

## DEDICATORIAS

A mi padre que siempre ha sido el ejemplo a seguir para alcanzar mis objetivos

A mi madre que en mi vida ha representado el apoyo y comprensión para seguir adelante

A Melina por su gran amor y por ser un estímulo para tener nuevas metas día con día

A mis hermanos Elizabeth y Armando por que siempre hemos estado unidos en los momentos felices de nuestras vidas



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.

## *AGRADECIMIENTOS*

Al Dr. Javier Cruz por su confianza y apoyo para la realización de este y otros proyectos

Al Ing. Roberto Barrón Villalón por su amistad y porque formamos un buen equipo de trabajo.

A la Gerencia de Investigación y Desarrollo Tecnológico de PEMEX-Refinación por el apoyo técnico y financiero para la realización de este proyecto, y en especial a:

Ing. Oliverio Moreno Lamonte

Ing. Gerardo Bazán Navarrete

Ing. Francisco Renteria Arroyave

Ing. Rosa Ma. Vázquez

Ing. Carlos del Olmo

y a todos Ingenieros y operadores de las Refinerías de Tula y Salamanca que nos apoyaron en la realización de este trabajo

A la Q. Maricela Gutierrez del USAI por su apoyo técnico

A todos mis compañeros y amigos del laboratorio 212 por compartirme un poco de su vida

# ÍNDICE

DEDICATORIAS.....	i
AGRADECIMIENTOS.....	ii
ÍNDICE.....	1
ÍNDICE DE TABLAS.....	5
ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
CAPÍTULO I    INTRODUCCIÓN.....	10
CAPÍTULO II    ANTECEDENTES.....	13
2.1. Procedencia de las Sosas Gastadas.....	13
2.2. Descomposición Catalítica Fluidizada (FCC).....	15
2.3. Descomposición Térmica Catalítica (TCC).....	17
2.4. Usos de Disoluciones Cáusticas en las Refinerías.....	18
2.5. Sosas Gastadas Fenólicas.....	20
2.6. Corrientes de Sosas Gastadas con Mayor Contenido de Compuestos Fenólicos.....	20
2.7. Tratamientos con NaOH.....	21
2.7.1. Proceso Merox.....	22
2.7.1.1. Endulzamiento en Catalizadores Soportados en Sólidos.....	24
2.7.1.2. Endulzamiento Líquido-Líquido.....	25
2.7.1.3. Post Tratamiento.....	26
2.7.2. Proceso Oximer.....	26
2.8. Propiedades Físicas y Químicas.....	27
2.8.1. Fenoles.....	27
2.8.1.1. Fenol.....	28
2.8.1.2. Cresoles.....	29

2.8.1.3. Xilenoles.....	31
2.8.2. Ácido Sulfhídrico (H <sub>2</sub> S).....	33
2.8.3. Bióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ).....	33
2.8.4. Sulfato de Sodio (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ).....	34
2.8.5. Hidróxido de Sodio (NaOH).....	35
2.8.6. Carbonato de Sodio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	36
2.8.7. Bicarbonato de Sodio (NaHCO <sub>3</sub> ).....	37
2.8.8. Sulfuro de Sodio (Na <sub>2</sub> S).....	37
2.9. Toxicidad del Fenol.....	38
2.9.1. Riesgos Químicos.....	38
2.9.2. Riesgos Biológicos.....	38
2.9.3. Carcinogenicidad.....	40
2.9.4. Primeros Auxilios.....	40
2.9.5. Manejo y Almacenaje.....	42
2.9.6. Disposición.....	42
2.9.7. Prevención de Incendios.....	42
2.10. Toxicidad de Sosa Cáustica.....	43
2.11. Toxicidad de Disulfuros.....	44
2.12. Métodos de Tratamiento de las Sosas Gastadas.....	45
2.12.1. Neutralización con Ácidos Minerales.....	45
2.12.2. Neutralización y Agotamiento con Vapor.....	46
2.12.3. Neutralización con Gas de la Planta FCC.....	47
2.12.4. Oxidación.....	48
2.12.4.1. Oxidación Húmeda con Aire.....	48
2.12.4.2. Oxidación de Efluentes Sulfurosos con Aire.....	50
2.12.4.3. Oxidación Térmica sin Flama.....	51
2.12.4.4. Oxidación con Peróxido de Hidrógeno.....	52
2.12.4.5. Oxidación con Ultravioleta/Ozono.....	53
2.12.4.6. Oxidación con Ozono/Hipoclorito de Calcio.....	54
2.12.4.7. Oxidación de Sosas Gastadas Sulfurosas.....	55

2.12.5. Precipitación de Sulfuros con Sulfato Ferroso.....	56
2.12.6. Adsorción con Resinas.....	56
2.12.7. Extracción Líquido-Líquido.....	57
2.12.7.1. Selección del Disolvente.....	59
2.12.8. Concentración de la Corriente de Sosas Gastadas.....	62
2.12.9. Incineración.....	62
2.12.10. Inyección en Pozos Profundos.....	64
2.12.11. Tratamiento de Residuos de Agua que Contienen Fenol.....	65
2.12.12. Regeneración de Sosa por Métodos Electroquímicos.....	65
2.12.13. Recuperación de Ácidos Nafténicos.....	67
2.12.14. Regeneración de Hidróxido de Sodio.....	67
2.12.15. Regeneración de Disoluciones Cáusticas de Cresilatos.....	68

### CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL.....70

3.1 Factores para la Elección del Tratamiento de Sosas Gastadas.....	70
3.2. Caracterización de Sosas Gastadas.....	71
3.3 Procesos para el Tratamiento de Sosas Gastadas.....	72
3.3.1. Proceso de Neutralización con $H_2SO_4$ .....	72
3.3.2. Proceso de Neutralización con $CO_2$ .....	75
3.4 Caracterización de las Corrientes Generadas.....	78
3.4.1. Caracterización de las Corrientes Generadas en el Proceso de Neutralización con $H_2SO_4$ .....	78
3.4.2. Caracterización de las Corrientes Generadas en el Proceso de Neutralización con $CO_2$ .....	78
3.5. Métodos de Caracterización de las Corrientes Generadas en los Procesos Aplicados a Nivel Laboratorio.....	79
3.5.1. Determinación de pH.....	79
3.5.2. Determinación de la Gravedad Específica.....	80
3.5.3. Determinación de Alcalinidad y % Gastado de Sosas.....	81
3.5.4. Determinación de Sulfuros y Mercapturos.....	83

3.5.5. Determinación de Fenoles y Tiofenoles.....	84
3.5.6. Determinación de Sulfatos.....	86
3.5.7. Determinación de Carbonato de Sodio.....	86
CAPÍTULO V RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	87
4.1. Resultados de la Caracterización de las Muestras de Sosas Gastadas .....	87
4.1.1. Caracterización de la Muestra I del Tanque 139-F.....	87
4.1.2 Caracterización de la Muestra II del Tanque 139-F .....	87
4.1.3 Caracterización de la Muestra III del Tanque 11-E .....	88
4.1.4 Caracterización de la Muestra IV del Tanque TV-100.....	89
4.2 Resultados del Tratamiento de Sosas Gastadas.....	89
4.2.1. Resultados del Tratamiento con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	89
4.2.2. Resultados del Tratamiento con CO <sub>2</sub> .....	99
4.2.2.1. Balance de Materia Muestra 139F-I.....	104
4.2.2.2. Balance de Materia Muestra 139 F-II.....	110
4.2.2.3. Balance de Materia Muestra TV-100.....	115
4.2.2.4. Balance de Materia Muestra II-E.....	119
4.2.2.5. Comparación de resultados de las muestras utilizadas en el proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	124
4.3 Análisis de Resultados del Proceso de Neutralización con Ácido Sulfúrico.....	126
4.4 Análisis de Resultados del Proceso de Neutralización con Bióxido de Carbono.....	127
CAPÍTULO V CONCLUSIONES.....	131
BIBLIOGRAFÍA.....	134
APÉNDICE (Gráficas de las caracterizaciones).....	139

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Muestras de sosas gastadas.....	72
Tabla 2. Caracterización de la muestra I del tanque 139-F.....	87
Tabla 3. Caracterización de la muestra II del tanque 139-F.....	88
Tabla 4. Caracterización de la muestra III del tanque 11-E.....	88
Tabla 5. Caracterización de la muestra IV del tanque TV-100.....	89
Tabla 6. Reacciones de neutralización de la muestra 139F con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado.....	90
Tabla 7. Balance de materia total del proceso de neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	91
Tabla 8. Compuestos de la fase orgánica del proceso de neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	91
Tabla 9. Composición de la fase orgánica obtenida de la neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	92
Tabla 10. Composición de la fase acuosa obtenida de la neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	92
Tabla 11. Composición de la fase sólidos 1 obtenida de la neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	93
Tabla 12. Composición de la fase de sólidos 2 obtenida de la neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	93
Tabla 13. Balance de materia por componente del proceso de neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	94
Tabla 14. Cantidad de ácido sulfúrico utilizado en la neutralización.....	95
Tabla 15. Peso de las fases de la extracción en el proceso de neutralización de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	96
Tabla 16. Caracterización fase acuosa después de extracción en el proceso de neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	96
Tabla 17. Pesos de las fases resultantes de la evaporación en el proceso de neutralización con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	97
Tabla 18. Reacciones del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	99
Tabla 19. Fases obtenidas de la neutralización con CO <sub>2</sub> .....	100
Tabla 20. Caracterización fase orgánica del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	101
Tabla 21. Caracterización de la fase sólida obtenida de la vaporización del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	102
Tabla 22. Caracterización de la fase acuosa recuperada de la evaporación del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	103

Tabla 23. Calcinación de los sólidos obtenidos de la evaporación del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	103
Tabla 24. Hidrólisis de Na <sub>2</sub> O.....	104
Tabla 25. Corridas realizadas de la muestra I del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	104
Tabla 26. Balance de materia total de la muestra I del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	105
Tabla 27. Compuestos de la fase orgánica de la muestra I del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	105
Tabla 28. Composición fase orgánica de la muestra I del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	106
Tabla 29. Composición fase acuosa de la muestra I del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	106
Tabla 30. Composición fase sólida de la muestra I del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	106
Tabla 31. Calcinación de la fase sólida de la muestra I del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	107
Tabla 32. Hidrólisis Na <sub>2</sub> O de la muestra I del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	107
Tabla 33. Balance de materia por componente de la muestra I del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	108
Tabla 34. Corridas realizadas de la muestra II del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	110
Tabla 35. Balance total de materia de la muestra II del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	110
Tabla 36. Compuestos de la fase orgánica de la muestra II del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	111
Tabla 37. Composición fase orgánica de la muestra II del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	112
Tabla 38. Composición fase acuosa de la muestra II del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	112

Tabla 39. Composición fase sólida de la muestra II del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	113
Tabla 40. Calcinación de la fase sólida de la muestra II del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	113
Tabla 41. Hidrólisis Na <sub>2</sub> O de la muestra II del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	113
Tabla 42. Balance de materia por componente muestra II tanque 139F.....	114
Tabla 43. Balance de materia total de la muestra II del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	116
Tabla 44. Composición fase orgánica de la muestra IV del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	116
Tabla 45. Composición fase sólida de la muestra IV del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	117
Tabla 46. Calcinación de la fase sólida de la muestra IV del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	117
Tabla 47. Hidrólisis Na <sub>2</sub> O de la muestra IV del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	117
Tabla 48. Balance de materia por componente muestra del tanque TV-100.....	118
Tabla 49. Corridas realizadas de la muestra III del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	119
Tabla 50. Resultados de la neutralización de la muestra III del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	120
Tabla 51. Caracterización fase orgánica de la muestra III del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	120
Tabla 52. Caracterización fase orgánica de la muestra III del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	121
Tabla 53. Evaporación de la disolución de la muestra III del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	121
Tabla 54. Composición fase acuosa de la muestra III del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	121
Tabla 55. Caracterización de la fase sólida de la muestra III del proceso de neutralización con CO <sub>2</sub> .....	121

Tabla 56. Calcinación de la fase sólida de la muestra III del proceso de neutralización con $\text{CO}_2$ .....	122
Tabla 57. Hidrólisis de $\text{Na}_2\text{O}$ de la muestra III del proceso de neutralización con $\text{CO}_2$ .....	122
Tabla 58. Balance de materia por componente de la muestra III del proceso de neutralización con $\text{CO}_2$ .....	123
Tabla 59. Comparación de resultados de las muestras utilizadas en el proceso de neutralización con $\text{CO}_2$ .....	125

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Equipo de neutralización con $H_2SO_4$ .....	73
Fig. 2. Equipo de evaporación.....	75
Fig. 3. Equipo de neutralización con $CO_2$ .....	76
Fig. 4. Equipo para determinación de pH.....	80
Fig. 5. Balance de materia de neutralización con $H_2SO_4$ .....	95
Fig. 6. Balance de materia de extracción y evaporación.....	98
Fig. 7. Balance de materia de neutralización con $CO_2$ muestra I.....	109
Fig. 8. Balance de materia de neutralización con $CO_2$ muestra II.....	115
Fig. 9. Balance de materia de neutralización con $CO_2$ muestra IV.....	119
Fig. 10. Balance de materia de neutralización con $CO_2$ muestra III.....	124

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

El petróleo y el gas natural fueron conocidos hace varios miles de años. En los trabajos de Herodoto (siglo V a.C.) y de otros científicos; se da la descripción de las fuentes de petróleo ubicadas en India, Persia, Siria y en las islas del mar Mediterráneo. Al médico de la antigua Grecia Hipócrato (siglo V-IV a.C.) pertenecen recetas de muchos remedios en cuya composición entra el petróleo<sup>23</sup>.

En tiempos muy remotos el petróleo comenzó a utilizarse como combustible y como medio de alumbrado. En la Edad Media se utilizaba el petróleo natural para alumbrado y calefacción, sin una previa preparación, en estas condiciones se consideraban como mejores los petróleos claros ligeros. Debido al déficit de los petróleos claros se procedió a la preparación rudimentaria de la combustión de los petróleos pesados para obtener aceite de alumbrado, llamado "fotógeno".

Los primeros campos petrolíferos en Norteamérica se desarrollaron en Pennsylvania, Ohio y Ontario, mientras que en Europa las principales fuentes fueron Galitzia, Rumania y el Cáucaso.

La industria moderna del petróleo comenzó cuando se encontró un medio de refinar el petróleo crudo para dar un producto luminoso adecuado, sin embargo, los métodos de refinación resultaban ser muy primitivos. En los años 1821-1823 en el Cáucaso del norte de la ciudad de Mozdok, los hermanos Dubinin construyeron la primera instalación industrial para la refinación del petróleo. En Inglaterra la refinación del petróleo comenzó en 1848, y en los Estados Unidos, la primera instalación refinadora fue construida por Barnsdal y Ebbot en la ciudad de Titusville (Estado de Pensilvania). Ya para 1859 había refinerías en muchos países. Esta industria murió rápidamente en dicho país cuando se encontró que el petróleo crudo era un eficaz sustituto<sup>24</sup>.

A principio del siglo XX en la transformación del petróleo se opera un vire radical relacionado con la invención del motor de combustión interna, con lo que la gasolina se convierte en el producto principal de refinación de las fracciones ligeras. En 1913, en Whiting (Estado de Indiana) se puso en explotación la primera instalación para obtener gasolinas. Para la producción de gasolinas de alto índice de octano fueron elaborados los procesos de descomposición catalítica, de alquilación y de polimerización de olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

En los años 60's se crearon las plantas catalíticas y las unidades de alquilación. Estas plantas generan algunos tipos de desechos, tales como catalizadores gastados y lodos de alquilación. Los grandes volúmenes de aceites procesados generan de igual manera, grandes cantidades de lodos en el fondo de los tanques, incluyendo lodos con plomo de los tanque de gasolina y sustancias químicas gastadas o agotadas, tales como ácidos, sosas, disolventes limpiadores, escamas y lodos. Por lo que se tenía la necesidad de deshacerse de estos desperdicios.

En los años 70's se consideraba a los desechos como un problema de transportación; éste se convirtió en uno administrativo y organizacional al ser introducida la legislación que involucraba el almacenaje, transporte, tratamiento y disposición de los desechos de diferentes categorías. Actualmente, con una amplia conciencia publica e industrial, acerca de las consecuencias ambientales de las actividades industriales, los residuos se convirtieron en un reto tecnológico, en el sentido de que se necesitan tecnologías más limpias para minimizar la producción de desechos o evitar totalmente la generación de éstos.

El hidróxido de sodio es uno de los principales reactivos químicos que se necesita eliminar en la operación de una refinería, estas disoluciones de sosa son utilizadas para lavar los gases de las refinerías y productos como gasolina, kerosina y aceites pesados. Cuando se gasta, esta disolución es denominada como “sosas gastadas” en la industria del petróleo. Esta disolución contiene diferentes cantidades de sulfuros, fenolatos, naftenatos, sulfonatos y mercapturos que han sido extraídos de las corrientes tratadas. Como las sosas gastadas contaminan fuertemente, estas no pueden ser vertidas a los efluentes de las refinerías. El tratamiento y la disposición de las sosas gastadas representa un problema continuo de creciente importancia<sup>39</sup>.

La disposición económica de las sosas gastadas no ha sido resuelta completamente, la práctica ha sido neutralizar las sosas gastadas con ácido para separar los fenoles, sin embargo el alto costo ha propiciado el abandono de esta operación. El tratamiento en fase líquida donde, por ejemplo un fluido gaseoso se pone en contacto con las sosas gastadas es problemático por el excesivo depósito de sales en los equipos de procesamiento. Recientemente muchas refinerías disponen sus sosas gastadas o procesan las disoluciones para recuperar los fenoles.

El problema de la contaminación es cada día mayor por lo que es necesario crear nuevas tecnologías que disminuyan sus desechos y mejor aún que no contaminen. A pesar de que se están generando muchas tecnologías limpias, muchas veces es poco factible sustituir las tecnologías existentes, y frecuentemente, y por diferentes motivos, resulta más factible el adicionar sistemas de tratamiento de los residuos generados. Es por este motivo por lo que se ha desarrollado un sistema que pretende eliminar la corriente de desecho que es generada en las refinerías, denominada “sosas gastadas”.

## CAPÍTULO II

### ANTECEDENTES

#### 2.1. Procedencia de las Soñas Gastadas

En la industria de refinación del petróleo los procesos más comunes para la obtención de combustibles son: la descomposición catalítica, isomerización, reformación, alquilación, e hidrodeseintegración<sup>26</sup>.

El método más importante para la separación de los productos del petróleo es la destilación, a pesar de que los compuestos puedan tener intervalos de ebullición cercanos. Los cortes obtenidos por destilación son llamados "productos crudos" y la mayoría de ellos no pueden ser comercializados hasta que hayan sido refinados<sup>24</sup>.

La gasolina cruda, así como las naftas crudas generalmente son tratadas con agentes químicos como sosa cáustica, cloruro de cobre o disoluciones doctor (se utilizan disoluciones de plumbito de sodio en medio alcalino para determinar cualitativamente la cantidad de azufre presente en mercaptanos). Muchas naftas son reformadas catalíticamente a una gasolina de alto octano. El keroseno usualmente requiere solo un tratamiento de endulzamiento; pero para eliminar el color se requiere un tratamiento de acidificación o filtración. El combustible diesel, combustibles destilados, gas y combustible residual son generalmente comercializados sin tratamiento. Los destilados a presión o gasolina de descomposición catalítica, obtenidos por descomposición térmica o catalítica, son endulzados y se adiciona un inhibidor de gomas. La gasolina natural, obtenida del gas natural, generalmente solo requiere de un tratamiento de endulzamiento para la remoción de sulfuro de hidrógeno y compuestos de mercaptano.

Se define como endulzamiento a la conversión del azufre de los mercaptanos de una corriente de hidrocarburo a azufre en forma de disulfuro sin una real reducción del contenido total de azufre de la corriente. En el endulzamiento no hay una disminución del contenido de azufre, sino solo una conversión a diferentes especies químicas. La diferencia del endulzamiento respecto a la extracción es de que en esta última el azufre contenido en la molécula de mercaptano es extraído del hidrocarburo, lo que implica una reducción en el contenido total de azufre<sup>9</sup>.

Las gasolinas provenientes de los procesos de descomposición térmica o catalítica también contienen ácido sulfhídrico, mercaptanos y tiofenoles, los cuales son corrosivos, olorosos, y/o formadores de gomas, siendo impurezas para la gasolina. El tratamiento de estas gasolinas con sosa ayuda a eliminar la mayoría de estos compuestos y convierte a algunos en otros menos perjudiciales. Los ácidos cresílicos se extraen y concentran en la sosa junto con el ácido sulfhídrico, mercaptanos y tiofenoles hasta que la sosa se agota o “se gasta”, y debe de reponerse con sosa fresca.

Las sosas gastados pueden tener hasta 47 % en volumen de ácido cresílico aunque normalmente promedian menos del 20 %. La cantidad depende de la concentración de la sosa usada en el tratamiento. Las sosas más concentrados 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 descomposición catalítica, y los mercados de ácidos cresílicos están presionando para que haya una mayor recuperación<sup>1</sup>.

## 2.2.Descomposición Catalítica Fluidizada (FCC)

La reacción de descomposición involucra principalmente una reacción química de ruptura, en la que una molécula de hidrocarburo alifático saturado se convierte en una molécula parafínica y en una olefínica. Las especies moleculares así formadas participan en reacciones secundarias de descomposición 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 varía de acuerdo con las condiciones de operación. Aún cuando la química de la reacción de descomposición de parafinas en principio es muy simple, el curso actual de la reacción es mucho más complejo, ya que hay mucha interferencia por parte de muchas reacciones secundarias<sup>26</sup>.

El producto principal de la descomposición catalítica es la fracción de gasolina con alto número de octano. Con este proceso se obtiene una gasolina con densidad de 0.720 a 0.770 y el número de octano desde 87 a 91. La gasolina de descomposición catalítica se diferencia de las gasolinas primarias y de las obtenidas en procesos térmicos por su composición química. 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<sup>24</sup>.

El uso del catalizador por una parte mejora el rendimiento de la gasolina a expensas de los demás productos (gas seco, cortes de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>, aceite cíclico ligero y pesado, residuo y coque), y por otro lado mejora su calidad comparada con el proceso térmico.

La reacción de descomposición primaria y secundaria de las parafinas pesadas 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.

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 descomposición son capaces también de provocar la isomerización de la estructura de carbono.

Los hidrocarburos nafténicos se comportan de igual manera que las parafinas, con la salvedad de que la reacción de descomposición 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.

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares sin cadena lateral son descompuestos solo en una proporción mínima, debido a la estabilidad de los anillos bencénicos. Bajo las condiciones normales de reacción, prácticamente reaccionan para formar productos laterales, con la formación de coque al final. Los compuestos alquilaromáticos se descomponen hasta compuestos aromáticos y olefinas, donde la ruptura involucra principalmente al enlace C-C unido al anillo; la ruptura de la cadena alifática lateral por sí misma, con la formación resultante de metano y productos ligeros, que ocurre solo en mínima parte.

En la descomposición 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 C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>, 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<sup>30</sup>.

### 2.3. Descomposición Térmica Catalítica (TCC)

La pirólisis de los alcanos a temperaturas del orden de 500 a 700°C y presiones hasta de 17 atm, provoca la descomposición en alquenos, hidrógeno y alcanos de peso molecular mas bajo. En su aplicación en la industria del petróleo, este proceso se conoce como desintegración térmica o "cracking"<sup>31</sup>.

En el mecanismo de reacción de la descomposición térmica se involucran al menos cuatro tipos de reacciones: descomposición térmica, reacciones catalíticas primarias en la superficie del catalizador, reacciones catalíticas secundarias entre los productos primarios, y extracción de productos polimerizables para reacciones posteriores por adsorción de ellos en la superficie del catalizador, tales como coque. La última de estas, la adsorción, es de gran significado práctico ya que permite conversiones mayores con la formación de coque en la superficie de los tubos en los calentadores.

En la descomposición 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<sub>3</sub> hay de un 60 a 70 % de propileno, en el corte de C<sub>4</sub> hay de 35 a 40 % de butenos, y en el corte de C<sub>5</sub> hay de 20 a 30 % de pentenos. Mientras mayor sea la temperatura, mayor es la producción de olefinas.

En los sistemas de catalizador de lecho móvil como en los procesos TCC 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 glóbulos o "pellets" es levantado por el aire, a una posición elevada, desde donde puede fluir por gravedad hacia abajo, a través de las zonas de reacción y regeneración.

En sistemas fluidizados, el catalizador finamente pulverizado es elevado a la zona de reacción por el aceite que entra y 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.

#### 2.4. Usos de Disoluciones Cáusticas en las Refinerías<sup>10</sup>

Las disoluciones cáusticas pueden ser utilizadas en una gran variedad de procesos en las refinerías, tales usos son:

PROCESO	SERVICIO	Densidad (°Baumé)
<b>UNIDAD DE CRUDO</b>		
Desalado	Control de pH de soluciones	3-5
Pre calentamiento	Neutralizar	3-5
LPG	Remoción de H <sub>2</sub> S	10
Gasolina	Remoción de H <sub>2</sub> S	10
Kerosina	Remoción de ácidos nafténicos	3
Diesel	Remoción de ácidos nafténicos	3
<b>FCC</b>		
LPG	Remoción de H <sub>2</sub> S	10
Gasolina	Remoción de H <sub>2</sub> S	10
<b>UNIDAD TÉRMICA</b>		
LPG	Remoción de H <sub>2</sub> S	10
Gasolina	Remoción de H <sub>2</sub> S	10
<b>EXTRACCIÓN</b>		
LPG	Extracción de RSH-S	20
Gasolina ligera	Extracción de RSH-S	20

PROCESO	SERVICIO	Densidad (°Baumé)
<b>ENDULZAMIENTO</b>		
Gasolina	Líquido-líquido	10
	Minalk	3
	Conv. lecho	10
Kerosina	Conv. lecho	10
Jet Fuel	Conv. lecho	10
Gasolinas Térmicas	Conv. lecho	10
<b>INHIBIDOR EN EL ENDULZAMIENTO</b>		
Gasolina de FCC	Líquido-líquido	20
<b>TRATAMIENTO DE AGUA</b>		
Resinas de intercambio iónico	Regeneración	2-20

Como ya se mencionó el tratamiento con disoluciones cáusticas puede ser aplicado a una gran variedad de procesos, consecuentemente, las propiedades físicas de los efluentes (denominados sosas gastadas) de éstos tratamientos no son similares por lo que requieren ser caracterizadas

Para realizar la caracterización de las sosas gastadas se deben determinar las siguientes propiedades: por ciento gastado, gravedad específica, alcalinidad total, azufre total, aceites ácidos, aceites sin disolver y pH. La caracterización de las sosas gastadas depende del tipo de proceso del que se han generado las sosas gastadas. Las sosas se agrupan en tres grupos de acuerdo a sus características los cuales son: sulfúricas, fenólicas y nafténicas.

## 2.5. Sosas Gastadas Fenólicas<sup>10, 48</sup>

Las sosas gastadas fenólicas se producen cuando la disolución de sosa se utiliza para tratar una corriente que contiene ácidos orgánicos, fenoles, cresoles y xilenoles (conocidos colectivamente como aceites ácidos). Los fenoles son ácidos y reaccionan con NaOH para formar fenolatos de sodio. Los fenolatos de sodio de bajo peso molecular son solubles en agua por lo que permanecen formando una sola fase. Los fenoles solubles en agua y los cresoles no se encuentran normalmente en el petróleo crudo, estos son un producto de reacción del proceso de descomposición catalítica fluidizada (FCC) Las sosas gastadas fenólicas son generadas en el proceso de endulzamiento de gasolinas de FCC. El volumen, concentración y contenido de aceites ácidos es dictado por las propiedades de la gasolina de FCC y por el tipo de unidad utilizada para el endulzamiento.

## 2.6. Corrientes de Sosas Gastadas con Mayor Contenido de Compuestos Fenólicos<sup>48</sup>

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la recuperación de los compuestos fenólicos, para su posible comercialización, de las sosas gastadas, por lo que se trabajará principalmente con las corrientes de sosas gastadas fenólicas.

Las corrientes de sosas gastadas que contiene un mayor contenido de compuestos fenólicos en la Refinería de Tula es la del proceso Oximer de la planta FCC2, perteneciente al tanque 139F de la sección de endulzamiento Mientras que de la Refinería de Salamanca la corriente que contiene una mayor cantidad de compuestos fenólicos es la que proviene del proceso Merox-gasolina perteneciente al tanque 11E.

## 2.7. Tratamientos con NaOH<sup>18, 48</sup>

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

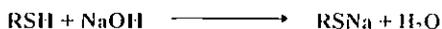
Entre los compuestos sulfurosos eliminados se encuentra el ácido sulfhídrico y los mercaptanos ligeros. Con otros componentes de los productos derivados del petróleo, la solución cáustica no reacciona.

Algunas de las Reacciones que se efectúan durante el tratamiento cáustico son:

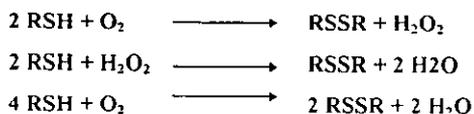
- Los ácidos libres que se encuentran en el destilado, independientemente de su naturaleza, reaccionan con el cáustico formando sales que se concentran, principalmente en la disolución alcalina:



- Los fenoles reaccionan con la disolución de sosa formando fenolatos, mientras que los mercaptanos, al reaccionar con la disolución de sosa, forman mercapturos, tal como se muestra en la siguiente reacción:



- Las propiedades ácidas de los mercaptanos disminuyen al aumentar la longitud de la cadena de carbón, por esa razón, los mercaptanos de alto peso molecular difícilmente se eliminan por tratamiento con sosa. 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 más el efecto de extracción de los mercaptanos<sup>23</sup>.

Dentro de los tratamientos con sosa hay diferentes procesos; dos de ellos que son empleados dentro del Sistema Nacional de Refinerías (SNR), son el Proceso Merox y Proceso Oximer,

### 2.7.1. Proceso Merox<sup>10, 48</sup>

El Proceso Merox es utilizado para el tratamiento químico de los destilados del petróleo para la remoción de los mercaptanos, o su conversión a disulfuros. Este proceso se usa para el tratamiento de cortes con una temperatura final de ebullición de 316 a 343°C.

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



La oxidación se realiza en presencia de una disolución acuosa alcalina como hidróxido de sodio o de potasio.

Los mercaptanos de bajo peso molecular son solubles en disoluciones alcalinas acuosa, y estas disoluciones pueden usarse para extraer al menos parte de los mercaptanos de muestras con puntos de ebullición que caen en el rango de ebullición de la gasolina. En general, la extracción es favorecida por:

1. Temperaturas bajas
2. Concentración alta de la disolución cáustica

3. Mercaptanos de bajo peso molecular; para mercaptanos con el mismo peso molecular, los mercaptanos con mayor eficiencia de extracción son los mercaptanos normales, mientras que los que presentan una menor extracción son los mercaptanos terciarios. Los mercaptanos secundarios presentan una mediana extracción

La reacción puede acelerarse a través de:

1. Incremento de temperatura
2. Incremento en la cantidad de aire
3. Incremento en la proporción de mezclado o un contacto más íntimo
4. Aumento en la concentración del catalizador

El tratamiento Merox puede utilizarse de dos diferentes formas:

A. Endulzamiento en lecho fijo: El hidrocarburo, el aire, y la disolución alcalina se ponen en contacto simultáneo sobre un soporte sólido impregnado de catalizador Merox.

B. Endulzamiento líquido-líquido: El hidrocarburo, el aire y la disolución de sosa que contiene catalizador Merox disperso son simultáneamente contactados en un mezclador. El mezclador puede ser un diseño 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 pentano, 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, con la que se determina el contenido de azufre mercaptánico que tiene una corriente de hidrocarburos. La prueba Doctor no es tan sensible a los mercaptanos de bajo punto de ebullición como lo es con los mercaptanos de alto punto de ebullición.

Una de las principales causa de rechazo de los mercaptanos es el olor que le dan al producto. Los mercaptanos con punto mas bajo de ebullición tienen la agresividad mas alta de olor debido a su mayor volatilidad. De tal manera que la Prueba Doctor es menos sensible a los mercaptanos menos deseados.

#### **2.7.1.1. Endulzamiento en Catalizadores Soportados en Sólidos**

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 disolución alcalina. El catalizador puede restaurarse con disolución de sosa en intervalos apropiados de tiempo, por decir, 1-10 días, bombeando la disolución alcalina 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 presente en la gasolina, tales como fenoles, ácidos nafténicos y compuestos básicos de nitrógeno, y 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 alcalina sobre el lecho ocasiona que se lave el soporte del catalizador y que tome una apariencia café oscura. Cuando esto suceda, se saca la disolución alcalina de la unidad Merox para su disposición o uso en otras partes de la refinería.

### 2.7.1.2. Endulzamiento Líquido-Líquido

En presencia de aire, el catalizador Merox convertirá los mercaptanos en la disolución de sosa 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 la sosa y los hidrocarburos es tan desfavorable que no se pueden extraer de manera apreciable de la gasolina por la disolución alcalina. Sin embargo, parece que muchos de estos mercaptanos que se resisten a la extracción son lo suficientemente solubles para entrar en la fase alcalina en un limitado intervalo, puede ser aun que solo al grado de que el grupo "SH" entre a la fase alcalina. 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 del cáustico-Merox bajo condiciones adecuadas.

El problema para poder efectuar completamente el endulzamiento líquido-líquido Merox es el de tener a los mercaptanos difícilmente solubles en la fase alcalina el tiempo suficiente para permitir su oxidación. Esto se logra mediante un mezclado íntimo del catalizador Merox, la disolución alcalina, el hidrocarburo y el aire.

Mientras mayor sea el peso molecular, o mas ramificado sea el mercaptano, es mas difícil obtener el mezclado deseado.

### 2.7.1.3. Post Tratamiento

En una unidad Merox, normalmente se incluye un posterior tratamiento para la eliminación de la disolución alcalina. En algunos casos, el catalizador Merox puede aumentar la tendencia de la disolución alcalina a permanecer suspendida en el hidrocarburo tratado. Este no es un problema tan serio de formación de emulsiones estables, sino un problema de 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 la disolución alcalina. La turbosina, que debe de cumplir con las rigurosas pruebas de estabilidad térmica y tolerancia al agua, debe de lavarse con agua.

El proceso Merox puede ser utilizado para 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.

### 2.7.2. Proceso Oximer<sup>48</sup>

El proceso Oximer consta de dos secciones, la primer sección es la de prelavado donde se emplea una disolución de NaOH al 6% en peso/volumen y la segunda sección es la de endulzamiento donde es empleada una disolución de NaOH al 19% en peso/volumen.

En la sección de prelavado, la gasolina se pone en contacto con la disolución de sosa en un mezclador con el objetivo de eliminar el sulfuro de hidrógeno antes de que entre a la etapa de endulzamiento. Esto se efectúa para prevenir la formación de tiosulfato de sodio, ya que esta sal puede causar interferencias con el proceso.

Posteriormente la mezcla pasa a un tanque donde se separan la sosa de la gasolina, la sosa se recircula al tanque de prelavado, mientras que la gasolina pasa a la sección de endulzamiento.

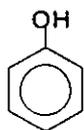
En la sección de endulzamiento la gasolina se pone en contacto con la disolución de sosa, aire de planta y catalizador en un mezclador. En este mezclador los mercaptanos son oxidados a disulfuros. El endulzamiento es del tipo líquido-líquido por lo que el catalizador se encuentra disperso en la solución de sosa.

Después de que la mezcla sale del oxidador se lleva a un tanque donde son separados los compuestos ligeros, la gasolina y la sosa que será recirculada al mezclador de la etapa de endulzamiento.

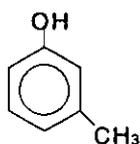
## 2.8. Propiedades Físicas y Químicas

### 2.8.1. Fenoles<sup>20, 21, 47</sup>

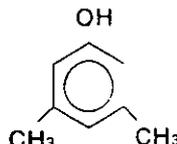
Los fenoles son compuestos de fórmula general ArOH, en que Ar es fenilo o fenilo sustituido. Los fenoles difieren de los alcoholes por tener el grupo -OH directamente unido a un anillo aromático. Por lo general, se nombran los fenoles como derivados del miembro más sencillo de la familia, el fenol. Los metilfenoles reciben el nombre especial de cresoles. Ocasionalmente se denominan los fenoles como hidroxí-compuestos



Fenol



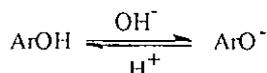
m-Cresol



3,5-Xilenol

Los fenoles más sencillos son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión; tienen puntos de ebullición bastante elevados, debido a que forman puentes de hidrógeno. Los fenoles son en sí incoloros, salvo que presenten algún grupo capaz de producir coloración; sin embargo se oxidan con facilidad, por lo que a menudo se les encuentra coloreados por la presencia de productos de oxidación, a menos que estén cuidadosamente purificados.

Los fenoles son compuestos bastante ácidos. Los hidróxidos acuosos convierten a los fenoles en sus sales; los ácidos minerales acuosos los reconvierten nuevamente en fenoles libres. Como es de suponer, los fenoles y sus sales tienen propiedades de solubilidad opuestas: las sales son solubles en agua e insolubles en solventes orgánicos.



La mayoría de los fenoles tienen  $K_a$  del orden de  $10^{-10}$ , por lo que son considerablemente menos ácidos que los ácidos carboxílicos ( $K_a$  alrededor de  $10^{-5}$ ). La mayoría de los fenoles son más débiles que el ácido carbónico, por lo que no se disuelven en soluciones de bicarbonato acuoso. Con lo que se distinguen de los ácidos carboxílicos.

A parte de su acidez, la propiedad química más notable de un fenol es la reactividad extremadamente elevada de su anillo en la sustitución electrofílica. La acidez juega un papel muy importante incluso en la sustitución anular, ya que la ionización de un fenol genera el grupo  $-OH^-$ , el cual es aun más liberador de electrones que el grupo  $OH$ , debido a su carga negativa.

Los fenoles no solo dan las reacciones de sustitución electrofílica típicas de la mayoría de los compuestos aromáticos, sino también muchas otras, las que se hacen posibles gracias a la reactividad excepcional del anillo<sup>21</sup>.

#### 2.8.1.1. Fenol<sup>20, 21, 47</sup>

El proceso más común para la obtención del fenol es del alquitrán de hulla o su elaboración por fusión del bencensulfonato de sodio. El fenol es un compuesto incoloro en forma de cristales blancos, con un olor característico. Es venenoso y cáustico, propenso a enrojarse en exposición con aire y luz.

Un gramo de fenol se disuelve en 15 ml de agua y 12 ml de benceno, es muy soluble en alcohol, cloroformo, éter, glicerol, disulfuro de carbono, aceites volátiles y soluciones de hidróxidos alcalinos. Es casi insoluble en éter de petróleo.

Algunas de sus principales propiedades físicas son:<sup>12, 28</sup>

Fórmula molecular	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
Peso molecular	94.11 g/mol
Punto de fusión	40-42°C
Punto de ebullición	182°C
Densidad relativa	1.071 g/cm <sup>3</sup>
Punto flasheo	79°C
Calor de fusión	25.37 kcal/mol
Calor de combustión	732 kcal/mol

El fenol reacciona con bases para formar sales llamadas fenóxidos, fenolatos o fenatos. Las sales de sodio y potasio son solubles en agua.

El grupo hidroxilo en el fenol comunica gran reactividad al grupo fenilo. Los átomos de hidrógeno orto y para con respecto al grupo hidroxilo son muy reactivos con numerosos compuestos, la sustitución conduce primero a la formación del derivado 2-mono, luego al derivado 2, 4-bi o al derivado 2, 6-bi y finalmente al derivado 2, 4, 6-tri. La reacción con el ácido sulfúrico conduce a los ácidos fenolsulfónicos<sup>47</sup>.

### 2.8.1.2. Cresoles<sup>47</sup>

Se da el nombre de cresoles a los tres monometilfenoles (o hidroxitoluenos) isómeros orto, meta y para, donde usualmente el m-cresol predomina. Son cristales con un olor parecido al del fenol o líquidos olorosos e incoloros. Con la exposición a la luz se tornan oscuros. Solubles en 50 partes de agua, miscibles en alcohol, benceno, éter, glicerol, éter de petróleo y en soluciones de hidróxidos alcalinos.

### a) o-Cresol

Es un compuesto cristalino o líquido, se vuelve oscuro con el tiempo y la exposición a la luz, tiene un característico olor fenólico. Es soluble en 40 partes de agua, en soluciones acuosas de hidróxidos alcalinos, en alcohol, cloroformo, éter. Se prepara a partir del ácido m-toluico. Algunos de sus usos son como desinfectante y disolvente

Algunas de sus principales propiedades físicas son:<sup>12,28</sup>

Fórmula molecular	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
Peso molecular	108.14 g/gmol
Punto de fusión	32-34°C
Punto de ebullición	191°C
Densidad relativa	1.048 g/cm <sup>3</sup>
Punto flasheo	81°C
Índice de refracción	1.553

### b) m-Cresol

Es un compuesto incoloro o un líquido amarillento, con un característico olor fenólico. Se puede obtener del alquitrán de hulla, o preparar a partir del tolueno, o por oxidación del ácido o-toluico. Algunos de sus usos son como desinfectante, fumigante, revelador fotográfico, explosivo

Algunas de sus principales propiedades físicas son:<sup>12,28</sup>

Fórmula molecular	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
Peso molecular	108.14 g/gmol
Punto de fusión	8-10°C
Punto de ebullición	203°C
Densidad relativa	1.034 g/cm <sup>3</sup>
Punto flasheo	86°C
Índice de refracción	1.54

### c) p-Cresol

Es un compuesto cristalino de olor fenólico. Se puede obtener del alquitrán de hulla, es preparado también a partir de la fusión del ácido p-toluico en presencia de NaOH. A temperatura de 50°C 2.5 g de p-cresol se disuelven en 100 ml de agua y cerca de 5g a 100°C. Es soluble en soluciones acuosas de NaOH y solventes orgánicos usuales.

Algunas de sus principales propiedades físicas son:<sup>12, 28</sup>

Fórmula molecular	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
Peso molecular	108.14 g/gmol
Punto de fusión	32-34°C
Punto de ebullición	202°C
Densidad relativa	1.034 g/cm <sup>3</sup>
Punto flasheo	89°C
Índice de refracción	1.539

#### 2.8.1.3. Xilenoles<sup>47</sup>

Los xilenoles o también llamados "dimetilfenoles", son constituyentes del ácido cresílico, su fórmula molecular es C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O, y su peso molecular 122.16 g/gmol. Son compuestos ligeramente solubles en agua pero libremente solubles en alcohol, cloroformo, éter, benceno y disoluciones acuosas de NaOH.

Los xilenoles son una mezcla de 6 isómeros los cuales son.<sup>11, 12, 28</sup>

1. 2,3-dimetilfenol (vic-o-xilenol). Cristalizan en forma de agujas a partir de agua o alcohol diluido. Tienen un punto de fusión de 73-75°C, y punto de ebullición de 212°C
2. 2,4-dimetilfenol (as-m-xilenol). Son un compuesto en forma de cristales. Tienen un punto de fusión de 25.4-26°C, y punto de ebullición de 110°C
3. 2,5-dimetilfenol (p-xilenol). Forman cristales a partir de agua y éter. Tienen un punto de fusión de 74.5-°C, y punto de ebullición de 211.5°C.

4. 2,6-dimetilfenol (vic-m-xilenol). Cristalizan en forma de agujas. Tienen un punto de fusión de 49°C, y punto de ebullición de 203°C
5. 3,4-dimetilfenol. (As-o-xilenol). Cristaliza a partir del agua. Tienen un punto de fusión de 62.5°C, y punto de ebullición de 225°C
6. 3,5-dimetilfenol (sym-m-xilenol). Cristaliza a partir del agua. Tienen un punto de fusión de 64°C, y punto de ebullición de 219.5°C

### 2.8.2. Ácido Sulhídrico (H<sub>2</sub>S)

El H<sub>2</sub>S se produce por reacción de ácido sulfúrico diluido con sulfuro de hierro. Es un gas venenoso, flamable, con olor característico a huevo podrido perceptible en aire a una disolución de 0.002 mg/l, con sabor dulce. Se incendia en el aire con una flama azul pálida. Un gramo de este compuesto se disuelve en 242 ml de agua a 20°C. Las soluciones acuosas del H<sub>2</sub>S no son estables, la absorción de O<sub>2</sub> causa la formación de azufre elemental, y las disoluciones se vuelven turbias rápidamente.

Algunas de sus principales propiedades físicas son:<sup>11, 12</sup>

Fórmula molecular	H <sub>2</sub> S
Peso molecular	34.08 g/gmol
Punto de fusión	-85.49°C
Punto de ebullición	-60.33°C
Densidad relativa	1.19 g/cm <sup>3</sup>
Punto flasheo	260°C

### 2.8.3. Bióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

Es un compuesto obtenido industrialmente como subproducto en la formación de CaO, durante la calcinación del CaCO<sub>3</sub>, producido también a partir del coque hirviendo u otros materiales carbonosos. Grandes cantidades son producidas en Estados Unidos por fermentación.

Es un gas incoloro, no combustible con sabor ligeramente ácido Usualmente se comercializa en cilindros de acero para mantenerlo líquido bajo presión, o en forma sólida como hielo seco. A 20°C y presión atmosférica, 88 g de CO<sub>2</sub> son solubles en 100 ml de agua. Es menos soluble en alcohol y otros disolventes orgánicos Se absorbe por disoluciones alcalinas con la formación de carbonatos.

Algunos de los usos del CO<sub>2</sub> son: carbonatación de bebidas, producción de carbonatos, extinción de fuego, inertizar materiales flamables, hielo seco para refrigeración, etc.

Algunas de sus principales propiedades físicas son:<sup>11, 12</sup>

Fórmula molecular	CO <sub>2</sub>
Peso molecular	28 g/mol
Punto de fusión a 5.2 atm.	-56.6°C
Densidad del gas	1.527 g/cm <sup>3</sup>
Punto de sublimación	-78.5°C
Calor de formación	94.05 kcal/mol

#### 2.8.4. Sulfato de Sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Polvo o cristales ortorrómbicos bipiramidales. Se utiliza para normalizar pinturas, en mezclas congelantes, en el teñido de textiles y estampado. La forma anhidra se utiliza para secar líquidos orgánicos, en la producción de vidrio, pulpa de papel y ultramarinos. Soluble en 1.5 partes de agua a 25°C y 3.3 partes de agua 15°C. La solubilidad en agua disminuye con la presencia de NaCl. Soluble en glicerol, insoluble en alcohol.

Algunas de sus principales propiedades físicas son:<sup>11, 12</sup>

Fórmula molecular	Na <sub>2</sub> S
Peso molecular	78.05 g/gmol
Gravedad específica	2.698 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	884°C
Calor de disolución a 18°C	280 cal/mol
Calor de fusión	5670 cal/mol
Calor de formación	-333.5 kcal/mol

### 2.8.5. Hidróxido de Sodio (NaOH)

Más del 90% de la sosa generada en la industria del petróleo y gas natural es utilizada en procesar aceites y gases en productos comerciales, especialmente para remover contaminantes ácidos. El resto se utiliza para disminuir la corrosión de equipo y para incrementar la solubilidad de los lodos en la perforación de pozos

Es un sólido blanco y translúcido, debido a su acción corrosiva en toda la piel del cuerpo es también conocida como sosa cáustica. En su forma anhidra se encuentra en forma de hojuelas, pero se utiliza en disolución.

Es muy soluble en agua y forma hidratos que contienen 1, 2, 3, 4, 5 y 7 moléculas de agua dependiendo de la concentración. Se genera calor durante la disolución de sosa concentrada o cuando el sólido se disuelve en agua.

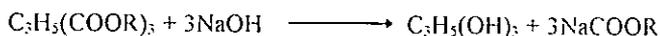
Las disoluciones acuosas son altamente alcalinas y son utilizadas en reacciones de neutralización formando sales de sodio.

La sosa reacciona con metales anfóteros (Al, Zn, Sn) y sus óxidos para formar aniones complejos

Reacciona con gases ácidos débiles:



Los ácidos orgánicos reaccionan con NaOH para formar sales solubles. La saponificación de ésteres se ejemplifica.



### 2.8.6. Carbonato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )<sup>12</sup>

Es un compuesto cristalino blanco altamente higroscópico. El término "carbonato natural" ha sido utilizado para nombrar al carbonato de sodio producido directamente de minerales naturales, mientras el término "carbonato sintético" se utiliza para nombrar a los productos del proceso Solvay. Químicamente ambos productos son idénticos.

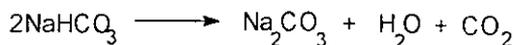
Algunas de sus principales propiedades físicas son:

Fórmula molecular	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Peso molecular	28 g/gmol
Punto de fusión	851 °C
Densidad a 20°C	2.533 g/cm <sup>3</sup>
Calor de fusión	8 kcal/mol
Capacidad calorífica a 25°C	26.41 cal/mol °C

El  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  forma varios hidratos, en suma estos son sesquicarbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y bicarbonato de sodio.

### 2.8.7. Bicarbonato de Sodio (NaHCO<sub>3</sub>)<sup>10</sup>

El bicarbonato de sodio es una sustancia medianamente alcalina. Es producido como un compuesto cristalino, monoclinico blanco, finamente dividido, estable bajo condiciones ambientales normales. Aproximadamente a 50°C se empieza a descomponer con la siguiente reacción:



La velocidad de descomposición aumenta con la temperatura cristal. En disolución este puede descomponerse completamente por ebullición. La densidad a 20°C es 2.217, la capacidad calorífica es 20.94 cal/°C mol.

Los principales usos son en la industria de alimentos (40%), química (15%), farmacéutica (12%), extintores (10%) y una variedad de otras industrias, como plásticos, productos de limpieza y procesamiento textil.

### 2.8.8. Sulfuro de Sodio (Na<sub>2</sub>S)<sup>10</sup>

En la práctica, casi todo el sulfuro de sodio se obtiene por reducción del sulfato con carbón o hidrógeno en refractarios a altas temperaturas. Esta preparación ha sido objeto de numerosas investigaciones y de ella se han pedido numerosas patentes.

El sulfuro de sodio es regularmente soluble en agua resultando un líquido incoloro y forma cristales blancos cuadráticos, cuya densidad es 2.471, conteniendo 9 moléculas de agua. La disolución acuosa del sulfuro presenta una reacción alcalina muy marcada a causa de la hidrólisis.

El sulfuro de sodio se emplea como depilatorio, en la industria de los curtidos y en la de los colorantes como materia prima para la obtención de los colores al azufre y también como disolvente para estos colores en los baños de tintorería. Es empleado también en la fabricación de vidrios.

## **2.9. Toxicidad del Fenol <sup>9</sup>**

### **2.9.1. Riesgos Químicos**

El fenol es un combustible sólido volátil que libera vapores inflamables, y al ser calentado, monóxido de carbono. Las mezclas de aire y fenol del 3 al 10 % son explosivas. Se pueden provocar reacciones explosivas o violentas con acetaldehído; cloruro de aluminio/nitrobenceno; cloruro de aluminio/nitrometano; butadieno; hipoclorito de calcio; ácido peroximonosulfúrico; ácido peroxidisulfúrico; nitrito de sodio; y nitrato de sodio-ácido trifluoroacético. Se han presentado gran número de reacciones descontroladas con un súbito aumento de la presión y deterioro de los discos de ruptura de los reactores en la preparación de resinas de fenol-formaldehído.

### **2.9.2. Riesgos Biológicos**

Al inhalar, ingerir, o absorberse en la piel, puede provocar envenenamiento. La absorción es rápida y los síntomas de toxicidad se pueden presentar en pocos minutos después de la exposición. Un envenenamiento agudo provoca debilidad muscular, convulsiones y estado de coma. Las dosis tóxicas actúan principalmente a través de los centros superiores del sistema nervioso central, provocando un colapso repentino. El envenenamiento crónico es caracterizado por molestias en el aparato digestivo, incluyendo vomito, dificultad para deglutir, salivación, diarrea y anorexia, a través de alteraciones nerviosas, con dolor de cabeza, desmayos, vértigo y alteraciones mentales; y posiblemente cianosis (falta de oxígeno) y erupciones cutáneas. Se pueden ocasionar daños al hígado y al riñón. Se ha reportado que el fenol es un posible factor en las enfermedades cardiovasculares.

### **a) Inhalación**

El fenol es irritante del tracto respiratorio superior, y se absorbe rápidamente en la circulación desde los pulmones. Se reportó cierto número de intoxicaciones en trabajadores expuestos al fenol en cantidades de 2 a 3 ppm, por medio de agua de apagado en una planta de coque. Se piensa que es muy poco probable que estas intoxicaciones se deban únicamente al fenol, es más probable que se produjeran por algún otro contaminante contenido en el agua residual. Se reportó un caso de marasmo (desnutrición severa) en un técnico laboratorista quien estuvo expuesto a los vapores provocando picaduras en la piel durante 13.5 años. Al examinarlo, se notó demacrado, con el hígado agrandado y sus funciones alteradas, y orina oscura. Su recuperación fue gradual, después de alejarlo de la exposición.

### **b) Contacto con los ojos**

Los vapores irritan los ojos. El contacto del fenol con los ojos puede provocar daños severos, incluyendo conjuntivitis, enrojecimiento e hiperestesia corneal (dolor al tacto) y ceguera.

### **c) Contacto con la piel**

El fenol irrita la piel, y se absorbe rápidamente a través de ella. Se absorbe con una eficiencia igual a la de la inhalación. Es un anestésico local, de tal manera que en el contacto inicial no se siente ningún dolor. Al presentarse el dolor, puede ser que ya se hayan tenido severas quemaduras y una absorción considerable a través de la piel. Se reporta un caso de absorción fatal por la piel de un asistente técnico, quien no usaba ropa de protección, y que fue rociado en aproximadamente un 25 % de su cuerpo con fenol líquido, al intentar ajustar una válvula que estaba fallando. Se hizo un intento inútil de enjuagarlo en una regadera cercana, pero enseguida se desplomó, y murió 10 minutos después de la exposición.

#### **d) Deglución**

El fenol se absorbe rápidamente desde el tracto gastrointestinal. Después de su deglución, se siente una intensa irritación de la boca y la garganta, con dolor abdominal. Normalmente la cara se pone pálida y sudorosa, las pupilas pueden estar contraídas o dilatadas, normalmente con una cianosis bien marcada, con el pulso lento y bajo, pero ocasionalmente puede ser acelerado; inicialmente la respiración puede ser agitada, pero luego disminuye en velocidad y magnitud; puede fluctuar la temperatura del cuerpo; ocasionalmente se observan contracciones musculares o convulsiones aisladas. La muerte se ocasiona por fallo respiratorio. Dosis tan ínfimas como 1 g han ocasionado la muerte.

#### **2.9.3. Carcinogenicidad**

No se ha demostrado que el fenol sea mielotóxico como el benceno. No hay evidencias suficientes para clasificar al fenol como carcinógeno. La exposición al fenol en la industria de la madera se ha asociado con un incremento en la incidencia de cáncer respiratorio. Se ha observado que los trabajadores expuestos al fenol y formaldehído en las industrias del plástico muestran una atrofia de las papilas de la lengua, y se sugiere que las papilas pueden incluso sufrir una transformación maligna. No se pudo encontrar ninguna relación, en una investigación, de una posible asociación entre las exposiciones al fenol y cresol con el cáncer de la vejiga.

#### **2.9.4. Primeros Auxilios**

##### *Ojos*

Lave los con agua corriente durante 10 minutos. No use poli(etilen glicol) 300 en el ojo.

### *Pulmones*

Retire a la víctima del área de exposición. Si esta inconsciente, no le de nada de beber, evaluar ventilación asistida y masaje cardiaco; o colóquelo en posición de recuperación, según sea necesario. Si la víctima esta consciente, acuéstelo o siéntelo tranquilamente, y si cuenta con oxígeno, suminístrelo. Se puede presentar una congestión pulmonar, si la víctima está consciente con dificultad para respirar se deberá de colocar sentada. Se pueden presentar convulsiones y pérdida de la consciencia. Se pueden presentar sobresaltos “no le de ninguna bebida”, y si esta consciente tienda a la víctima de espaldas con las piernas levantadas.

### *Boca*

No permita que la víctima vomite. Trate a la víctima inconsciente cuidadosamente, pero si está consciente dele a beber inmediatamente agua. Se pueden presentar convulsiones y provocar inconsciencia.

### *Piel*

Use guantes de protección, quítese la ropa contaminada inmediatamente, enjuague la piel con agua en exceso para quitar la sustancia química, lave luego con poli(etilen glicol) 300 durante 30 minutos por lo menos.

En todos los casos de exposición, el paciente deberá ser trasladado lo mas pronto que sea posible a un hospital.

### **2.9.5. Manejo y Almacenaje**

La ropa de protección deberá ser adecuada a la cantidad de fenol que se maneje. Cuando se vayan a manejar grandes cantidades, los trabajadores deberán de usar ropa de seguridad (como overol, guantes, etc.) y protección respiratoria. Las cantidades a nivel laboratorio se pueden manejar en una campana de laboratorio. usando bata de laboratorio, gafas de seguridad y guantes. Use guantes de Viton, hule butílico o neopreno. No use guantes de nitrilo o PVA. Donde se use el fenol deberá de instalarse una regadera de seguridad que proporcione un gran caudal de agua. Deberá de tenerse a la mano el poli(etilen glicol) 300 en cualquier parte que se use el fenol. Asegúrese que haya una ventilación adecuada. Evite el contacto con la piel. Después de usarlo enjuáguese a conciencia. Mantenga el recipiente bien tapado, en un lugar seco, fresco, alejado del calor, flama o agentes oxidantes. Deberá de mantenerse en un lugar oscuro, ya que es sensible a la luz.

### **2.9.6. Disposición**

Elimine todas las fuentes de ignición y ventile el área. Absorber los derrames en toallas de papel y deje que se evaporen en una campana de humos, usando una bata de laboratorio u overoles, gafas de seguridad, guantes y aparatos de respiración autónomos. Para grandes derrames, absorba en arena, y sáquelo en cubetas para su evaporación atmosférica en un área abierta segura. Lo ideal es quemar los desperdicios en un incinerador con postquemador.

### **2.9.7. Prevención de Incendios**

Los fuegos deberán de extinguirse con agua, bióxido de carbono, o sustancias químicas secas. Se puede emplear el rociado con agua para enfriar recipientes expuestos. Se pueden producir vapores flamables explosivos al calentarse.

## 2.10. Toxicidad de Sosa Cáustica <sup>12</sup>

Donde se maneje la sosa cáustica deberán de usarse siempre gafas o pantallas protectoras. Si el cáustico llega a los ojos se pueden ocasionar daños dolorosos y posible ceguera. Se debe contar con una fuente burbujeadora para lavar los ojos en caso de que ocurra un accidente. Se deberá contar con solución de ácido bórico para primeros auxilios después de enjuagar el ojo afectado con agua en abundancia. Aun cuando sean insignificantes, todos los casos de daño, deberán ser atendidos por un médico.

Hay que tomar en cuenta el hecho de que el cáustico no da un aviso inmediato de su presencia en la piel por medio de quemaduras o irritación, como es el caso de muchas otras sustancias químicas. Antes de que uno se de cuenta de su presencia en la piel, el cáustico puede causar severas quemaduras. No obstante lo anterior, la presencia del cáustico en la piel, antes de que se desarrolle la sensación de quemadura, puede notarse por su apariencia resbalosa, jabonosa. En caso de quemaduras severas, deberá consultarse a un Médico. En algunas refinerías se cuenta con un recipiente a la mano con vinagre diluido para neutralizar el cáustico en herramientas, guantes de hule, etc., después de enjuagarlos con agua.

Además de las carctas faciales o gafas, deberán de usarse guantes y delantales de hule cuando se haga un trabajo con exposición al cáustico. Puede ser conveniente, dependiendo de las condiciones, el uso de protectores de calzado de hule, ya que el cáustico ataca al cuero. El material de algodón resiste más el cáustico que la fibra, siendo por lo tanto más adecuado para la ropa, aun cuando no debe de considerarse como material protector.

Cuando el cáustico haya hecho contacto con la piel, se deberá exponer el área al chorro de agua durante unos minutos, y dependiendo de la severidad de la exposición, después se hará un lavado con ácido acético al dos por ciento, para neutralizar cualquier traza de cáustico que hubiese quedado. Se deberá contar con una regadera equipada con una válvula de rápida respuesta operada con el pie. En tiempo de frío, se deben tomar provisiones para que en la regadera haya agua caliente.

## 2.11. Toxicidad de Disulfuros<sup>9</sup>

Los disulfuros son compuestos orgánicos oleosos que tienen una gravedad específica de 0.95 a 1.06, dependiendo de su peso molecular. Tienen un olor molesto parecido a las cebollas. Se tiene poca información acerca de sus propiedades peligrosas. Se debe evitar el contacto con la piel, ya que pueden provocar irritación. Debido a su olor peculiar, es muy poco probable que sean ingeridos. Son insolubles en agua, pero pueden enjuagarse de la piel con agua tibia y un buen detergente. En ningún caso deberá usarse ropa que haya estado en contacto con el disulfuro. Aun cuando se cree que los disulfuros no son particularmente peligrosos, por precaución deben tomarse los mismos cuidados que con el disulfuro de carbono. Deberá evitarse el contacto humano y el respirar sus vapores

## 2.12. Métodos de Tratamiento de las Sosas Gastadas

En la industria se cuenta con una gran variedad de técnicas y procesos para la eliminación de desechos generados, por lo que es necesario realizar una cuidadosa revisión de éstas para poder elegir la más adecuada para las necesidades particulares del SNR, es por ello que nos dimos a la tarea de recopilar la información actual en lo que respecta a técnicas de tratamiento para las sosas gastadas. A continuación exponemos una síntesis de la revisión realizada.

### 2.12.1. Neutralización con Ácidos Minerales <sup>8, 10, 19, 48</sup>

Las sosas gastadas se pueden neutralizar con ácidos fuertes, como los ácidos minerales. Para la neutralización de las sosas gastadas generalmente se utiliza el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado. El  $H_2SO_4$  reacciona con NaOH, sulfuros, fenolatos, y naftenatos para formar sulfato de sodio ( $Na_2SO_4$ ), agua,  $H_2S$ , fenoles, y ácidos nafténicos, respectivamente. Normalmente, el efluente alcalino se neutraliza hasta un rango de pH entre 6 y 8, algunas veces es desnatado para quitar la capa orgánica, si la hubiera, y queda listo para descargarse en la sección de tratamiento de agua de la refinería.

El  $H_2S$  generado por la neutralización se recupera y se envía a incineración, quemador elevado, o a la unidad de recuperación de azufre. Por lo general, los ácidos nafténicos y los fenoles que son liberados de las sosas gastadas son parcialmente solubles en agua, pero formarán una fase separada. Los aceites ácidos en el efluente neutralizado pueden ser desnatados en el separador API o descompuestos por el sistema de tratamiento aeróbico.

La neutralización de las sosas gastadas es una operación por lotes. El mezclado del  $H_2SO_4$  con las sosas gastadas se lleva a cabo con la acción de agitación que produce la circulación de las sosas gastadas a través del mezclador de espumas. El calor de neutralización aumenta la temperatura de la solución y ayuda a la expulsión del  $H_2S$ .

La inyección del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  deberá realizarse cuidadosamente para controlar la temperatura y el pH. Una vez terminada la neutralización, se continúa la circulación de las sosas gastadas de 1 a 2 horas adicionales para asegurar la extracción del  $\text{H}_2\text{S}$  libre. Por último, se enfría la disolución alcalina neutralizada; y una parte de la corriente se envía a las instalaciones de tratamiento residual de la refinería a un flujo adecuado a la capacidad de las instalaciones.

Los efluentes de sosa gastada 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.

#### **2.12.2. Neutralización y Agotamiento con Vapor**<sup>2, 19, 48</sup>

Los efluentes alcalinos se pueden tratar por medio de neutralización y agotamiento con vapor. Este proceso es un tratamiento para sosas gastadas más riguroso que el de neutralización ácida simple. Además, el agotamiento con vapor nos permite una mejor extracción de  $\text{H}_2\text{S}$  del producto neutralizado.

Las sosas gastadas se bombean a un recipiente de neutralización, donde reacciona con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El producto del reactor se mantiene en un pH de 6 o menor, para convertir un gran porcentaje del sulfuro de sodio a  $\text{H}_2\text{S}$  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  $60^\circ\text{C}$  y 17.5 psig. El gas del agotador tiene un alto contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  y se debe quemar o enviar a una planta de recuperación de azufre. El efluente alcalino agotado se neutraliza hasta un pH de 7 y se envía a tratamiento biológico.

### 2.12.3. Neutralización con Gas de la Planta FCC <sup>10, 48</sup>

Se puede usar el CO<sub>2</sub> del gas de la planta FCC para neutralizar las sosas gastadas. Cuando el CO<sub>2</sub> se disuelve en agua se forma el ácido carbónico. El ácido carbónico es un ácido ligeramente más fuerte que el H<sub>2</sub>S 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<sub>2</sub> tiene una potencia similar al H<sub>2</sub>S, liberará al H<sub>2</sub>S, teniendo en cuenta que el H<sub>2</sub>S liberado sale de la disolución como gas. El CO<sub>2</sub> reacciona con la sosa gastada para formar carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). El bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) del gas de chimenea forman ácidos cuando se disuelven en la solución alcalina gastada, y estos ácidos reaccionan rápidamente con el efluente gastado para formar sales neutras. Además, la mayoría de las partículas se eliminan por la disolución de sosas gastadas.

Normalmente, el gas de la planta FCC tiene de 15 a 20 psig (1.0 a 1.4 kg/cm<sup>3</sup> de presión): ésta presión es suficiente para permitir el contacto y mezclado con las disoluciones de sosas gastadas. Las condiciones y propiedades físicas del gas de chimenea disponible pueden variar, dependiendo de la unidad particular 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 CO<sub>2</sub> para neutralizar la disolución alcalina gastada.

La neutralización de las sosas gastadas es una operación por lotes. El neutralizador cáustico es un recipiente horizontal de acero al carbón. La disolución alcalina 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 las sosas gastadas. 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 alcalina 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 depende del contenido de fenoles en la solución alcalina gastada original y de la cantidad de fenoles 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 compuestos orgánicos separados.

#### **2.12.4. Oxidación**

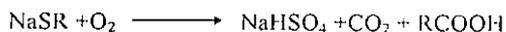
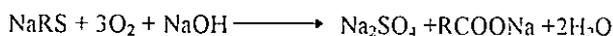
##### **2.12.4.1. Oxidación Húmeda con Aire** <sup>2, 8, 10, 40, 48</sup>

El proceso consiste de una oxidación en fase acuosa, utilizando como oxidante el oxígeno del aire. Este sistema opera a temperaturas y presiones elevadas, que van de 120 a 320°C y 21 a 210 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente. El tratamiento se lleva a cabo introduciendo la carga de sosas gastadas por bombeo a alta presión y se inyecta una corriente de aire, la cual debe contener suficiente oxígeno para cubrir los requerimientos que demanda la disolución alcalina.

La mezcla de líquido/aire, es precalentada para tener la temperatura necesaria de entrada al reactor, el cual proporciona un tiempo de retención suficiente para que se efectúe la oxidación completa y con ello se reduzca la demanda química de oxígeno (COD).

Debido a que la reacción es exotérmica, se eleva la temperatura del reactor, siendo la temperatura de salida mayor que la de entrada. Por lo anterior la recuperación de calor del efluente de salida del reactor, permite precalentar la carga de entrada al mismo y el proceso térmico es autosuficiente. Generalmente hay más energía térmica disponible, que la requerida para precalentar la carga, por lo que el efluente debe ser enfriado antes de ser descargado al tratamiento biológico para su disposición final.

Las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de oxidación son:



Las temperaturas requeridas para oxidar los compuestos presentes en las sosas gastadas se muestran en la siguiente tabla.

Compuesto	Temperatura (°C)
Sulfuros	<100
Mercapturos	>100
Fenoles	150
Aceites	>200

El proceso de oxidación húmeda con aire, nos permite generar un efluente que contiene compuestos orgánicos solubles, el cual debe ser enviado previamente a un tanque de igualación para mantener una carga constante de la COD, además de eliminar los sólidos suspendidos y el aceite emulsionado en un separador API, para que sea posible introducirlo al sistema de tratamiento de efluentes, que puede ser de tipo biológicos, basándose en lodos activados, para la disposición final.

#### 2.12.4.2. Oxidación de Efluentes Sulfurosos con Aire <sup>40</sup>

Al introducir un efluente alcalino sulfuroso a un medio reaccionante donde se tenga elevada temperatura y presión con un exceso de oxígeno, se acelera la oxidación del  $\text{Na}_2\text{S}$  a  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . La oxidación del  $\text{Na}_2\text{S}$  se mejora al subir la temperatura y la presión. Sin embargo, las unidades diseñadas para altas temperaturas y presiones tienen un alto costo.

En una unidad para la oxidación a baja temperatura y presión las sosas gastadas son bombeadas a un tanque de preparación que se mantiene a 100 psig de presión, donde además, la temperatura se eleva a  $120^\circ\text{C}$  mediante intercambiadores de calor y vapor que es inyectado directamente. Las sosas gastadas se envían al reactor donde se inyecta el aire. Los productos de la oxidación son enfriados, se les elimina los gases presentes y se ajusta el pH antes de enviarlos a la planta de tratamiento biológico. Los gases de venteo son quemados en un incinerador. Las unidades de oxidación a baja presión pueden tener múltiples etapas y tienen un bajo costo de inversión y operación.

La oxidación a bajas presiones reduce el COD en aproximadamente 50% y la demanda biológica de oxígeno (BOD) en aproximadamente 20%.

En las unidades para oxidación a alta presión y temperatura, la presión de las sosas gastadas se incrementa hasta aproximadamente 500 psig para después inyectar el aire. La temperatura de las sosas gastadas se incrementa hasta  $220^\circ\text{C}$  mediante intercambiadores de calor e inyección directa de vapor al reactor.

La oxidación a bajas presiones reducen la COD en aproximadamente 70% y la BOD en aproximadamente 50%.

### 2.12.4.3. Oxidación Térmica sin Flama <sup>11</sup>

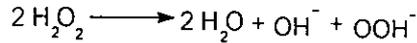
El proceso oxida compuestos orgánicos en un fluido de cerámica inerte, sin utilizar flama o catalizador y lo transforma en dióxido de carbono inocuo, vapor de agua o gases ácidos fácilmente neutralizables. La formación de humos se evita en la reacción de oxidación, lo que permite mayor flexibilidad y control en la eliminación de productos generados por incompleta combustión. La ausencia de catalizador también impide el envenenamiento de la matriz.

La tecnología se desarrolla considerando la utilización de los compuestos contaminantes como un combustible para mantener la oxidación en un lecho inerte basándose en cerámica. Se produce una zona de oxidación uniforme, la cual se encuentra de manera perpendicular al flujo de las corrientes a incinerar. La tecnología utiliza las propiedades esenciales de la transferencia de calor y cubre completamente la sección a través del oxidador, asegurando que todos los compuestos reaccionantes pasen por la región altamente reactiva del sistema.

La oxidación térmica sin flama destruye muchos compuestos orgánicos volátiles (VOC) y contaminantes peligrosos del aire (HAP): emisiones de aguas residuales, así como desechos peligrosos y no peligrosos. El proceso acumula de manera consistente, eficiencias de destrucción de los VOC en un orden de 99.99% o mayores, incluyendo compuestos clorados, fluorados y sulfonados, con una producción mínima de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) de origen térmico. Los productos de la incompleta combustión no son detectables en el efluente.

#### 2.12.4.4. Oxidación con Peróxido de Hidrógeno <sup>11</sup>

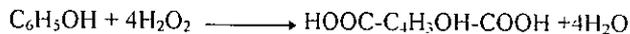
El peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) como reactivo oxidante, es un producto seguro que no crea problemas ambientales y al ser activado con un catalizador de hierro, propicia la formación de radicales hidroxilo y perhidroxilos que destruyen a los compuestos orgánicos.



El catalizador de hierro puede introducirse como un ferrosa, debiendo mantenerse un pH entre 3 y 4 para una óptima destrucción de los compuestos.

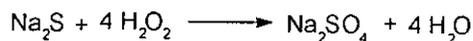
El proceso se lleva a cabo en un reactor que permite controlar el pH y la temperatura de reacción la cual es aproximadamente de 55°C, condiciones que no son severas.

Las reacciones de oxidación que se presentan en este proceso son las siguientes:



De este tratamiento se obtiene un efluente que no contiene productos tóxicos y que puede ser descargado sin problemas al efluente general del centro de trabajo.

El peróxido de hidrógeno se puede utilizar para neutralizar los efluentes alcalinos sulfurosos. En un ambiente alcalino, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxida rápidamente el Na<sub>2</sub>S y el tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La oxidación a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se lleva a cabo fácilmente hasta completarse cuando las condiciones de reacción, tales como temperatura, tiempo de residencia, y concentración de reactivos se controlan.



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

Aún cuando el peróxido de hidrógeno se considera seguro al ambiente, debe tenerse cuidado en el manejo del mismo por el personal y en la etapa de almacenamiento. Este producto se puede comprar estabilizado para evitar problemas en su manejo.

En cuanto al costo de este producto, comparativamente con otros reactivos, presenta un costo elevado y no hay posibilidad de regenerarlo.

#### **2.12.4.5. Oxidación con Ultravioleta/Ozono <sup>11</sup>**

En el tratamiento de oxidación con luz ultra violeta y ozono se lleva a cabo mediante reacciones químicas y fotoquímicas, provocando un rompimiento de los compuestos orgánicos tóxicos. Este proceso funciona rompiendo las ligaduras entre el carbón y otros grupos de átomos unidos al carbón. También adiciona oxígeno a los compuestos oxidándolos, lo que permite cambiarlos a otros compuestos químicos no tóxicos, tales como bióxido de carbono, agua, sales y ácidos orgánicos que no son dañinos. La luz ultravioleta actúa de manera fotoquímica sobre los compuestos orgánicos de forma directa e indirectamente acelera la formación de radicales hidroxilo. Al ser combinada la luz ultravioleta con algún oxidante permite la oxidación rápida de los compuestos orgánicos, mejor que si se utilizara alguno de ellos por separado.

Para este proceso se requiere de un equipo que consiste de un reactor para el tratamiento basado en luz ultravioleta/ozono, construido de acero inoxidable con lamparas de luz ultravioleta de alta eficiencia, así como un generador de ozono que opera con una carga de oxígeno que puede suministrarse mediante un compresor de aire que permite filtrar el nitrógeno, resultando un aire con elevado contenido de oxígeno

Este sistema incluye una unidad para tratar los vapores del reactor de oxidación y contiene dos lechos catalíticos, el primero para que el ozono oxide a los compuestos volátiles que inciden en el vapor y el segundo que convierten el ozono en oxígeno.

#### **2.12.4.6. Oxidación con Ozono e Hipoclorito de Calcio <sup>38</sup>**

El proceso consiste esencialmente en la siguiente operación de la solución acuosa de sosa gastada:

- Una primera oxidación utilizando 0.5-3.5kg de O<sub>3</sub>/kg de fenoles totales, a temperatura entre 38 y 42°C;
- Una segunda oxidación con 5-10% en peso de hipoclorito de calcio, referido a la previa sosa gastada ozonizada, a una temperatura seleccionada en un rango entre 25 y 35°C, con la formación de una pulpa con una suspensión; y
- La separación de la pulpa formada en una fase líquida y una fase sólida, cada una de las cuales puede ser eliminada de una manera fácil y segura, desde un punto de vista ecológico.

Se ha visto que la primera etapa está acompañada por una fuerte oxidación por demolición de los compuestos fenólicos y por una parcial oxidación de los compuestos sulfurados, hasta obtener moléculas mucho menos tóxicas (por ejemplo ácido oxálico, bióxido de carbono, oxígeno, agua y azufre). La segunda etapa de oxidación promueve la ruptura de los enlaces R-SH y la formación de moléculas de sulfuro en la forma de agregación de escamas de azufre que son sedimentadas. La fase líquida producida por esta separación es de color rojizo y tiene un ligero olor a fenoles, y se requiere un posterior tratamiento convencional. La fase sólida obtenida después de la sedimentación es de color amarillo oscuro, de aspecto de escamas, y un ligero olor de los sulfuros que contienen.

La separación de las fases puede realizarse utilizando una de las siguientes operaciones: centrifugación, opcionalmente con vacío, filtración, filtros de presión o bandas neumáticas.

#### **2.12.4.7. Oxidación de Sosas Gastadas Sulfurosas <sup>40</sup>**

El proceso para la oxidación de las sosas gastadas sulfurosas consta de tres etapas: la primera etapa es el análisis de la solución de sosas gastadas para determinar la presencia de especies alcalinas consumibles y especies alcalinas no sulfurosas. La segunda etapa del proceso consiste en adicionar especies alcalinas no sulfurosas a la corriente de la solución de sosas gastadas, si es que existe un exceso de especies alcalinas consumibles comparado a las alcalinas no sulfurosas. En este proceso es necesario mantener un exceso de alcalinos no sulfurosos para prevenir una corrosión excesiva al sistema de reacción. La tercera etapa del proceso es una oxidación húmeda en un sistema de reactor de níquel.

Para realizar la oxidación húmeda la solución de sosas gastadas debe estar en un rango de pH entre 11 y hasta 7 para evitar la excesiva corrosión del reactor, la oxidación ocurre de 120°C a 270°C, con una presión entre 75 y 800 psig y con un exceso 500% de exceso de aire respecto a la conversión estequiométrica de sulfito a sulfato.

### 2.12.5. Precipitación de Sulfuros con Sulfato Ferroso <sup>11</sup>

El sulfuro de sodio de los efluentes alcalinos sulfurosos reacciona con algunos cationes metálicos para producir precipitados de sulfuros metálicos insolubles. Uno de los cationes metálicos más usados es el sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). La reacción se lleva a cabo en condiciones ambientales en un medio alcalino:



En este proceso, el efluente de sosas gastadas sulfurosas se bombea a un reactor donde se mezcla con el sulfato ferroso. Para controlar el pH se inyecta  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Generalmente, la alcalinidad del reactor se mantiene en un pH de 10. Para el  $\text{H}_2\text{S}$  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 ( $\text{FeS}$ ), el efluente del reactor se flocula, precipita y filtra. El pH del efluente líquido se ajusta con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y se envía a tratamiento biológico. A los lodos de  $\text{FeS}$  se les elimina el agua en un filtro prensa y luego se envían a eliminación.

El tratamiento con sulfato ferroso es efectivo para eliminar la concentración de  $\text{Na}_2\text{S}$  de los efluentes cáusticos sulfurosos. Sin embargo, la desventaja de este proceso, es la gran cantidad de lodos de  $\text{FeS}$  que se producen.

### 2.12.6. Adsorción con Resinas <sup>11</sup>

La adsorción con resinas explota la capacidad de estas para hacer que sustancias específicas de una solución, se concentren en la superficie de la misma. De esta manera pueden separarse los componentes de soluciones gaseosas o líquidas.

El equipo necesario para la adsorción con resinas consiste de una columna de adsorción y un sistema de destilación para recuperar el solvente; además en este tratamiento se debe ser cuidadoso con los contaminantes que pudieran estar presentes como grasas y aceites, para lo cual es necesario contar con un filtro coalescedor. Mientras que los mercaptanos y el sulfato de sodio no representan problema, sino por lo contrario el sulfato de sodio favorece la adsorción.

Las resinas de adsorción son un compuesto polimérico no iónico, que tiene propiedades adsorbentes debido a su estructura macrorreticular, estas resinas tienen forma de esferas blancas translúcidas y tienen la capacidad de retener hasta un 54-60% de humedad. Las condiciones de operación fluctúan en un rango de pH de 0-14 y alcanzan límites máximos de temperatura de 250°C.

Las resinas tienen la característica que pueden utilizarse durante repetidos ciclos debido a que se someten a regeneración utilizando compuestos como el metanol, acetona o alcohol isopropílico y tienen un promedio de vida de 10 años.

Este proceso nos permite obtener un efluente con un contenido de compuestos fenólicos de <1 ppm, con la ventaja de que no hay contaminación excesiva por emisiones, el único problema se presenta en la etapa de regeneración de la resina, debido a que se genera un efluente secundario residual, resultado de que en cada regeneración se pierde el 3% de solvente.

#### **2.12.7. Extracción Líquido-Líquido** <sup>11, 19, 22, 48</sup>

La extracción líquido-líquido es un proceso que se utiliza para separar componentes en solución, considerando la distribución de dos fases líquidas inmiscibles. Este proceso se lleva a cabo cuando la destilación no es práctica o su empleo es demasiado costoso, como en el caso del fenol, que no puede destilarse debido a que propicia la formación de un azeótropo con un punto de ebullición muy cercano al del agua (99.5°C), provocando el arrastre de esta

Un proceso de extracción líquido-líquido requiere generalmente de tres etapas, las cuales son: extracción líquido-líquido, recuperación y remoción del disolvente en el refinado. El equipo fundamental para este proceso es una columna de extracción a contracorriente. Generalmente estas columnas están diseñadas para manejar corrientes de desechos que contienen elevadas concentraciones de compuestos fenólicos, para obtener bajas concentraciones de fenoles en el refinado. La corriente de desecho se alimenta a la columna de extracción junto con el solvente, el efluente de salida se envía a la columna de destilación para recuperar el solvente que nuevamente es recirculado a la columna de extracción. Debido a que la solución acuosa a la salida del extractor puede llevar un alto contenido de solvente, se manda al agotador donde éste también se recupera y se genera un efluente acuoso que puede descargarse o ser reutilizada en la planta. Cuando la concentración no ha alcanzado los límites requeridos, mediante el uso de los equipos mencionados, se requiere utilizar una cuarta columna para llegar al nivel de concentración esperado.

El proceso de extracción líquido-líquido, genera dos tipos de efluentes, el de tipo orgánico que deberá ser dispuesto en forma comercial o enviándolo a quemado y el efluente acuoso, que deberá ser tratado finalmente en un sistema biológico dentro del centro de trabajo para llegar a la concentración de fenoles requerida, de no ser así, puede descargarse directamente.

En lo que respecta a la parte de afectación al ambiente, se tiene una ligera contaminación por emisión de vapores del disolvente seleccionado, siendo de aproximadamente 3% de pérdidas por este concepto.

### 2.12.7.1. Selección del Disolvente

La selección del disolvente adecuado para la extracción eficiente de fenoles, debe realizarse siguiendo varios criterios. Aquel relacionado con la capacidad de separación debe considerar la solubilidad, densidad, tensión interfacial, reactividad química, estabilidad y viscosidad. En cuanto al criterio sobre la habilidad extractiva del disolvente, debe tomarse en cuenta el coeficiente de distribución, la selectividad y la capacidad del mismo. Referente a la aceptabilidad del sistema total, debe estudiarse la corrosión, presión de vapor, inflamabilidad, toxicidad, recuperabilidad y costos.

#### a) Criterios relacionados con la separabilidad

- Solubilidad: el disolvente y la corriente de alimentación deben ser insolubles entre sí.
- Densidad: debe ser diferente para las dos fases, siendo la diferencia más crítica después del contacto, cuando el disolvente está saturado con el soluto.
- Tensión interfacial: es importante que la fase dispersa tenga gran tensión interfacial, para acelerar la coalescencia de las gotas. Por lo tanto, la presencia de surfactantes no es deseable, porque se estabiliza la dispersión bajándola.
- Reactividad química y estabilidad: el disolvente no debe inducir reacciones indeseables en el soluto y debe ser estable para evitar la oxidación.
- Viscosidad: cuando es elevada en cualquiera de las fases, se reduce la velocidad de transferencia de masa y se dificulta el sistema de bombeo, así como la transferencia de calor.

#### b) Criterios en base de la ejecución.

- Coeficiente de distribución: el coeficiente mide la tendencia del soluto para concentrarse en el disolvente. Los alcoholes son buenos disolventes para otros alcoholes, los compuestos aromáticos para otros aromáticos, etc.
- Selectividad: mide la capacidad del disolvente para extraer el soluto que se desea recuperar.
- Capacidad: para disolver una determinada cantidad de soluto.

C) Criterio que afecta la aceptabilidad del sistema completo como:

- Corrosividad: algunos disolventes corrosivos requieren materiales especiales de construcción para tanques, agitadores, etc., lo que ocasiona elevar los costos.
- Presión de vapor: cuando es alta como en el amoniaco o éter etílico, es difícil mantenerlos en estado líquido y además de que son peligrosos, la pérdida de disolvente es costosa y se complica la operación.
- Flamabilidad: mide los límites de inflamabilidad en base de la mezcla del disolvente con el aire para que se incendie. El punto de inflamación es la temperatura a la cual el disolvente se incendia por una flama y el punto de auto ignición, es cuando el disolvente se incendia con el aire por sí solo, sin necesidad de flama.
- Toxicidad: debe considerarse tres aspectos muy importantes: peligro para los operarios, peligro liberado al ambiente y peligro a los consumidores.
- Recuperabilidad: una vez que el soluto ha sido extraído por el disolvente, este debe separarse para su reuso, siendo la destilación el método usual, a menos que este cristalice.
- Compatibilidad con el sistema: debe considerarse la compatibilidad con el proceso que se está manejando, para evitar la generación de nuevos residuos.
- Costos: debe estudiarse cada caso para estimar los costos de operación y poder seleccionar el más económico.

Se han medido los coeficientes de distribución entre el fenol y las disoluciones acuosas y en mezclas de disolventes orgánicos (butil acetato e isopropil éter, butil acetato y octano, isopropil éter y octanol, isopropil éter y benceno, isopropiléter y tetracloruro de carbono y isopropil éter y octano). Los máximos coeficientes de distribución fueron obtenidos con mezclas alrededor del 50% de éter isopropílico y 50% de 1-octanol en volumen.

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

Los disolventes comúnmente empleados para la extracción de fenoles son:

- a) Aromáticos: benceno, tolueno, cumeno
- b) Aceites ligeros y alquitranes: aceite lubricante de gravedad 24 5 °API y temperatura flash 227°C, aceites hidrogenados
- c) Fosfatos de tricresilo
- d) Mezcla de ésteres de ácidos orgánicos: Phenosolvan (mezcla de ésteres alifáticos que ebullicen entre 110 a 114°C, subproducto de la síntesis de metanol que contiene arriba del 85% de butil acetato)
- e) Ésteres y cetonas: n-propil acetato, n-butil acetato, sec-butil acetato, metil-iso-butil-cetona, metil n-butil cetona
- f) Éteres: iso-propil-éter, éter etílico
- g) Otros disolventes: mezclas de benceno y tricloroetileno (en uso comercial), óxido de difenilo, tricloroetileno

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

El uso del ACL como disolvente, aun cuando no es el mejor para la extracción de los fenoles, cumple con uno de los puntos mencionados antes, como lo es la compatibilidad con el proceso. dentro de los productos de la planta catalítica se encuentra el ACL, lo que evita el uso de un diferente disolvente, con lo que se evita el problema de generar un nuevo residuo.

### 2.12.8. Concentración de la Corriente de Sosas Gastadas <sup>46</sup>

El proceso para la concentración de sosas gastadas de refinerías consta de un evaporador de múltiples etapas para separar una corriente de sosas gastadas concentrada de otros componentes como agua vaporizada y compuestos orgánicos volátiles. El sistema también contiene un condensador donde serán condensadas las corrientes de compuestos orgánicos, de hidrocarburos líquidos y de agua. El sistema consta de un eyector para aplicar vacío al tanque donde se vaporizan las sosas gastadas a una temperatura reducida, y al separador para remover los compuestos orgánicos volátiles. Los compuestos orgánicos volátiles son removidos con altas temperaturas.

Con este proceso se concentran las sosas gastadas, es decir se remueve el agua y compuestos orgánicos volátiles, incluyendo mercaptanos, para después bombear esta solución concentrada a un incinerador.

### 2.12.9. Incineración <sup>3, 11, 48</sup>

La incineración es un proceso de ingeniería que usa la descomposición térmica por la vía de oxidación para convertir los residuos en un material menos voluminosos, menos tóxico o nocivo. Los principales productos de la incineración son CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O y cenizas, mientras que los productos de interés primario debido a sus efectos ambientales, son compuestos que contienen azufre, nitrógeno, halógenos y metales pesados.

Si los productos de la combustión gaseosa contienen compuestos indeseables, se requiere un tratamiento secundario como otro quemado, limpieza o filtración para bajar la concentración a niveles aceptables, antes de liberarse a la atmósfera. Los sólidos y efluentes líquidos del tratamiento secundario pueden requerir un tratamiento previo a la última disposición.

La incineración ofrece los beneficios como reducir el volumen del residuo, eliminar completamente las bacterias dañinas y constituyentes de tipo viral, destruye los compuestos orgánicos tóxicos y ofrece la oportunidad de recuperar la energía del residuo.

Hay varias categorías de incineradores disponibles que pueden usarse en la descomposición térmica de los desechos procedentes de los procesos de la industria química.

Las normas propuestas por la Agencia para Protección al Ambiente (EPA), incluyen especificaciones en cuanto a tiempo de residencia, temperatura de combustión, exceso de aire, eficiencia de destrucción, eficiencia de combustión, eficiencia de agotamiento y cortes automáticos de carga. La EPA piensa que la incineración debe ser fuertemente impulsada, debido a que reduce o elimina el volumen y/o la toxicidad de los desechos a ser dispuestos en la tierra.

De acuerdo a un análisis de los tipos de incineradores existentes, realizado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), el incinerador adecuado para la eliminación de las sosas gastadas es el incinerador de residuos líquidos<sup>11</sup>, este tipo de incinerador es probablemente el más flexible y accesible a operarse, en general el requisito de la carga es que debe actuar como un líquido y que tenga una viscosidad menor a 10,000 cpoise, que es el máximo permisible para el bombeo. Algunos desechos son sólidos a temperatura ambiente, pero se funden al ser calentados, siendo así fácilmente bombeados y con una viscosidad que permite la atomización del residuo líquido en el quemador. Como en cualquier proceso de combustión, se requiere que el residuo sea homogéneo y con un calentamiento razonable.

Este incinerador encuentra aplicación para un rango de residuos, que van de cargas completamente combustibles a aquellas no combustibles, desde agua contaminada hasta compuestos orgánicos totalmente combustibles, así como solventes de desecho. Está equipado con un sistema de almacenamiento del residuo y tanques de estabilización para asegurar un flujo estable y homogéneo de la carga. Estos incineradores operan a temperaturas que varían de 820 a 1650°C, dependiendo de los requerimientos del proceso y los gastos de emisión se envían a un equipo de limpieza de gases

Por la naturaleza propia del sistema de incineración, hay formación de subproductos como óxidos de nitrógeno de azufre y principalmente óxido de sodio (polvo muy fino) generado por la presencia de sosa cáustica, lo cual puede corregirse mediante la adaptación de un sistema de lavado de gases al sistema de incineración. En la parte inferior del incinerador, hay formación de cenizas que deberán ser dispuesta finalmente.

#### **2.12.10. Inyección en Pozos Profundos <sup>11</sup>**

El proceso de disposición de residuos en pozos profundos, consiste en la perforación de varios miles de pies debajo de la superficie de la tierra, hasta encontrar formaciones rocosas en donde el desecho no pueda contaminar las fuentes subterráneas de agua potable. Estas rocas cuentan con la habilidad natural para aceptar y confinar estos residuos y debido a este confinamiento limitado, se cuenta con un método ambientalmente sano para confinar líquidos.

Los pozos de clase II, son los adecuados para actividades relacionadas con productos del petróleo, por lo que son los que se pueden utilizar para inyectar las sosas gastadas. Dichos pozos están sujetos a procesos de reglamentación para asegurar una adecuada protección del agua potable y están reglamentados por un programa generado por la EPA, esta reglamentación incluye datos sobre presión de inyección, pruebas mecánicas integrales, monitoreo y reporte de la presión monitoreada.

Los pozos que son retirados de servicio, deben ser taponados en forma segura, para prevenir cualquier movimiento del residuo, los cuales al estar perfectamente sellados confinarán perfectamente el desecho dentro de la zona de inyección.

Aunque el sistema de pozos de inyección profundos elimina totalmente el problema de realizar un tratamiento al efluente, representa un costo elevado en cuanto a la disposición misma del residuo, así como los gastos de transporte del producto a las instalaciones del pozo. Para realizar la disposición de estos desechos en pozos profundos, es necesario almacenarlos en un tanque específico para este fin, lo que implica una inversión para este tipo de almacenamiento, así como el correspondiente a la implementación del sistema de transporte desde el centro de trabajo.

#### **2.12.11. Tratamiento de Residuos de Agua que contienen Fenol <sup>44</sup>**

Un posible tratamiento para sustancias agresivas (tales como cianuros, sulfuros, sulfitos, tiosulfatos, mercaptanos, disulfuros, fenol, cresol, amonio y mezclas de estos) presentes en aguas de desecho, es la oxidación catalítica. El proceso consiste en poner en contacto el agua de desecho en una corriente de oxígeno sobre una combinación de metales del grupo VIII y grupo VIA o compuestos metálicos soportado en un compuesto inerte, como catalizador. Un ejemplo de catalizador soportado es el carbón activado y ejemplos de metales combinados incluyen NiMo, NiW y CoMo.

Las condiciones de operación de este tratamiento comprenden una temperatura entre 80 y 145°C, con un rango de presión entre 10 y 500psig, con un flujo de oxígeno de 1.5 a 5 moles por mol de COD.

#### **2.12.12. Regeneración de Sosa por Métodos Electroquímicos <sup>12</sup>**

El proceso consta de la electrólisis de una solución de sosas gastadas en tres compartimentos (celdas) para producir hidróxido de metales alcalinos, hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. El sulfuro de hidrógeno es oxidado a dióxido de sulfuro que es regresado a la celda electrolítica para formar ácido sulfúrico. La celda electrolítica consta de un ánodo de hierro, aluminio o zinc y un cátodo de hierro o zinc. La celda electrolítica tiene tres compartimentos separados por una membrana selectiva de intercambio iónico

La electrólisis es un proceso electroquímico de separación de cationes y/o aniones, el tipo de solución o electrolito que se utilice, la energía necesaria para la imposición de un potencial eléctrico entre el electrodo cargado positivamente (ánodo) y el cargado negativamente (cátodo), entre otras variables, dependen de lo que se quiere separar. El uso de una membrana selectiva entre el ánodo y el cátodo nos proporciona una mejor separación.

La regeneración de las sosas gastadas se realiza pasando esta a través de la celda electrolítica, donde una corriente eléctrica se aplica a un voltaje determinado. El agua de las sosas gastadas se electroliza, produciéndose hidrógeno y oxígeno. El oxígeno reacciona con los mercapturos de sodio para formar disulfuros, o con el sulfuro de sodio para formar azufre elemental u otros productos. Los disulfuros pueden separarse subsecuentemente de las sosas gastadas, por ejemplo, con una extracción con naftas.

Los iones de hidrógeno ( $H^+$ ), generados en la electrólisis del agua, reaccionan con el  $Na_2S$  presente para formar  $H_2S$ , el cual es calcinado para producir dióxido de azufre ( $SO_2$ ), este es oxidado electrolíticamente en presencia de agua para formar  $H_2SO_4$  para proveer de iones  $H^+$  los cuales se requieren en la electrólisis del sulfuro de sodio. La electrólisis del sulfuro de sodio también genera iones de sodio ( $Na^+$ ) que reaccionan en presencia de agua para formar hidróxido de sodio e hidrógeno.

La regeneración electrolítica nos proporciona una notable disminución en mercaptanos y sulfuros contenidos en las sosas gastadas, pero presentan resultados no satisfactorios cuando los sulfuros están presentes en la solución cáustica, cuando ésta es regenerada, ya que los sulfuros no forman solamente azufre elemental, forma otros productos como sulfitos, sulfatos, etc., que pueden precipitar de la solución cáustica y provocar la neutralización de las sosas gastadas y otros efectos indeseables.

### 2.12.13. Recuperación de Ácidos Nafténicos <sup>41</sup>

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

### 2.12.14. Regeneración de Hidróxido de Sodio <sup>43</sup>

La regenerar hidróxido de sodio a partir de sosas gastadas sulfurosas, mediante este proceso, se realiza, calentando la solución acuosa de sulfuro de sodio en presencia de un metal seleccionado, el cual está formado de hierro y cobalto, durante un tiempo y temperatura suficiente para formar un sulfuro metálico, hidróxido de sodio e hidrógeno molecular. El rango de temperatura es entre 380 y 425°C, preferentemente 400°C, con un tiempo de reacción entre 30 minutos y 2 horas. La reacción que ocurre es del siguiente tipo:

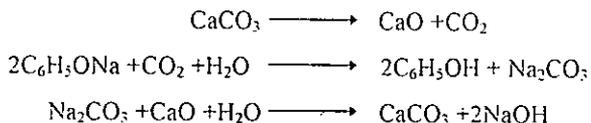


El rango de tamaño de las partículas metálicas para esta reacción está entre 38 y 1200 micrones, pero preferentemente es de entre 50 y 150 micrones, la estequiometría dice que debe existir al menos un mol de metal por cada dos moles de sulfuro de sodio.

### 2.12.15. Regeneración de Disoluciones Alcalinas de Cresilatos <sup>39</sup>

Se trata de un proceso para recobrar NaOH y fenoles de soluciones de cresilatos de sosas gastadas utilizando un par de reactores de lecho fluidizado en serie. Los fenoles son recuperados como una solución de compuestos orgánicos que contiene Fenoles y/o anilinas.

Básicamente este proceso incluye tres reacciones químicas comunes:



Un análisis de estas reacciones muestra que los resultados netos es una inter reacción para formar fenol y NaOH a partir de fenolatos de sodio. En la primera reacción el  $\text{CaCO}_3$  es calcinado para obtener  $\text{CaO}$  y  $\text{CO}_2$  que puede ser utilizado como reactante en las siguientes reacciones. En la segunda reacción la solución de sosas gastadas se neutraliza con una corriente de  $\text{CO}_2$ , los fenolatos se hidrolizan y los componentes de sosas gastadas se convierten a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En la primera reacción, la sosa libre es regenerada por la reacción de caustización familiar donde el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  reacciona con el  $\text{CaO}$  y agua para formar  $\text{CaCO}_3$  sólido y NaOH.

Este proceso es una unidad integral donde el flujo de entrada es sosa gastada y los productos son disoluciones alcalinas y orgánicas. La disolución orgánica puede ser una disolución de cresoles conteniendo fenoles, cresoles y otros derivados fenólicos, o con una aminólisis, anilinas estarán presentes en la disolución. Este proceso consta de una calcinación y calentamiento del carbonato de calcio en un reactor de lecho fluidizado, mandando el  $\text{CO}_2$  gaseosos formado en el primer reactor de lecho fluidizado al segundo reactor donde la sosa gastada reacciona para formar fenoles, y dependiendo de la temperatura se formara carbonato o bicarbonato; convirtiendo la mezcla de cresoles vaporizados formada a una mezcla de cresoles en disolución, reaccionando el carbonato de sodio obtenido directa o indirectamente del segundo reactor de lecho fluidizado con el óxido de calcio del primer reactor en la sección de recuperación; y reciclando el carbonato de calcio formado en la sección de recuperación alcalina del primer reactor de lecho fluidizado mientras se recupera el hidróxido de sodio formado en la sección de recuperación alcalina.

## CAPÍTULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Factores para la Elección del Tratamiento de Sosas Gastadas

De acuerdo al análisis de las tecnologías existentes se ha de elegir la tecnología adecuada para probarla experimentalmente en el laboratorio. Esta tecnología fue elegida tomando en cuenta varios factores, tanto técnicos como de compatibilidad con las Refinerías, y de igual forma se consideraron los factores ambientales, ya que las normas ecológicas, para la descarga de desechos, son cada vez más estrictas.

Un punto importante a considerar en el desarrollo de la tecnología es que en algunas Refinerías del Sistema Nacional de Refinerías (SNR), como en la de Tula y Salamanca, existe construida parte de una planta de tratamiento de sosas gastadas, la cual tuvo algunos problemas, por lo cual se interrumpió su construcción. De tal manera que hay equipos instalados que pueden ser utilizados con la tecnología desarrollada en el laboratorio.

Otro de los factores a considerar para el desarrollo de la tecnología es el evitar la generación de nuevos residuos, ya que estos representan problemas de manejo y disposición para las Refinerías. Por lo que se busca una tecnología ecológica con la mínima generación de residuos.

Otro factor importante a considerar en el desarrollo del proceso es la posibilidad de extraer los compuestos orgánicos, específicamente los compuestos fenólicos, de la corriente de sosas gastadas, con el fin de revalorizarlos. Además de que son compuestos altamente tóxico si no son manejados adecuadamente.

Como en todo proceso, se busca el mínimo de costo en materias primas e instalación de equipos, para que el proceso sea rentable.

Siguiendo los parámetros anteriormente descritos para la elección de la tecnología a probar experimentalmente en el laboratorio, se han elegido dos procesos, como se describe en la sección 3.3.

### **3.2. Caracterización de las Corrientes de Sosas Gastadas**

Para poder comenzar con un trabajo eficiente es necesario conocer las características de las corrientes con que se trabaja, además, como se ha mencionado anteriormente, la composición y concentración de los compuestos presentes en las sosas gastadas, varían de acuerdo al proceso del que provenga y de las condiciones de operación. Es por ello que es necesario efectuar una caracterización a cada muestra que se trabaje. La caracterización consiste en medir diferentes parámetros, estos parámetros son los siguientes:

1. Determinación de pH
2. Determinación de gravedad específica
3. Determinación de alcalinidad y porcentaje gastado
4. Determinación de sulfuros y mercapturos
5. Determinación de fenoles y tiofenoles

Las muestras utilizadas en el presente trabajo se eligieron considerando la cantidad de compuestos fenólicos que contienen de acuerdo a la información proporcionada por trabajos anteriores de caracterización de las corrientes de sosas gastadas, con el objetivo de recuperar dichos compuestos.

Las muestras utilizadas se mencionan en la tabla 1<sup>48</sup>.

Tabla 1. Muestras de Sosas Gastadas.

MUESTRA	PLANTA-TANQUE	PROCESO	REFINERÍA
I	FCC-2/139-F	Oximer Gasolina	Tula
II	FCC-2/139-F	Oximer Gasolina	Tula
III	FCC-2/11-E	Merox Gasolina	Salamanca
IV	TV-100	Mezcla de sosas	Tula

### 3.3. Procesos para el Tratamiento de Sosas Gastadas

#### 3.3.1. Proceso de Neutralización con $H_2SO_4$

El primer proceso que se eligió es un tratamiento que en su parte principal se efectúa una neutralización de las sosas gastadas con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado.

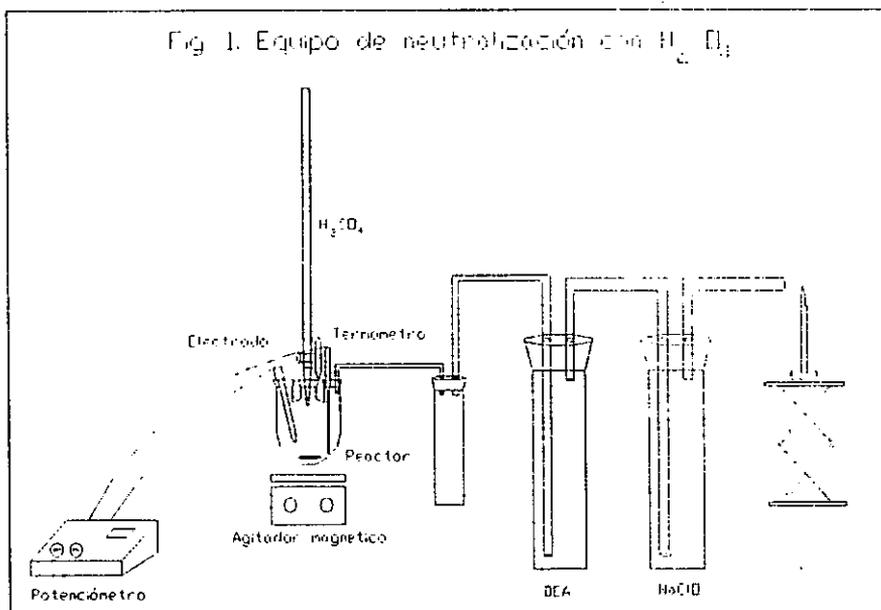
El proceso comienza con la neutralización de las sosas gastadas, esta neutralización se realiza en un matraz de tres bocas. En una de las bocas es introducido un electrodo de vidrio, el cual nos sirve para monitorear el pH, de esta manera se sabe cuando parar la adición del  $H_2SO_4$  concentrado. En una segunda boca del matraz se colocan en forma paralela un termómetro, este termómetro tiene dos funciones importantes: la primera es que la neutralización debe mantenerse en un rango de temperatura arriba de  $50^{\circ}C$  para asegurarse de que los gases que se forman, principalmente el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), sean separados; y segundo, como el pH depende de la temperatura es necesario mantener permanentemente sumergido el termómetro dentro de la disolución en reacción.

En esta segunda boca también se coloca una manguera de salida, la cual sirve para mandar los gases generados a un sistema de lavado; este sistema de lavado consta de tres columnas, la primer columna, que está vacía, nos sirve para prevenir que las soluciones de las siguientes columnas se reflujan al matraz de neutralización. En la segunda columna se coloca una disolución de dietanol amina (DEA) con una concentración de 5 M. En la tercer columna se coloca una disolución al 12% en peso de hipoclorito de sodio. Estas dos disoluciones tienen la función de lavar los gases que se generan de la reacción.

En la tercera boca del matraz se coloca una bureta la cual nos servirá para adicionar el  $H_2SO_4$  con un flujo adecuado, ya que si el flujo es alto la reacción se torna violenta, ya que ésta es exotérmica y se generan gases con la reacción.

La reacción debe estar perfectamente agitada por lo que es necesario colocar una mantilla de agitación magnética.

El sistema de reacción se muestra en la figura 1.



La reacción termina cuando se alcanza un pH de 9 o menor, ya que a este pH se separan de manera cuantitativa los fenoles. Al término de la reacción aparecen tres diferentes fases, la superior es la fase orgánica, la intermedia es una fase acuosa y la inferior es una fase sólida (la cual llamaremos sólidos 1). Estas fases son separadas por métodos físicos, es decir la parte sólida es decantada de las otras dos fases, mientras que la acuosa es separada de la fase orgánica introduciendo estas en un embudo de separación.

Una vez que se han separadas las fases es necesario realizar la caracterización de cada una de ellas para continuar con la siguiente parte del proceso. Como lo que se requiere es una concentración de 0.5 ppm de fenoles en la fase acuosa, la siguiente parte del proceso consta de una extracción líquido-líquido, para disminuir la concentración de los compuestos fenólicos indeseables.

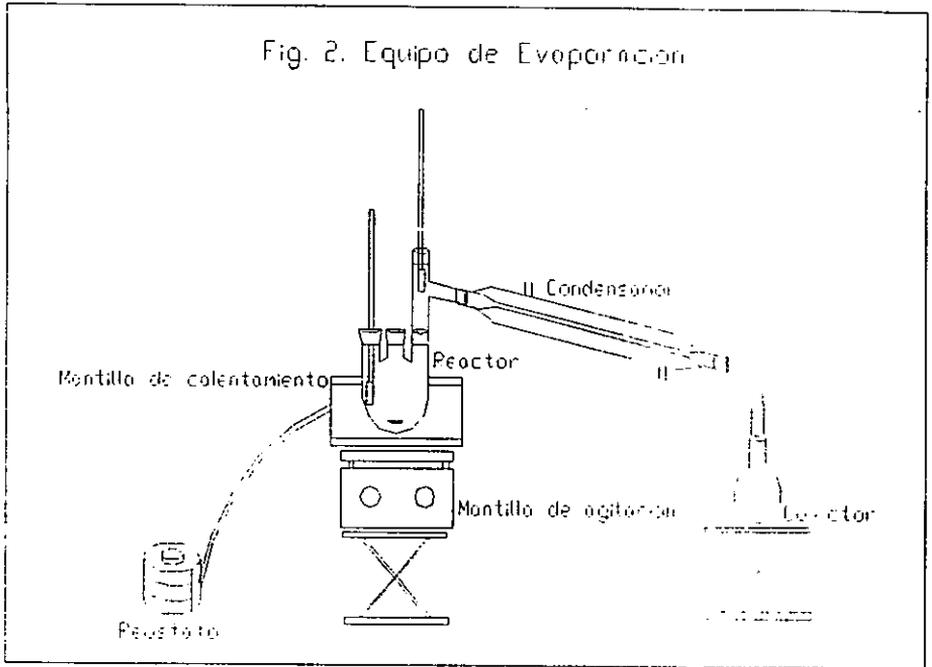
La extracción líquido-líquido se realiza en dos etapas, la primera consiste en mezclar una parte de fase acuosa con cinco partes de disolvente de extracción (ACL), esta mezcla se realiza en un vaso de precipitados con agitación magnética, para permitir un adecuado contacto entre las dos fases y de esta manera aumentar la eficiencia de la separación subsecuente. La segunda parte de la extracción como ya se mencionó, consiste en separar las fases, esto se realiza vertiendo la mezcla formada en un embudo de separación. Una vez separadas las fases, la parte acuosa es caracterizada para conocer la concentración de fenoles remanentes.

Después de la extracción la fase acuosa es evaporada para eliminar los sólidos que contiene y de igual manera para tratar de disminuir la concentración de compuestos fenólicos. Esta evaporación se realiza en un sistema simple de destilación, el cual se muestra en la figura 2.

Después de la evaporación, se caracteriza el destilado para conocer la cantidad de fenoles que permanecen en la fase acuosa, y de esta manera saber si se ha logrado bajar la concentración de compuestos fenólicos a los niveles que indica la norma.

Con el proceso anteriormente descrito se logra uno de los principales objetivos el cual es extraer los compuestos fenólicos, pero también se generan residuos sólidos de este proceso, por lo que se consideró probar un segundo proceso con el cual además de poder extraer los compuestos fenólicos, se puede regenerar el hidróxido de sodio (NaOH), sin formar nuevos residuos sólidos.

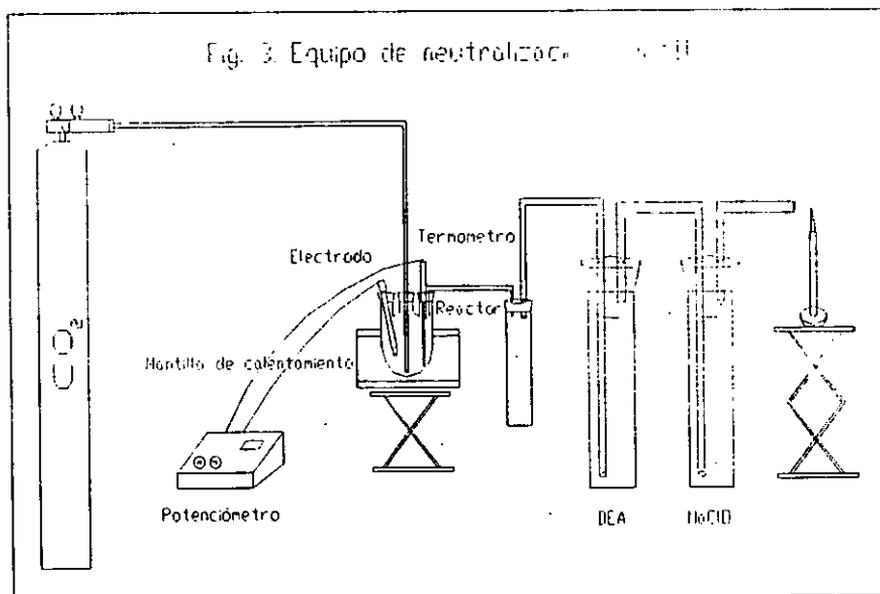
Fig. 2. Equipo de Evaporación



### 3.3.2. Proceso de Neutralización con $\text{CO}_2$

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. Este segundo proceso consiste también de una neutralización, pero en este caso el reactivo de neutralización es bióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

El equipo para la neutralización con  $\text{CO}_2$  es similar al que se utilizó en la neutralización con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , las diferencias con respecto a éste es que en la boca donde se conectaba la bureta, ahora se coloca un tubo el cual está conectado a un cilindro, que nos sirve para burbujear el  $\text{CO}_2$  al matraz de reacción. La segunda diferencia es que en esta neutralización no se coloca la mantilla de agitación, ya que el gas que se está burbujear produciendo la turbulencia necesaria para el mezclado de los compuestos en el reactor; por lo que no es necesaria la agitación. La tercer diferencia es que en esta neutralización se requiere colocar una manta de calentamiento para mantener la reacción por arriba de los  $50^\circ\text{C}$ , ya que el  $\text{CO}_2$  es un gas de enfriamiento, y lo que se desea es mantener una temperatura promedio de  $50^\circ\text{C}$  para poder eliminar el  $\text{H}_2\text{S}$  que se genera en la reacción. Las otras partes del equipo como son el sistema de lavado de los gases que se generan en la reacción y el sistema de monitoreo de pH y temperatura se mantienen igual que en la neutralización con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El sistema para la neutralización se muestra en la figura 3.



De la neutralización con  $\text{CO}_2$  se generan dos fases, la superior es una fase orgánica, mientras que la fase inferior es una disolución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$  en agua. Estas fases generados son separadas con el empleo de un embudo, la eficiente separación es de suma importancia para poder continuar adecuadamente con el proceso, ya que si la separación de las fases no se realiza de manera eficiente los resultados de la siguiente parte del proceso serán afectados.

Una vez que se separan las fases, la disolución acuosa es sometida a una evaporación. La evaporación se realiza en un sistema simple de destilación, similar al que se muestra en la figura 2. De esta evaporación se obtienen dos corrientes, la fase acuosa y un residuo sólido, los cuales son cristales de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Para asegurarse de que los resultados obtenidos son los esperados, se efectúa una caracterización de las fases generadas.

Ya que se han caracterizado los sólidos obtenidos, estos son calcinados en una mufla con un intervalo de temperaturas entre  $320$  y  $380^\circ\text{C}$ , la calcinación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  producir  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ <sup>12</sup>. El tiempo de calcinación experimental es aproximadamente de 3hrs, aunque las muestras que se calcinaban se mantenían dentro de la mufla por un tiempo de aproximadamente de 12 horas, se observó que después de 3 horas ya no hay un significativo cambio. En la calcinación se generan vapores los cuales no fueron caracterizados, ya que estos no se colectaron.

Una vez generado el  $\text{Na}_2\text{O}$ , estos sólidos son hidrolizados, con lo que se regenera el hidróxido de sodio. La hidrólisis se realiza disolviendo los sólidos de  $\text{Na}_2\text{O}$  en una cantidad medida de agua. Esta cantidad de agua está determinada por la concentración de  $\text{NaOH}$  deseada.

### **3.4. Caracterización de las Corrientes Generadas**

#### **3.4.1. Caracterización de las Corrientes Generadas en el Proceso de Neutralización con $H_2SO_4$**

Los análisis que se realizan para seguir el comportamiento del procesos son los siguientes:

- La fase orgánica generada en la neutralización se analiza por cromatografía de gases con detector de masas
- La fase sólida que se obtiene directamente de la neutralización se analiza por espectroscopia de UV para determinar fenoles y tiofenoles. Además se determinan sulfatos en esta fase por titulación colorimétrica
- La fase acuosa se analiza por espectroscopia de UV para determinar fenoles y tiofenoles
- La fase acuosa que se obtiene de la extracción se analiza por espectroscopia de UV
- La fase sólida que se obtiene de la vaporización se analiza por espectroscopia de UV al igual que la fase acuosa que se obtiene

#### **3.4.2. Caracterización de las Corrientes Generadas en el Proceso de Neutralización con $CO_2$**

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

- La fase orgánica se analiza por cromatografía de gases con detector de masas
- A los sólidos obtenidos de evaporar la fase acuosa se les determinan  $Na_2CO_3$  por titulación colorimétrica, también se determinaron 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

### 3.5. Métodos de Caracterización de las Corrientes Generadas en los Procesos Aplicados a Nivel Laboratorio

Para saber si las reacciones propuestas se efectúan como teóricamente se esperan es necesario realizar la caracterización de cada fase que se obtiene a lo largo de los procesos, por ello las fases se caracterizarán por diferentes métodos de acuerdo a lo que se espera obtener teóricamente. Los métodos mencionados son los siguientes:

#### 3.5.1. Determinación de pH<sup>32, 48</sup>

El pH se determinó por lectura directa a una temperatura de 25°C, de acuerdo al método ASTM D 1293-84. Con este método se determina el pH por medidas electrométricas con un potenciómetro utilizando un electrodo de vidrio como sensor.

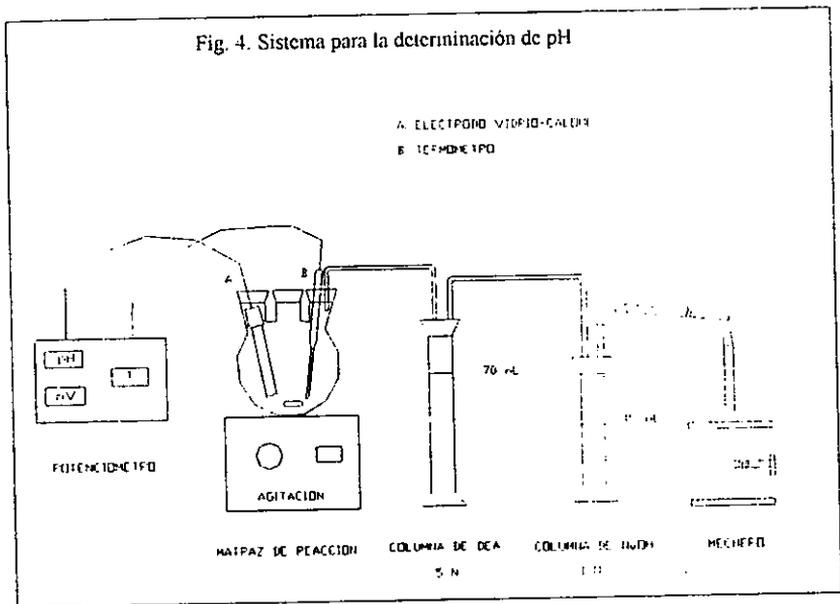
El procedimiento para realizar la medición de pH es el siguiente.

- El potenciómetro se estandariza con soluciones tampón de hidróxido de calcio (pH 12.75), bicarbonato de sodio-carbonato de sodio (pH 10.0) y ftalato doble de hidrógeno y potasio (pH 4.00), esta estandarización se realiza de acuerdo al método mencionado.
- Se coloca la muestra en un matraz limpio, aplicando agitación con una barra magnética, la cual se mantiene durante el tiempo que dure la medición. El matraz que se utiliza es de tres bocas, en una de las bocas se introduce el electrodo de vidrio, una segunda boca se utiliza para poner una manguera de la cual se mandan a lavar los vapores que se emiten. El sistema para lavar los vapores, o gases en caso que los halla, consta de una primera columna que contiene DEA con una concentración de 5M, después de esta torre se tiene una segunda columna que contiene hidróxido de potasio (KOH) al 50 % peso. En esta segunda boca se introduce también el termómetro. La tercera boca es cerrada con un tapón. El sistema se muestra en la figura 4.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

- Se introduce el electrodo, y el termómetro a la muestra y se toma el valor de pH hasta que no hay variaciones en la lectura, esto se repite hasta que en dos lecturas diferentes no haya una diferencia mayor de 0.03 unidades de pH. Se registra la temperatura y el pH de la lectura

El potenciómetro utilizado es de la marca extech modelo 695, el cual esta equipado con un sensor de temperatura y un electrodo.



### 3.5.2. Determinación de la Gravedad Especifica <sup>17, 33, 48</sup>

La determinación de la gravedad especifica se realizó por lectura directa a una temperatura de 20°C, de acuerdo al método ASTM D 1298. De acuerdo a éste la determinación de gravedad especifica se realiza por medida directa con un hidrómetro de una escala conveniente.

El procedimiento para realizar la medición es el siguiente:

- Se coloca la muestra en un baño para mantener la temperatura a 20°C y de igual manera el hidrómetro se lleva a una temperatura cercana a la de la muestra.
- Una vez que se tiene la temperatura deseada se toma la lectura como es indicado en el método.
- Durante la lectura la temperatura no debe variar mas de 0.5°C.

### 3.5.3. Determinación de Alcalinidad y % Gastado de Sosas <sup>19, 34, 48</sup>

La alcalinidad de una disolución se define como la cantidad de un ácido con el cual una cantidad unitaria de disolución puede reaccionar para formar una sal. La alcalinidad de una agua residual se debe principalmente a la presencia de compuestos básicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, carbonato de sodio e hidróxido de amonio

La determinación de alcalinidad se realiza a partir de las curvas potenciométricas de pH, de acuerdo al método UOP 209-76T. El sistema para esta determinación es similar al sistema para la determinación de pH, el cual se muestra en la figura 1. Para determinar los puntos de equivalencia se traza una gráfica de diferencial de pH contra diferencial de volumen (primera derivada), el máximo determina el punto final o punto de equivalencia. El primer punto determina la base fuerte presente.

La base fuerte se calcula como sigue:

$$\text{Base fuerte (B), \% en peso de NaOH} = \frac{4 * B * N * O}{W * R}$$

Donde.

B = Volumen de ácido utilizado en mililitros para alcanzar el primer punto de equivalencia aproximadamente a un pH 9.

N = Concentración del ácido en normalidad

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

W = Peso de la muestra en gramos.

R = Volumen en mililitros de la alicuota utilizada para medición.

La alcalinidad total se determina a partir del segundo punto de equivalencia, mencionado anteriormente.

$$\text{Alcalinidad total (A) \% en peso de NaOH} = \frac{4 * A * N * O}{W * R}$$

Donde :

A = Volumen de ácido utilizado en mililitros para alcanzar el segundo punto de equivalencia aproximadamente a un pH de 3.

N = Concentración del ácido en normalidad.

O = Volumen en mililitros al cual la muestra es originalmente diluida.

W = Peso de la muestra en gramos.

R = Volumen en mililitros de la alicuota utilizada para la medición.

El porcentaje gastado se calcula de la siguiente manera:

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

A = Alcalinidad total (% en peso).

B = Base fuerte (% en peso).

### 3.5.4. Determinación de Sulfuros y Mercapturos<sup>34,48</sup>

La determinación de sulfuros y de mercapturos se realiza a partir de las curvas potenciométricas de mV, de acuerdo al método UOP 209-76T. El sistema para esta determinación es similar al de la determinación de pH (figura 1) Para determinar los puntos de equivalencia se traza una gráfica de diferencial de voltaje contra diferencial de volumen (primera derivada), el máximo determina el punto final o punto de equivalencia. El primer punto determina la cantidad de sulfuros presentes.

La cantidad de sulfuro de sodio se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{Sulfuro de sodio, \% en peso} = (16 * A * N) / W_1$$

Donde:

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

N = Normalidad de la disolución de nitrato de plata.

W<sub>1</sub> = Peso de la muestra en gramos.

El segundo punto de equivalencia determina la cantidad de mercapturos de sodio presentes

La cantidad de mercapturos de sodio se calculan de la siguiente forma:

$$\text{Mercapturos de sodio, \% en peso} = (32 * (B - A) * N) / W_1$$

Donde:

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

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

N = Normalidad de la disolución de nitrato de plata.

W<sub>1</sub> = Peso de la muestra en gramos.

### 3.5.5. Determinación de Fenoles y Tiofenoles<sup>55, 48</sup>

Para la determinación de los compuestos fenólicos y compuestos de azufre se realizaran dos diferentes pruebas de acuerdo al tipo de fase que se tenga. Para las fases acuosas y sólidas se determinarían por métodos espectroscópicos, es decir por espectroscopia de UV; mientras que para las fases orgánicas se utilizará la cromatografía de gases con detector de masas.

Para las fases acuosas y sólidas la cantidad de fenoles y tiofenoles se determina a partir de los valores de absorbancia obtenidos de los espectros de absorción ultravioleta, de acuerdo al método UOP 262-59.

Las lecturas de absorbancia se realizan en las siguientes longitudes de onda

λ(nm)	235.92	262.63	289.82	325.19	350.13
-------	--------	--------	--------	--------	--------

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

$$A_d^{290} = A^{325} + ((325-290)/(350-325)) * (A^{325} - A^{350}) = 0.0099$$

$$A_d^{265} = A^{325} + ((325-265)/(350-325)) * (A^{325} - A^{350}) = 0.0124$$

$$A_d^{238} = A^{325} + ((325-238)/(350-325)) * (A^{325} - A^{350}) = 0.0150$$

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

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

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

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

Para calcular la absorptividad que determinará la cantidad de fenoles y tiofenoles, es necesario conocer la concentración de la muestra. Los valores de absorbancia que se registren en las longitudes de onda mencionadas deben estar entre 0 y 0.8. La concentración se calcula con la siguiente ecuación:

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

donde:

W = peso de la muestra en miligramos.

V<sub>1</sub> = volumen en mililitros de la alícuota tomada en la primera disolución.

V<sub>2</sub> = volumen en mililitros a la cual se afora en la primera disolución.

V<sub>3</sub> = volumen en mililitros de la alícuota tomada en la segunda disolución.

V<sub>4</sub> = volumen en mililitros a la cual se afora en la segunda disolución.

V<sub>5</sub> = volumen en mililitros de la alícuota tomada en la tercera disolución.

V<sub>6</sub> = volumen en mililitros a la cual se afora en la tercera disolución.

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

$$\begin{aligned} \text{Fenoles, \% en peso} &= 4.42 a^{290} - 0.71 a^{265} \\ \text{Tiofenoles, \% en peso} &= -0.25 a^{290} + 0.88 a^{265} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \text{Fenoles + Tiofenoles, \% en peso} &= 4.42 a^{290} \\ \text{Tiofenoles, \% en peso} &= 5.30 a^{290} \end{aligned}$$

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

Para la determinación de fenoles y compuestos de azufre en fases orgánicas se prepara una muestra con una concentración de  $0.7 \mu\text{g/L}$  en alcohol metílico grado HPLC. Se toma una alícuota de  $0.1 \mu\text{l}$  la cual se introduce directamente en el equipo de cromatografía. Los resultados que se obtienen son dos; el primero es los compuestos que están presentes y el segundo es la composición de los compuestos presentes en la muestra.

### 3.5.6. Determinación de Sulfatos <sup>36</sup>

La cantidad de sulfatos es determinada por titulación<sup>28</sup>. Los sulfatos son precipitados como sulfato de bario en una disolución ácida, el precipitado es filtrado y disuelto en un exceso medido de disolución estándar de EDTA en presencia de disolución de amoníaco. Después el exceso de EDTA es titulado con disolución estándar de cloruro de magnesio utilizando solocromo negro como indicador.

### 3.5.7. Determinación de Carbonato de Sodio <sup>37</sup>

La determinación de carbonato de sodio se realiza por titulación<sup>29</sup>. Se pesa una cantidad conocida de cristales, estos son disueltos en 250 ml de agua, se toma una alícuota de 25 ml para titular con disolución estándar de HCl 0.1 M, utilizando anaranjado de metilo como indicador. El punto de inflexión se encuentra cuando la disolución vira de color rojo a transparente.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 4.1. Resultados de la Caracterización de las Muestras de Sosas Gastadas

##### 4.1.1. Caracterización de la Muestra I del Tanque 139-F

Para poder realizar el balance de materia es necesario conocer la caracterización de las muestras originales con las que se realizaron las corridas del proceso, es por ello que se caracterizó la muestra 1 del tanque 139-F. Los resultados de la caracterización se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Caracterización de la muestra 1 del tanque 139-F

PLANTA	OXIMER (FCC2)
TANQUE	139F
pH (25°C)	13.11
Gravedad específica(20/4°C)	1.259
Alcalinidad total (%peso NaOH)	26.44
%Gastado (bases débiles)	25
Na <sub>2</sub> S (% peso)	0.656
Mercaptanos (% peso)	1.134
Fenoles (% peso)	25.19
Tiofenoles (% peso)	12.92

##### 4.1.2 Caracterización de la Muestra II del Tanque 139-F

Los resultados de la caracterización de la muestra de sosas gastadas se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Caracterización de la muestra II del tanque 139-F.

PLANTA	OXIMER (FCC2)
TANQUE	139F
pH (25°C)	13.11
Gravedad específica(20/4°C)	1.176
Alcalinidad total (%peso NaOH)	10.318
%Gastado (bases débiles)	26.30
Na <sub>2</sub> S (% peso)	1.114
Mercaptanos (% peso)	0.1
Fenoles (% peso)	19.97
Tiofenoles (% peso)	6.81

#### 4.1.3 Caracterización de la Muestra III del Tanque 11-E<sup>48</sup>

Los resultados de la caracterización de la muestra de sosas gastadas se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 Caracterización de la muestra III del tanque 11-E.

PLANTA	MEROX (FCC2)
TANQUE	11E
pH (25°C)	13.62
Gravedad específica(20/4°C)	1.136
Alcalinidad total (%peso NaOH)	5.91
%Gastado (bases débiles)	30.95
Na <sub>2</sub> S (% peso)	0.029
Mercaptanos (% peso)	0.026
Fenoles (% peso)	5.76
Tiofenoles (% peso)	0.53

#### 4.1.4 Caracterización de la Muestra IV del Tanque TV-100 <sup>48</sup>

Los resultados de la caracterización de la muestra de sosas gastadas se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Caracterización de la muestra IV del tanque TV-100

TANQUE	TV-100
pH (25°C)	13.4
Gravedad específica(20/4°C)	1.153
Alcalinidad total (%peso NaOH)	14.99
%Gastado (bases débiles)	54.69
Na <sub>2</sub> S (% peso)	5.8
Mercaptanos (% peso)	0.66
Fenoles (% peso)	1.98
Tiofenoles (% peso)	1.64

#### 4.2 Resultados del Tratamiento de Sosas Gastadas

##### 4.2.1. Resultados del Tratamiento con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Siguiendo el primer proceso para el tratamiento de sosas gastadas descrito en el capítulo III se han realizado diversas corridas de este. Las corridas fueron realizadas con la muestra I obtenida del tanque 139-F de la Refinería de Tula; las corridas realizadas se mencionan en la Tabla 6.

Tabla 6 Reacciones de Neutralización de la muestra 139F con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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

En las tres primeras neutralizaciones no se realizó ningún tipo de análisis, tampoco se continuó con el proceso debido a que nos percatamos que en el momento de realizar las neutralizaciones parte de la DEA de la segunda columna de lavado de gases, se estaba reflujando a la muestra lo que nos provocaba que se diluyera dicha muestra, por lo cual se determinó que estas tres neutralizaciones no eran confiables y no se continuó con el proceso. Por lo que se determinó colocar una columna vacía entre el reactor y la columna de DEA.

Las otras corridas que no se tomaron en cuenta fueron las corridas 4, 5, 6, 9 y 10, esto se debió a que se tuvieron algunos errores experimentales y de medición por lo que los resultados no eran confiables para la posterior caracterización y 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, ya que en las otras corridas se tuvieron algunos problemas.

En la Tabla 7 podemos ver un balance de materia total, tomando en cuenta el promedio de las corridas realizadas.

Tabla 7. Balance de materia total del proceso de neutralización con  $H_2SO_4$ .

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

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

Como se mencionó en el capítulo III la fase orgánica fue caracterizada mediante cromatografía de gases con detector de masas. Los compuestos detectados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. 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 composición promedio de la fase orgánica se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Composición de la fase orgánica obtenida de la neutralización con  $H_2SO_4$

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

Un punto muy importante que debe mencionarse, es que después de separar la fase orgánica y dejarla enfriar hasta temperatura ambiente, en esta fase se presenta una precipitación, por lo que es necesario realizar una nueva separación de la segunda fase sólida (a la que llamaremos sólidos 2) que aparece de la fase acuosa. Para diferenciar las dos fases sólidas que se generan en el proceso total; a la fase sólida que se genera en el momento de la neutralización la llamaremos sólidos 1.

La fase acuosa obtenida de esta segunda separación se caracteriza mediante espectroscopia de UV, para detectar los compuestos fenólicos y azufrados. Los resultados que se obtuvieron se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Composición de la fase acuosa obtenida de la neutralización con  $H_2SO_4$

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 se caracteriza con espectroscopia de UV. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Composición de la fase sólidos 1 obtenida de la neutralización con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Corrida	Cantidad obtenida (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% peso)	Otros (% peso)
7	148.1	-	-	-	-
8	158.0	-	-	-	-
11	167.9	-	-	-	22.09
12	127.0	17.16	0.73	59.02	30.5
13	154.3	11.15	0	58.35	38.38
14	148.0	6.56	0.43	54.63	38.35
15	153.6	7.25	0	54.40	32.58
PROMEDIO	151.0	10.53	0.29	56.6	32.38
DESV. STD.	12.6	4.86	0.36	2.42	6.72

Nota: - estas muestras no fueron caracterizadas.

La caracterización de los sólidos 2, los cuales se forman al enfriarse la fase acuosa que proviene de la neutralización con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, también fue caracterizada por espectroscopia de UV. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Composición de la fase de sólidos 2 obtenida de la neutralización con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Corrida	Cantidad obtenida (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% 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	31.96/23.6
13	135.9	0.2	0.2	58.15	41.45/24.6
14	123	0.4	0.2	70.01	29.39/27.1
15	109.9	0.3	0.3	69.49	29.91/34.2
PROMEDIO	103.2	1.4	0.3	66.12	32.18/98.3
DESV. STD.	30.6	2.1	0.2	5.49	2.2

En la Tabla 13 se muestra la composición promedio (% peso) de las cuatro corrientes de salida que se obtuvieron con la neutralización con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabla 13. 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
(% peso)	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
(% peso)	12.92	27.95	1.70	0.29	0.30			
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g)	--	--	--	85.60	68.23	--	153.83	--
(% peso)	--	--	--	56.69	66.12			
NaOH (g)	98.47	--	--	--	--	98.47	--	--
(% peso)	26.44	--	--	--	--			
H <sub>2</sub> O (g)	125.35	--	129.1	--	--	125.35	129.1	--
(% peso)	33.66	--	68.18	--	--			
Otros (g)	6.67	11.31	24.67	49.20	32.18	6.67	117.36	--
(% peso)	1.79	9.68	27.60	32.21	30.14			
Suma (g)	372.4	116.8	89.4	151.0	103.2	372.4	527.36	
(% peso)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0			

Ya que no se midió experimentalmente la cantidad de H<sub>2</sub>S que se produce en la neutralización, para determinarla se recurre a la siguiente reacción.



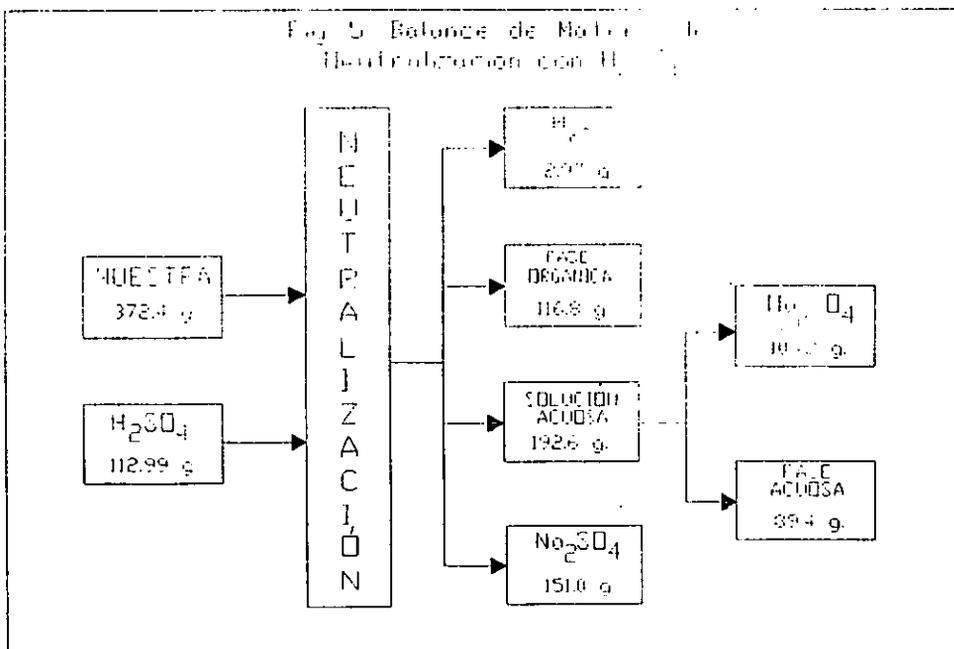
Para realizar este cálculo se considera, por simplicidad, que la única reacción para producir H<sub>2</sub>S es la anterior, aunque realmente también los mercapturos de sodio (NaRSH) reaccionan para formar H<sub>2</sub>S. Como no es posible conocer el peso molecular de cada mercapturo presente, y por otra parte el peso molecular del H<sub>2</sub>S es siempre menor que el de cualquier mercapturo presente, por lo que la cantidad de H<sub>2</sub>S calculada, considerando solo esta reacción, es la máxima que se puede generar. Realizando los cálculos necesarios para obtener la cantidad de H<sub>2</sub>S en masa, el resultado es 2.97 g.

La cantidad necesaria de ácido sulfúrico para realizar las neutralizaciones para alcanzar un pH promedio de 8 se muestra en la tabla 14.

Tabla 14. Cantidad de ácido sulfúrico utilizado en la neutralización.

Corrida	Cantidad $H_2SO_4$ (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

El balance de materia de la neutralización se muestra en un diagrama de bloques en la figura 5.



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, se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Peso de las fases de la extracción en el proceso de neutralización de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Corrida	Fase acuosa antes de extracción (g)	ACL antes de extracción (g)	Fase acuosa después extracción (g)	ACL después de extracción (g)
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 se caracterizó por espectroscopia de UV para determinar la cantidad de compuestos fenólicos y azufrados presentes. Los resultados se muestran en la Tabla 16

Tabla 16. Caracterización fase acuosa después de extracción.

Corrida	Peso 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	88.14	1.41	0.51	97.12
DESV. STD.	14.07	0.53	0.31	2.05

\*Este valor no se tomo en cuenta ya que estaba muy por arriba del promedio.

\*\*Esta muestra no se determinó

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. El peso de las fases obtenidas en la evaporación se muestra en la Tabla 17.

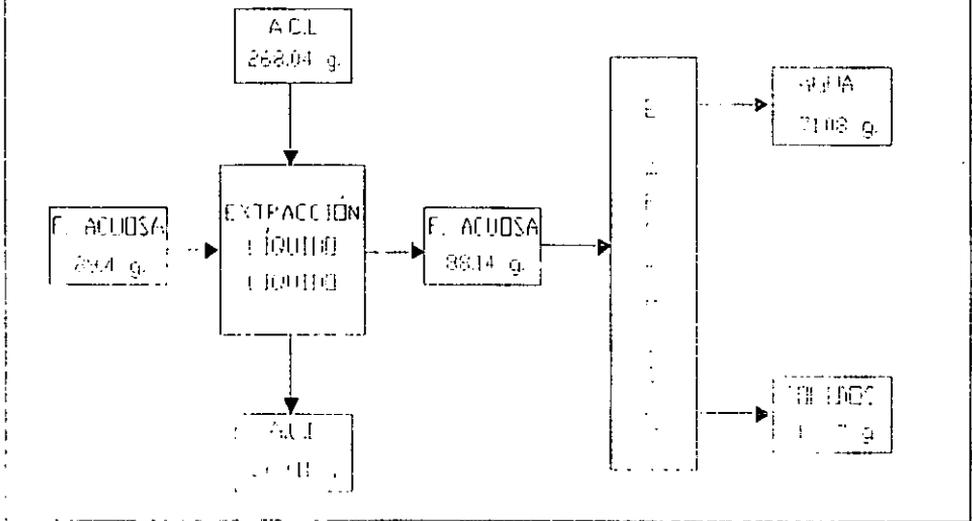
Tabla 17. Pesos de las fases resultantes de la evaporación

Corrida	Fase Acuosa Evaporación	Fase Destilado				Residuos Evaporación			
		Fase (g)	H <sub>2</sub> O (%)	Fenoles (%)	Tiofenol %	Fase (g)	Otros (%)	Fenoles (%)	Tiofenol (%)
7	86.4	58.5	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	--	--	--	--	--	--	--	--
15	82.8	58.0	99.13	0.34	0.52	24.8	93.55	2.82	3.63
PROMEDIO	88.14	71.08	98.64	0.71	0.64	17.77	96.95	3.02	1.21
DESV. STD.	14.07	10.47	0.80	0.39	0.62	8.34	2.35	3.15	1.39

Ya que no se midió experimentalmente la cantidad de H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para formar ácido sulfhídrico. Por lo que la cantidad que se forma de ácido sulfhídrico es 6.66 g.

El balance de materia de la parte de extracción y evaporación se muestra en un diagrama de bloques en la figura 6.

Fig. 6. Balance de Materiales  
Extracción y Evaporación



#### 4.2.2. Resultados del Tratamiento de Neutralización con CO<sub>2</sub>

Para el tratamiento de las sosas gastadas siguiente el proceso de neutralización con CO<sub>2</sub> descrito en el capítulo III, se han realizado diferentes corridas, en las cuales se emplearon 4 muestras diferentes, dos muestras son del tanque 139-F de la planta FCC2 de Tula, una muestra es del tanque 11-E de la planta FCC1 de Salamanca y la cuarta muestra es del tanque TV-100 donde se mezclan todas las sosas gastadas que se generan en la Refinería de Tula. En la Tabla 18 se muestra las corridas realizadas con el proceso de neutralización con CO<sub>2</sub>.

Tabla 18. Reacciones del Proceso de Neutralización con CO<sub>2</sub>.

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

Las observaciones ha mencionar son las siguientes:

- Las primeras tres corridas se realizaron colocando únicamente la muestra y burbujeando el gas en el seno de la muestra. En estas corridas no se puso agua de disolución al inicio de la reacción, 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 100 ml de agua de disolución, 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, excepto en la corrida 8.
- 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 obtuvo un emulsión de fase orgánica con agua y un sólido de color negro, por lo que no se pudo terminar en forma adecuada el proceso en estas corridas.
- En la corrida realizada con la muestra TV-100 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 aquí si se continuó con el proceso.

A las fases obtenidas se les determino el peso (en gramos) de cada una 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 19.

Tabla 19. Fases obtenidas de la neutralización con CO<sub>2</sub>

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	306.8	16.7
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 hubo precipitación de sólidos, aunque no fue posible realizar la separación de las fases, ya que se formó una mezcla muy densa.

\*\*En esta corrida también hubo precipitación de sólidos, pero en este caso se añadió agua para realizar la separación de las fases, aunque esta separación no fue eficiente.

\*\*\*En esta corrida también hubo precipitación de sólidos en el reactor, pero si se pudieron separar adecuadamente la fase sólida de la líquida. Aunque la fase orgánica formó una emulsión con la fase acuosa que no fue posible separar.

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 20 se muestra la caracterización de la fase orgánica hecha por cromatografía de gases con detector de masas.

Tabla 20. Caracterización fase orgánica.

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

Como podemos ver en la corrida 12 no se detectó ningún compuesto fenólicos, además 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 refinera, por lo cual los compuestos están en concentraciones menores, además que la fase analizada fue la emulsión y no una fase orgánica limpia.

La fase sólida que se obtienen de evaporar la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en agua que se genera al neutralizar la muestra, se analizó por espectroscopia de UV para determinar la cantidad de fenoles y tiofenoles presentes, fue también determinado  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , esto por titulación con HCl. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Caracterización de la fase sólida obtenida de la vaporización.

Corrida	% Fenoles	% Tiofenoles	% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	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.

\*\*Estas muestras están contaminadas con fenoles, ya que no se pudo realizar la separación de fases de manera adecuada, por lo que se optó por no hacer las determinaciones, ya que no serían representativas.

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

Para saber la calidad del agua que se recupera en la evaporación, se determina la concentración de fenoles y tiofenoles presentes, por medio de espectroscopia de UV. Los resultados se muestran en la Tabla 22.

Tabla22. Caracterización de la fase acuosa recuperada de la evaporación

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	*	*

\*Como se menciono anteriormente no hubo separación de fases por lo que no se conto con una fase acuosa en esta corrida.

Como se ha mencionado, los sólidos obtenidos de la evaporación son calcinados en una mufia. Los resultados en cuanto a la pérdida de peso que tiene la muestra se expone en la Tabla 23.

Tabla 23. Calcinación de los sólidos obtenidos de la evaporación

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.

Como parámetro final para saber la calidad de sosa que se puede regenerar es necesario medir algunas características importantes una vez que se realiza la hidrólisis del  $\text{Na}_2\text{O}$ . Estas características se muestran en la tabla 24.

Tabla 24. Hidrólisis de  $\text{Na}_2\text{O}$

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	38.99
10	11.88	22.458	10.497	54.85
11	12.40	27.35	10.774	60.61
12	11.04	12.94	5.39	58.35

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.

#### 4.2.2.1. Balance de Materia Muestra 139F-I

Las corridas realizadas con la muestra 139-F I se muestran en la Tabla 25.

Tabla 25. 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
DESV. EST.	3.12	

Para comenzar se muestra el balance total de materia en la Tabla 26

Tabla 26 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 27 se muestra los compuestos detectados y su porcentaje en peso dentro de la fase orgánica.

Tabla 27 Compuestos de la fase orgánica.

Compuesto	% peso
<b>FENOLES</b>	
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
<b>SUMA</b>	<b>62.00</b>
<b>TIOFENOLES</b>	<b>26.52</b>
<b>OTROS</b>	<b>11.48</b>
<b>TOTAL</b>	<b>100.00</b>

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 28.

Tabla 28. 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 29.

Tabla 29. 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , 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 30

Tabla 30. Composición fase sólida.

Corrida	Peso fase (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (% 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  $\text{NaHCO}_3$  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 20, 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 31.

Tabla 31. 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 32

Tabla 32. Hidrólisis  $\text{Na}_2\text{O}$ .

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 33 se muestra un balance general por componente de las fases resultantes del proceso seguido.

Tabla 33. 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			
Tiofenoles g	15.85	9.82	1.44	0.13	15.85	11.39	28.13
	%	12.92	26.52	0.93			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> g	--	--	--	33.34	--	33.34	--
	%	--	--	81.45			
NaOH g	32.44	--	--	--	30.96	--	--
	%	26.44	--	--			
H <sub>2</sub> 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			
Suma g	122.7	37.06	154.76	39.70	222.7	231.52	
	%	100.0	100.0	100.0			

\*En esta cantidad se ha sumado los 100 ml de agua de disolución empleados

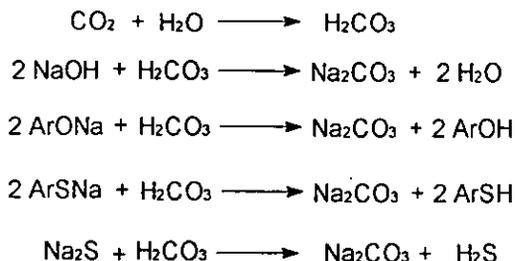
Ya que no se midió experimentalmente la cantidad de H<sub>2</sub>S que se produce en la neutralización, para determinarla se recurre a la siguiente reacción:



Para realizar este cálculo se considera, por simplicidad, que la única reacción para producir H<sub>2</sub>S es la anterior, aunque realmente también los mercapturos de sodio (NaRSH) reaccionan para formar H<sub>2</sub>S. Como no es posible conocer el peso molecular de cada mercapturo presente, y por otra parte el peso molecular del H<sub>2</sub>S es siempre menor que el de cualquier mercapturo, por lo que la cantidad de H<sub>2</sub>S calculada, considerando solo esta reacción, es la máxima que se puede generar. Realizando los cálculos necesarios para obtener la cantidad de H<sub>2</sub>S en masa, el resultado es 2.97 g.

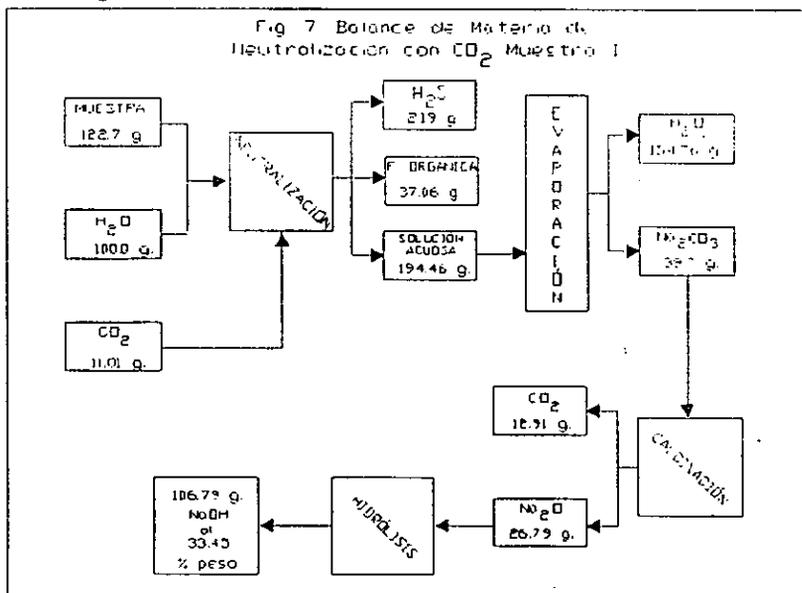
La cantidad de CO<sub>2</sub> no fue medida experimentalmente, por lo que se han seguido dos procedimientos diferentes para obtener esta cantidad. El primer procedimiento se realizó de manera indirecta, esta cantidad resulta de conocer la cantidad de muestra y agua iniciales y la cantidad de masa final que se ha obtenido. El resultado es 11.01 g de CO<sub>2</sub>.

El segundo procedimiento fue calcular la cantidad teórica de CO<sub>2</sub> consumido en la neutralización de acuerdo a las reacciones principales que ocurre en la neutralización, dichas reacciones son:



Con las reacciones anteriores y con la cantidad de muestra utilizada en la neutralización se realiza el cálculo de cambio de masa a moles de los reactivos y después de moles a masa para reportar la cantidad de CO<sub>2</sub> en masa. El resultado obtenido es 27.51 g de CO<sub>2</sub> teórico. Como se observa, la cantidad de CO<sub>2</sub> teórico es mayor que el calculado con los datos experimentales.

El balance de materia de la muestra I del tanque 139-F se muestra en un diagrama de bloques en la Fig. 7.



#### 4.2.2.1. Balance de Materia Muestra 139 F-II

Las corridas realizadas con el proceso de neutralización con  $\text{CO}_2$  se comenzaron a realizar con 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 34.

Tabla 34. 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 disolución, 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 35.

Tabla 35. 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 36 se muestra el promedio de las corridas realizadas de los compuestos detectados y su porcentaje en peso dentro de la fase orgánica.

Tabla 36. 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 anterior tabla se realizó el promedio de acuerdo al tipo de compuestos presentes en la fase orgánica. Esto se muestra en la Tabla 37.

Tabla 37. Composición fase orgánica.

Corrida	Peso fase	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 realizó por espectroscopia de UV, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 38.

Tabla 38. 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 están presentes en la fase acuosa son  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , 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 39.

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 40, 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 41.

Tabla 39. Composición fase sólida.

Corrida	Cantidad fase (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (% 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 que están presentes en la fase sólida son NaHCO<sub>3</sub> y agua.

Tabla 40. Calcinación 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<sub>2</sub>O) obtenidos de la calcinación se disuelven en 80 ml de agua, y a la solución resultante se le determinan algunas características, tales como el pH, alcalinidad total y porcentaje gastado. Estos resultados se muestran en la Tabla 41

Tabla 41. Hidrólisis de Na<sub>2</sub>O

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 42 se muestra un balance general por componente de las cuatro corrientes de salida resultantes del proceso seguido.

Tabla 42. 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			
Tiofenoles g	7.99	6.33	0.47	0.25	7.99	7.05	11.76
	%	6.81	23.70	0.20			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> g	--	--	--	32.46	--	32.46	--
	%	--	--	69.13			
NaOH g	12.11	--	--	--	12.11	--	--
	%	10.32	--	--			
H <sub>2</sub> 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			
Suma g	117.36	26.7	232.1	46.9	217.36	305.76	
	%	100.0	100.0	100.0			

\*En esta cantidad ya se ha sumado los 100 g de agua de disolución.

La cantidad de H<sub>2</sub>S se calcula de la misma forma que para la muestra I. La cantidad de H<sub>2</sub>S es 0.6188 g.

También de manera indirecta se determina la cantidad de CO<sub>2</sub> utilizado. El resultado es 89.82 g de CO<sub>2</sub>.

Mientras que la cantidad teórica de CO<sub>2</sub> que se requiere para la neutralización es 13.18 g.

El balance de materia de la muestra II del tanque 139-F se muestra en la fig. 8.



Al realizar la neutralización se han detectado algunos hechos importantes a mencionar. Al término de la reacción se obtuvieron dos fases, la superior es una emulsión de agua con compuestos orgánicos, la cual se calienta pero no se logra separar. Por los análisis que se realizaron para caracterizar la fase se hicieron a esta emulsión. La segunda fase que se obtuvo fue una fase sólida que se depositó en el fondo del reactor. Estos sólidos son de color café claro.

Tabla 43. Balance total de materia

	Muestra	Emulsión	Sólidos
Peso (g)	115.0	242.28	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.

La caracterización de la emulsión obtenida se realizó por cromatografía de gases con detector de masas, a continuación en la Tabla 44 se muestra los compuestos detectados y su porcentaje en peso dentro de la fase orgánica.

Tabla 44. 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 44 en la caracterización de la fase orgánica no se ha detectado ningún compuesto fenólico y azufrados, 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 proviene del tanque donde se realiza la 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 determina los resultados de la caracterización de la fase, es que no se trata de una fase orgánica pura como en las corridas anteriores, es decir tiene parte de fase acuosa, y la presencia de agua diluye los compuestos fenólicos y 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 45.

Tabla 45. Composición fase sólida.

Corrida	Cantidad de fase (g)	Fenoles (% peso)	Tiofenoles (% peso)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (% peso)	Otros (% peso)
12	10.8	0.37	0.42	68.52	30.69

Los otros compuestos presentes son NaHCO<sub>3</sub> 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 46, 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 47.

Tabla 46. Calcinación de la fase sólida.

Corrida	Peso inicial	Peso final	% pérdida
12	10.8	6.51	39.65

Los sólidos obtenidos de la calcinación se disolvieron 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 47.

Tabla 47. Hidrólisis Na<sub>2</sub>O

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

En la tabla 48 se muestra el balance de materia de la muestra del tanque TV-100.

Tabla 48. 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	4.78
	% 1.64	0.73	0.42			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> g	--	--	7.39	--	7.39	--
	% --	--	68.52			
NaOH g	17.23	--	--	17.23*	--	--
	% 14.99	--	--			
H <sub>2</sub> O g	86.17	--	--	184.27	--	--
	% 74.93	--	--			
Otros g	7.43	251.0	3.31	7.43	43.67	--
	% 6.46	99.27	30.69			
Suma g	115.0	142.28	10.79	213.08	153.07	
	% 100.0	100.0	100.0			

\*En este valor ya se tomo consideraron los 100 ml de agua de disolución utilizados.

Ya que no se midió experimentalmente la cantidad de H<sub>2</sub>S que se produce en la neutralización, para determinarla se recurre a la reacción como se hizo en la muestra I. La cantidad de H<sub>2</sub>S que se genera es 3.23 g.

También de manera indirecta se puede determinar la cantidad de CO<sub>2</sub> 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 47.4 g de CO<sub>2</sub>.

Como se hizo en la muestra I, aquí también se determinó la cantidad teórica de CO<sub>2</sub> que se requiere en la neutralización, esta cantidad es 14.40 g.

El balance de materia del proceso de neutralización con CO<sub>2</sub> que se aplicó a la muestra IV se representa en un diagrama de bloques en la Figura 9.



La corrida 7 se realizó sin adicionar agua de disolución; mientras que a la corrida 8 se le adicionó 100 ml de agua. Ya que en la corrida 7 no se utilizó agua de disolución no fue posible su separación, por lo que para el balance de materia solo se consideró la corrida 8. Los resultados de la neutralización se muestran en la tabla 50.

Tabla 50. Resultados de la neutralización con CO<sub>2</sub>

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

En esta corrida se formó una mezcla de tres fases, una fase acuosa, una fase orgánica y una fase sólida. Aunque se trató de hacer la separación de la fase orgánica de la fase acuosa y sólida adicionando agua, esta no se pudo realizar de manera eficiente, por lo que se obtuvo una fase orgánica y una mezcla de la fase acuosa con fase sólida.

La caracterización de la fase orgánica se realizó por cromatografía de gases con detector de masas, a continuación en la Tabla 51 se muestra los compuestos detectados y el porcentaje en peso dentro de la fase orgánica.

Tabla 51 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 observa en la tabla 51, la cantidad de compuestos fenólicos es muy alta y se detectó una pequeña variedad de compuestos en comparación con las otras muestras utilizadas. El porcentaje de los tipos de compuestos detectados se muestra en la tabla 52.

Tabla 52. Caracterización fase orgánica.

Corrida	% Fenoles	% Sulfurados	% otros
8	82.55	6.94	10.51

La mezcla de fase acuosa con sólida fue evaporada para concentrar los sólidos presentes. Los resultados de esta evaporación se muestran en la tabla 53.

Tabla 53. Evaporación de la disolución.

Solución (g)	F. Acuosa (g)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g)
323.5	306.8	16.7

La caracterización de la fase acuosa se muestra en la Tabla 54.

Tabla 54. 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<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, entre otros.

La caracterización de la fase sólida obtenida de la evaporación se realiza por espectroscopia de U.V. Los resultados se muestra en la tabla 55.

Tabla 55. Caracterización de la fase sólida.

Corrida	% Fenoles	% Tiofenoles	Apariencia
8	0.91	1.84	Sólidos negros

Los sólidos que se obtuvieron de la muestra 8 fueron caracterizados por espectroscopia de UV, pero debido a su fuerte coloración negra no fue posible determinar la cantidad de carbonato de sodio presente.

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 56, 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 57.

Tabla 56. 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 150 ml de agua, esta cantidad de agua es muy grande 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 porcentaje gastado. Estos resultados se muestran en la Tabla 57.

Tabla 57. Hidrólisis de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Corrida	pH	Alcalinidad Total (% NaOH)	Base fuerte	% gastado (bases débiles)
8	9.70	9.52	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 58.

Ya que no se midió experimentalmente la cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  que se produce en la neutralización, para determinarla se recurre a la reacción como se explicó con la muestra I, esta cantidad es 0.028 g.

También de manera indirecta se puede determinar la cantidad de  $\text{CO}_2$  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 20.07 g de  $\text{CO}_2$

La cantidad teórica de  $\text{CO}_2$  se calculó como en la muestra I, el resultado es 14.40 g de  $\text{CO}_2$ .

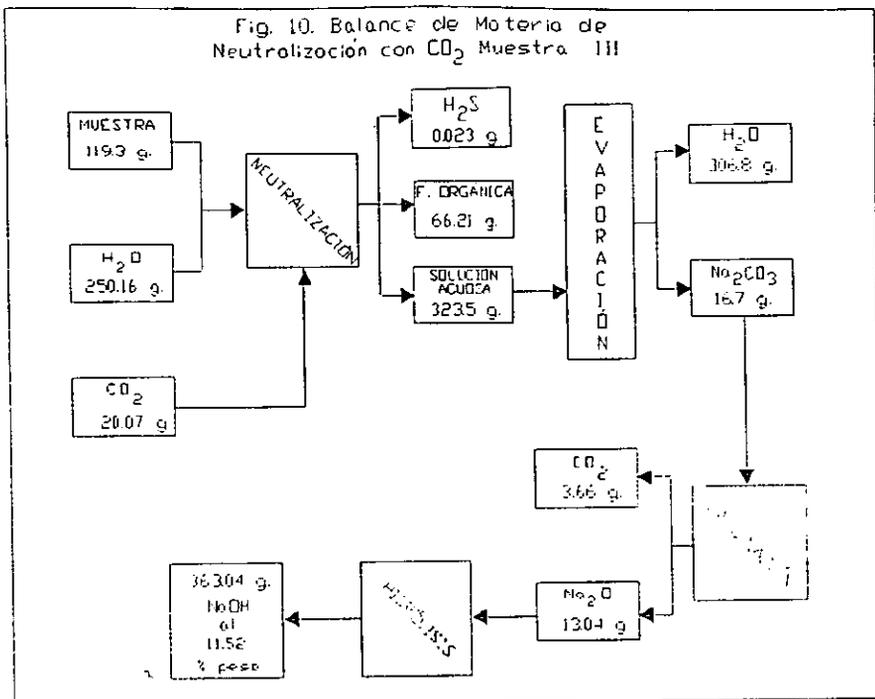
Tabla 58. Balance de materia por componente.

Componente	Sosas Gastadas	Fase* Orgánica	Fase** Acuosa	Fase Sólida	Entradas	Salidas	% Pérdidas	
Fenoles	g	6.98	54.65	2.27	0.15	6.98	57.07	--
	%	5.76	82.55	0.74	0.91			
Tiofenoles	g	0.63	4.59	0.61	0.31	0.63	5.51	--
	%	0.53	6.94	0.20	1.84			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	g	--	--	--	--	--	--	--
	%	--	--	--	ND			
NaOH	g	7.07	--	--	--	0.07	--	--
	%	5.91	--	--	--			
H <sub>2</sub> O	g	105.03	--	291.46	--	355.03	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	369.7	389.71	
	%	100.0	100.0	100.0	100.0			

\*Como se puede observar en la tabla 58 el balance de materia para los compuestos fenólicos y sulfurados no coincide, esto se atribuye a la mala separación de las fases

\*La fase acuosa fue caracterizada después de adicionar el agua para realizar la separación de las fases.

El balance de materia de la muestra III del tanque 11-E se muestra en un diagrama de bloques en la figura 10.



#### 4.2.2.5. Comparación de Resultados de las Muestras Utilizadas en el Proceso de Neutralización con $\text{CO}_2$

Una vez que se analizaron por separado las corridas por muestra utilizada realizamos una comparación para poder hacer una generalización del proceso. Esta comparación se observa en la tabla 59. Para una mejor comparación, los resultados en la tabla 59, están dados en base a 100 g. de muestra.

Tabla 59. Comparación de resultados de las muestras utilizadas en el proceso de neutralización con CO<sub>2</sub>.

Reactivos consumidos	Muestra I	Muestra II	Muestra III	Muestra IV
Sosa gastada (g)	100	100	100	100
H <sub>2</sub> O de disolución (g)	86.15	126.2	209.69	86.95
CO <sub>2</sub> (g)	8.97	76.53	16.76	41.21
H <sub>2</sub> O de hidrólisis (g)	65.2	68.17	293.38	69.57
Productos obtenidos				
Fenoles (g)	18.72	12.98	48.91*	0
H <sub>2</sub> O (g)	126.13	197.76	257.17	**
Na <sub>2</sub> O (g)	21.83	26.33	10.93	5.66
NaOH (g)	106.79	94.50	304.31	75.23
Conc. en %	33.45	29.28	9.5	12.94
H <sub>2</sub> S (g)	0.77	0.53	0.024	2.81
CO <sub>2</sub> (g)	10.52	13.63	3.07	3.73

\*La cantidad de compuestos fenólicos es muy alta debido a la mala separación de las fases lo que nos dio como resultado que las fases no fueran homogéneas.

\*\*En esta muestra se obtuvo una emulsión de la fase orgánica con la acuosa, es por ello que no es posible cuantificarlas por separado.

### 4.3 Análisis de Resultados del Proceso de Neutralización con Ácido Sulfúrico

El primer paso para el tratamiento de las sosas gastadas es la neutralización con ácido sulfúrico concentrado, la reacción es muy exotérmica por lo que la adición del  $H_2SO_4$  tiene que hacerse lentamente. Al reaccionar las sosas gastadas con el  $H_2SO_4$  se generan gases como ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ), por lo que si el  $H_2SO_4$  se agrega de manera rápida se satura el reactor y existe el peligro de que se boten los tapones.

La reacción se detiene cuando se tiene al menos un pH de 9, en las corridas realizadas se llegó a pH de 8 o menos, y la diferencia del pH final en cada corrida no afecta significativamente en cuanto a la formación de la fase orgánica, por lo cual con alcanzar al menos un pH de 8 se logra una eficiente formación de la fase orgánica y no se tiene mucha ventaja del llegar a pH's menores ya que se consume mayor cantidad de reactivo y no se aumenta la formación de compuestos fenólicos.

Este proceso fue aplicado únicamente a la muestra I que proviene del tanque 139-F de la planta Oximer, esto debido a que lo que se desea es obtener una fase orgánica con compuestos fenólicos, y en esta muestra es donde se tiene una mayor concentración de dichos compuestos.

Del proceso se tiene una recuperación de fase orgánica del 31.36% en peso con respecto a la cantidad de sosas gastadas, y de esta fase orgánica el 62.37% son compuestos fenólicos, como se mencionó en la tabla 9. Cada 100 g de sosas gastadas contiene 25.19 g de fenol, y con este proceso se recuperan dentro de la fase orgánica 19.55 g, lo que significa que se tiene 98.24% de recuperación de los compuestos fenólicos. Por lo que el objetivo de recuperar los compuestos fenólicos si es posible alcanzarlo.

De este proceso, desafortunadamente se generan desechos indeseables, de cada 100 g de sosas gastadas tratadas se generan 68.26 g de sólidos, los cuales contienen diferentes compuestos, estos son fenoles, compuestos azufrados, sulfato de sodio, agua, entre otras impurezas.

Al término del proceso se tiene una recuperación de agua del 19.08%, es decir de cada 100 g de sosas gastadas que se tratan se recuperan 19.08 g de agua. La calidad del agua es uno de los puntos importantes en este trabajo, por lo que su determinación es de extremo interés. Las sosas gastadas de la muestra 1 del tanque 139-F sin tratamiento tienen una concentración de compuestos fenólicos de 25.19 % en peso, una vez que se tratan las sosas gastadas se obtiene una agua con concentración de fenoles del 0.71 % en peso. Por lo que se está disminuyendo un 99.46 % de los compuestos fenólicos presentes.

El consumo de  $H_2SO_4$  es uno de los factores más importante ya que de este depende en buena medida la aplicación del proceso, por lo que su cuantificación es muy importante, para neutralizar 100 g de sosas gastadas hasta alcanzar un pH de 8 se necesitan 30.34 g de  $H_2SO_4$ .

Un producto de la neutralización que no se midió físicamente es el  $H_2S$ , una aproximación que se puede dar de su generación es considerar que el sulfuro de sodio y los mercaptanos reaccionan con ácido sulfúrico para producir el ácido sulfhídrico mencionado. La corriente de sosas gastadas tiene 1.79 % de los compuestos mencionados, por lo que de cada 100 g de sosas gastadas que se tratan se generarán 1.79 g de  $H_2S$ .

#### **4.4 Análisis de Resultados del Proceso de Neutralización con Bióxido de Carbono**

Como se mostró en los resultados del proceso de neutralización con  $CO_2$ , se utilizaron diferentes muestras, esto con el objetivo de dar una generalización para la aplicación del proceso. La comparación se da de una manera sencilla en la tabla 59.

De la tabla 59 se observa que las muestras que no presentan ningún problema para la aplicación del proceso son las que se obtienen del tanque 139-F del proceso Oximer. Como se mencionó en los antecedentes las características de las sosas gastadas dependen tanto del tipo de proceso como de las condiciones de operación del proceso. Es decir cada muestra de sosa gastada tiene diferentes características. Es por ello que se tienen diferentes resultados de la aplicación del proceso a las muestras I y II, a pesar de que provienen del mismo tanque.

De la muestra I se obtiene una recuperación de compuestos fenólicos del 74.33%. Cada 100 g de muestra de sosas gastadas contiene 25.68 g de compuestos fenólicos, y después del tratamiento se genera una corriente de fase orgánica con 18.72 g de estos compuestos.

Para tratar 100 g de sosas gastadas de la muestra I se necesitan 4.31 g de  $\text{CO}_2$  y 86.15 g de agua de disolución. A la vez que se generan 106.79 g de NaOH al 33.45% en peso y se generan también 1.78 g de  $\text{H}_2\text{S}$ . Para realizar la hidrólisis es necesario adicionar 65.2 g de agua.

Para la muestra II se obtiene una recuperación de compuestos fenólicos del 66.66%. Cada 100 g de muestra de sosas gastadas contiene 19.47 g de compuestos fenólicos, y después del tratamiento se genera una corriente de fase orgánica con 12.98 g de estos compuestos.

Para tratar 100 g de sosas gastadas de la muestra II se necesitan 34.33 g de  $\text{CO}_2$  y 126.2 g de agua de disolución. A la vez que se generan 94.5 g de NaOH al 19.28% en peso y se generan también 1.21 g de  $\text{H}_2\text{S}$ . Para realizar la hidrólisis es necesario adicionar 68.17 g de agua.

Como se observa los resultados de las muestras I y II son similares, el único punto en que hay gran diferencia es en la cantidad de  $\text{CO}_2$  necesario para la neutralización, como se mencionó esta cantidad no se cuantificó físicamente, por lo que el resultado varía. Si generalizamos en base de los resultados de las otras muestras, la cantidad de  $\text{CO}_2$  esta en el rango de los 30 g.

De la muestra III proveniente del tanque 11-E del proceso Merox se tuvo problemas con la separación de las fases que se generan de la neutralización, para intentar realizar una mejor separación se adicionó una gran cantidad de agua, la cantidad de agua adicionada a la muestra III es de tres veces mas en comparación con las otras muestras utilizadas, lo que no solucionó por completo el problema.

Otro problema que se tuvo con la muestra III es que debido a su fuerte coloración no es posible determinar la cantidad de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ya que esta determinación se realiza por titulación colorimétrica. Para la hidrólisis de los sólidos obtenidos de la calcinación fue necesario adicionar una gran cantidad de agua ya que los sólidos no se disolvían con una menor cantidad de agua.

Un problema que se presentó en la muestra III es que al no separar de manera adecuada la fase orgánica de la acuosa, las fases generadas no eran homogéneas, por lo que los resultados de las caracterizaciones no son confiables, es por ello que en el balance de materia no se obtuvieron resultados adecuados.

Para tratar 100 g de sosas gastadas de la muestra III se necesitan 14 12 g de  $\text{CO}_2$  y 204 69 g de agua de disolución. A la vez que se generan 304.31 g de  $\text{NaOH}$  al 9 5% en eso y se generan también 0.054 g de  $\text{H}_2\text{S}$ . Para realizar la hidrólisis es necesario adicionar 293 38 g de agua

Con la muestra IV que se obtuvo del tanque TV-100 se presentaron resultados diferentes. El primer resultado diferente fue que en la neutralización se generó de manera directa la fase sólida, y el segundo resultado diferente fue que la fase orgánica no se pudo separar de la fase acuosa, formando una emulsión.

La caracterización de la emulsión generada no detectó ningún compuesto fenólico, esto debido a que la muestra IV tiene una concentración muy baja de estos compuestos, y además como no se pudo separar la fase orgánica de la acuosa. los compuestos estaban muy diluidos.

Para tratar 100 g de sosas gastadas de la muestra IV se necesitan 33.10 g de  $\text{CO}_2$  y no se adicionó agua de disolución. A la vez que se generan 75.23 g de NaOH al 12.94 % en peso, se generan también 1.98 g de  $\text{H}_2\text{S}$ . Para realizar la hidrólisis es necesario adicionar 69.57 g de agua.

Un hecho importante que hay que hacer notar en el proceso de neutralización con  $\text{CO}_2$ , es que al regenerar la sosa, esta tiene un alto porcentaje gastado, esto se debe a que esta sosa aún tiene contaminantes, los cuales son posiblemente en su mayoría el catalizador que se utiliza en los procesos de endulzamiento.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES

La aplicación de los dos procesos para el tratamiento de sosas gastadas es factible, lo que se requiere saber de manera concreta es que es lo que se prefiere, ya que los dos procesos generan diferentes compuestos.

En el proceso de neutralización con  $H_2SO_4$  se tiene una buena recuperación de los componentes fenólicos, a pesar de que el agua que se genera no cumple con las normas ecológicas de los 0.5 ppm de compuestos fenólicos.

Por lo tanto el agua que se genera no se puede tirar de manera directa al drenaje de las Refinerías. Hay dos posibles alternativas para estas aguas:

1. Las aguas generadas pueden inyectarse a la corriente de combustóleo, sin que afecte las propiedades de este, ya que la corriente de agua es una cantidad mínima en comparación de la corriente de combustóleo.
2. La segunda alternativa o sugerencia es desechar esta corriente al drenaje con una previa disolución con las otras corrientes de agua de desecho que se generan en las Refinerías.

Sin embargo ninguna de estas dos alternativas es conveniente para ser llevada a la práctica.

Una de las desventajas de este proceso es la generación de la corriente de sulfatos, ya que en la actualidad no tiene ninguna aplicación útil, por lo que también es necesario desecharla, por lo cual se requiere un nuevo tratamiento ahora de la corriente de sulfatos.

La aplicación del tratamiento de las sosas gastadas por el proceso de neutralización con  $\text{CO}_2$  se aplica de una manera más efectiva a las muestras del tanque 139-F de la planta Oximer, esto se observa en el análisis de los resultados que se realizó.

Con este tratamiento se obtienen diferentes ventajas las cuales son:

1. Este proceso es limpio en el sentido de que no se generan corrientes adicionales de desecho, como en el caso del proceso de neutralización con  $\text{H}_2\text{SO}_4$
2. La corriente de agua residual se puede utilizar para realizar la hidrólisis, por lo que esta corriente se consume por el propio proceso, quedando una mínima parte que puede ser inyectada a la corriente de combustóleo o diluida para desecharla al drenaje de las Refinerías.
3. Se tiene una gran ventaja en este proceso ya que se genera una corriente de  $\text{NaOH}$ , la cual si se genera en la concentración adecuada puede ser utilizada en las Refinerías para los procesos de endulzamiento. En este sentido se tiene un ahorro de reactivos significativo en las Refinerías.
4. La corriente de gas de la planta FCC de las Refinerías se puede utilizar para realizar la neutralización, ya que esta corriente contiene aproximadamente un 10% de  $\text{CO}_2$ . Por lo que no se tendría un gasto en reactivos para este proceso.

Uno de los problemas que se tiene aún con este proceso, es que se requiere de un tratamiento de las sosas que se regeneran ya que como se mostró en los resultados, estas sosas están gastadas, es decir tienen contaminantes. Un tratamiento posible es el lavar la disolución de sosa generada con carbón activado.

Por los resultados obtenidos se observa que el proceso de neutralización con  $\text{CO}_2$  es el que ofrece mayores ventajas en la aplicación del tratamiento de sosas gastadas.

Con este trabajo se han sentado las bases a nivel laboratorio para la aplicación del tratamiento de sosas gastadas por el proceso de neutralización con  $\text{CO}_2$ , pero es necesario realizar la experimentación a nivel escala piloto antes de poder aplicar este proceso en las Refinerías del SNR.

## BIBLIOGRAFÍA

### ARTÍCULOS:

1. Maple R. E., Roy P. A., "Waste Chemicals have Value...Sometimes", Merichem Co. Houston, *Hydrocarbon Processing*, October 1972, pp 168-172.
2. Davis M., "Use Advanced Methods to Treat Wastewater", *Hydrocarbon Processing*, August 1994, pp.43-46.
3. Grover R., Goma H. M., "Proven Technologies Manage Olefin Plant's Spent Caustic", *Hydrocarbon Processing*, September 1993, pp. 61-70.
4. Joglekar H. S., Samant S. D., "Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol and Substitute Phenols", *Water Research*, Vol. 25, No. 2, 1991, pp. 135-145.
5. Martin, J.J., Longpre, D.M., *J. Chemical Eng. Data*, 29,466 (1984).
6. Smart, M., Rice, G., "Chlorine Sodium Hidroxide", *Chem. Marketing Research Report*, *Chemical Economics Handbook*, USA, 1989.

### PUBLICACIONES ESPECIALES

7. Norma Oficial Mexicana NOM-CCA 003-ECOL./1993.
8. Bryant, J.S., "Disposal of Hazardous Wastes from Petroleum Refineries", 45th Purdue University Industrial Waste Conference Proceedings, (May 1990).
9. UOP MEROX PROCESS, Operating Instructions, UOP 25 E. Algonquin Road Des Plaines, Illinois 60017-5017.
10. Long, R. J., Dewhirst, T., "Merox Caustic Effluent Handling", Technical Service Department Merox Symposium, 1991.

11. "Estudio Técnico Económico para Definir el Postratamiento del Proceso IMP para el Tratamiento de las Sosas Gastadas que se Generan en los Centros de Refinación de Pemex", Informe Técnico Preliminar, Octubre 1997, Instituto Mexicano del Petróleo.

## **ENCICLOPEDIAS:**

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

13. Longman, J. H., "Materials and Technology", Vol I: Air, water, inorganic chemicals and nucleonics; Vol. IV: Petroleum and Organic Chemicals, Londres, U K., 1972, pp.162-170.

14. Mc. Ketta, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol. 35, (1991), pp 373-391

15. Chemical Safety Data Sheets, "Toxic Chemicals", Vol. 4a The Royal Society of Chemistry. U. K., (1992), pp. 166-169, 192-197 y 283-286.

16. Thorpe, E., "Enciclopedia de Química Industrial", Vol. 6, Parte I. The University Society Inc., N. Y., 1974.

## **LIBROS:**

17. Bogomólov, Gaile, et. al., "Química del Petróleo y del Gas", Editorial Mir, Moscú, U.R.S.S., 1984.

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

19. API Handbook on Disposal of Refinery Wastes, Capítulos 1,6,8 y 9.

20 Mc Murry, "Química Orgánica", Grupo Editorial Iberoamérica, México. 1994

21. Morrison, R. T., Boyd, R. N. "Química Orgánica", Fondo Educativo Interamericano, 1976.
22. Freeman, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, Mc. Graw Hill, México, 1989.
23. V.A. Proskuriakov V. A., "Química del Petróleo y del Gas", Editorial MIR, Moscú, 1984, pp 367-369.
24. Nelson W. L. "Petroleum Refinery Engineering", Editorial McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 4a De., Tokio, Japon, 1958., pp 215
25. Erij, V.N., Rásima, M.G., "Química del Petróleo y del Gas", Editorial Mir Moscú, 1988.
26. Erij, M. R., Rudin, M., "Química y Tecnología del Petróleo y del Gas", Editorial MIR, Moscú, 1988, pp. 226-253.
27. "The Merck Index", 11a edición.
28. "Aldrich, Catalog Handbook of Fine Chemical", 1992-1993.
29. Smart, M., Rice, G., "Chlorine Sodium Hydroxide, CEH Marketing Research Report", Chemical Economics Handbook, USA, 1989.
30. Decroocq, D., "Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Products", Institute Francais du Petrole Publications, 1984.
31. Kennan, C. W., "Química General Universitaria", Compañía Editorial Continental, México, 1992, pp 828.

## MÉTODOS ANALÍTICOS:

32. ASTM D 1293-84. "Standard Test Methods for pH of Water". 1979.

33. ASTM D 1298 "Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method". 1979.
34. UOP 209-76T "Potentiometric Analysis of Used Refinery Caustic Solutions". 1993.
35. UOP 262-59 "Phenols and Thiophenols in Petroleum Products". 1993.
36. Determinación de sulfato. "Vogel, Arthur Israel, Textbook of Quantitative Chemical Analysis", Ed. Reverté, 5<sup>th</sup> edition, pp 340-348.
37. Determinación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  "Standar Methods of Chemical Analysis", 6<sup>th</sup> edition, pp..306-307.

#### PATENTES:

38. Imerito, Aldo; Mencarelli, Domenico "Treatment of Spent Aqueous Solutions of Caustic Soda Used for Purification and Washing of Petroleum Products", Italy, European Pat. Appl ; EP 509964 A1 DATE 921021, 5 pp.
- 39 Grutsch, James F.; Mallatt, Russell C, "Regenerating Spent Caustic Cresylate Solutions", United States US 3692473, fecha 720919, 5 pp.
- 40 Beula, D. A., Momont, J. A., Copa, W. M., "Caustic Sulfide Wet Oxidation Process", United States US 5,082,571, fecha 920121.
- 41 Davis, G. E., "Neutral Oil Recovery Process for the Production of Naphthenic Acids", United States US 5,011,579, fecha 910430

42. Chang, Y, "Regeneration of Alkaline Treating Agents", United States US 4,519,881, fecha 850528.

43. Brons, Glen, Phillipsburg, Myers, Ronald D., Calgary, "Process for the Regeneration of Sodium Hydroxide from Sodium Sulfide", 5,508,018, fecha 960416.

44. Yan, Tsoung Y., Wayne, "Process for Treating Wastewater Containing Phenol, Ammonia, and Cod", United States US 5,552,063, fecha 960903.

45. Lehr, James S., Wilmington, "Treatment of Spent Refinery Caustic", ", United States US 5,434,329, fecha 950718.

46. Chou, Tai-Sheng, Pennington, González, Manuel, Newtown, "System for Concentrating a Spent Caustic Stream", United States US 5,209,828, fecha 930511.

## **TESIS**

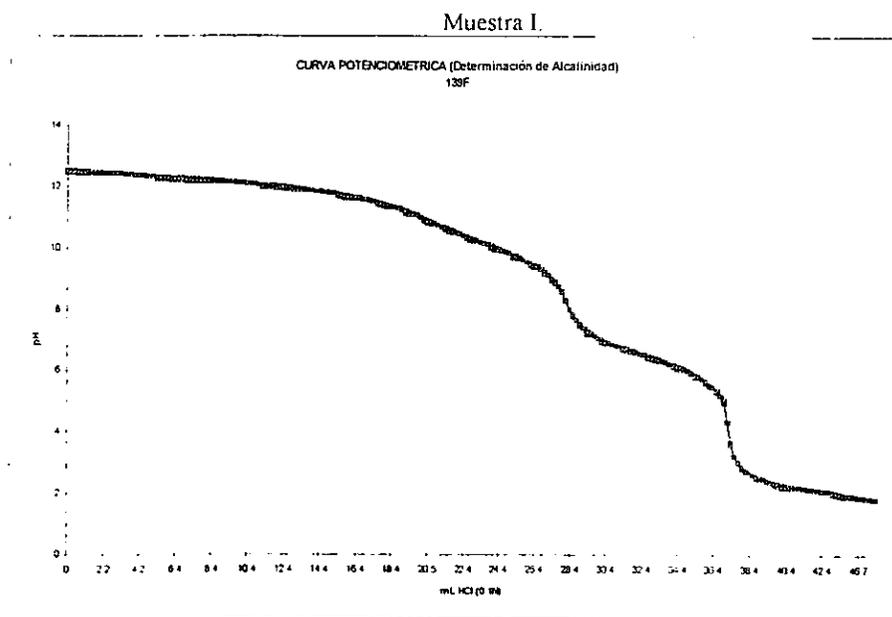
47. Guzmán, F. A., "Proyecto de Extracción de Fenoles Contenidos en las Sosas Gastadas Procedente de la Planta Catalítica No. 2 en R.I.A.M.A", Universidad de Guanajuato, 1992.

48. Bermúdez, H. C., "Caracterización con el Fin de Revalorizar y Reutilizar las Corrientes de Sosas Gastadas de las Refinerías", UNAM, 1998.

## APÉNDICE

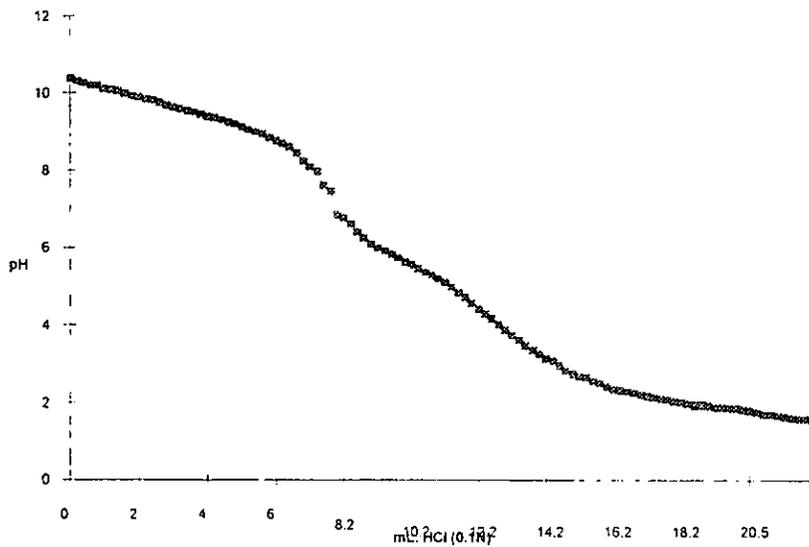
### CURVAS POTENCIOMÉTRICAS DE LA DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD Y % GASTADO

A continuación se presentan, a manera de ejemplo, algunas curvas potenciométricas de pH obtenidas durante las titulaciones para la determinación de alcalinidad y % gastado de sosa, de las muestras obtenidas en la Refinería de Tula y en la Refinería de Salamanca.



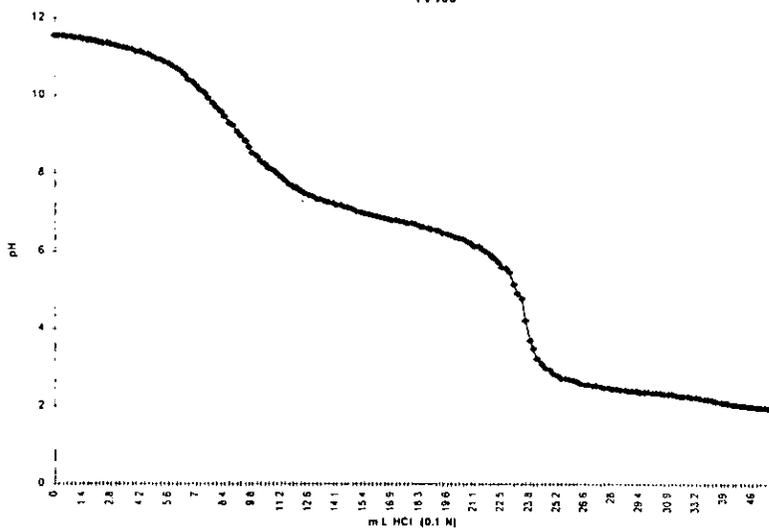
### Muestra III

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Alcalinidad)  
11E



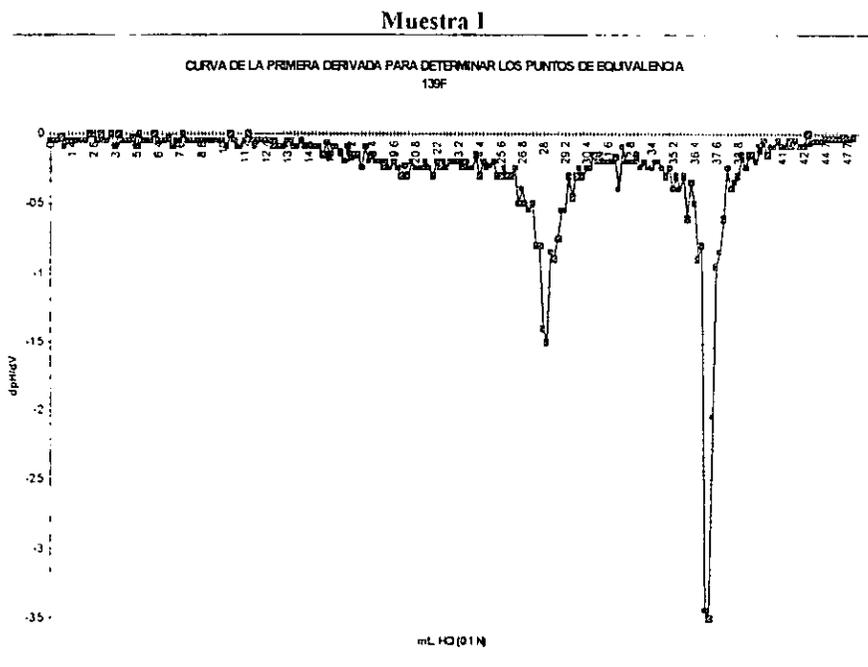
### Muestra IV

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Alcalinidad)  
TV 100



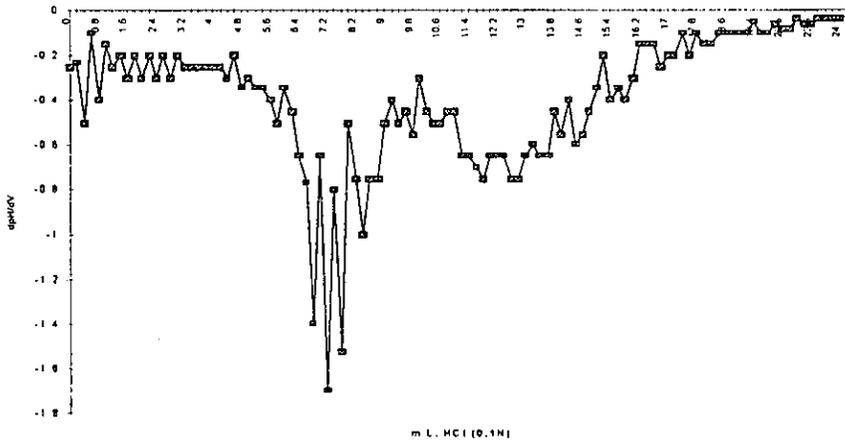
## GRÁFICAS DE LA PRIMERA DERIVADA DE LA DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD Y % GASTADO

A continuación se se presentan a manera de ejemplo unas 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.



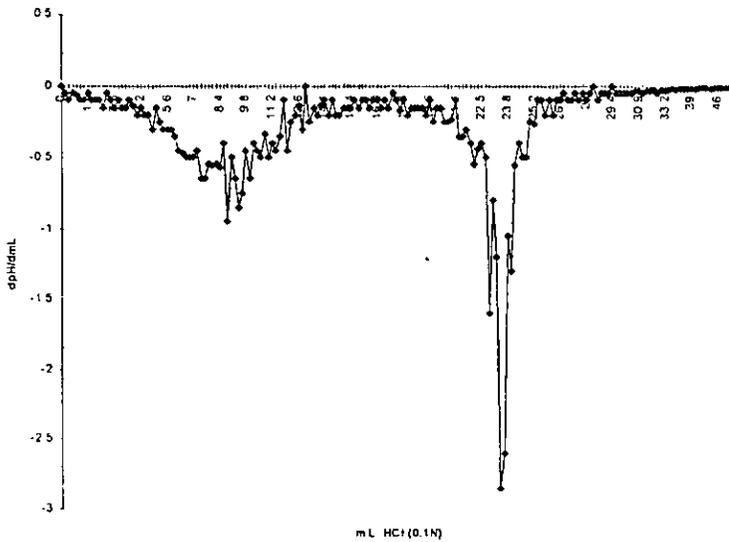
### Muestra III

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



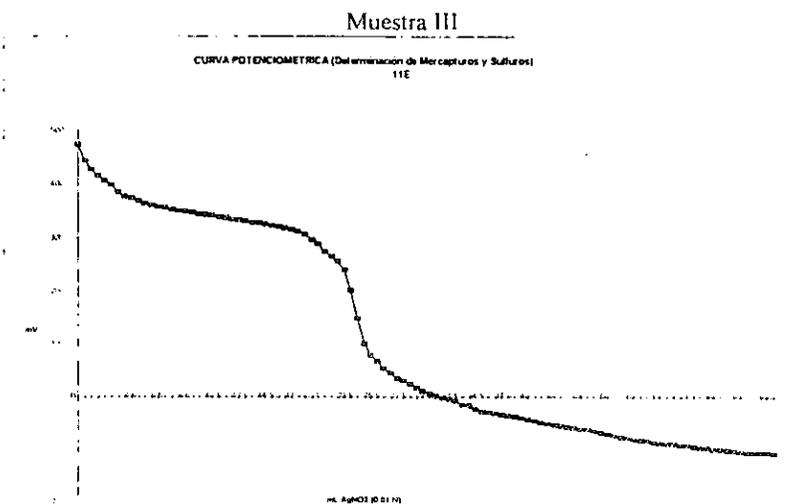
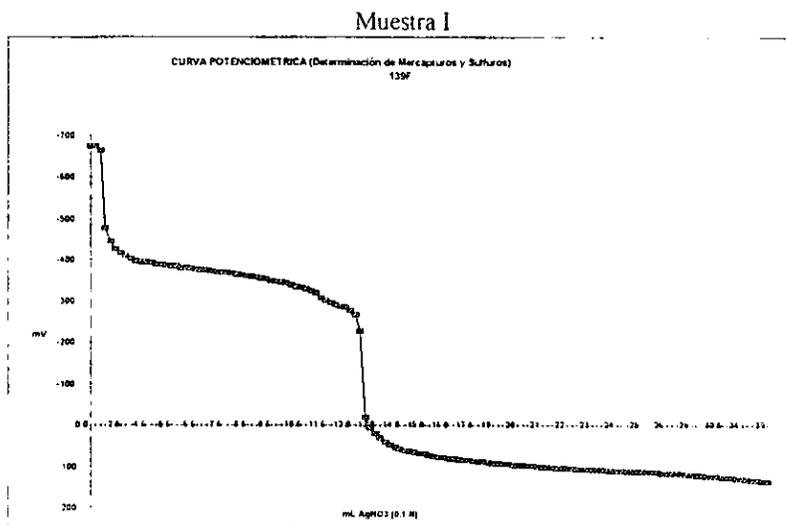
### Muestra IV

CURVA DE PRIMERA DERIVADA PARA DETERMINAR EL PUNTO DE EQUIVALENCIA  
TV100



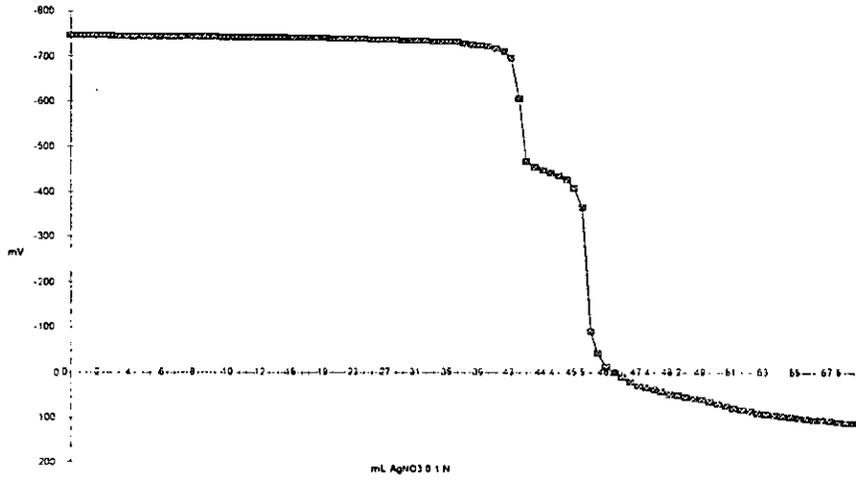
## CURVAS POTENCIOMÉTRICAS DE LA DETERMINACIÓN DE SULFUROS Y MERCAPTUROS DE SODIO

A continuación se se presentan a manera de ejemplo unas gráficas de voltaje para l determinación de sulfuros y mercapturos para la determinación de los puntos de equivalencia de las curvas potenciométricas obtenidas durante las titulaciones en la determinación sulfuros de sodio y mercapturos de sodio.



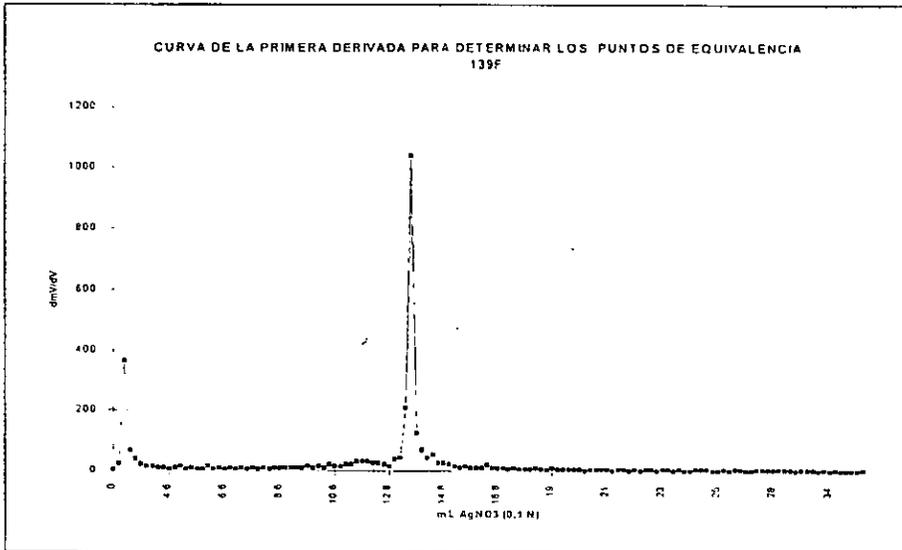
## Muestra IV

CURVA POTENCIOMETRICA (Determinación de Mercapturos y Sulfuros)  
TV100



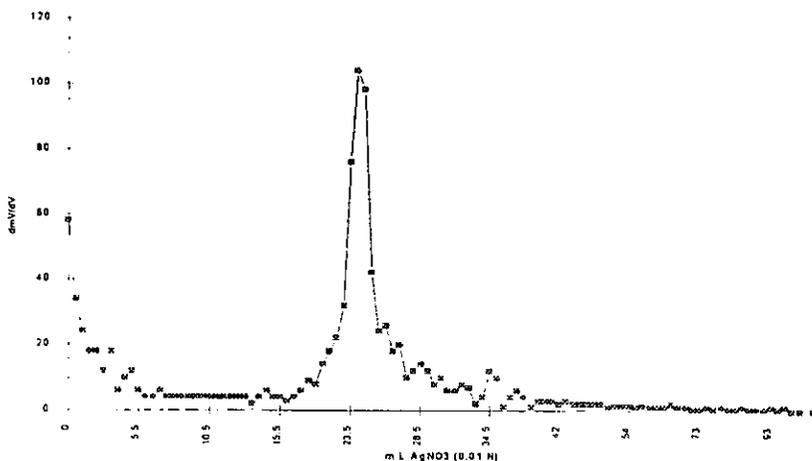
## GRÁFICAS DE LA PRIMERA DERIVADA DE LA DETERMINACIÓN DE SULFUROS Y MERCAPTUROS DE SODIO

### Muestra I



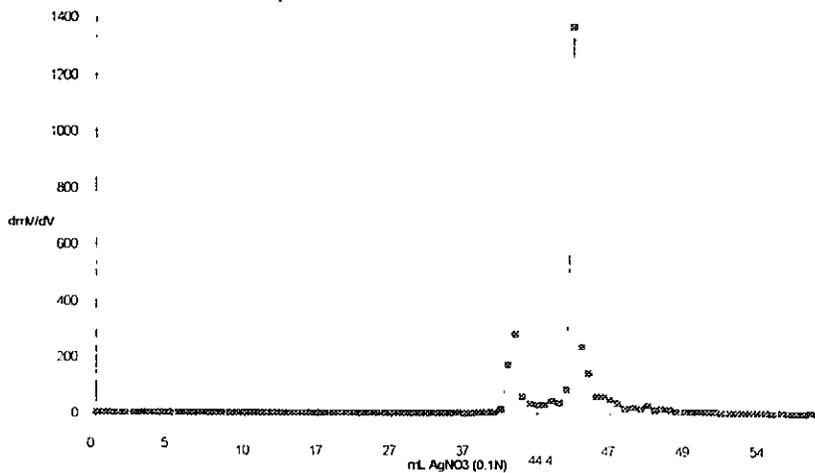
### Muestra III

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



### Muestra IV

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

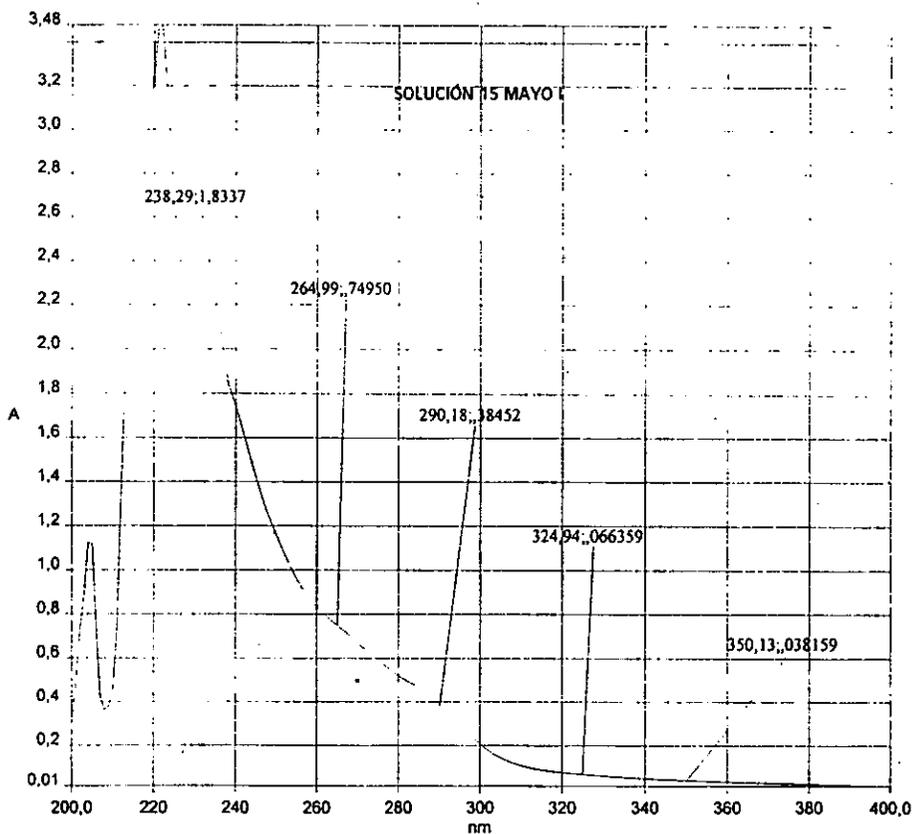


## ESPECTROS DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA

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

Date: 5/06/98

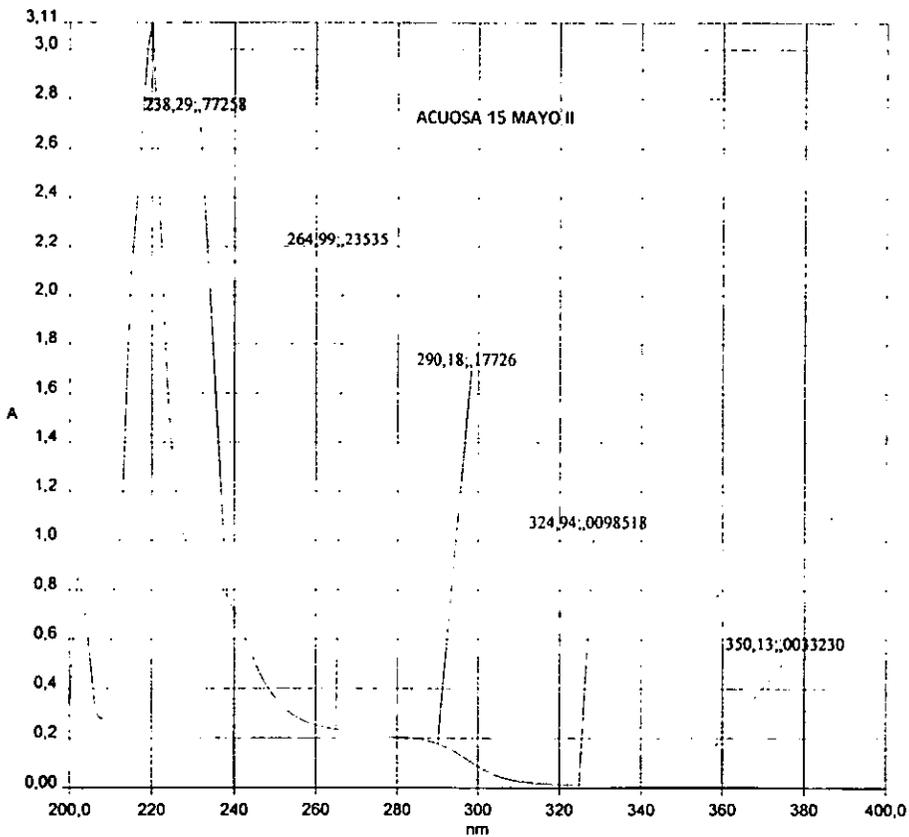
Time: 12:10:01



— SCAN367.SP - 5/06/98

Date: 5/06/98

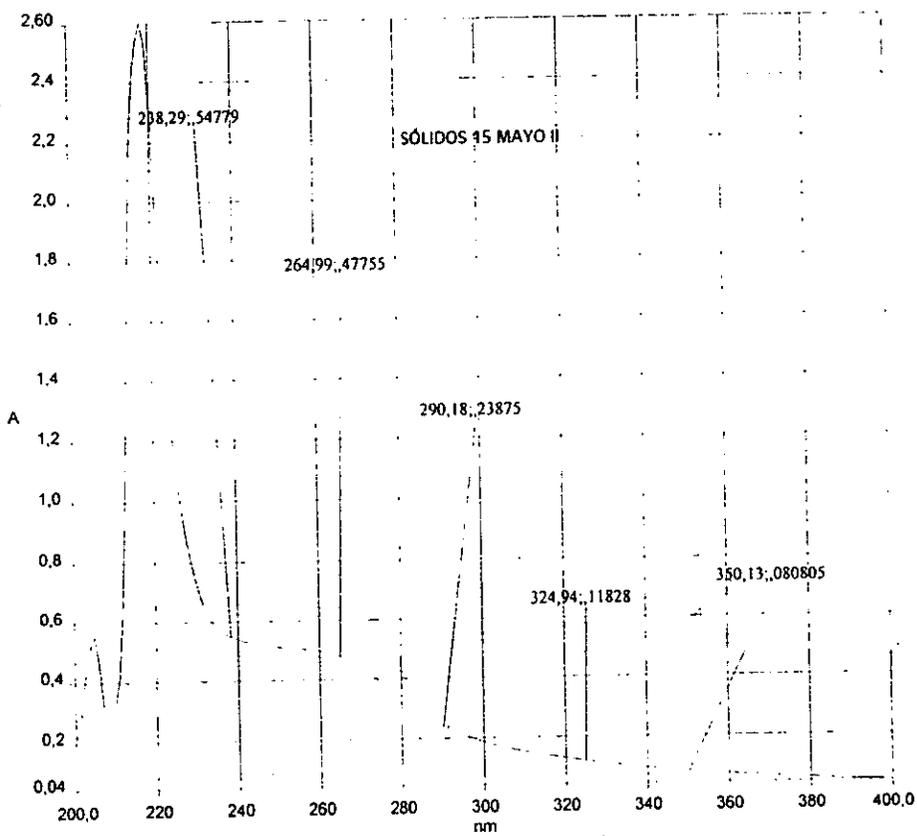
Time: 12:07:07



----- SCAN365.SP - 5/06/98

Date: 5/06/98

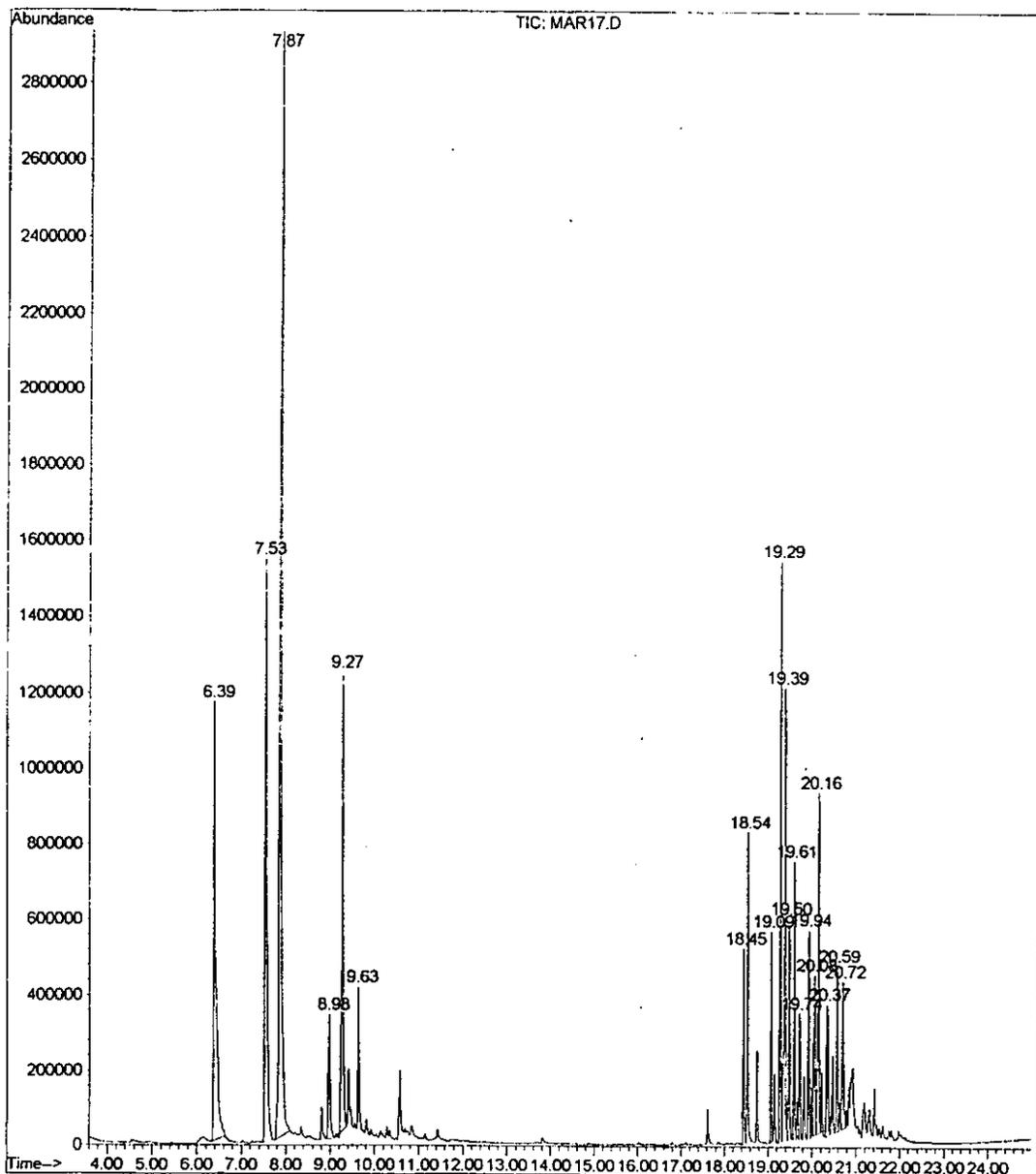
Time: 12:12:59



SCAN369.SP - 5/06/98

## ANÁLISIS CROMATOGRÁFICOS

En las siguientes páginas se presenta a manera de ejemplo un análisis por cromatografía de gases con detector de masas.



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	6.382	380	385	420	BB	1138784	40506271	45.76%	10.291%
2	7.529	538	543	571	BB	1491602	42288353	47.78%	10.743%
3	7.869	574	590	621	BB	2852251	88514636	100.00%	22.487%
4	8.979	735	743	759	BV	330310	9617502	10.87%	2.443%
5	9.270	759	783	797	PV	1219555	29272444	33.07%	7.437%
6	9.632	817	833	847	BB	375232	7526353	8.50%	1.912%
7	18.454	2043	2049	2055	BV	530404	8881625	10.03%	2.256%
8	18.541	2055	2061	2073	VB	784152	13363985	15.10%	3.395%
9	19.085	2130	2136	2142	BV	543575	8883079	10.04%	2.257%
10	19.288	2158	2164	2169	BV	1485200	24891836	28.12%	6.324%
11	19.397	2169	2179	2186	VV	1183445	24745951	27.96%	6.287%
12	19.499	2186	2193	2203	VB	569595	10580089	11.95%	2.688%
13	19.615	2203	2209	2214	BV	734088	12079398	13.65%	3.069%
14	19.738	2222	2226	2233	VV 2	330135	6561848	7.41%	1.667%
15	19.941	2248	2254	2260	PV 2	551948	10807793	12.21%	2.746%
16	20.072	2266	2272	2277	VV 2	413646	10321094	11.66%	2.622%
17	20.166	2277	2285	2291	VV	893228	18089857	20.44%	4.596%
18	20.369	2305	2313	2320	BV 4	346834	10008949	11.31%	2.543%
19	20.594	2335	2344	2348	VV	438486	7464482	8.43%	1.896%
20	20.725	2355	2362	2370	VV 2	389307	9215318	10.41%	2.341%

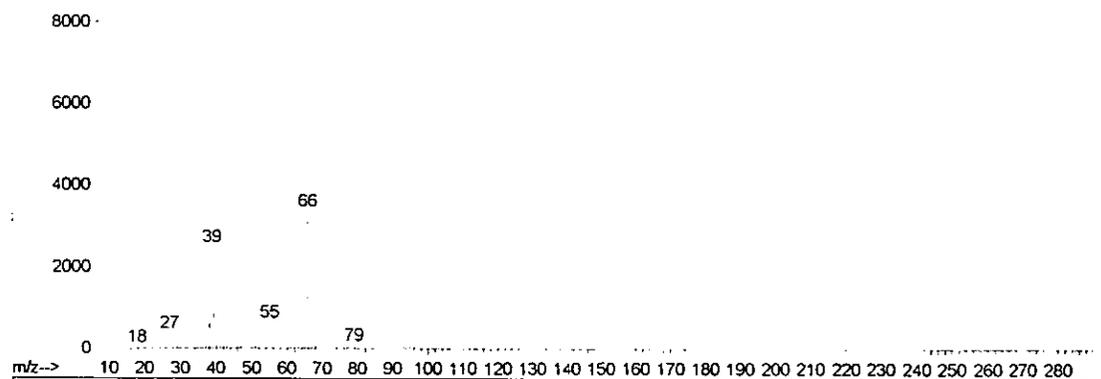
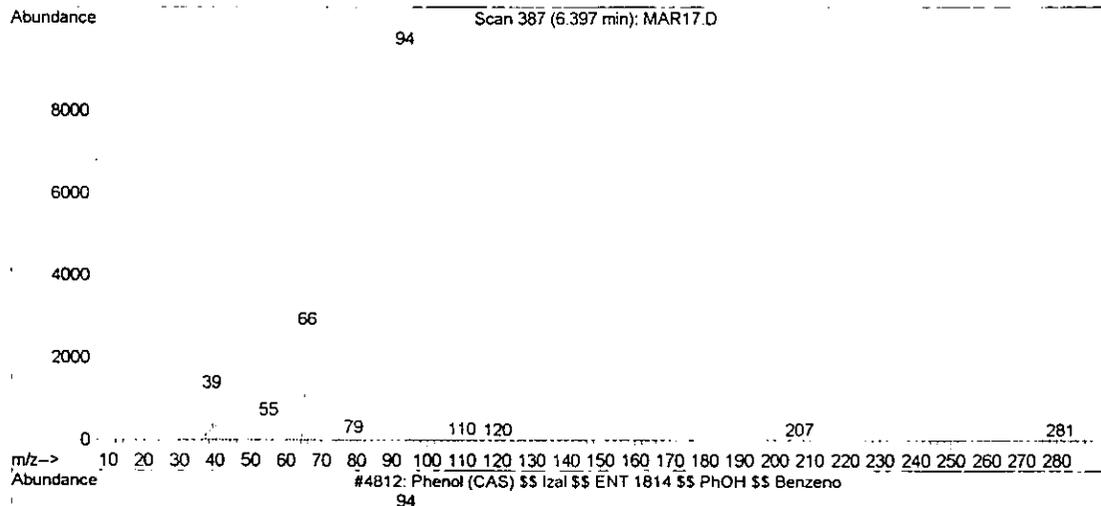
Sum of corrected areas: 393620863

MAR17.D SOSA2.M Sat Aug 15 14:51:12 1998

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 \$\$

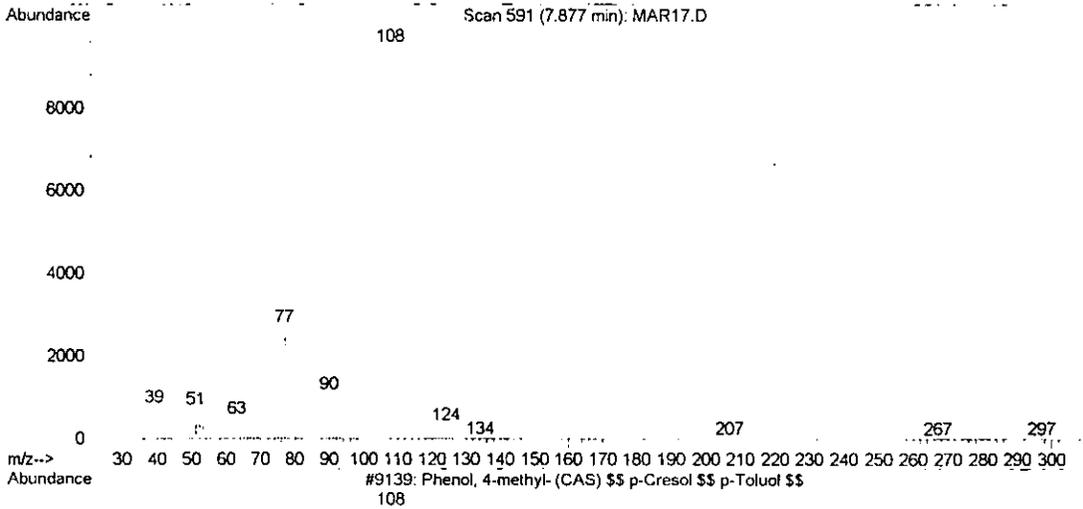


OH

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

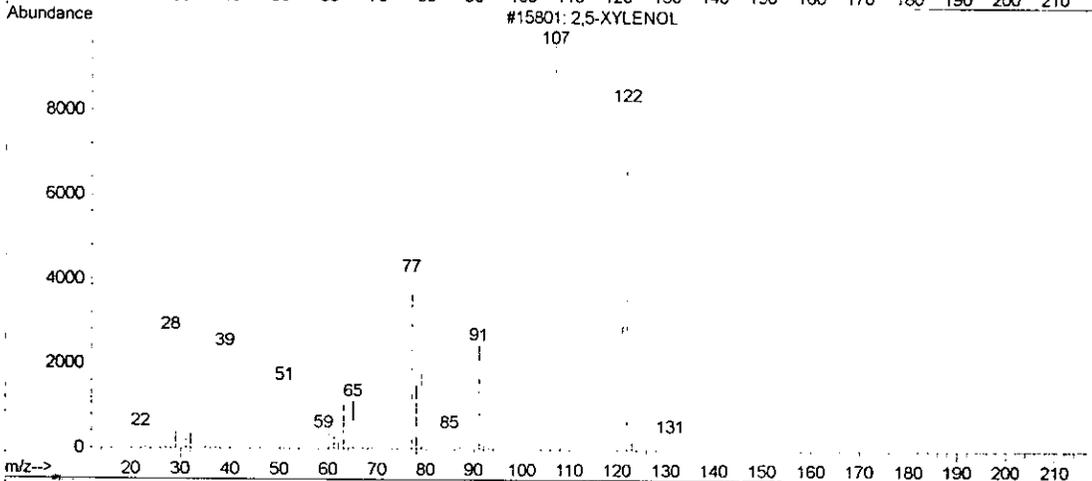
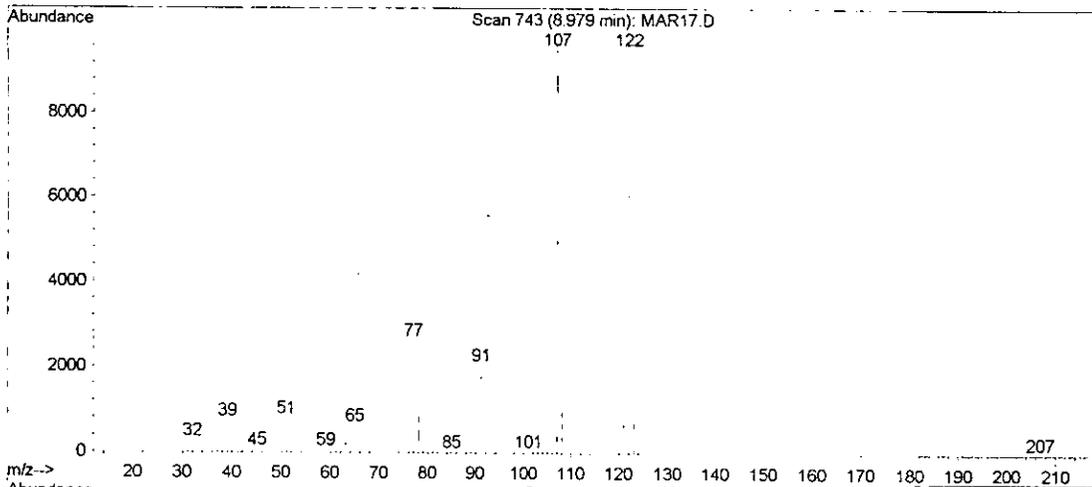
Quality : 95

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



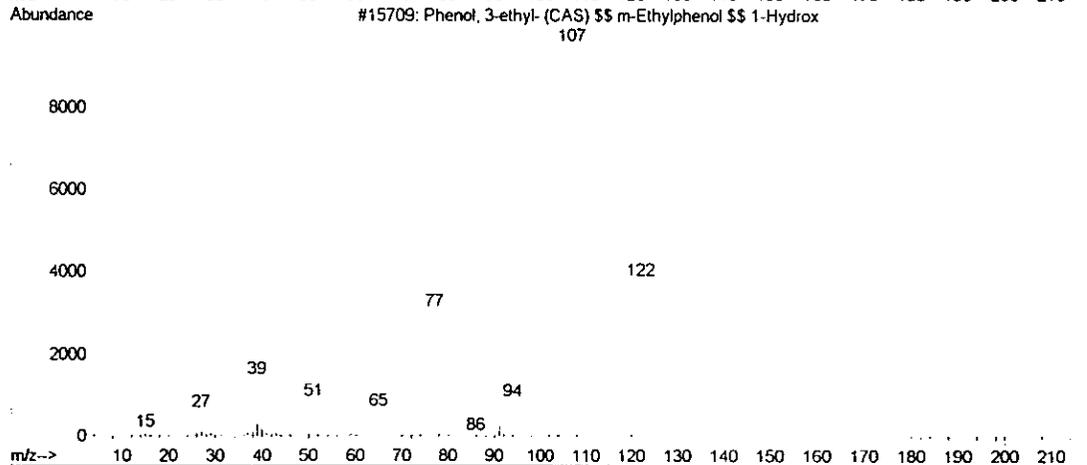
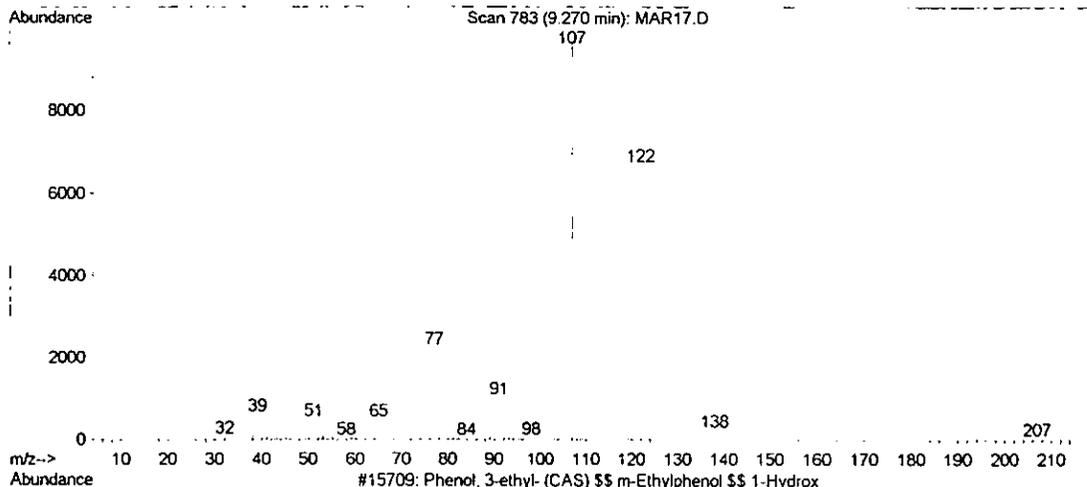
OH

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L  
Quality : 96  
ID : 2,5-XYLENOL



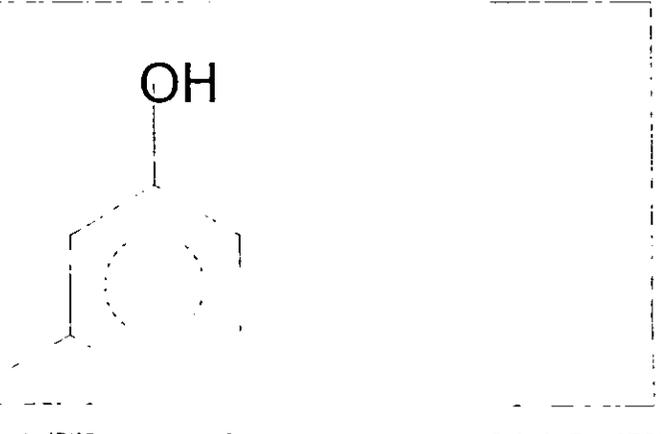
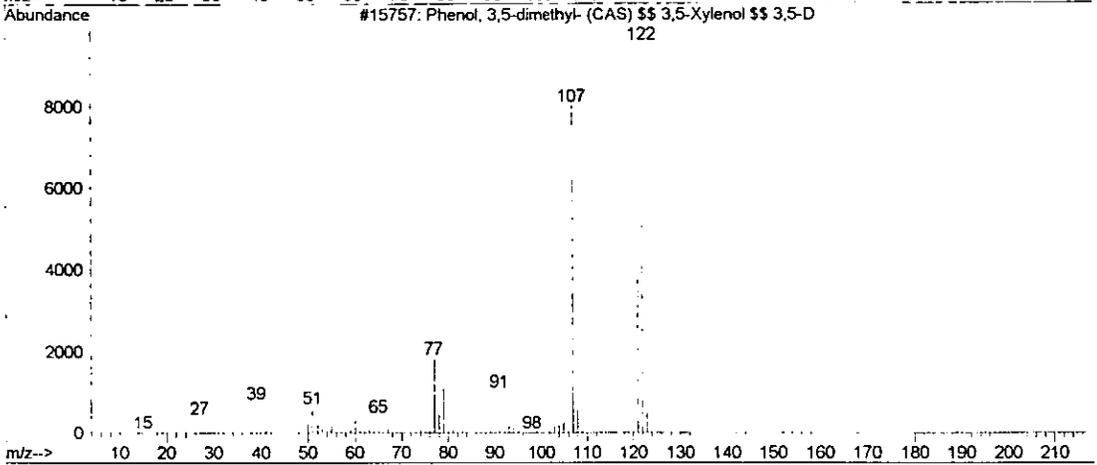
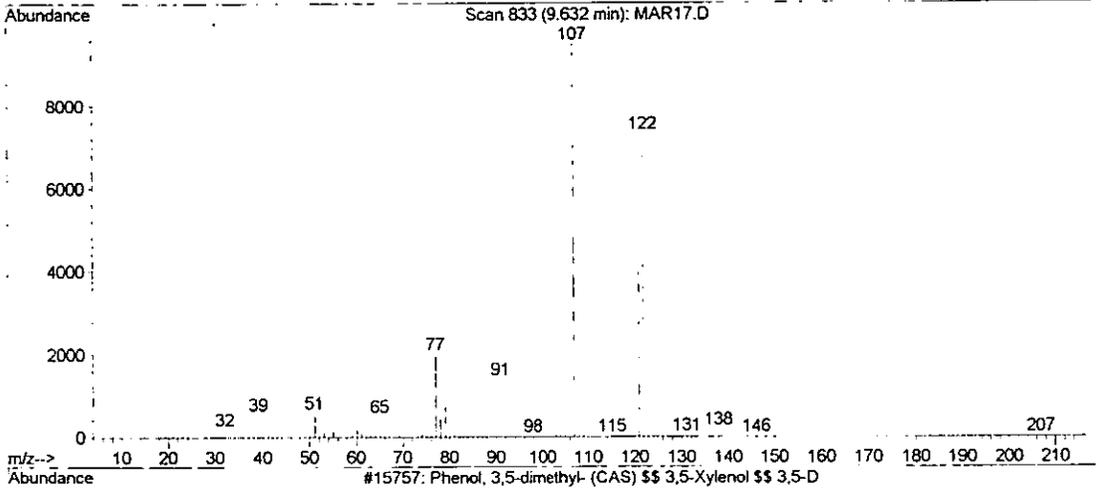
OH

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L  
Quality : 95  
ID : Phenol, 3-ethyl- (CAS) \$\$ m-Ethylphenol \$\$ 1-Hydroxy-  
3-ethylbenzene \$\$ 3-Ethylphenol \$\$ Phenol, m-ethyl- \$  
\$ 1-Ethyl-3-hydroxybenzene



OH

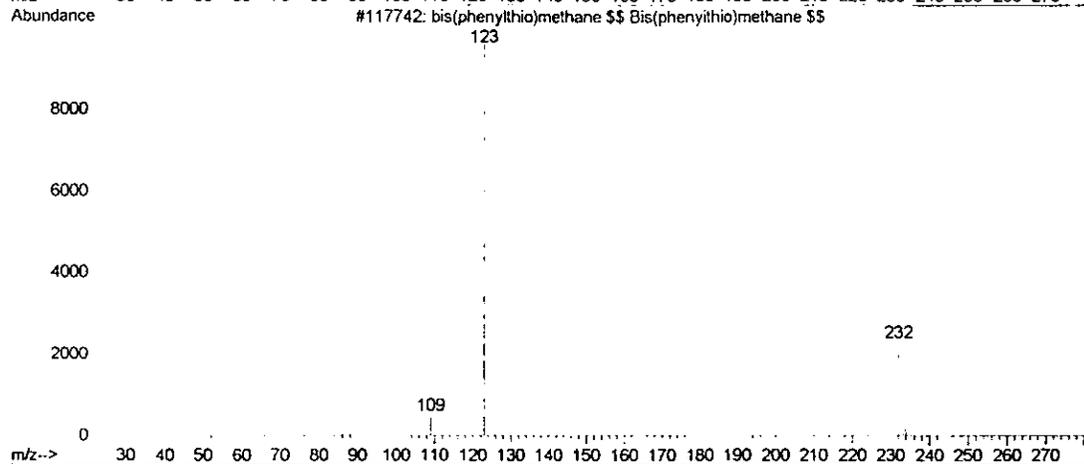
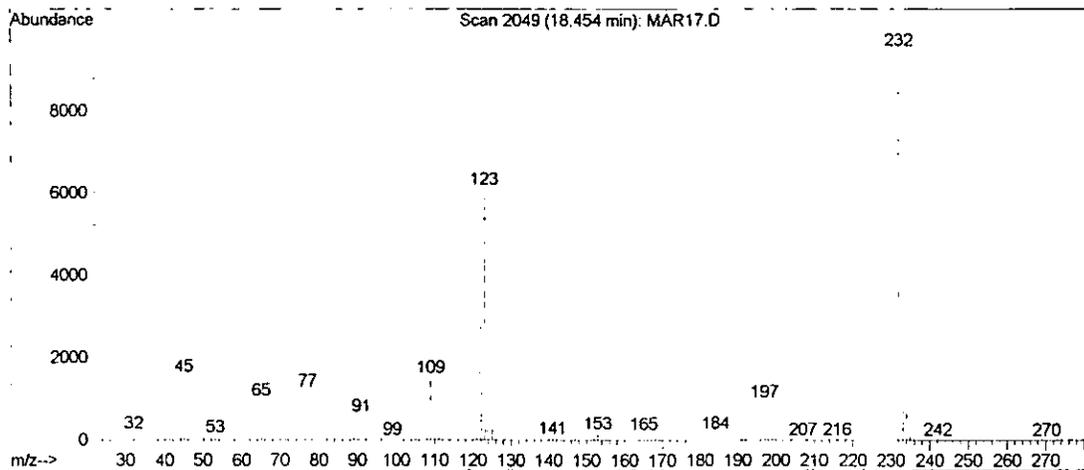
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L  
Quality : 91  
ID : Phenol, 3,5-dimethyl- (CAS) \$\$ 3,5-Xylenol \$\$ 3,5-Dimethylphenol \$\$ 1,3,5-Xylenol \$\$ 1-Hydroxy-3,5-dimethylbenzene \$\$ 1,3-Dimethyl-5



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

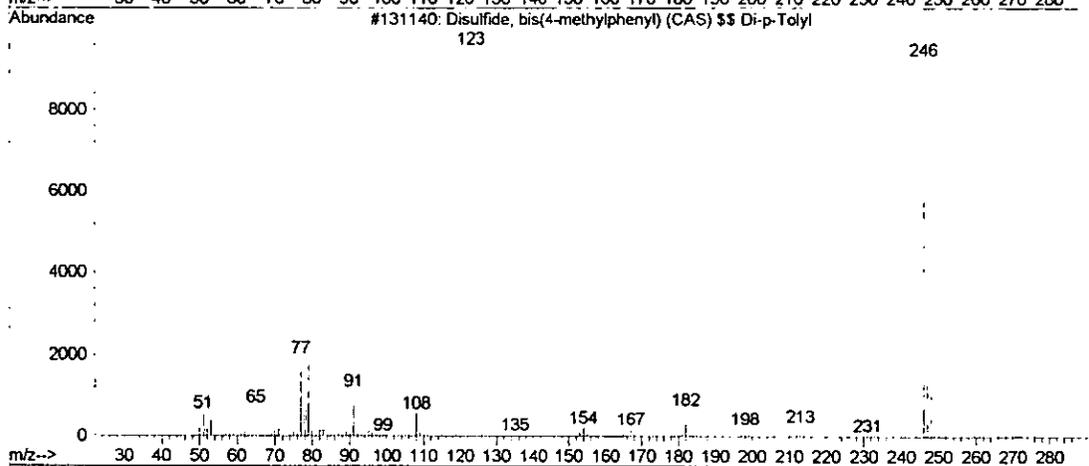
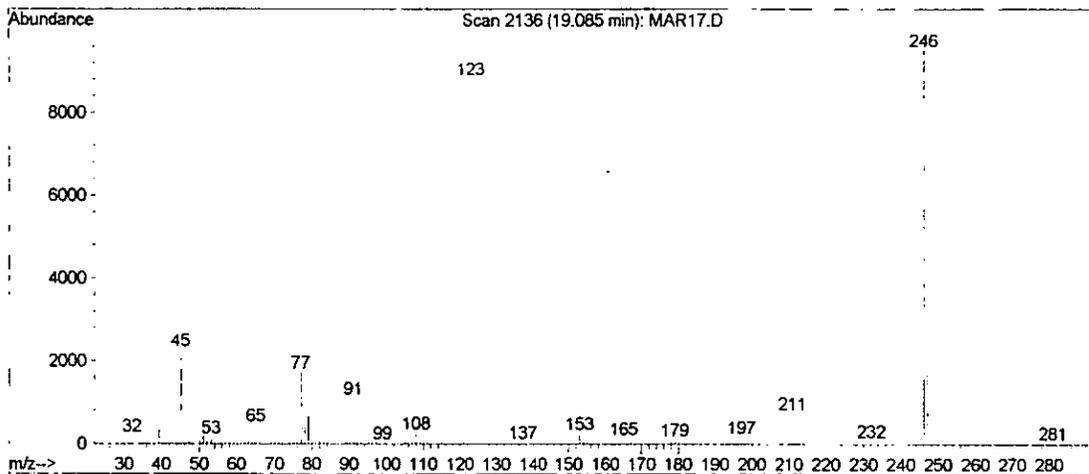
Quality : 59

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



S S

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L  
Quality : 90  
ID : Disulfide, bis(4-methylphenyl) (CAS) \$\$ Di-p-Tolyl di  
sulfide \$\$ Biodylon \$\$ Kresulfin \$\$ p-Tolyl disulfide  
\$\$ Di-4-tolyl disulfide \$

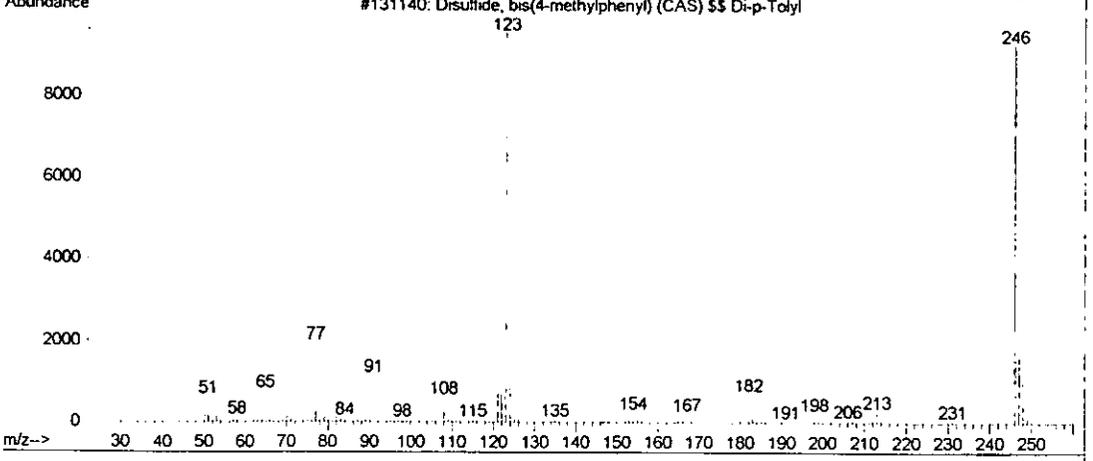
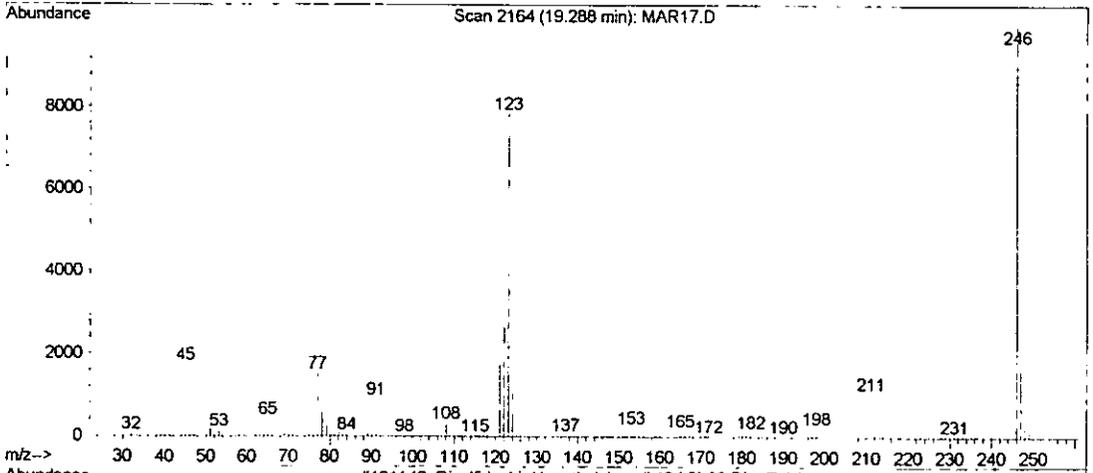


S  
S

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

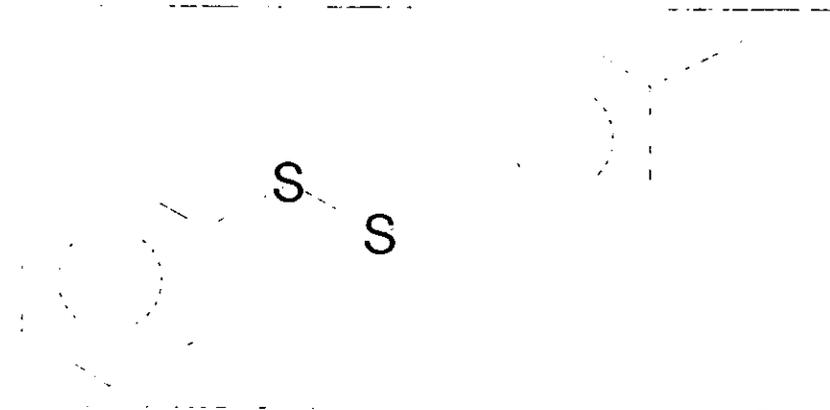
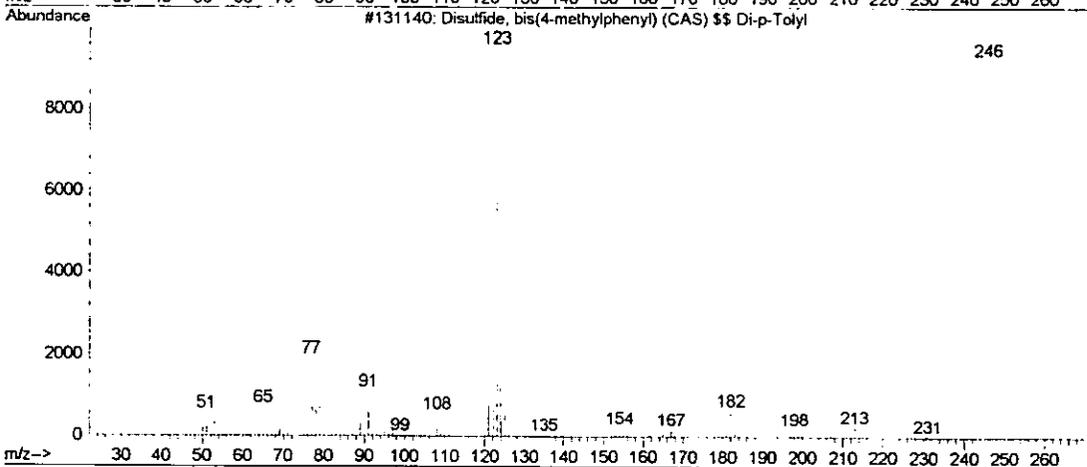
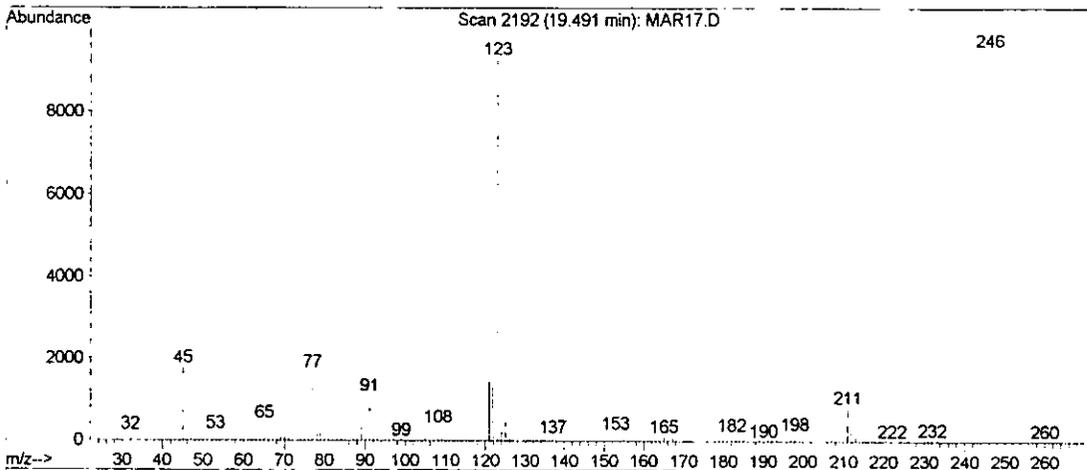
Quality : 91

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



S  
S

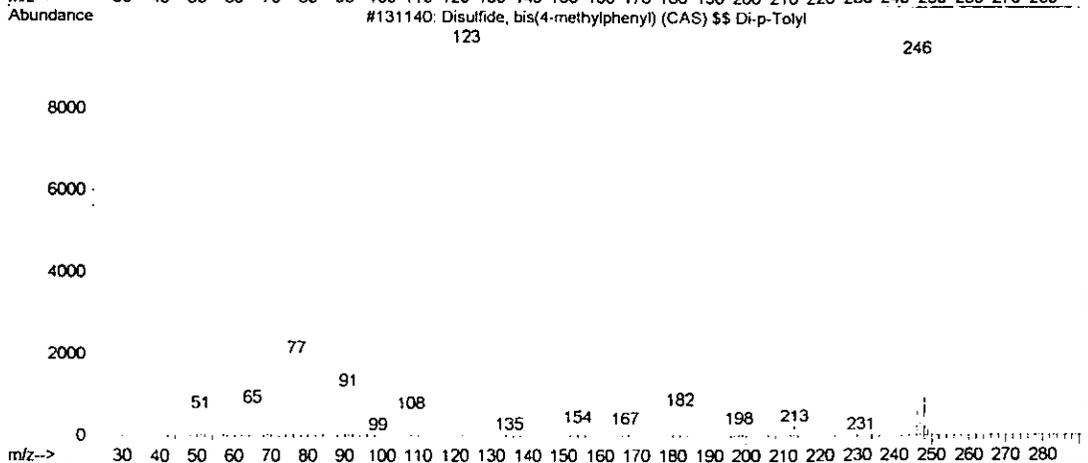
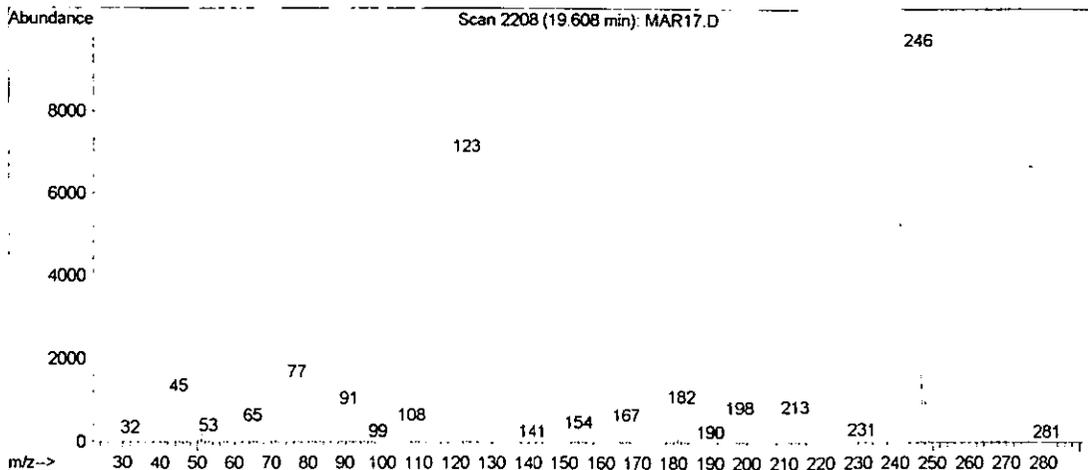
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L  
Quality : 80  
ID : Disulfide, bis(4-methylphenyl) (CAS) \$\$ Di-p-Tolyl di  
sulfide \$\$ Biodylon \$\$ Kresulfin \$\$ p-Tolyl disulfide  
\$\$ Di-4-tolyl disulfide \$



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 96

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



S  
S

Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 90

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

