



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA

"DISMINUCION DE LA CONCENTRACION DE  
FENOLES Y TIOFENOLES CONTENIDOS EN LA  
FASE ACUOSA RESULTANTE DE LA REACCION DE  
NEUTRALIZACION DE LAS SOSAS GASTADAS  
CON  $CO_2$ "

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERA QUIMICA**

P R E S E N T A :

**DIANA MARGARITA ESCALANTE GONZALEZ**

MEXICO, D.F.

28 4462  
2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA**

**OFICIO: FESZ/JCIQ/0026/00**

**ASUNTO: Asignación de Jurado**

**ALUMNA: ESCALANTE GONZALEZ DIANA MARGARITA  
P R E S E N T E.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

<b>Presidente:</b>	<b>M. en C. Néstor Noé López Castillo</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Modesto Javier Cruz Gómez</b>
<b>Secretario:</b>	<b>I.Q. Roberto Ramírez Torres</b>
<b>Suplente:</b>	<b>I.Q. Martha Flores Becerril</b>
<b>Suplente:</b>	<b>I.Q. Luz Elena Flores Bustamante</b>

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

**A t e n t a m e n t e**

**“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”**

México, D. F., 28 de Junio del 2000.

**EL JEFE DE LA CARRERA**

**I.Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ**

**SECRETARIA TECNICA**

## **DEDICATORIAS**

**A mi Madre que ha sido una excelente guía y porque es un ejemplo a seguir para alcanzar mis objetivos.**

**A mi Padre que en mi vida ha representado el apoyo y comprensión para seguir adelante.**

**A mi amor Enrique, por ser un estímulo para tener nuevas metas.**

**A mis Hermanos Miguel y Claudia por que hemos estado unidos en los momentos felices de nuestras vidas.**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por darme vida y sabiduría para alcanzar esta meta.

A mis padres, Margarita y Miguel, por su cariño y apoyo.

A Enrique por su gran amor y comprensión.

Al Dr. Javier Cruz Gómez, por la confianza y apoyo para la realización de la presente.

Al Ing. Misael Martínez Ovando por su apoyo, asesoría 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.

A mis amigos de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza y los muchachos del Laboratorio E-212.



---

## INDICE

	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I</b>	<b>El agua en general</b>	<b>4</b>
	1.1 El Agua	5
	1.2 Ciclo Hidrológico	6
	1.3 El agua en el planeta	8
	1.4 El agua usada en la Industria	10
	1.5 Cero descargas (Una aproximación sistemática para el reúso del agua)	12
	1.6 Prevención de la Contaminación del agua y de los ecosistemas acuáticos	13
<b>CAPITULO II</b>	<b>Las sosas gastadas</b>	<b>16</b>
	2.1 Origen de las sosas gastadas	17
	2.1.1 Métodos de depuración	17
	2.1.2 Depuración por álcali	18
	2.1.3 Depuración catalítica	23
	2.1.4 Proceso Merox	23
	2.1.5 Proceso Oximer	26
	2.2 Sosas Gastadas Fenólicas	27
	2.3 Propiedades Físicas y Químicas	29



---

2.3.1 Fenoles	29	
2.3.1.1 Fenol	30	
2.3.1.2 Cresoles	32	
2.3.1.3 Xilenoles	36	
2.3.1.4 Tiofenoles	39	
2.3.2 Hidróxido de Sodio	40	
2.3.3 Peróxido de Hidrógeno	41	
2.4 Toxicidad del Fenol	42	
2.4.1 Riesgos químicos	42	
2.4.2 Riesgos Biológicos	43	
2.4.3 Carcinogenicidad	45	
2.4.4 Primeros Auxilios	46	
2.4.5 Manejo y Almacenaje	47	
2.4.6 Disposición	48	
2.4.7 Prevención de incendios	48	
<b>CAPITULO III</b>	<b>Desarrollo Experimental</b>	<b>49</b>
3.1 Caracterización de las sosas gastadas		49
3.2 Proceso de neutralización de las sosas gastadas con CO <sub>2</sub>		50
3.3 Tratamiento de la fase acuosa		56
3.4 Determinación de Fenoles y Tiofenoles		60



---

<b>CAPITULO IV</b>	<b>Resultados y análisis de resultados</b>	<b>62</b>
4.1	Caracterización	62
4.2	Reacción de neutralización de las sosas gastadas con CO <sub>2</sub>	63
4.3	Tratamiento de la fase acuosa	65
4.3.1	Formación de fenolatos de sodio	65
4.3.2	Oxidación de Fenoles y Tiofenoles con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68
4.3.3	Determinación de Fenoles y tiofenoles	72
4.3.4	Porcentaje de eliminación de fenoles y tiofenoles	75
4.4	Proyección a escala industrial del proceso de neutralización de las sosas gastadas con CO <sub>2</sub>	76
	<b>Conclusiones</b>	<b>81</b>
	<b>Abreviaturas</b>	<b>83</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>84</b>





---

## INDICE DE FIGURAS

### CAPITULO II

2.1	Fenol	29
2.2	Resonancia del Fenol	31

### CAPITULO III

3.1	Reacciones de la Reacción de Neutralización de las Sosas Gastadas	51
3.2	Sistema para la reacción de Neutralización de las sosas Gastadas con CO <sub>2</sub> a escala laboratorio	58
3.3	Destilación de la fase acuosa	58

### CAPITULO IV

4.1	Eliminación de Fenoles en función del pH antes de destilar.	67
4.2	Eliminación de Tiofenoles en función del pH antes de destilar.	67
4.3	Eliminación de Fenoles con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	69
4.4	Eliminación de Tiofenoles con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	70



4.5	Muestras de la Fase acuosa (5).	71
4.6	Muestras de la Fase acuosa (3).	72



## INDICE DE TABLAS

### CAPITULO I

1.1	Cantidad de agua en el planeta	7
1.2	Balances de agua en el planeta	8

### CAPITULO II

2.1	Propiedades Físicas del Fenol	30
2.2	Propiedades Físicas del O-Cresol	33
2.3	Propiedades Físicas del M-Cresol	34
2.3	Propiedades Físicas del P-Cresol	35
2.4	Propiedades Físicas de los Xilenoles	38

### CAPITULO III

3.1	Métodos Analíticos	50
-----	--------------------	----



---

**CAPITULO IV**

4.1	Caracterización de las sosas gastadas	62
4.2	Balances de Materia	64
4.3	Balances de Materia para N-4	65
4.4	Eliminación de aromáticos, incrementando el pH antes de destilar.	66
4.5	Eliminación de aromáticos por oxidación con Peróxido de Hidrógeno	68



---

## INTRODUCCION

México está viviendo un proceso de modernización en todos los órdenes, con el propósito explícito de insertarse en una economía global a partir de una opción clara de competencia entre iguales, en cuanto a la calidad de los productos y servicios que pone a la disposición de los mexicanos y de la comunidad internacional.

Hoy en día, la industria petrolera es el principal generador de recursos económicos y energéticos de varias naciones en el mundo, incluyendo a México. Sin embargo, al mismo tiempo es la industria que genera la mayor cantidad de subproductos y residuos, que de no ser tratados adecuadamente, pueden afectar de manera determinante el equilibrio ambiental del planeta.

Como parte del proceso de modernización se identifica la necesidad de adecuar los marcos normativos que regulen el que hacer nacional, a fin de que respondan a las exigencias de la competencia entre países. De aquí la necesidad de desarrollar tecnologías para el adecuado manejo de estos subproductos y/o residuos con la finalidad de no afectar en el equilibrio ecológico.

Particularizando en problemas de tipo ambiental, este trabajo se enfoca al problema generado por uno de los residuos de la industria en su tratamiento y disposición: las llamadas Sosas Gastadas. PEMEX, buscando el mínimo detrimento al medio ambiente, ha realizado estudios conjuntos con la UNAM para establecer procesos de tratamiento de dichas corrientes residuales.



Uno de los procesos de tratamiento de las sosas gastadas que se ha venido desarrollando dentro de la UNAM y el que más ventajas proporcionó, es la neutralización de las sosas gastadas con  $\text{CO}_2$ . Al finalizar esta reacción se pueden presentar 4 corrientes de salida: la mezcla gaseosa, la fase orgánica, la fase acuosa y la fase sólida. El presente trabajo se enfoca al tratamiento de la fase acuosa.

Los objetivos fundamentales de este trabajo son:

- ◆ Proponer y establecer un proceso de tratamiento de la fase acuosa obtenida de la reacción de neutralización de las Sosas Gastadas con  $\text{CO}_2$ , a nivel laboratorio.
- ◆ Determinar el destino final de la corriente tratada enfocado hacia la transformación del desecho inicial en productos aprovechables en otros procesos de la misma refinería.

Antes, para comodidad de las plantas de proceso, el agua era esencialmente gratis y aparentemente no había límites para su disponibilidad. Por lo tanto, era tratada de diferente manera a como se lleva a cabo hoy en día. El medio como lo realizaban, era eliminando los residuos químicos en las aguas. Era muy raro que alguien redujera la cantidad de agua utilizada y, mucho menos, que alguien la reutilizará, por lo que cuando estas opciones eran planteadas, las plantas se justificaban diciendo que los costos de tratamiento eran muy elevados y poco convenientes.



Mucho ha cambiado el manejo del agua. El incremento en el precio del agua, las prolongadas sequías y las revisiones ambientales hacen de la reducción y la reutilización del agua, algo meramente esencial. Además, cada vez se toma más conciencia de que la conservación del agua y del medio ambiente es un tema fundamental para la existencia del ser humano en la tierra.



---

## CAPITULO I

### **El agua en general**

Desde los inicios de la Industria Petrolera, las operaciones de producción y procesamiento han involucrado grandes riesgos. Entre los principales se encuentran los derrames de crudo, las fugas en plataformas marinas e instalaciones terrestres, los riesgos de explosión en refinerías, en la transportación de productos y en el empleo de sustancias tóxicas en la refinación del mismo.

Los procesos de tratamiento de residuos no han sido desarrollados en forma paralela al crecimiento de esta gran industria, ya que el desequilibrio ecológico provocado no había sido tan evidente (o no se le había dado la importancia suficiente). Hace varios años se iniciaron grandes campañas a favor del cuidado ambiental, principalmente por parte de los sectores social e industrial; sin embargo, los esfuerzos parecen no ser suficientes, especialmente en países con industria emergente o en vías de desarrollo.

Durante este capítulo, se enfatiza la importancia del vital líquido llamado agua, así como la alternativa de reutilizarla.





## 1.1 El agua<sup>3</sup>

---

Virtualmente toda el agua que ha existido y existirá en el sistema solar, se encuentra ahora en el planeta tierra o planeta azul. "Este líquido de la vida" fluye en un continuo ciclo a través de las plantas y animales, tierra y cielo.

¿Por qué el agua es tan importante?. Es necesaria para sobrevivir y se usa día a día. Y aún este recurso que es muy esencial para la vida está en peligro irreparable. El ser humano ha estado incrementando en los últimos años en forma exponencial, la cantidad de recursos tóxicos que se vierten a la atmósfera y sobre todo al agua de ríos, lagos, corrientes subterráneas y océanos.

¿Qué se puede hacer? Se puede empezar a actuar y aprender acerca de los problemas y soluciones. Se debe intervenir en las medidas de las posibilidades. No es necesario enrolarse en un organismo en pro del ambiente, sino que uno mismo puede y debe realizar todo conscientemente.

El primer paso para lograr solucionar algo, es la identificación de los problemas y, posteriormente, se pueden dar soluciones; es muy común que cuando se presenta un problema todos quieran intervenir dando muchas soluciones y teorías y siempre creen que sus ideas son las mejores y las que funcionarán mejor. Sin embargo, lo más recomendable es sentarse a hablar serenamente para descubrir e identificar el/los problema(s). Una vez identificados,



es posible dar las soluciones, pero es necesario que los que participen estén plenamente identificados y conscientes.

La palabra consciente es importante, si se quiere ahorrar agua en la industria es porque ya se está haciendo lo mismo en la propia casa. Es relevante que primero exista un compromiso con nosotros mismos y que después se actúe. Si se pretende realizar cosas sin ningún sentido, el trabajo no va a estar bien hecho y no va a existir interés suficiente como para que salga bien.

### **1.2 Ciclo Hidrológico<sup>1,2,4</sup>**

Toda el agua en nuestro planeta está perfectamente conectada y todo va a través de estados dentro del ciclo del agua (ciclo hidrológico). El agua de los océanos se evapora, forma las nubes, el agua se condensa en ellas y cae en lo que se conoce como lluvia . Cuando llega al suelo, el agua que corre se junta con el agua de la superficie, fluyendo de regreso hacia las corrientes de los ríos a los mares. O puede fluir a través de una planta, siendo absorbida por las raíces y luego liberada hacia el aire a través de las hojas. Un animal o el ser humano pueden ser parte de este ciclo. O se puede absorber a través del suelo y ser parte del agua del subsuelo. El agua puede ser parte de los glaciares o de las capas de hielo o estar suspendidas por varios miles de años en la profundidad del océano. Pero virtualmente toda el agua del mundo estuvo, estará y está en el planeta tierra. La cantidad de agua que posee la tierra es del 7% de su masa; la masa de la tierra es de  $5,974 \times 10^{24}$  Kg. Del total de agua, el 97% es agua salada, el 3%



restante es agua dulce; de ese 3% de agua dulce el 0.7% está en lagos, ríos, acuíferos y atmósfera, y lo demás está congelado. Haciendo los cálculos se obtiene la tabla siguiente:

Cantidad (m <sup>3</sup> )	Lugar
4,182X10 <sup>20</sup>	Agua total en la tierra
4.056X10 <sup>20</sup>	Agua salada
1,254X10 <sup>19</sup>	Agua dulce
8.782X10 <sup>16</sup>	Agua en lagos, ríos, etc.
1.246X10 <sup>19</sup>	Agua congelada

**Tabla 1.1. Cantidad de agua en al Tierra**

Nadie se pone de acuerdo para reportar la cantidad de agua que hay en el planeta, lo calculan por diferentes métodos, toman muestras y hacen proyecciones, otros son estimaciones, y hay quien se basa en datos de la tierra, como los datos anteriores.

En el ciclo del agua se dan, por etapas, la contaminación y la depuración del agua. Cuando se contamina el agua a una velocidad mucho mayor que con la que puede ser limpiada, se puede destruir la vida. Si se destruye el fitoplancton en los océanos, el cual produce al menos una tercera parte del oxígeno del planeta, se destruyen los pequeños animales y plantas que viven cerca o en el agua y los grandes animales que dependen de ella, entre ellos el propio ser humano.



### 1.3 El agua en el planeta <sup>8,6</sup>

El agua es por mucho el líquido más importante encontrado en la tierra y es la sustancia más conocida por el hombre. La cantidad de agua presente en la tierra es tan grande que el grueso de capa sobre la superficie de la tierra es de 2,500 metros, siempre y cuando toda la capa estuviera uniformemente sobre la tierra.

A continuación se muestra una tabla enfocada a balances de agua en el planeta.

Uso del agua	Volumen ( miles de Km3)	Porcentaje total de agua
<b>Agua en áreas de tierra</b>		
Agua Fresca de Lagos.....	125	0.009
Lagos salinos.....	104	0.008
Ríos(Promedio de un volumen instantáneo)	1.25	0.0001
Humedad del cielo y agua en los lodos.....	67	0.005
Agua a una profundidad de 4000m.....	8,350	0.61
Capas de hielo y glaciares.....	29,200	2.14
<b>Total de agua en áreas de tierra (redondeado)</b>	<b>37,847.25</b>	<b>2.772</b>



---

<b>Atmósfera</b> .....	13	0.001
<b>Océanos</b> .....	1,320,000	97.227
<b>Total de todos (redondeado)</b>	1,350,860.2	100

**Evaporación anual**

De los océanos.....	350	0.025
De las áreas de tierra.....	70	0.05
<b>Total</b>	420	0.030

**Precipitación anual**

En los océanos.....	320	0.024
En las áreas de tierra.....	100	0.007
<b>Total</b>	420	0.031

**Escurrimiento anual de los ríos y capas de**

Hielo hacia los océanos.....	38	0.003
Agua que sale de los océanos.....	1.6	0.0001
<b>Total</b>	39.6	0.0031

**Tabla 1.2. Balances de agua en el planeta**



La mayoría del agua que se encuentra en los mares y océanos es la fuente de prácticamente toda el agua que se encuentra en la tierra. La cantidad de agua evaporada en la atmósfera es llevada por el viento y se forma en nubes, de las cuales el agua regresa a la tierra en forma de lluvia, nieve o granizo. Una pequeñísima parte es condensada directamente sobre la superficie de la tierra en forma de rocío. La evaporación a través de las plantas contribuye con la evaporación natural con el sol y con la transpiración de los animales al agua en fase vapor. Otra porción penetra en el subsuelo hasta cierto nivel o estrato y esto ocasiona que después salga esa agua en forma de fuentes, manantiales, canales, zanjas, charcos y ríos que fluyen hacia los lagos o regresan al mar.

Esta es la forma en la que se encuentra el agua a nivel mundial.

#### **1.4 El agua usada en la industria<sup>13</sup>**

Todas las operaciones industriales producen agua de desperdicio, las cuales son retornadas al ambiente. Las aguas de desperdicio se pueden clasificar como:

- *Aguas de desperdicio de tipo doméstico.* Las producen los obreros de la planta, en instalaciones sanitarias y en las cafeterías o comedores para obreros y empleados.



- *Aguas de desperdicio del proceso.* Son resultado de los derrames, fugas, lavado de equipos e instalaciones e incluso por separación de productos secundarios.
- *Aguas de desperdicio de enfriamiento.* Se producen en los diferentes procesos de enfriamiento, que pueden ser sistemas de un solo paso o sistemas de enfriamiento con recirculación múltiple. Los primeros utilizan grandes volúmenes de agua de enfriamiento, que se usan una sola vez y se devuelven al ambiente.

Los sistemas de enfriamiento con recirculación múltiple tienen varios tipos de torres de enfriamiento, para enviar el exceso de calor al medio ambiente y requieren purgas periódicas para evitar el exceso de sales.

Por lo general, las aguas de desperdicio doméstico se manejan mediante el sistema normal de drenaje sanitario, para prevenir la diseminación de microorganismos patógenos, que pueden dañar al ambiente a través de reacciones bioquímicas directas o indirectas. Algunos desperdicios del proceso son fácilmente biodegradables y crean una demanda inmediata de oxígeno. Otros desperdicios de proceso son tóxicos y representan un peligro directo para la salud de la vida biológica en el ambiente. Las aguas de desperdicio de enfriamiento son las menos peligrosas, cuando no se les adicionan biocidas, pero pueden contener aguas de desperdicio del proceso, resultado de fugas en los sistemas de enfriamiento. Las aguas de enfriamiento con recirculación tienden a concentrar



contaminantes inorgánicos y orgánicos hasta un punto en que pueden producir daño.

### **1.5 Cero descargas (Una aproximación sistemática para el reúso del agua)<sup>7</sup>**

Hoy en día existen más facilidades para implementar programas en las plantas pero, en la ausencia de industrias estándar ¿Cómo se definen estos programas?, ¿Cómo se implementan?, ¿Y cómo se ejecutan?. Esto varía de planta en planta y de dueño en dueño.

En suma, el reúso del agua óptimo debería tender a cero descargas, aunque el significado del término *cero descargas* varía. Comúnmente se refiere a la facilidad de eliminar los desechos de las descargas de agua. El concepto fue concebido por el Sistema Nacional de Eliminación de Descargas Contaminantes (NPDES, por sus siglas en inglés), es un programa de regulación con metas de eliminación de descargas de contaminantes en los cuerpos receptores de los Estados Unidos. Para ayudar al diseño y la ingeniería del proceso, el Centro del Instituto Americano de Ingenieros Químicos para la tecnología de reducción de desechos está desarrollando una guía práctica para el reúso del agua.

Para muchas plantas de proceso, es obvio que la opción de la reutilización del agua ya está siendo adoptada. Como resultado, el sistema de operación de las plantas ya es más complejo. El cambio individual del sistema de agua se puede causar indescifrables sorpresas en las corrientes subterráneas cuando se está





operando en la planta. Una aproximación sistemática para la reutilización del agua requiere de estar anticipando e identificando las oportunidades para poder realizar una implementación efectiva a lo largo de la planta, que pueda ser benéfica, antes que disminuir la eficiencia de la planta

### ***1.6 Prevención de la contaminación del agua y de los ecosistemas acuáticos<sup>10</sup>***

Para la prevención y control de la contaminación del agua, se considerarán los siguientes criterios:

- I. La prevención y control de la contaminación del agua, es fundamental para evitar que se reduzca su disponibilidad y para proteger los ecosistemas del país;
- II. Corresponde al estado y la sociedad prevenir la contaminación de ríos, cuencas, vasos, aguas marinas, y demás depósitos y corrientes de agua, incluyendo las aguas del subsuelo;
- III. El aprovechamiento del agua en actividades productivas susceptibles de producir su contaminación, conlleva la responsabilidad del tratamiento de las descargas, para reintegrarla en condiciones adecuadas para su



utilización en otras actividades y para mantener el equilibrio de los ecosistemas.

- IV. Las aguas residuales de origen urbano deben recibir tratamiento previo a su descarga en ríos, cuencas, vasos, aguas marinas y demás depósitos o corrientes de agua, incluyendo las aguas del subsuelo, y
  
- V. La participación y corresponsabilidad de la sociedad es condición indispensable para evitar la contaminación del agua.

No podrán descargarse o infiltrarse en cualquier cuerpo o corriente de agua en el suelo o subsuelo, aguas residuales que contengan contaminantes, sin previo tratamiento y el permiso o autorización de la autoridad federal, o de la autoridad local en los casos de descargas en aguas de jurisdicción local o a los sistemas de drenaje y alcantarillado de los centros de población.

Las aguas residuales provenientes de usos industriales que se descarguen en los sistemas de drenaje y alcantarillado de las poblaciones, así como las que por cualquier medio se infiltren en el subsuelo, y en general las que se derramen en los suelos, deberán reunir las condiciones necesarias para prevenir:

a) Contaminación de los cuerpos receptores



- b) Interferencias en los procesos de depuración de las aguas, y
- c) Trastornos, impedimentos o alteraciones en los correctos aprovechamientos, o el funcionamiento adecuado de los sistemas, y en la capacidad hidráulica en las cuencas, cauces, vasos, mantos acuíferos y demás depósitos de propiedad nacional, así como de los sistemas de alcantarillado.

Las descargas de aguas residuales, deberán satisfacer las normas oficiales mexicanas que para tal efecto se expidan, y en su caso las condiciones particulares de descarga que determine la SEMARNAP o las autoridades locales. Corresponderá a quien genere dichas descargas, realizar el tratamiento previo requerido.



---

## CAPITULO II

### Las sosas gastadas

La industria petroquímica mexicana se enfrenta al enorme problema de continuar operando con procesos, sistemas y tecnologías atrasadas; aunado a esto, se tienen la terrible burocracia y los impedimentos político-administrativos originados por intereses particulares muy grandes. Todo ello ha dado como resultado el poco impulso a proyectos ecológicos y un estancamiento en materia ambiental. Sin embargo, la presencia de mercados globalizados y grandes bloques económicos obliga a las industrias nacionales a mejorar en todos los aspectos: tecnológico, operacional, administrativo y ambiental, con lo que se ha iniciado la búsqueda e implementación de nuevas tecnologías, procedimientos de trabajo y sistemas calidad en cada operación de dichas industrias.

Este trabajo se enfoca al tratamiento y disposición de las llamadas Sosas Gastadas. Estos efluentes son mezclas de soluciones alcalinas residuales que se generan en distintos procesos de refinación, como resultado de la eliminación de impurezas y azufre presente en las fracciones de crudo refinadas. Las soluciones alcalinas no sólo eliminan el indeseable azufre (en forma de  $H_2S$  y mercaptanos inferiores) de los productos de refinación, sino que arrastran los compuestos aromáticos presentes, como fenoles, xilenoles y tiofenoles. La presencia de estos compuestos le confiere a la sosa gastada un carácter más riesgoso y hace muy difícil su manipulación.



## **2.1 Origen de las sosas gastadas**

### **2.1.1 Métodos de Depuración<sup>9</sup>**

Las fracciones obtenidas por destilación primaria y por procesos secundarios de refinación, desintegración catalítica y reformación catalítica, contienen impurezas cuya presencia hace de las fracciones de gasolina, queroseno, combustible para motores Diesel y aceites lubricantes inadecuadas para su utilización.

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

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

Los gases contienen principalmente sulfuro de hidrógeno y mercaptanos inferiores que se purifican por medio de álcalis, distintos absorbentes, sales y adsorbentes. En las fracciones líquidas la eliminación se realiza por el método alcalino y diferentes tipos de desmercaptanización oxidante, por ejemplo la



depuración con plumbito de sodio, hipoclorito de cobre y cloruro de cobre. La eliminación de compuestos sulfurados más complejos tiofenos, sulfurados y mercaptanos superiores se lleva a cabo por medio de depuración por hidrogenación.

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

### **2.1.2 Depuración por álcali (Hidróxido de sodio)<sup>9</sup>**

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

La depuración por álcali está destinada a eliminar de los derivados del petróleo compuestos ácidos y sulfurados. Los destilados pueden contener los siguientes compuestos ácidos : 1) Ácidos nafténicos y fenoles los cuales pasan a los destilados a partir del petróleo o se forman en los procesos de refinación secundaria. 2) Ácidos que aparecen en el producto después de su depuración por



medio de ácido sulfúrico como ácido sulfúrico libre, ésteres ácidos del ácido sulfúrico y ácidos naftenosulfónicos.

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

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

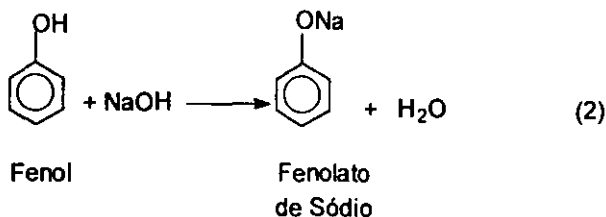
Las reacciones que se llevan a cabo durante la depuración por hidróxido de sodio son:

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



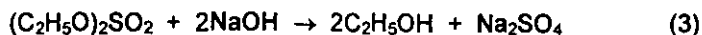


- Los fenoles reaccionan con la sosa para formar fenolatos:



Los fenoles en los productos del petróleo son una mezcla compleja de compuestos químicos parcialmente identificados. Los destilados de bajo punto de ebullición contienen fenol, cresoles y xilenoles. Los destilados de alto punto de ebullición contienen pequeñas cantidades de cresoles y xilenoles pero grandes porcentajes de homólogos del fenol de alto peso molecular. La reacción de neutralización por medio de álcali de los ácidos nafténicos y fenoles tiene carácter reversible, por lo que es conveniente realizar la depuración a temperaturas moderadas y con soluciones concentradas. Sin embargo en estas condiciones óptimas se forman emulsiones.

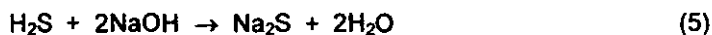
- Los ésteres neutros del ácido sulfúrico se saponifican, transformándose en sales correspondientes que también pasan a la solución alcalina:





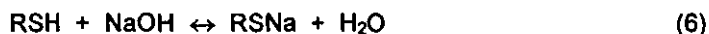


- El sulfuro de hidrógeno reacciona con la sosa formando sales ácidas y neutras:



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

- Los mercaptanos, al reaccionar con sosa forman mercapturos :

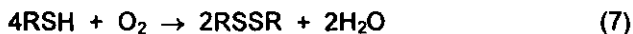


Los mercaptanos son ácidos muy débiles y sus características ácidas se abaten rápidamente con el incremento en el peso molecular. La facilidad del hidróxido de sodio para extraer mercaptanos es reforzada por el uso de reactivos anhidros o por la presencia de disolventes orgánicos. La solubilidad de los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

Las propiedades ácidas de los mercaptanos disminuyen al aumentar la longitud de la cadena carbonada por lo que los mercaptanos superiores, en



general, difícilmente se eliminan por álcali. Además, los mercaptanos se oxidan con facilidad en presencia del oxígeno del aire, formándose disulfuros:



Los disulfuros son insolubles en agua y pasan al destilado que se somete a la depuración.

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

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



### **2.1.3. Depuración catalítica<sup>6</sup>**

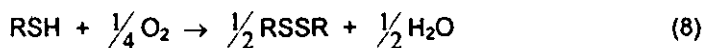
Para mejorar la calidad de los productos derivados del petróleo obtenidos durante la destilación primaria y en los procesos secundarios se utiliza la depuración catalítica.

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

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

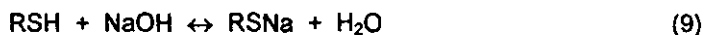
### **2.1.4. Proceso Mérox<sup>9</sup>**

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



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

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



La extracción de los mercaptanos se favorece por:

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

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

Después se lleva la oxidación en presencia del catalizador:



Después se lleva la oxidación en presencia del catalizador:



La velocidad de la reacción se incrementa por:

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

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

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



### 2.1.5. Proceso Oximer<sup>9</sup>

El proceso oximer desarrollado por el IMP, consiste en dos secciones, una de prelavado donde se utiliza sosa al 6% en peso (que se obtiene cuando se diluye la sosa con agua de proceso).

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

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

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



Posteriormente la mezcla que sale del oxidador, se lleva a un separador donde se separan los ligeros, la gasolina tratada y la sosa gastada se recircula al mezclador de endulzamiento. La sosa se volverá gastada con ácidos débiles tales como  $\text{CO}_2$ , ácidos nafténicos, ácidos alifáticos, fenoles y otros ácidos débiles si están presentes en la alimentación. Si la alcalinidad de la sosa es disminuida, su capacidad para extraer mercaptanos disminuirá. Será probablemente necesario remover una parte de la sosa de vez en cuando y reemplazarla con sosa fresca para restablecer su alcalinidad.

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

## **2.2 Sosas Gastadas Fenólicas<sup>19</sup>**

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

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



---

Existen tres tipos de efluentes cáusticos gastados:

- a) Efluentes cáusticos gastados sulfurosos (Usadas para remover  $H_2S$ ).
- b) Efluentes cáusticos gastados de ácidos nafténicos (Usadas para remover ácidos nafténicos).
- c) Efluentes cáusticos gastados fenólicos.

Los efluentes cáusticos gastados fenólicos se producen cuando la sosa se usa 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 son dictados por las propiedades de la gasolina de FCC y por el tipo de unidad utilizada para el endulzamiento.





## 2.3 Propiedades físicas y químicas

### 2.3.1 Fenoles.

Los fenoles son compuestos de fórmula general  $\text{ArOH}$ , Ar es fenilo o fenilo sustituido. Los fenoles difieren de los alcoholes por tener el grupo  $-\text{OH}$  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 como hidroxi-compuestos.

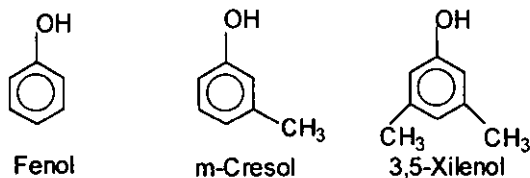


Figura 2.1

Los fenoles más sencillos pueden ser líquidos que tienen puntos de ebullición bastante elevados, o sólidos con un bajo punto de fusión; debido a que forman puentes de hidrógeno.



### 2.3.1.1 Fenol<sup>5, 11</sup>

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

Un gramo de fenol se disuelve en 15ml de agua y 12ml 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:

Fórmula molecular	$C_6H_6O$
Peso molecular	94.11g/gmol
Punto de fusión	40-42°C
Punto de ebullición	182°C
Densidad relativa	1.071g/cm <sup>3</sup>
Punto de flasheo	79°C
Calor de fusión	25.37kcal/mol
Calor de combustión	732kcal/mol

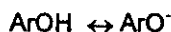
Tabla 2.1. Propiedades Físicas del Fenol



Algunas de sus propiedades químicas son:

### Acidez.

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  $10^{-10}$ , por lo que son considerablemente menos ácidos que los ácidos carboxílicos ( $K_a$  alrededor de  $10^{-5}$ ).

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

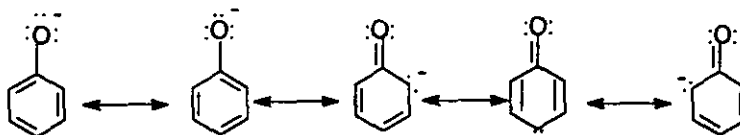
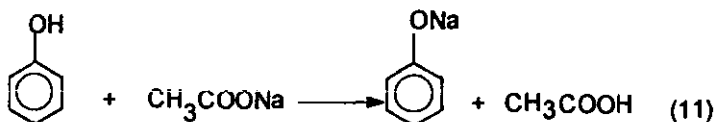


Figura 2.2

Una consecuencia de esta acidez es que los fenoles son solubles en hidróxido de sodio acuoso diluido, formando sales. El fenol puede ser liberado de



sus sales incluso con dióxido de carbono. A temperaturas cerca del punto de ebullición, el fenol puede formar ácidos carboxílicos por ejemplo ácido acético:



### *Oxidación*

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

### **2.3.1.2 Cresoles**

Se da el nombre a los tres monometilfenoles ( o hidroxitoluenos) isómeros orto, meta 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 toman oscuros. Solubles en 50 partes de agua, miscibles en alcohol, benceno, éter etílico, 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 propiedades físicas son:

Fórmula Molecular	$C_7H_8O$
Peso Molecular	108.14g/gmol
Punto de Fusión	32 – 34 °C
Punto de Ebullición	191°C
Densidad Relativa	1.048g/cm <sup>3</sup>
Punto Flasheo	81°C
Índice de Refracción	1.553

Tabla 2.2. Propiedades Físicas del o-Cresol

**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 de tolueno, o por oxidación del ácido o-toluico. Algunos de sus usos son como desinfectante, fumigante, revelador fotográfico y explosivo.

Algunas de sus propiedades físicas son:

Fórmula Molecular	$C_7H_8O$
Peso Molecular	108.14g/gmol
Punto de Fusión	8 – 10°C
Punto de Ebullición	203°C
Densidad Relativa	1.034g/cm <sup>3</sup>
Punto Flasheo	86°C
Indice de Refracción	1.54

Tabla 2.3. Propiedades Físicas del m-Cresol

### 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 2.5g de p-cresol se disuelven en 100ml de agua y cerca de 5g a 100°C. Es soluble en condiciones acuosas de NaOH y solventes orgánicos usuales.



Algunas de sus principales propiedades físicas:

Fórmula Molecular	$C_7H_8O$
Peso Molecular	108.14g/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

Tabla 2.4. Propiedades Físicas del p-Cresol

Algunas de las propiedades químicas de los o-, m-, p- Cresoles.

#### Acidez

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



### *Oxidación*

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

#### **2.3.1.3 Xilenoles**

Los xilenoles o también llamados "dimetilfenoles", son constituyentes del ácido cresílico, su fórmula molecular es  $C_8H_{10}O$ , y su peso molecular 122.16g/gmol. Son compuestos ligeramente solubles en agua pero muy solubles en alcohol, cloroformo, éter, benceno y disoluciones acuosas de NaOH.

Los xilenoles son una mezcla de 6 isómeros los cuales son:

- a) 2,3-dimetilfenol (o-xilenol). Cristalizan a partir de agua o alcohol diluido. Tienen un punto de fusión de 73-75°C, y punto de ebullición de 212°C.
- b) 2,4-dimetilfenol (meta-xilenol). Es un compuesto en forma de cristales. Tienen un punto de fusión de 25.4-26°C, y punto de ebullición de 110°C.





- c) 2,5-dimetilfenol (p-xilenol). Forman cristales a partir de agua y éter. Tienen un punto de fusión de  $74.5^{\circ}\text{C}$  y punto de ebullición de  $211.5^{\circ}\text{C}$ .
- d) 2,6-dimetilfenol (m-xilenol). Cristalizan en forma de agujas. Tienen un punto de fusión de  $49^{\circ}\text{C}$ , y punto de ebullición de  $203^{\circ}\text{C}$ .
- e) 3,4-dimetilfenol. (o-xilenol). Cristaliza a partir del agua. Tienen un punto de fusión de  $62.5^{\circ}\text{C}$ , y punto de ebullición de  $225^{\circ}\text{C}$ .
- f) 3,5-dimetilfenol (m-xilenol). Cristaliza a partir del agua. Tienen un punto de fusión de  $64^{\circ}\text{C}$ , y punto de ebullición de  $219^{\circ}\text{C}$ .



Algunas de sus propiedades físicas son:

Propiedad	2,3 Xilenol	2,4-Xilenol,	2,5-Xilenol	2,6-Xilenol	3,4-Xilenol	3,5-Xilenol
Punto de ebullición (°C)	216.87	210.93	211.13	201.03	226.95	221.69
Punto de Fusión (°C)	72.57	24.54	74.85	45.62	65.11	63.27
Densidad del líquido 25°C (g/mL)	1.164	1.016	1.189	1.132	1.138	1.115
Solubilidad en agua 25°C, % peso	0.47	0.61	0.49	0.64	0.50	0.49

**Tabla 2.5. Propiedades Físicas de los Xilenoles**

Algunas de sus propiedades químicas son:

#### **Acidez**

Los xilenoles son menos ácidos que el fenol. Son solubles en disoluciones diluidas de hidróxido de sodio acuoso.



## Oxidación.

La coloración de los xilenoles en presencia de aire indica que éstos son sensibles a la oxidación. La oxidación generalmente inicia con la formación de radicales fenoxi, posteriormente pueden formarse diferentes compuestos: hidroquinonas, quinonas, cetonas, aldehidos, di-, tri- y polifenoles. Dependiendo de las condiciones de reacción, el agente oxidante y el catalizador.

### 2.3.1.4 Tiofenoles

#### a) Tiofenol

El olor de este compuesto es muy repulsivo, penetrante y parecido al ácido gátrico, especialmente cuando está impuro. Es insoluble en agua, se oxida con aire, principalmente en solución alcohólica amoniacal y forma disulfuros de difenilo. El hidrógeno del grupo -SH es fácilmente reemplazable por metales.

#### b) Metiltiofenoles.

Todos los isómeros ebulen a una temperatura aproximada de 195° C. Son muy volátiles, insolubles en agua y su toxicidad ha sido poco estudiada, pero es muy similar a la del Tiofenol.



### 2.3.2 Hidróxido de Sodio (NaOH)

Gran cantidad 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 los pozos.

Es un sólido blanco y traslúcido, debido a su acción corrosiva en 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.

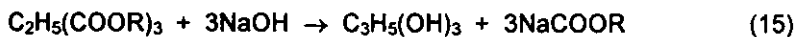
La sosa reacciona con metales anfóteros (Al, Zn, Sn) y sus óxidos para formar aniones complejos.



Reacciona con gases ácidos débiles:

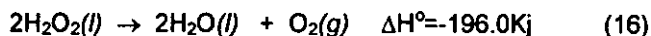


Los ácidos orgánicos reaccionan con NaOH para formar sales solubles. La saponificación de ésteres se ejemplifica.



### 2.3.3 Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno puro es un líquido denso y claro, con una densidad de  $1.47 \text{ g/cm}^3$  a  $0^\circ\text{C}$ . Funde a  $-0.4^\circ\text{C}$  y su punto de ebullición normal es de  $151^\circ\text{C}$ . Estas propiedades son características de un líquido altamente polar, fuertemente enlazado con el hidrógeno tal como el agua. El peróxido de hidrógeno concentrado es una sustancia peligrosamente reactiva debido a que su descomposición para formar agua y gas oxígeno es sumamente exotérmica:





La descomposición puede tener lugar con una violencia explosiva si el peróxido de hidrógeno a altas concentraciones se pone en contacto con sustancias que pueden catalizar la reacción. El peróxido de hidrógeno es etiquetado como reactivo químico en disoluciones acuosas del 3% en peso de  $H_2O_2$  se usa comúnmente como un antiséptico leve. De alguna manera, disoluciones más concentradas se emplean para blanquear algunas telas tales como el algodón, la lana o la seda.

El peróxido de hidrógeno es capaz de actuar ya sea como agente oxidante o como reductor.

## **2.4 Toxicidad del Fenol**

### **2.4.1 Riesgos químicos**

El fenol es un combustible sólido volátil que libera vapores flamables, y al ser calentado, desprende 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/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.



## 2.4.2 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 vómito, dificultad para degluir, 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 al 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 inflamado 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 se hayan tenido severas quemaduras y una absorción considerable a través de la piel.

#### **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 un 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 se observan contracciones musculares o convulsiones aisladas. La muerte se ocasiona por fallo respiratorio. Dosis tan pequeñas como 1g han ocasionado la muerte.

### **2.4.3 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 en las papilas de la lengua, y se cree 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.



---

## 2.4.4 Primeros Auxilios

### Ojos

Lave los ojos con agua corriente durante 10 minutos.

### Pulmones

Retire a la víctima del área de exposición. Si está 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 está 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 está 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 suministre agua inmediatamente. 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(etilenglicol) 300 durante 30 minutos por lo menos.

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

### **2.4.5 Manejo y Almacenaje**

La ropa de protección deberá ser adecuada a la cantidad de fenol que se maneje. Cuando se manejen 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.



#### **2.4.6 Disposición**

Elimine todas las fuentes de ignición y ventile al 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 área abierta segura. Lo ideal es quemar los desperdicios en un incinerador con postquemador.

#### **2.4.7 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.



---

## CAPITULO III

### **Desarrollo Experimental**

Debido a que lo que se desea es un proceso ecológico con el mínimo de descargas contaminantes al ambiente, el tratamiento de las sosas gastadas por el proceso de Neutralización con  $\text{CO}_2$  es el que ofrece mayores ventajas, el cual será descrito en este capítulo.

A lo largo del presente se presentará, una propuesta de pre-tratamiento para acondicionar las aguas residuales de las sosas gastadas con el fin de obtener un efluente que pueda ser depurado eficientemente con tratamientos biológicos y de esta manera, lograr una tecnología más eficaz a menor costo para la remoción de compuestos fenólicos y orgánicos,

#### **3.1 Caracterización de las sosas gastadas<sup>21</sup>**

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



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

Determinación de	Método
PH(25°C)	ASTM D 1293-84
Peso Específico	ASTM D 1298
Alcalinidad Total (% peso de NaOH)	UOP 209-76T
% Gastado (Bases Débiles)	UOP 209-76T
Fenoles y Tiofenoles (% Peso)	UOP 262-59
Sulfuro de Sodio Na <sub>2</sub> S (% Peso)	UOP 209-76T
Mercapturo de Sodio RNa (% Peso)	UOP 209-76T
Aceites ácidos (% Peso)	UOP 743-73T

Tabla 3.1. Métodos Analíticos

### 3.2 *Proceso de Neutralización de las sosas gastadas con CO<sub>2</sub>*<sup>22, 23</sup>

Al hablar de esta reacción, en realidad se trata de varias reacciones generadas por la neutralización de los iones OH<sup>-</sup> con el CO<sub>2</sub> que se ha disuelto en la solución alcalina; esto provoca reacciones subsecuentes de las sales orgánicas presentes y la disminución en el pH de la mezcla. Las reacciones implicadas son:

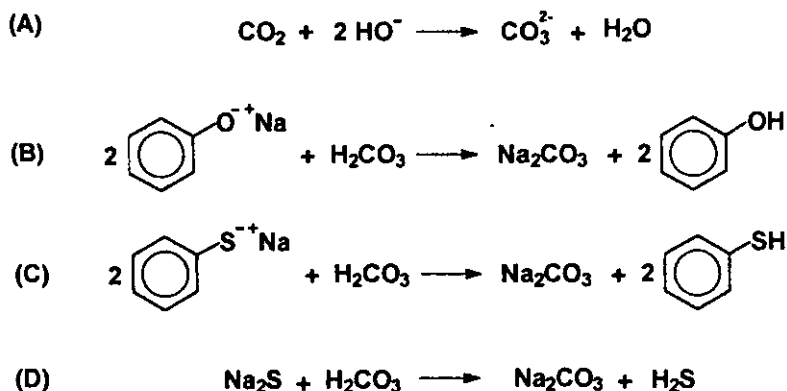


Figura 3.1. Reacciones de las Sosas Gastadas con  $\text{CO}_2$ .

La reacción (A) de la figura 3.1 se lleva a cabo en la interfase gas-líquido y las restantes son homogéneas, produciéndose en la fase líquida. Las reacciones (B) y (C) son genéricas para varias sales orgánicas, ya que la parte aromática puede cambiar al tener distintos sustituyentes o incluso más de un anillo bencénico; al realizarse la neutralización estas moléculas producen los correspondientes fenoles y tiofenoles.

El proceso comienza con la neutralización de las sosas gastadas, esta neutralización se realiza en matraz de tres bocas (*fig.3.2*). En una de las bocas es introducido un electrodo de vidrio, el cual nos sirve para monitorear el pH de la mezcla (concentración de  $\text{H}^+$  u  $\text{OH}^-$ ), que debe ser inferior a 9 o próximo a 8, ya que por debajo de este valor se dan la separación de las fases orgánica y acuosa.



En una segunda boca se coloca un termómetro el cual debe mantener la temperatura de reacción en el intervalo de 60 a 80° C, esto se debe a que por debajo del rango los carbonatos y bicarbonatos precipitan, mientras que temperaturas superiores provocan arrastre excesivo de agua de la solución y se presentan pérdidas considerables en los balances de materia. Para lo cual se requiere colocar una mantilla de calentamiento para mantener esta temperatura.

En la tercera boca del matraz se colocan en forma paralela, el gas es suministrado a temperatura ambiente por un cilindro de CO<sub>2</sub> con 99.9% de pureza, cuyo flujo es controlado por reguladores de presión y es medido con un rotámetro conectado en la línea de alimentación.

El flujo volumétrico de gas es un factor muy importante, ya que determina la presión del reactor, la rapidez de reacción y la eficiencia de la misma. El flujo de gas fue de 0.2 a 0.6L/min (3.33E-6 A 1.0E-5 m<sup>3</sup>/s).

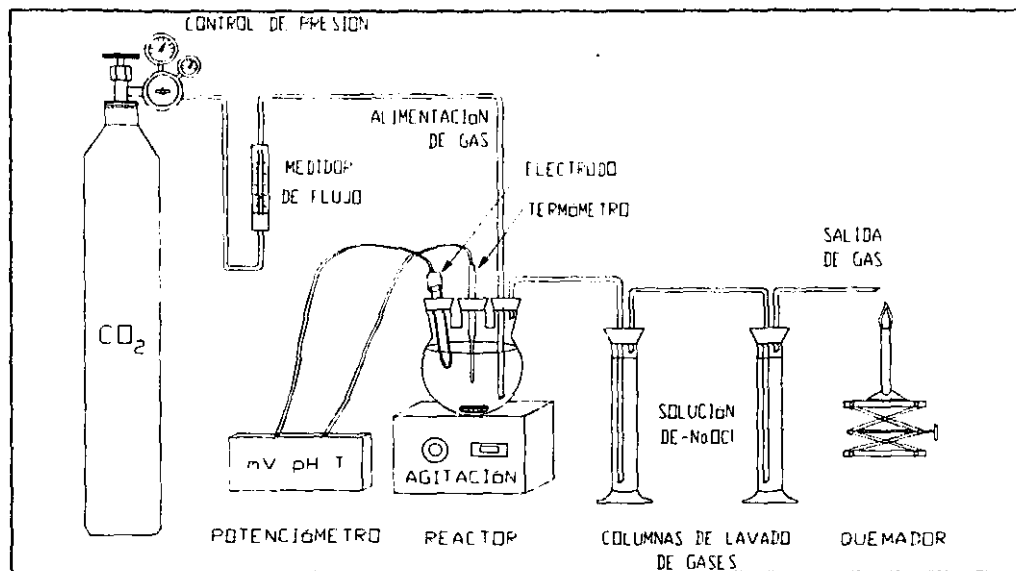
La presión de operación es la provocada por el flujo de gas, que nunca superó 1 Kgf/cm<sup>3</sup> en el manómetro.

En una tercera 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 dos columnas, en las cuales se colocan disoluciones al 12% en





peso de hipoclorito de sodio. Estas disoluciones tienen la función de lavar los gases que se generan de la reacción.



**Figura 3.2 Sistema para la reacción de sodas gastadas con  $\text{CO}_2$  a escala laboratorio**

Al concluir la reacción se presentaban 2 fases en el reactor o incluso tres. Estrictamente, haciendo el balance de materia en el bloque de separación, se pueden presentar 4 corrientes de salida: la mezcla gaseosa, la fase orgánica, la fase acuosa y algunas veces la fase sólida.

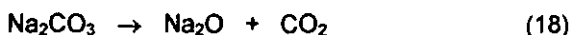
La fase orgánica todavía está muy impura, por lo que se somete a destilación. Las fracciones orgánicas más abundantes y puras son los destilados intermedios, por lo que se pensó en la posibilidad de ser aprovechados como



materia prima en algún tipo de industria química que procese fenoles y/o tiofenoles; tal es el caso de un tipo de industria de polímeros, la de Resinas Fenólicas, lo cual fue estudiado por Gaitán<sup>25</sup> obteniendo resultados muy alentadores.

La mezcla gaseosa no es sometida a separación alguna y el tratamiento aplicado ya fue descrito anteriormente. Las fases líquidas inmiscibles son separadas con embudos de separación y cuando hay sólidos presentes son separados por filtración.

Para las sales de sodio obtenidas como residuos sólidos de la reacción de neutralización, inicialmente se pretendió calcinarlos, para formar óxidos de sodio y posteriormente regenerar el hidróxido de sodio por medio de una hidrólisis. El proceso de calcinación se realiza en un horno a temperaturas superiores a los 500°C, con lo que se forma óxido y peróxido de sodio, como lo muestran las siguientes ecuaciones.



La reacción de hidrólisis del óxido y peróxido de sodio obtenidos, regeneraría las soluciones alcalinas que pueden ser utilizadas en los tratamientos propios de las refinerías. Estas reacciones se pueden producir a temperatura



ambiente o a temperaturas moderadas, como los 50°C, para favorecer la solubilidad de los sólidos calcinados en el agua.



Sin embargo, después de realizar estas pruebas, las soluciones regeneradas presentaron cierto grado de gastado (presencia de bases débiles) y su alcalinidad no era la debida, por lo que no representaron algún interés operativo o económico. El origen de este resultado fue que las condiciones de reacción no eran las óptimas y la calcinación no se realizaba con la eficiencia suficiente; por otra parte, se sabe que el óxido de sodio en polvo generado es muy tóxico y dañino para el ambiente, por lo que se decidió aplicar otro tratamiento a las sales de sodio.

Con una investigación posterior se pensó en la opción de hacer reaccionar los carbonatos de sodio con óxido de calcio (CaO) o hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>), para obtener carbonatos de calcio e hidróxido de sodio. Con este proceso, conocido como *caustización*, incluso se pueden utilizar directamente las soluciones acuosas de carbonatos y bicarbonatos que se obtienen de la neutralización, sin necesidad de precipitar los sólidos. Las reacciones implícitas son:





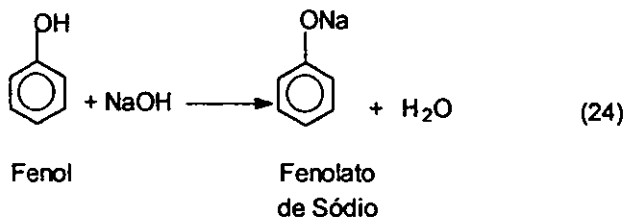
saturación es muy alto, no es necesario que la corriente se enfríe para notar la presencia de cristales, los que se separan por filtración.

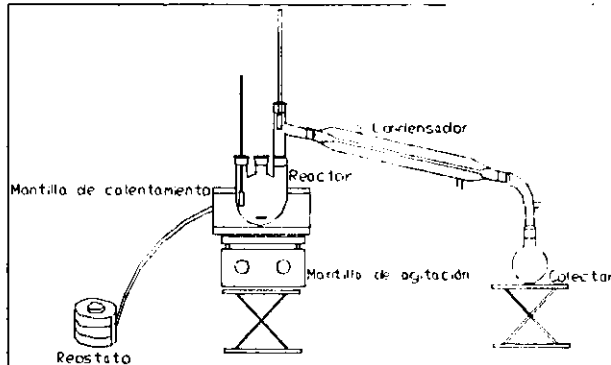
Para el tratamiento de las fracciones acuosas; después de estudiar los posibles métodos de eliminación total o casi total de la materia orgánica de los efluentes acuosos, se optó por la aplicación de dos técnicas experimentales:

a) Formación de Fenolatos de Sodio<sup>11, 12, 14</sup>

Haciendo reaccionar el hidróxido de Sódio con los fenoles, estos se transforman en sales orgánicas, las cuales permanecen en los fondos del destilado.

Se hace reaccionar el NaOH con los fenoles contenidos en al fase acuosa a temperatura ambiente, y posteriormente se lleva a cabo una destilación simple como la que se muestra en la figura 3.3, depositándose en los fondos del destilado los fenolatos y por los domos el agua con trazas de fenoles y tiofenoles.

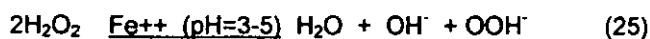




**Figura 2. Destilación de la fase acuosa**

**b) Tratamiento con peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )<sup>17, 18</sup>**

Los fenoles y fenoles sustituidos, propician problemas en diversas áreas debido a que tienen una elevada demanda química de oxígeno, son difíciles de biodegradar y pueden ser tóxicos a los sistemas biológicos, además de que emiten un olor desagradable. El peróxido de hidrógeno es un producto seguro y no crea problemas ambientales, a la vez que puede ser activado con un catalizador de hierro, propicia la formación de hidroxilos y perhidroxilos, que destruyen estos compuestos.

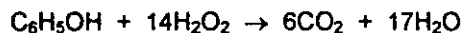




El catalizador de hierro puede introducirse como una sal ferrosa, debiendo mantener el pH de 3 a 4 para una óptima destrucción de los compuestos. El tiempo de reacción se ve influenciado por el catalizador adicionado y por la temperatura de reacción. Una vez que esta se completa, el pH puede ser de 7-8 agregando una solución alcalina.

El proceso consiste en un reactor de control de pH y un sistema de adición de reactivos. La temperatura del efluente es de aproximadamente 55°C y el catalizador empleado, es una solución de sulfato ferroso hexahidratado (200ppm), el cual deberá agregarse constantemente eliminándose la mayoría de los compuestos orgánicos aromáticos, reduciéndose la carga al sistema biológico.

Para oxidar las estructuras fenólicas y aromáticas con peróxido de hidrógeno se considera que 1Kg de fenol requiere aproximadamente de 5Kg del oxidante al 100%. En la práctica se emplean coeficientes molares de 1:2-1:10, debido a que la oxidación rompe el anillo aromático y en la mayoría de los casos esto es suficiente para eliminar la toxicidad del fenol e incrementar la biodegradabilidad:





### 3.4 *Determinación de Fenoles y Tiofenoles*<sup>16</sup>

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

El procedimiento es el siguiente: Se calibra el espectrofotómetro a absorbancia cero en el rango de longitud de onda de 220 a 240 nm. Con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 0.4%. A continuación, se preparan las muestras pesando de 25 a 30 mg. (aproximadamente una gota) de sosa gastada y aforando a 50mL con solución de hidróxido de sodio al 10%. Se mide la absorbancia a 265nm. (corrección por interferencia de tiofenoles) y 290nm. (Fenoles). Si las lecturas no están entre 0 y 0.8 de absorbancia, se hacen diluciones sucesivas de la solución original con hidróxido de sodio al 0.4% en peso, registrando los volúmenes de alícuota tomados y el volumen al cual se afora. Se determinan también las absorbancias a 238 (tiofenoles), 325 y 350 nm. (corrección por línea base).

El equipo y material empleado es:

- Espectrofotómetro de ultravioleta Perkin Elmer UVV/IS Spectrometer 2 en línea con software.
- Pipetas volumétrica de 1 y 5 mL



- Gotero
- Matraces aforados de 25,50 y 100mL
- Celdas de cuarzo de 1cm. de longitud.





## CAPITULO IV

En este capítulo, se presentan los avances obtenidos a lo largo de la parte experimental; así como los análisis correspondientes.

### Resultados y análisis de resultados

#### 4.1 Caracterización

Las características de los efluentes cáusticos no son constantes porque dependen del proceso en el que fueron utilizados, del tanque de almacenamiento, de la planta y de la refinería de procedencia. Consecuentemente, los parámetros de caracterización resultaron ser distintos para cada muestra utilizada, ya que se trabajó con sosas gastadas de 5 contenedores distintos: dos de la Refinería de Tula y 3 de la Refinería de Salamanca. Sin embargo, esto resultó ser muy útil para cubrir un amplio intervalo de composiciones y propiedades, como se muestra en la tabla 4.1..

MUESTRA	1	2	3	4	5
TANQUE DE MUESTREO	139-F	TV-100	11-E	TV-907	44-F
REFINERÍA DE ORIGEN	Tula	Tula	Salamanca	Salamanca	Salamanca
DENSIDAD (kg/m <sup>3</sup> )	1,177	1,157	1,103	1,102	1,121
PH	12.8	12.4	12.7	13.01	13.6
% ALCALINIDAD TOTAL	10.91	9.31	6.55	7.04	9.50
% GASTADO	32.26	34.62	14.29	18.18	33.33
% PESO FENOLES	19.97	1.98	5.76	1.27	4.99
% PESO TIOFENOLES	6.81	1.64	0.53	0.15	0.84
% PESO SULFUROS	1.21	5.8	0.74	0.75	1.36

Tabla 4.1. Caracterización promedio de las muestras de Sosas Gastadas empleadas



El término de *caracterización promedio* en el título de la tabla anterior se debe a que se utilizaron varias muestras de cada tanque, obtenidas en las distintas visitas realizadas a las refinerías mencionadas. Los intervalos de visita y adquisición de muestras fueron aproximadamente de 2 meses entre cada una de ellas, por lo que se promediaron las composiciones de las muestras para cada tanque.

Es necesario mencionar que adicionalmente a los métodos analíticos de la tabla 3.1, se emplearon otras técnicas como: espectrofotometría de Ultravioleta, cromatografía de gases con detección de Infrarrojo, con detección de Masas y cromatografía de líquidos (HPLC). Estas técnicas fueron aplicadas principalmente a corrientes orgánicas o con presencia de compuestos orgánicos.

#### **4.2 Reacción de neutralización de las sosas gastadas con CO<sub>2</sub>.**

##### **1. Alimentación de CO<sub>2</sub>.**

- ◆ Concentración (pureza): superior a 99 %.
- ◆ Condiciones de alimentación: T ambiente y P mínima de 2.5 kg/cm<sup>2</sup>.
- ◆ Flujo volumétrico: 0.007 a 0.01 m<sup>3</sup>/s por cada m<sup>3</sup> de sosa gastada.
- ◆ Relación Flujo/Volumen (GV): 7.0X10<sup>-3</sup> a 1.0X10<sup>-2</sup> m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.s.

##### **2. Operación de reacción.**

- ◆ Temperatura de operación (° C): 60 a 80, preferentemente 70.
- ◆ Presión de operación (kg/cm<sup>2</sup>): 2 a 4, preferentemente 2.5 a 3.0.
- ◆ Tiempo de reacción (horas): 1.0 a 2.0.



### 3. Procesos de separación.

- ◆ Eficiencia en la separación física de fases orgánica y acuosa: superior al 90 %.
- ◆ Contenido máximo de orgánicos en la fase acuosa (% peso): 5.0 % para fenoles y 1.6 para tiofenoles.
- ◆ Eficiencia en la separación por destilación de fases orgánica y acuosa: superior al 99.5 %.
- ◆ Pureza de las fracciones orgánicas recuperadas: superior a 85 %.

### Balances de materia para las reacciones.

Reacción	Sosa Inicial	Agua de dilución	Carga total inicial	Fase Orgánica	Fase Acuosa	Sólidos
N-1 TV100	136.7	68.9	205.6	68.9	109.8	25.3
N-2 139F	679.0	339.3	1018.3	180.5	550.1	299.7
N-3 139F	691.0	353.6	1044.6	240.1	723.3	132.2
*N-4 11E	*3197.4	*0	*3197.4	*346.7	*2872.3	*142.8

Tabla 4.2. Balances de materia (Todo está en gramos)

\*Nota.- Para esta reacción se describirá paso a paso el proceso de oxidación de fenoles y tiofenoles.



### 4.3 Tratamiento de la fase acuosa.

Para realizar la oxidación los orgánicos, se realizó un balance de materia.

#### N-4 11E

DESCRIPCIÓN	FASE	CANT (g)	COMPOSICIÓN (% PESO)							
			FEN	TIOFEN	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	NaOH	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	OTROS
Materia prima	L	3197.4	5.76	0.53		66.73	15.91			11.07
Agua para dilución	L	0.0								0.00
Sosa gastada	L	3197.4	5.76	0.53		66.73	15.91			11.07
Gas ácido	G	1482.3						100.00		0.00
Gases de salida	G	1346.9						99.45	0.55	0.00
Fase orgánica	L	346.7	72.31	13.64						14.05
Fase acuosa	L	2850.7	1.14	0.24	7.41	90.91				0.30
Sólidos	S	142.8	0.92	0.55	88.10	5.60				4.83

Tabla 4.3. Balance de materia para N-4

Como resultado de la reacción de neutralización N-4 (11E), se puede observar que casi el 90% en peso de los productos obtenidos de la reacción, es fase acuosa, de ahí la importancia de su tratamiento.

#### 4.3.1 Formación de Fenolatos de sodio

Haciendo reaccionar el hidróxido de Sodio con los fenoles, estos se transforman en sales orgánicas, las cuales permanecen en los fondos del destilado.

Antes de destilar se elevó el pH con las siguientes condiciones de operación:



**a) Elevación del pH de 8.65 a 10.00**

- pH antes de destilar=10.00 (25°C)
- pH después de destilar=6.20 (25°C)
- Temperatura de destilación = 92°C

**Balance de materia de la destilación para 285.15g**

- Domos (Agua)= 189.183g
- Fondos (Sólidos)=95.967g

**b) Elevación del pH de 8.65 a 13.00**

- pH antes de destilar=13.00 (25°C)
- pH después de destilar=8.78(25°C)
- Temperatura de destilación=93°C

**Balance de materia de la destilación para 282.15g**

- Domos (Agua)=173.2518g
- Fondos (Sólidos)=108.8982g

ELEVACIÓN DE pH	AGUA DESTILADA	
	% FENOLES	% TIOFENOLES
pH → 8.65	2.8578	0.285
pH → 10	0.4297	0.1139
pH → 13	0.1305	0.0579

**Tabla 4.4. (N-4 11E) Eliminación de aromáticos incrementando el pH antes de destilar la fase acuosa.**

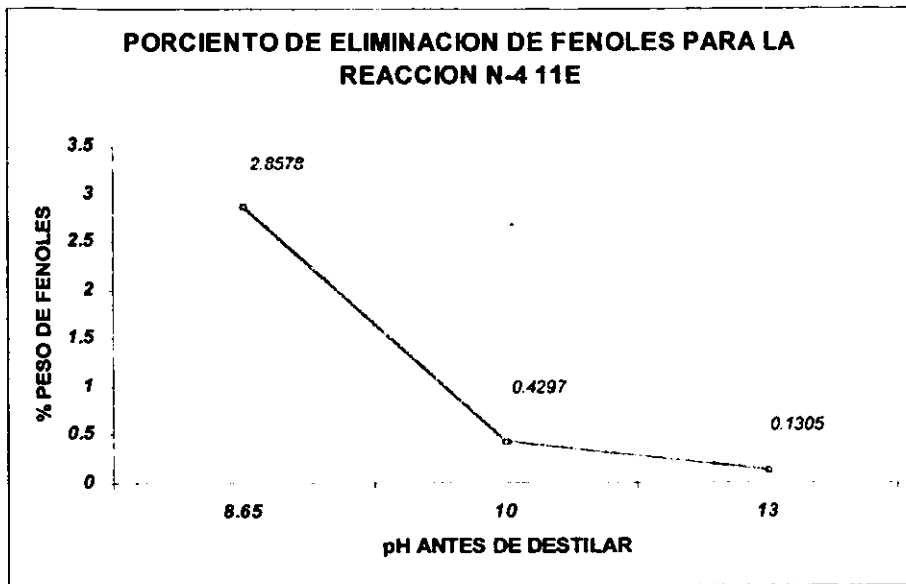


Gráfico 4.1. Eliminación de fenoles en función del pH antes de destilar.

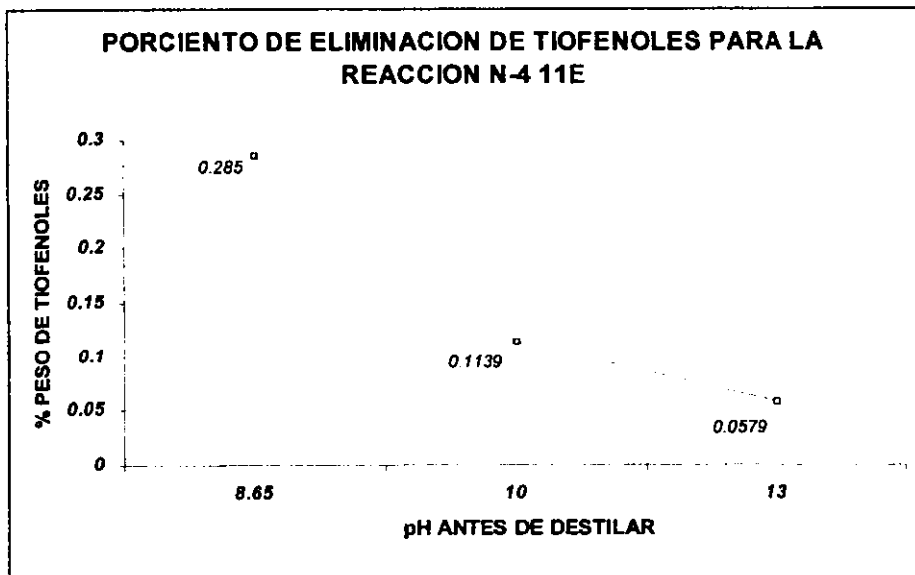


Gráfico 4.2. Eliminación de tiofenoles en función del pH antes de destilar.



La destilación no fue suficiente para una eliminación ecológicamente aceptable de los aromáticos presentes en el agua, por lo que se implementaron otras técnicas de depuración que serán descritas posteriormente.

#### 4.3.2 Oxidación de Fenoles y tiofenoles con $H_2O_2$

El tratamiento con la técnica de elevación de pH no eliminó totalmente los aromáticos del agua, por lo que también se implementó la oxidación con  $H_2O_2$ , que resultó ser más exitosa; así, se decidió aplicar ambos métodos en serie, utilizando la degradación con  $H_2O_2$  como depuración final. Los resultados correspondientes a la eliminación de aromáticos con  $H_2O_2$  se observan en la tabla 4 y en los gráficos 6 y 7, para fenoles y tiofenoles respectivamente.

VOLUMEN DE $H_2O_2$ AGREGADO (mL)	AGUA DESTILADA	
	% FENOLES	% TIOFENOLES
0	0.1305	0.0579
3	0.0357	0.0429
5	0.0246	0.0125

Tabla 4.5. Eliminación de aromáticos por oxidación con  $H_2O_2$

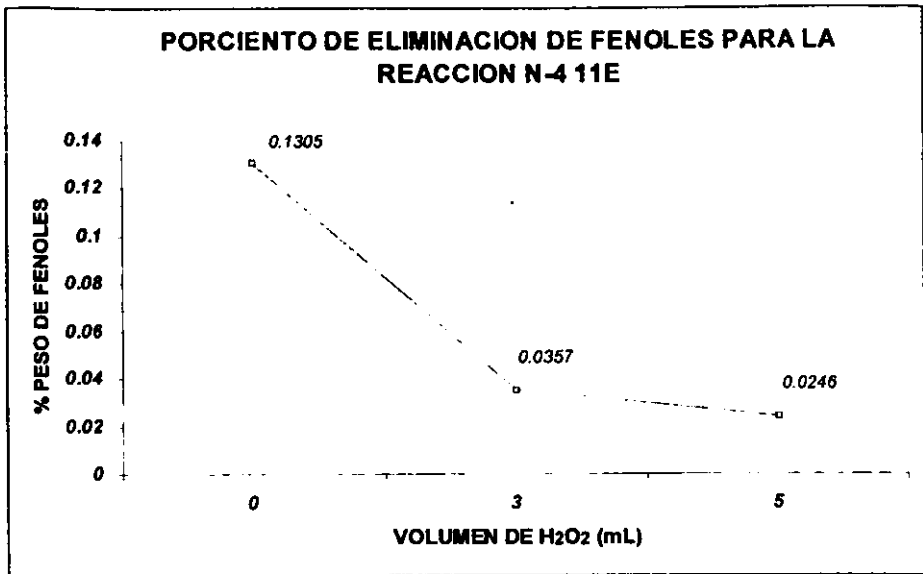


Gráfico 4.3. Eliminación de fenoles con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



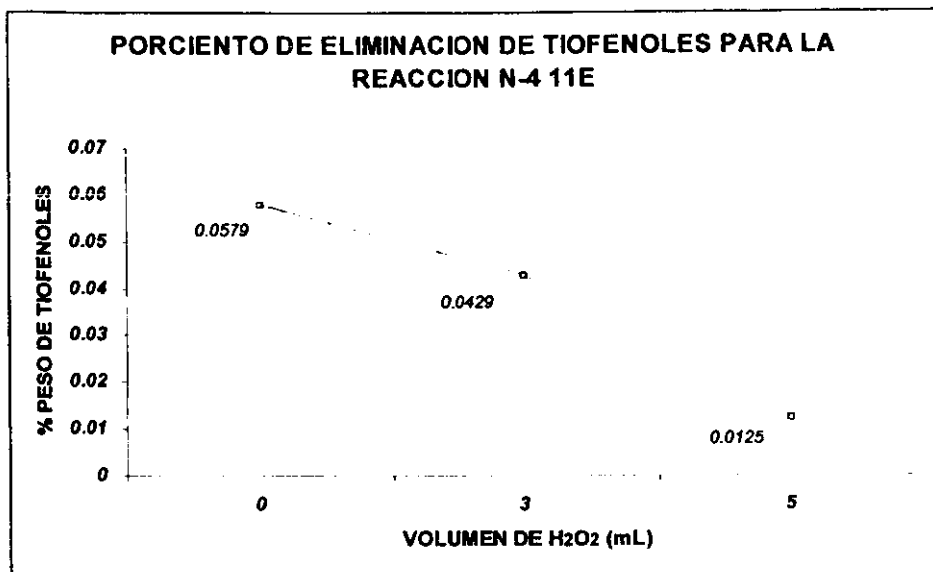


Gráfico 4.4. Eliminación de Tiofenoles con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Las tablas 4.4 y 4.5 y los gráficos 4.1, 4.2, 4.3, y 4.4 son el resultado de una depuración progresiva de las técnicas de tratamiento aplicadas a las fracciones obtenidas de las pruebas en escala laboratorio. De hecho, estos resultados son los más representativos y exitosos y corresponden a la primera reacción en escala semipiloto, lo que indica que los tratamientos aplicados a todos los efluentes generados en el proceso son aplicables en ambas escalas.

A continuación se presentan las fotos correspondientes al tratamiento dado a la fase acuosa:



**Grafico 4.5.** Muestra 1.- fase acuosa obtenida de la reacción de neutralización de las sosas gastadas con  $\text{CO}_2$ , Muestra 2.- fase acuosa destilada sin elevar previamente el pH, Muestra 3.- fase acuosa destilada elevando previamente el pH a 10, Muestra 4.- fase acuosa destilada elevando el pH a 13 antes de destilar, y Muestra 5.- fase acuosa destilada elevando el pH a 13 antes de destilar y tratamiento con peróxido de hidrógeno.



**Gráfico 4.6.** Muestra 1.- Fase acuosa obtenida de la reacción de neutralización de las sosas gastadas con  $\text{CO}_2$ , Muestra 2.- Fase acuosa destilada con elevación previa del pH a 13. Muestra 3.- Fase acuosa destilada con elevación previa del pH a 13 y tratamiento con peróxido de hidrógeno.



### 4.3.3 Determinación de fenoles y tiofenoles

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

Para la muestra sometida a destilación (pH=13) y oxidada con  $H_2O_2$  de la reacción 4, se reportan las absorbancias a las diferentes longitudes de onda:

$\lambda$ (nm)	238	265	290	325	350
Absorbancia	0.00807	0.01025	0.00757	0.00541	0.00657

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

$$A_d^{290} = A^{325} + \left( \frac{325 - 290}{350 - 325} \right) (A^{325} - A^{350}) = 0.0037796$$

$$A_d^{265} = A^{325} + \left( \frac{325 - 265}{350 - 325} \right) (A^{325} - A^{350}) = 0.0026136$$

$$A_d^{238} = A^{325} + \left( \frac{325 - 238}{350 - 325} \right) (A^{325} - A^{350}) = 0.0026136$$



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

$$A_b^{290} = A^{290} - A_d^{290} = 0.0037904$$

$$A_b^{265} = A^{265} - A_d^{265} = 0.0076364$$

$$A_b^{238} = A^{238} - A_d^{238} = 0.00672488$$

Para calcular la absorptividad que determinará la cantidad de fenoles y tiofenoles es necesario conocer la concentración de la muestra. Para esta muestra, la concentración se calcula de la siguiente forma:

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

donde:

W = peso de la muestra en miligramos

V1= Volumen en mL. de la alícuota tomada en la primera dilución

V2 = Volumen en mL a la cual se afora en la primera dilución

V3= Volumen en mL. de la alícuota tomada en la segunda dilución

V4 = Volumen en mL a la cual se afora en la segunda dilución

V5= Volumen en mL. de la alícuota tomada en la tercera dilución

V6= Volumen en mL a la cual se afora en la en la tercera dilución

$$C = 0.023g/0.050L$$

A continuación se calcula la absorptividad:

$$a^{290} = A_b^{290} / 1 * C = 0.00824$$

$$a^{265} = A_b^{265} / 1 * C = 0.01660086$$

$$a^{238} = A_b^{238} / 1 * C = 0.01461930$$



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

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

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

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

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

$$W = 4.42 a^{290}$$

$$\text{Fenoles, \% en peso} = W - (5.30a^{290})$$

$$\text{Tiofenoles, \% en peso} = W - (\text{Fenoles, \% en peso})$$

donde  $W = \text{Fenoles} + \text{Tiofenoles, \% en peso}$

Como  $a^{238}/a^{290} = 1.774186$ , el % de fenoles y tiofenoles se calculan por el primer método.

$$\text{Fenoles, \% en peso} = 4.42a^{290} - 0.71a^{265} = 2.461930E-2$$

$$\text{Tiofenoles, \% en peso} = -0.25a^{290} + 0.88a^{265} = 1.254876E-2$$



#### 4.3.4 Porcentaje de eliminación de fenoles y tiofenoles

El porcentaje de eliminación de orgánicos se determinó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Elim} = \frac{p.p.m._{inic} - p.p.m._{final}}{p.p.m._{inic}}$$

#### CONCENTRACION DE FENOLES EN FASES ACUOSAS

Reacc	Muestra (tanque)	Conc. Inicial		Conc. agua destilada		Conc. Agua + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Eliminac %
		% peso	(ppm)	% peso	(ppm)	% peso	(ppm)	
1	TV-100	10.36	122,248	1.24	12,524	0.97	9,797	91.99
2	139-F	19.87	242,414	1.39	14,039	0.7	7,070	97.08
3	139-F	19.87	242,414	1.62	16,362	0.63	6,363	97.38
4	11-E	2.8578	29985	0.1305	1369	0.0246	245.34	99.18

Tabla 4.6. Concentración de Fenoles

#### CONCENTRACION DE TIOFENOLES EN FASES ACUOSAS

Reacc	Muestra (tanque)	Conc. Inicial		Conc. agua destilada		Conc. Agua + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Eliminac %
		% peso	(ppm)	% peso	(ppm)	% peso	(ppm)	
1	TV-100	4.37	51,566	0.16	1,616	0.05	505	99.02
2	139-F	6.81	83,082	0.14	1,414	0.05	505	99.39
3	139-F	6.81	83,082	0.13	1,313	0.02	202	99.76
4	11-E	0.285	3029.98	0.0579	615.59	0.0125	124.938	95.84

Tabla 4.7. Concentración de tiofenoles



Los métodos analíticos utilizados proporcionan las concentraciones de todos los componentes en % en peso, por lo que los niveles de aromáticos presentes en el agua destilada no parecen ser muy altos. Sin embargo, si tales concentraciones se dan en mg/L o ppm (partes por millón), los niveles de concentración son estratosféricos con respecto a las normatividad ambiental: el valor mínimo obtenido es de 245.34 ppm de fenoles (0.0246%) para el agua obtenida de la reacción 4, mientras que el valor máximo es de 9,797 ppm (0.97 %) para el agua obtenida de la reacción 1.

Una preocupación principal del proyecto es la calidad de las fracciones acuosas obtenidas en el proceso, recordando que la *NOM-CCA 003-ECOL/1993* establece como límite máximo 0.5 ppm de fenoles, se concluye que el agua destilada necesita algún tratamiento previo para ser descargada al drenaje. Sin embargo, el contenido de fenoles ha sido disminuido considerablemente y el agua se puede reutilizar en el proceso.

#### **4.4 Proyección a escala industrial del proceso de neutralización de las sosa gastadas con CO<sub>2</sub><sup>25</sup>**

El gran valor de la siguiente descripción es que todas las condiciones que se mencionen son aplicables en escalas laboratorio y semipiloto, e incluso ya han sido proyectadas a escala industrial, con sus respectivas bases de diseño y el análisis de factibilidad técnica. El escalamiento y el diseño están basados en la



producción máxima de la Refinería de Salamanca, 60 barriles (9.54 m<sup>3</sup>) diarios de efluentes cáusticos; los detalles del diseño, de la Ingeniería Conceptual y del DFP son reportados por Ballesteros<sup>50</sup>.

1. **Recepción y alimentación de Sosas Gastadas.** Los efluentes cáusticos de la refinería son recibidos a presión atmosférica y a 38° C. Antes de ingresar al reactor de neutralización, la corriente pasa por un separador de placas corrugadas, para eliminar aceites o compuestos orgánicos que se encuentren como fase separada de la solución alcalina. Esta pequeña corriente se mezcla con la fase orgánica que se separa después de la neutralización e ingresan a una torre de destilación para su separación y purificación.
2. **Reacción de Neutralización con CO<sub>2</sub>.** La corriente alcalina desnatada ingresa al reactor de dispersión gas-líquido, semicontinuo y con agitación mecánica; la solución se calienta hasta 70° C, momento en el cual se inicia la alimentación de CO<sub>2</sub> a una presión aproximada de 2.5 kg/cm<sup>2</sup>; la operación del reactor se caracteriza por una relación G/V de 0.007 a 0.01 m<sup>3</sup>/s de CO<sub>2</sub> por cada m<sup>3</sup> de Sosa Gastada y concluye hasta que se alcanza un pH entre 8 y 9, en un tiempo de 1 a 1.5 horas. Al mismo tiempo en que se realiza la reacción, se generan gases ácidos (principalmente H<sub>2</sub>S) que, junto con el CO<sub>2</sub> no reaccionado, se envían a un quemador por una línea de salida en la parte superior del reactor. Al concluir la reacción, la mezcla es enviada a un tanque separador de fases.





3. **Separación de fases.** Esta operación se realiza en un tanque horizontal separador de fases inmiscibles, a presión atmosférica y a una temperatura ligeramente inferior a la de salida del reactor, para evitar la precipitación de las sales de sodio disueltas en la fase acuosa; esta corriente se envía inmediatamente al siguiente paso de reacción. En el paso de separación, la fase orgánica se envía a la torre de destilación y la fase acuosa al reactor caustización.
  
4. **Purificación de fases orgánicas.** De la torre de destilación se obtienen tres tipos de cortes: destilados ligeros, intermedios y pesados. El destilado ligero contiene generalmente agua que arrastró la fase orgánica y algunos sulfuros ligeros inmiscibles en agua, por lo que esta corriente es recirculada al separador de fases; los fondos de destilación, llamados *gomas*, son muy pesados y pueden ser inyectados en corrientes de combustibles pesados o enviados a incineración

Los cortes orgánicos más puros (destilado intermedio) son enviados al tanque de almacenamiento de especies orgánicas recuperadas. Los aromáticos de este tanque pueden tener varios destinos finales: su aprovechamiento como materia prima en la industria de resinas fenólicas, la inyección en corrientes de combustibles ligeros para incrementar su octanaje, la inyección en loops de combustóleo o la incineración.



5. **Regeneración de NaOH con  $\text{Ca(OH)}_2$ .** En este paso se hace reaccionar la solución de sales de sodio, principalmente carbonatos y bicarbonatos, con hidróxido de calcio (reacción de caustización), que se agrega en polvo a la solución acuosa. La operación es por lotes y se realiza en un reactor de tanque agitado abierto a la atmósfera, con serpentín de enfriamiento y a temperaturas de 85 a 90° C; esta temperatura es generada por la misma reacción, por lo que el serpentín de enfriamiento es necesario para evitar la evaporación del agua. La agitación mecánica se aplica para mantener suspendidos las sales de calcio que pueden precipitar en la mezcla, así como para favorecer la disipación de calor. Como productos de reacción se tienen el hidróxido de sodio en solución y los carbonatos de calcio insolubles ( $\text{CaCO}_3$ ), que serán separados por filtración.
6. **Filtración y disposición de sales de calcio.** La separación de la solución de NaOH regenerada y los carbonatos de calcio insolubles se da por filtración, mediante un filtro tipo prensa, cuya caída de presión fue calculada en 7 kg/cm<sup>2</sup>, por lo que es necesario el uso de bombas para alimentar la suspensión. La corriente de sosa regenerada sale sin la mayoría de impurezas (retenidas por el filtro), pero está muy diluida, por lo que se envía a una sección de concentración; los carbonatos son removidos y enviados a disposición, ya sea a calcinación para regenerar el  $\text{Ca(OH)}_2$ , a purificación para empleo en industrias como la vidriera o finalmente, a disposición en tiraderos municipales.



7. **Concentración de la solución alcalina regenerada.** La corriente de sosa filtrada entra a un tanque evaporador, para concentrar la solución alcalina y enviarla a un tanque de almacenamiento de sosa regenerada, lista para su empleo en los procesos que sea necesaria. El agua evaporada abandona el equipo y es condensada con un cambiador de calor, para ser tratada posteriormente.
  
8. **Tratamiento de agua recuperada.** El agua extraída al concentrar la solución alcalina necesita un tratamiento para eliminar los aromáticos aún presentes, por lo que es destilada elevando previamente el pH favoreciendo la formación de fenolatos de sodio y posteriormente se envía al reactor de tanque agitado. En este equipo se realiza una oxidación y degradación de orgánicos con  $H_2O_2$ , catalizada por una sal metálica (sulfato ferroso), a temperatura suficiente para producir radicales libres hidróxi- (superior a  $50^\circ C$ ). El agua tratada puede ser reutilizada y es almacenada en el tanque.
  
9. **Reutilización del agua tratada.** Después de haber disminuido la concentración de orgánicos presentes en el agua, esta puede ser recirculada para utilizarse en los procesos Merox y Oximer en la preparación de sosa fresca a las diferentes concentraciones que se requiere.



---

## CONCLUSIONES

El objetivo del tratamiento de las sosas gastadas, es neutralizarlas y los productos derivados de esta neutralización, sean reutilizados o bien sean descargados al ambiente, cumpliendo con la normalidad vigente, evitando afectar el equilibrio ecológico.

La mejor opción para el tratamiento de las sosas gastadas fenólicas, ha sido la neutralización con  $\text{CO}_2$ , a diferencia de la neutralización con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que genera una corriente de sulfatos.

Las fases generadas de la neutralización con  $\text{CO}_2$ , se han estudiado y propuesto el tratamiento para cada una de ellas.

La fase orgánica, se trató por Gaitán obteniendo resinas fenólicas.

Los sólidos (carbonatos de sodio) se hacen reaccionar con óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) o hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), para obtener carbonatos de calcio e hidróxido de sodio. Con este proceso, conocido como *caustización*,

Para la fase acuosa, objetivo de esta tesis, el tratamiento para la oxidación de fenoles y tiofenoles, proporcionó un porcentaje de eliminación de estos compuestos orgánicos del 91.99% la menor (TV-100) y 99.18%, la mayor (11E).

El agua obtenida del tratamiento propuesto, se puede reutilizar dentro de la refinería, como en los procesos Merox y Oximer como agua para la preparación de sosa fresca; como agua de proceso.

Si se desea desecharla al drenaje, es necesario implementar un tratamiento posterior a la oxidación química.



---

Cuando se utiliza un pre-tratamiento químico como el peróxido de hidrógeno, se puede utilizar el tratamiento biológico anaeróbico que ofrece las ventajas de no requerir oxígeno, una baja producción de desecho biomásico y la generación de metano como gas. Con este método la oxidación de compuestos orgánicos se garantiza obteniéndose un límite máximo permisible de 0.5ppm dando cumplimiento a la normatividad vigente.



---

**ABREVIATURAS**

**NPDES** Sistema Nacional de eliminación de descargas contaminantes.

**SEMARNAP** Secretaría del Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca

**IMP** Instituto Mexicano del Petróleo

**LPG** Gas licuado de petróleo

**PH** Potencial Hidrógeno= $-\log_{10}(\text{H}_3\text{O}^+)$

**ASTM** American Society for Testing Materials

**UOP** Union Oil Petrochemical

**FCC** Desintegración Catalítica en fase fluida

**TCC** Desintegración Catalítica Térmica

$\lambda$  Longitud de Onda

**U.V.** Radiación Ultravioleta (200-400nm)



---

## BIBLIOGRAFÍA

### ***Direcciones de Internet***

- 1 <http://outwardbound.org/obearth.htm>
2. <http://www.iaea.or.at/worldatom/inforesource/other/isotopes/gal4.htm>
3. <http://www.ksc.nasa.gov/facts/faq04.htm>
4. <http://www.on.doe.ca/GEWEX/background/water-ba.htm>

### ***Enciclopedias***

5. Ullmann's Enciclopedia Industrial Chemistry, Editorial Advisory Board VCH., 5ª ed., Vol. A8. Pp25-55, Vol. A13, pp. 467-483, Vol. A19, pp 299-335
6. Van der Leeden, F; Troise, L. F. Y Todd, K. D., The Water Enciclopedia, Lewis Publishers; Segunda edición; Michigan, EEUUA, 1990



---

**Libros**

7. Bogomolov, Gaile, et. Al., "Química del petróleo y del gas", Mir Moscú, Moscú, U.R.S.S., 1984.
  
8. Byers, B., Zero discharge: A Systematic Approach to Water Reuse. Chemical Engineering,, 1995, 102(7):96-100
  
9. Corbitt, R. A., Standard Handbook of Enviromental Engineering. Mc Graw Hill. New York, EEUUAA, 1989.
  
10. Kalichevsky, Kobe, "Petroleum Refining with Chemicals", Elsevier Publishing Company, New York, 1956.
  
11. Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al ambiente, Editorial porrúa, México, 1999, pp. 80-85
  
12. Mc. Murry, "Química Orgánica", Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1994
  
13. Morrison, R.T., Boyd, R. N. "Química Orgánica", Fondo Educativo Interamericano, 1976.
  
14. Perry, R. H. y Chilton, C. H., Chemical Engineers' Handbook. McGraw Hill 5ª. Ed. Nueva York. EEUUA, 1973.





---

**Tesis**

21. Bermúdez Hernández, C; "Caracterización con el fin de revalorizar y reutilizar las corrientes de Sosas gastadas de las refinerías"; Tesis de Licenciatura, Facultad de Química; México, UNAM, 1998

22. De la Fuente García, Miguel; "Desarrollo del proceso a nivel laboratorio para el tratamiento de las sosas gastadas Fenólicas procedentes de la plantas Merox y Oximer"; Tesis de Licenciatura, Facultad de Química; México, UNAM, 1998

23. Martínez. Ovando, Misael; "Modelamiento Cinético e hidrodinámico de un reactor de dispersión gas-líquido y su integración al nuevo proceso de tratamiento de sosas gastadas basado en el uso de CO<sub>2</sub> gaseoso"; Tesis de Maestría; UNAM, Facultad de Química; México, 1999

24. Ballesteros Cárdenas, Álvaro; "Estudio técnico y económico para la aplicación del proceso de neutralización de sosas gastadas mediante CO<sub>2</sub> a escala Industrial"; Tesis de licenciatura; UNAM, Facultad de Química; México, 1999

25. Gaitán Nava, Patricia N.; "Proceso de recuperación de especies orgánicas de las sosas gastadas generadas en el sistema Nacional de refinerías y su posible aprovechamiento en la industria de resinas fenólicas"; Tesis de Licenciatura; UNAM, Facultad de Química; México, 2000