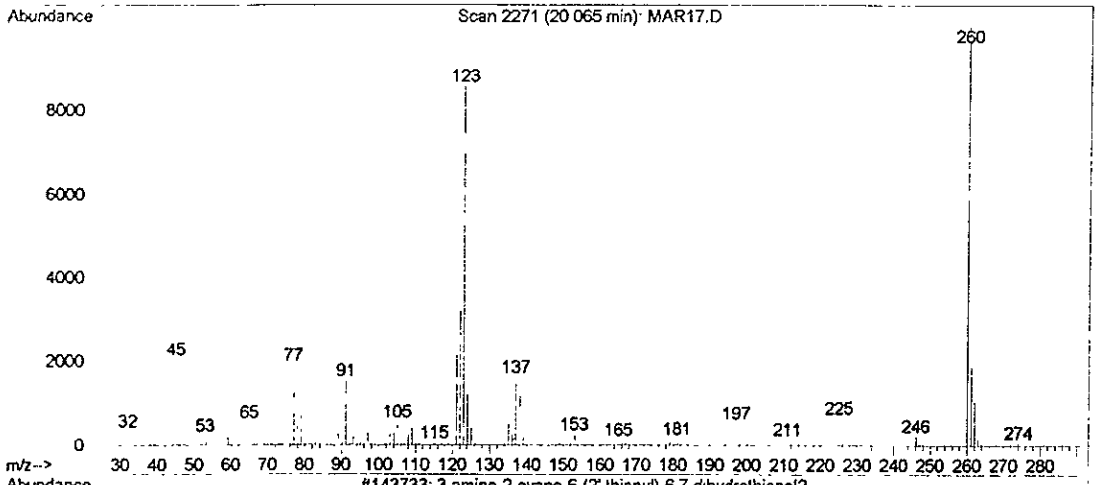
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 83
ID : 3-Cyano-2-methyl-4-(methylthio)-6-(2-thienyl)pyridine
§§ 3-Pyridinecarbonitrile, 2-methyl-4-(methylthio)-6-(2-thienyl)-



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 92
ID : Piperonal, 6-(4-methoxy-1-cyclohexen-1-yl)- (CAS) \$\$
6-(4'-METHOXYCYCLOHEXYNYL) PIPERONAL



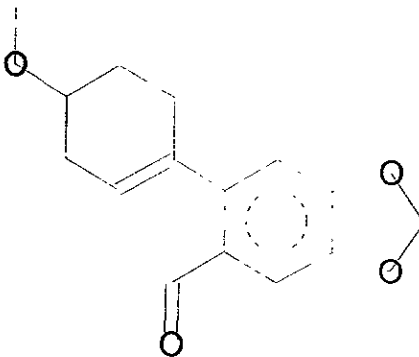
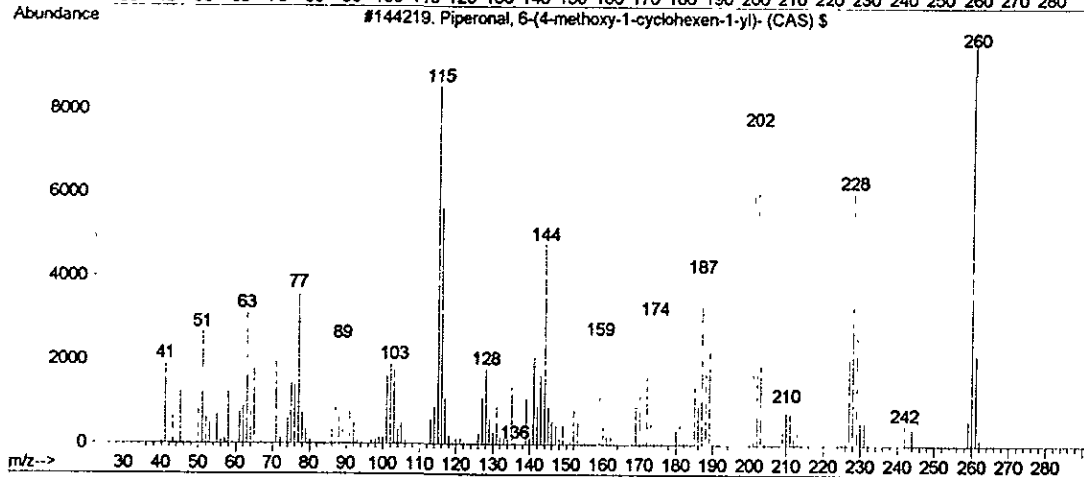
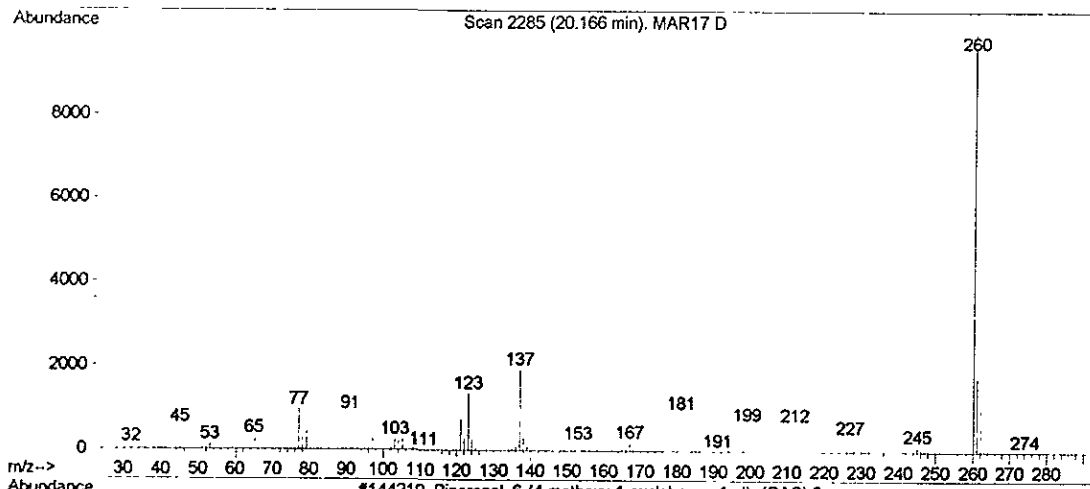
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 83
ID : 3-amino-2-cyano-6-(2'-thienyl)-6,7-dihydrothieno[2,3-b]pyrazine



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 90

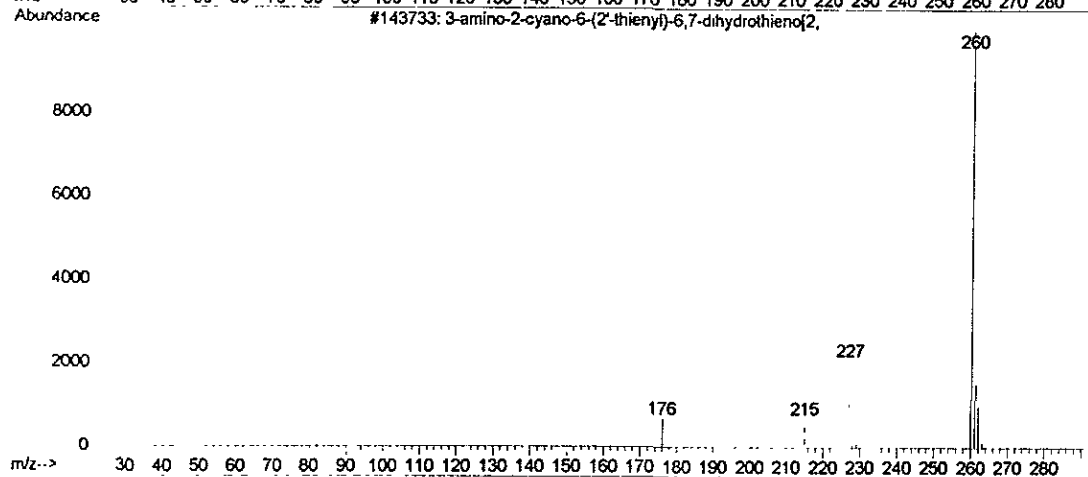
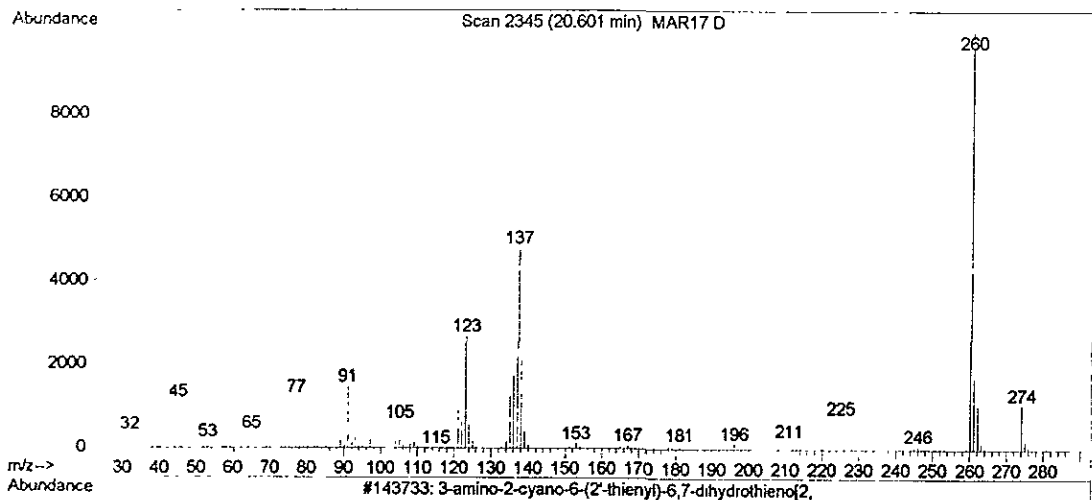
ID : Piperonal, 6-(4-methoxy-1-cyclohexen-1-yl)- (CAS) \$\$
6-(4'-METHOXYCYCLOHEXENYL) PIPERONAL



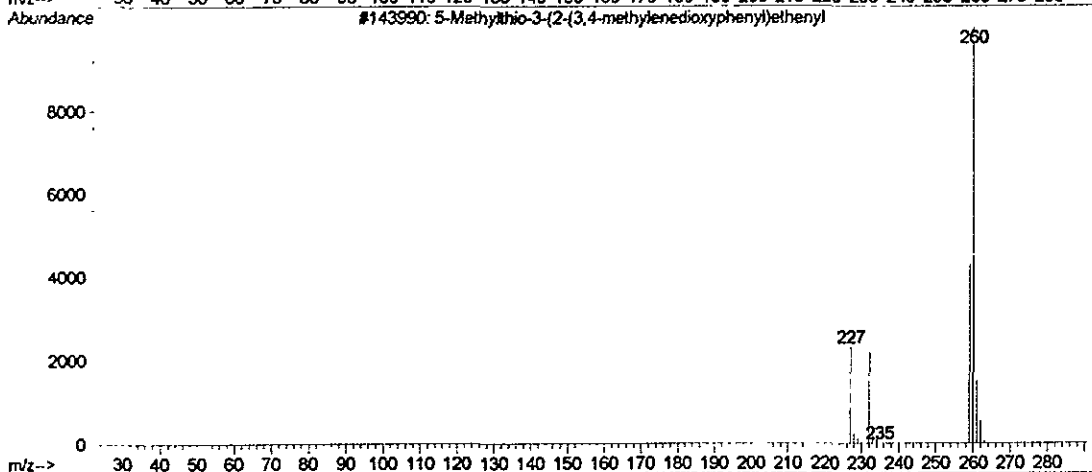
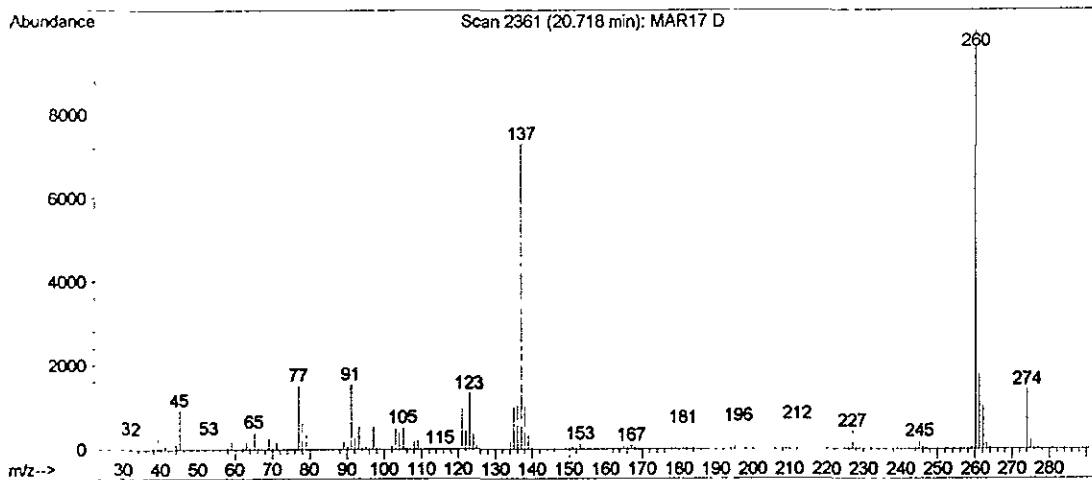
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 78

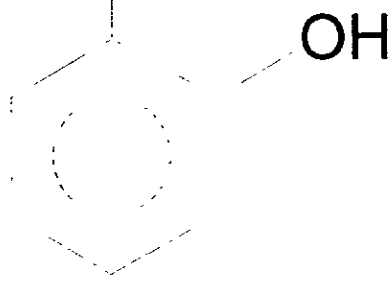
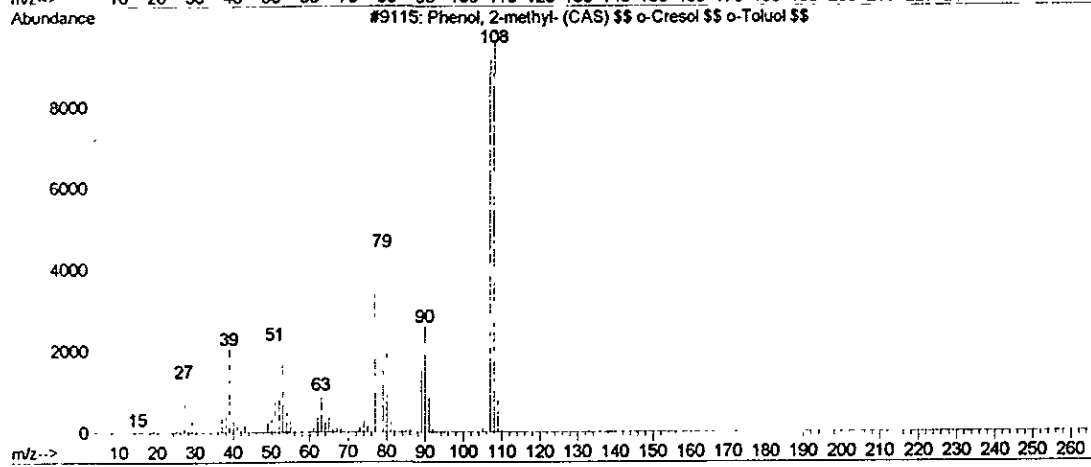
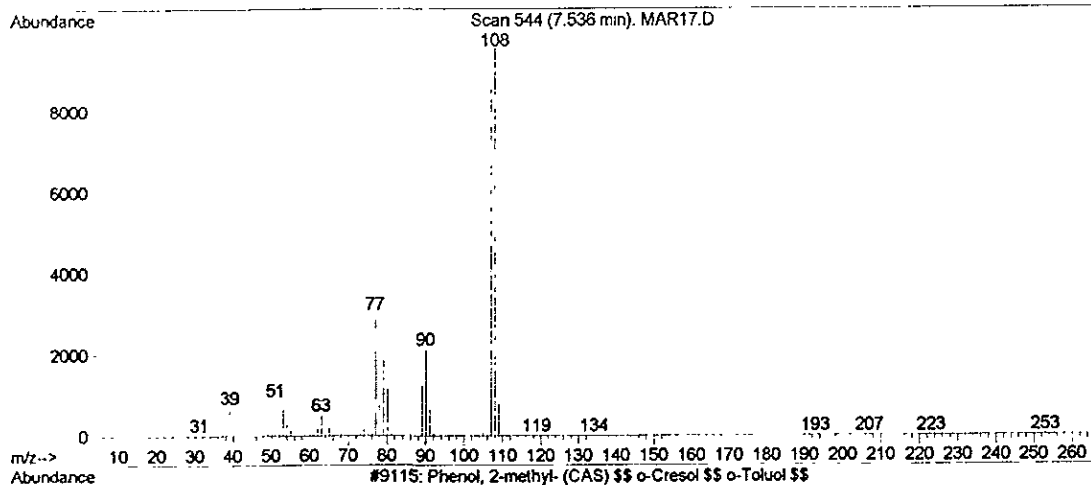
ID : 3-amino-2-cyano-6-(2'-thienyl)-6,7-dihydrothieno[2,3-b]pyrazine



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 78
ID : 5-Methylthio-3-(2-(3,4-methylenedioxyphenyl)ethenyl)pyrazole



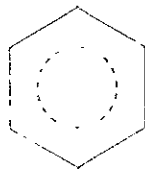
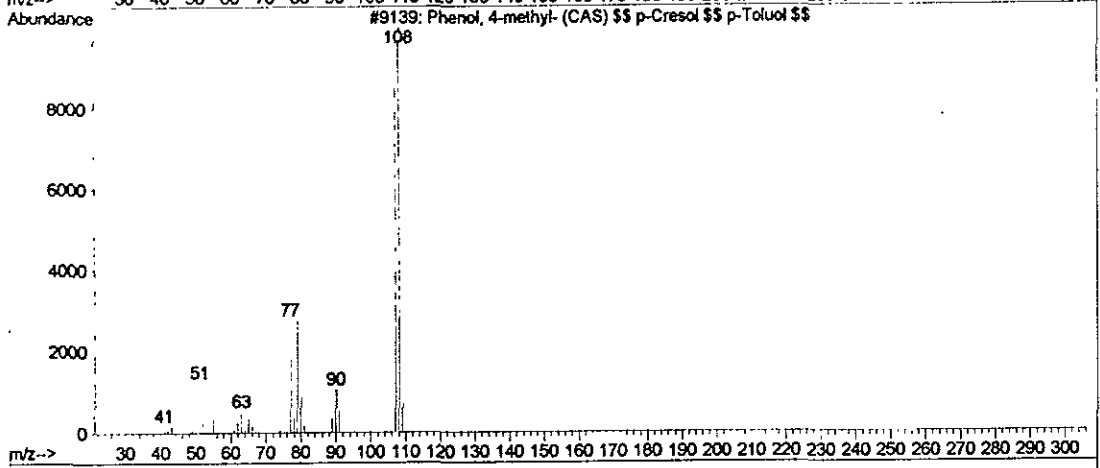
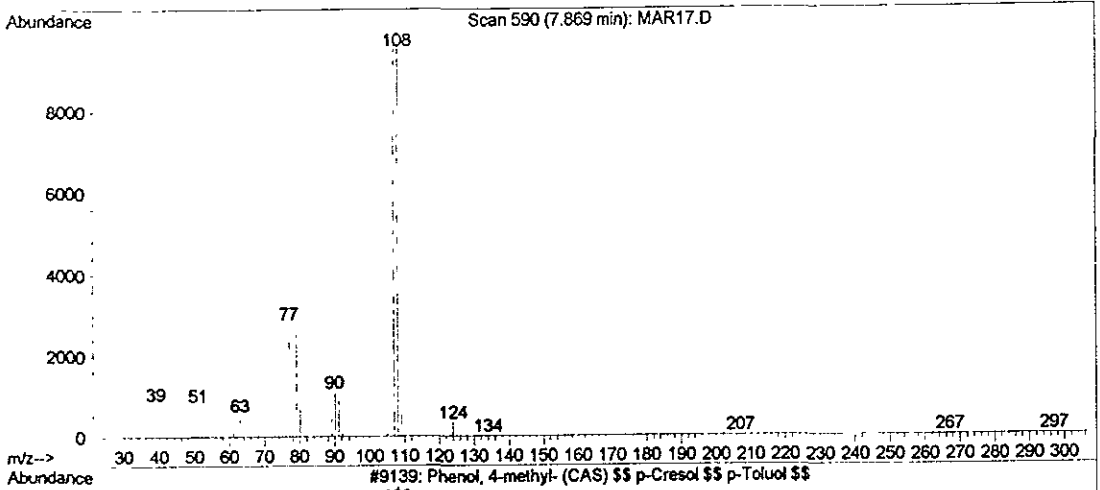
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 95
ID : Phenol, 2-methyl- (CAS) \$\$ o-Cresol \$\$ o-Toluol \$\$ 2-Cresol \$\$ o-Oxytoluene \$\$ o-Methylphenol \$\$ 2-Methylphenol \$\$ o-Hydroxytoluene



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 95

ID : Phenol, 4-methyl- (CAS) \$\$ p-Cresol \$\$ p-Toluol \$\$ 4-Cresol \$\$ p-Kresol \$\$ p-Oxytoluene \$\$ p-Methylphenol \$\$ p-Cresylic acid \$\$ p-To

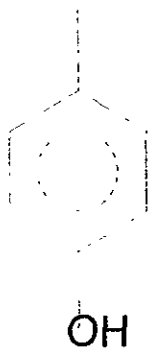
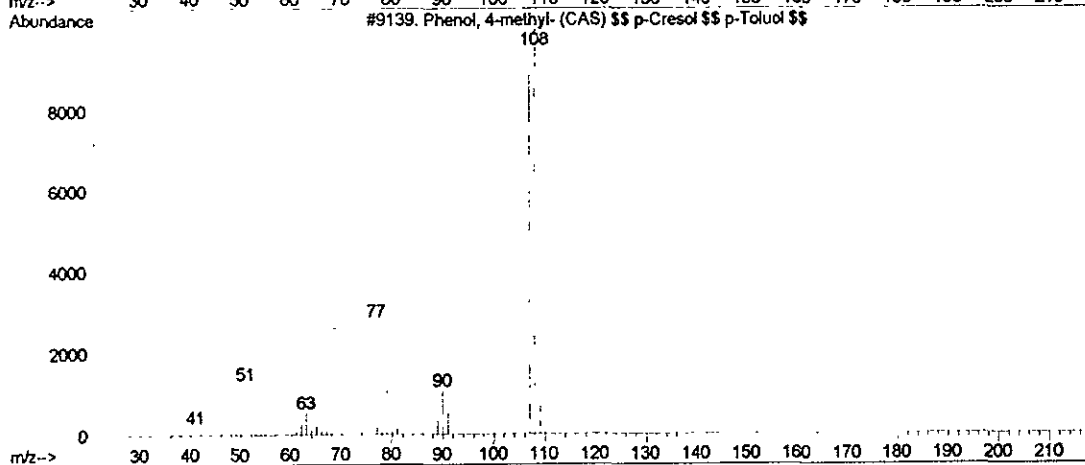
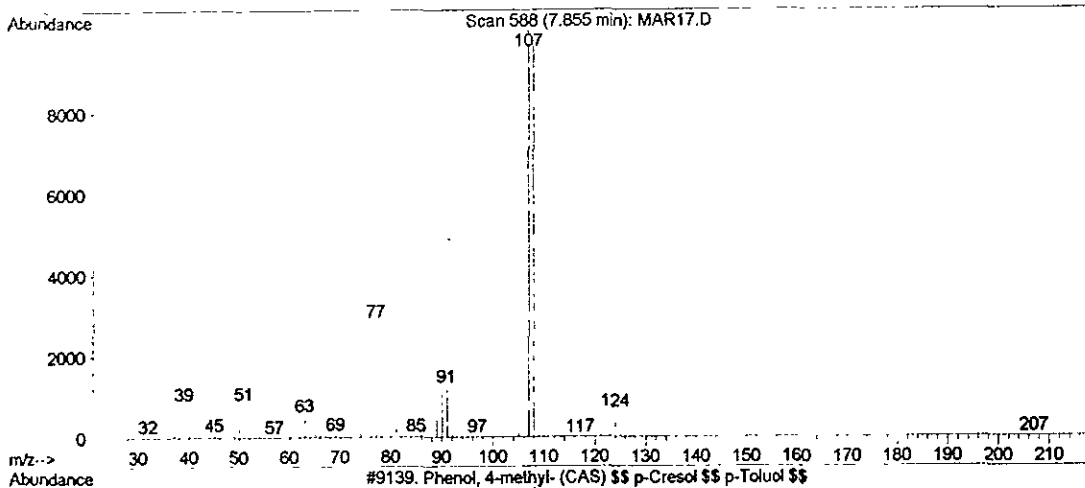


OH

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 94

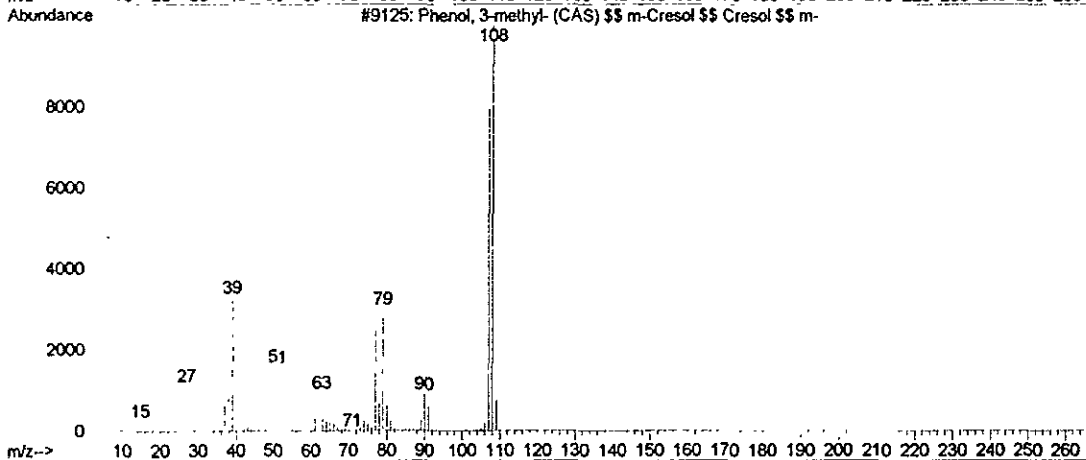
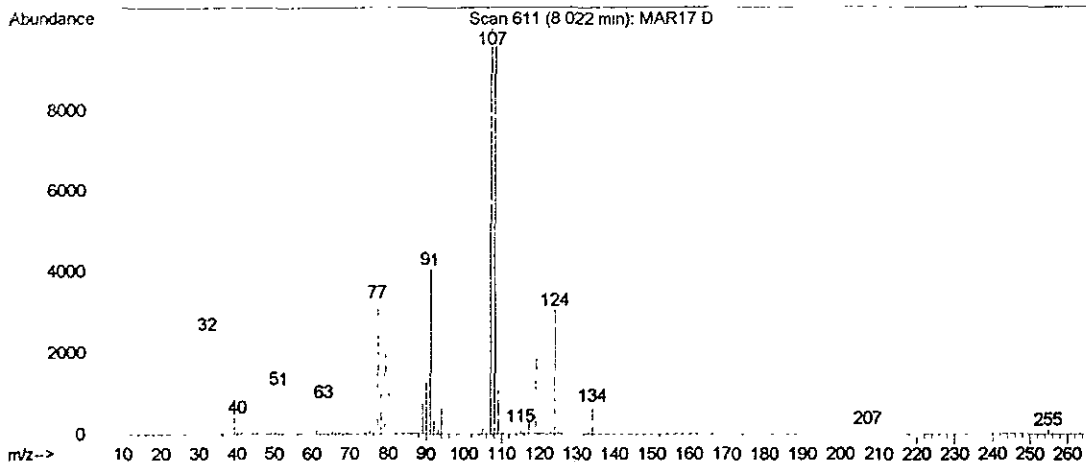
ID : Phenol, 4-methyl- (CAS) \$\$ p-Cresol \$\$ p-Toluol \$\$ 4-Cresol \$\$ p-Kresol \$\$ p-Oxytoluene \$\$ p-Methylphenol \$\$ p-Cresylic acid \$\$ p-To



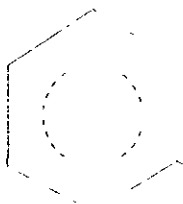
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 93

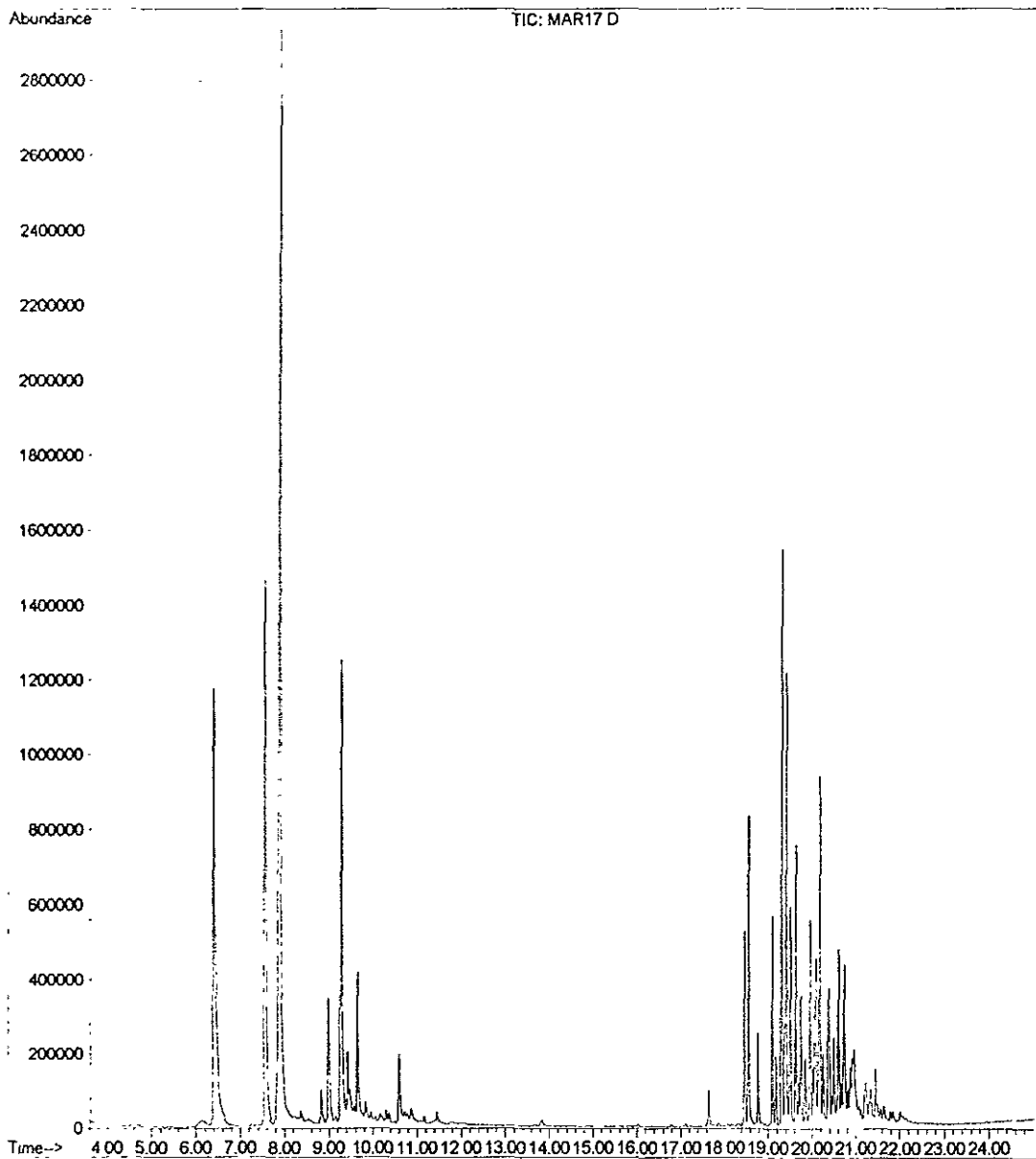
ID : Phenol, 3-methyl- (CAS) \$\$ m-Cresol \$\$ Cresol \$\$ m-Kresol \$\$ 3-Cresol \$\$ m-Toluol \$\$ m-Cresole \$\$ m-Oxytoluene \$\$ m-Methylphenol \$\$



OH



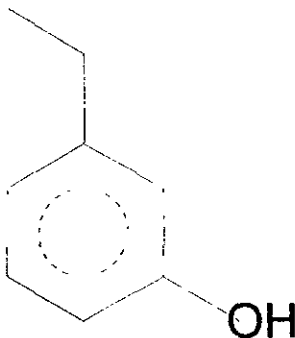
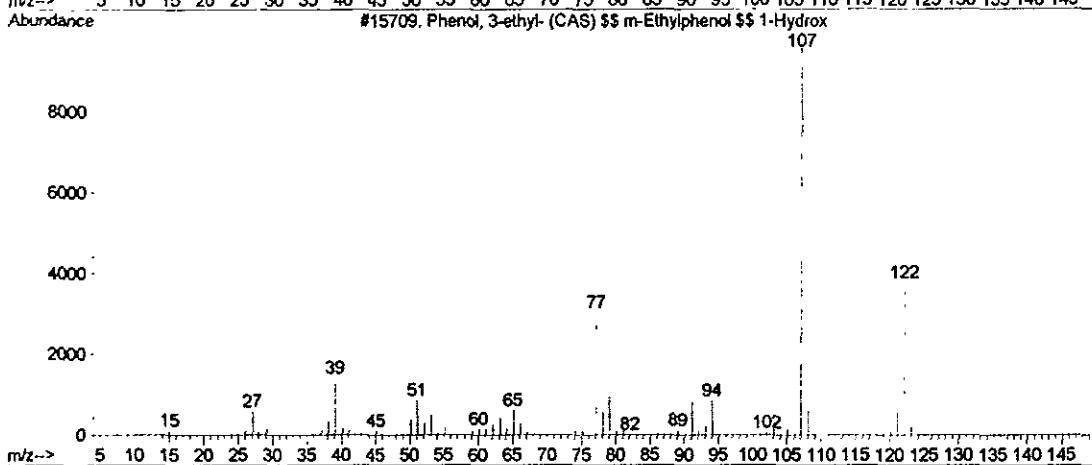
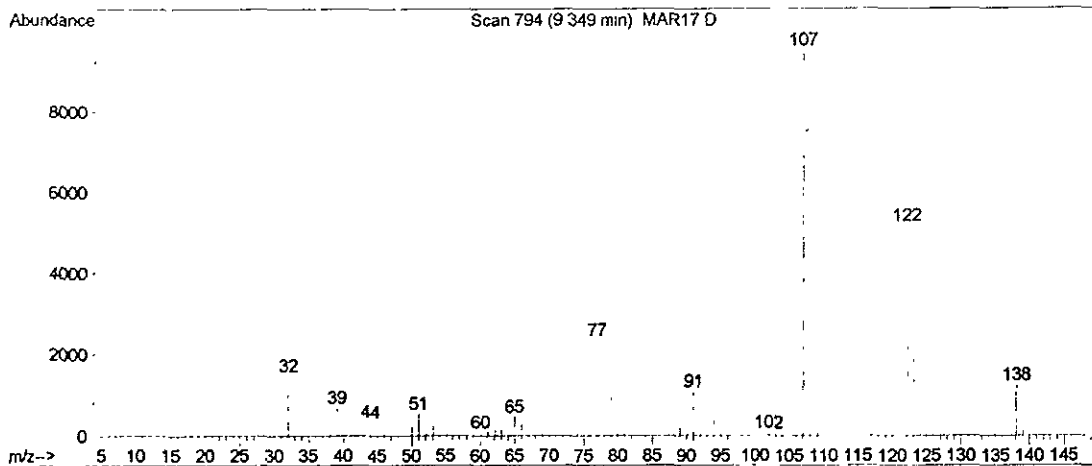
File : C:\HPCHEM\1\DATA\MAR17.D
Operator : MIGUEL ANGEL DE LA FUENTE
Acquired : 21 Apr 1998 16:04 using AcqMethod SOSA2
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: FASE ORGANICA.
Misc Info :
Vial Number: 1

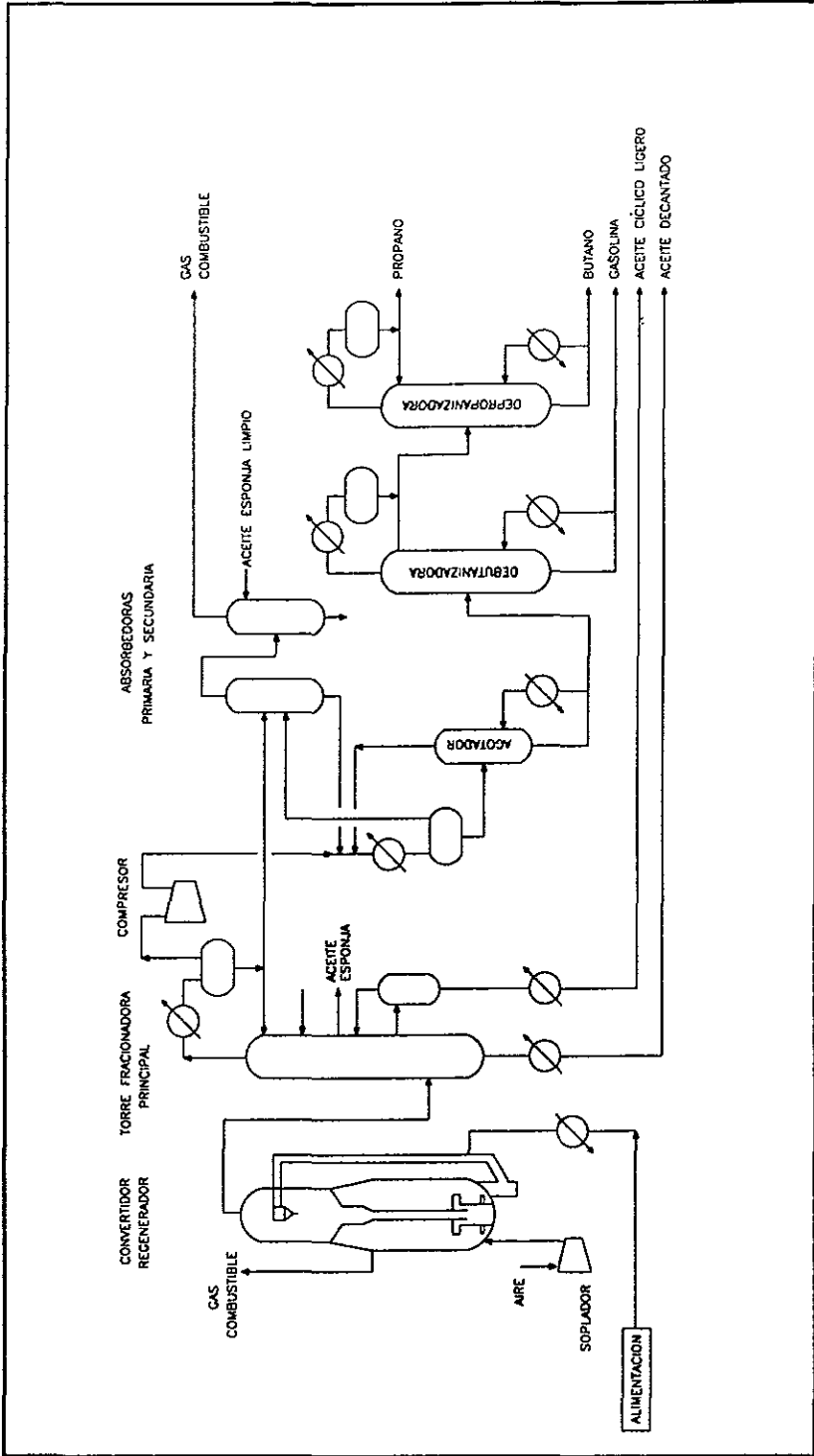


Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 87

ID : Phenol, 3-ethyl- (CAS) \$\$ m-Ethylphenol \$\$ 1-Hydroxy-3-ethylbenzene \$\$ 3-Ethylphenol \$\$ Phenol, m-ethyl- \$ 1-Ethyl-3-hydroxybenzene

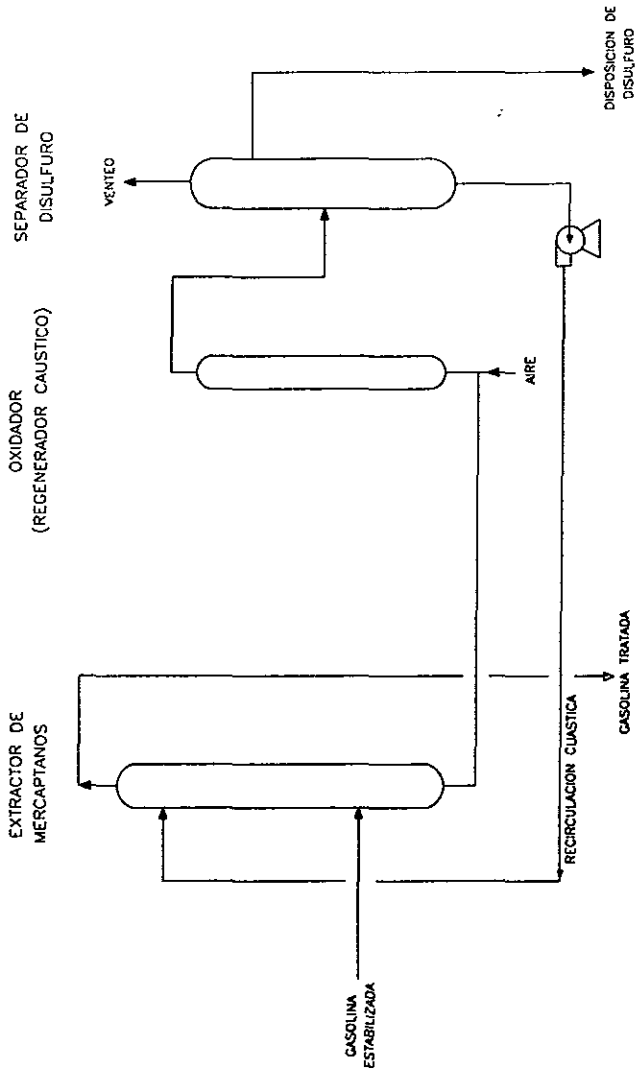




UNAM UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
 F.Q. FACULTAD DE QUÍMICA CONJ. "E". LAB. 212

DIBUJÓ: I.O. ROBERTO BARRÓN VILLALÓN

DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO DE LA PLANTA DE FCC.³



UNAM UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
F.Q. FACULTAD DE QUIMICA CONJ. E LAB. 212

DIBUJO: I.Q. ROBERTO BARRON VILLALON

DIAGRAMA DE FLUJO ESQUEMATICO DEL PROCESO MEROX PARA EXTRACCION DE MERCAPTANOS⁷

