

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ZEOLITAS DE INTERCAMBIO IONICO
A PARTIR DE
COQUE DE PETROLEO

ELVIRA MARTINEZ NOGUEZ

Q U I M I C O

1967



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado originalmente:

Presidente: I.Q. JAIME KELLER T.
Vocal: I.Q. RAUL MEYER S.
Secretario: I.Q. PABLO BARROETA G.
1er Suplente: Q. RAFAEL MORENO G.
2do Suplente: Q. FEDERICO LOPERENA G.

Sitio donde se desarrolló el tema: INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

Sustentante: ELVIRA MARTINEZ NOGUEZ _____

Asesor del tema: I.Q. JAIME KELLER TORRES _____

Supervisor Técnico: I.Q. OLIVERIO MORENO LAMONTE _____

A mis padres

BARDOMIANO MARTINEZ MIRANDA

SOCORRO NOGUEZ DE MARTINEZ

Con todo mi cariño y admiración

A mis hermanos

Maestros

Amigos y Compañeros

CONTENIDO

1. Introducción
2. Generalidades
3. Métodos Analíticos y de Sulfonación
4. Parte Experimental
5. Alternativas de Aplicación del Coque Sulfonado
6. Estudios Económicos
7. Conclusiones
8. Bibliografía
9. Anexos

I N T R O D U C C I O N

Petróleos Mexicanos dispone de una planta de coquización fluida en su Refinería de Ciudad Madero, la cual produce 500 toneladas por día de coque - cuyo uso principal es como combustible. Con objeto de aprovechar la abundancia y bajo costo de dicho material, se llevó a cabo una investigación bibliográfica acerca de los usos posibles del coque.

Dentro de las diversas aplicaciones del coque de petróleo, la literatura menciona la preparación de intercambiadores iónicos para tratamiento de agua, mediante sulfonación del coque.

La utilización del coque como materia prima para la obtención de intercambiadores iónicos, fue patentada en Inglaterra en 1952 por la Dirección de Staatsmijnen (7). Posteriormente en 1956 y 1962 en Rumanía, M. Zapan y E. Vrablescu (8 y 9) reportaron haber obtenido un intercambiador mejor que los anteriores, sulfonando el coque de petróleo con ácido sulfúrico y oleum al 20 %, a 100 °C durante 5 horas, habiéndose logrado una capacidad de intercambio máxima de 1.2 meq/g. El intercambiador se utilizó para el ablandamiento de agua dura.

Tomando en cuenta lo anterior, se desarrolló un programa de trabajo para la preparación y valoración a escala laboratorio de intercambiadores iónicos a partir del coque que se produce en la Refinería de Ciudad Madero. Inicialmente, se realizaron experiencias preliminares para definir el agente sulfonante más adecuado. A continuación, se estableció y desarrolló un diseño factorial de experimentos para determinar el efecto de las variables de sulfonación en términos de la capacidad de intercambio iónico del coque sulfonado. Con los resultados del diseño se modificaron las variables de sulfonación lográndose mejorar las capacidades de intercambio del producto.

Se realizó un estudio comparativo de comportamiento del coque (sulfona-

do en las mejores condiciones) contra una resina comercial, la Nalcite HGR, - que se emplea actualmente en Pemex para el tratamiento de agua.

Se desarrolló el estudio económico para una planta productora de coque sulfonado con capacidad anual de 150,000 kg. La inversión resultó ser de -- \$ 2,200,000 y el costo de manufactura equivalente a \$ 5.99/kg contra \$ 14.80 por kg de la Nalcite HGR.

Como aplicaciones prácticas del coque sulfonado para el tratamiento de agua, se consideraron las dos siguientes: a) sustitución de la Nalcite HGR - por el coque sulfonado en el tratamiento final del agua para calderas; b) -- sustitución de todo el tratamiento químico por el proceso de suavización con coque sulfonado. En el primer caso, el estudio económico indicó que podrían obtenerse ahorros anuales de \$ 757,000. Para la alternativa (b), el costo - de tratamiento químico calculado fué de \$ 1.63/m³, comparado con \$ 0.84/m³ - para el proceso con coque sulfonado.

Por último tomando en consideración los resultados de este trabajo, es de hacerse notar la conveniencia de proseguir el estudio del coque sulfonado experimental en los siguientes aspectos: pastillado, características del pro ducto, propiedades de flujo, curvas de correlación de las variables de trata miento, diseño de planta piloto con pruebas de comportamiento a esta escala - y estudio de manufactura industrial del coque sulfonado.

GENERALIDADES

Resumen histórico.- El reconocimiento del fenómeno de Intercambio se atribuye generalmente a Thompson (14) y Way (15), quienes reportaron en 1850 que, en el paso de un líquido conteniendo amoníaco a través del suelo, la sal de amoníaco se absorbía y que, cuando el suelo era tratado posteriormente con cal, el amoníaco se desprendía. Eirchon (16) probó más tarde que la absorción de iones de agua de pozo por arcillas constituye una reacción reversible.

El desarrollo comercial comenzó 60 años después cuando Gans (17) sintetizó materiales de arcilla, arena y carbonato de sodio, a los que llamó "permutitas", del latín permuta que significa intercambio. El nombre "zeolitas" se ha usado más ampliamente para describir tales materiales, ya sea que procedan de arcillas naturales o de materiales sintéticos. Las zeolitas naturales tal como la arenisca verde, fueron las primeras que se usaron industrialmente. Las primeras aplicaciones del intercambio iónico fueron el ablandamiento de agua. Debido a las limitadas capacidades de intercambio de las zeolitas naturales, el equipo era de grandes dimensiones y la regeneración frecuente, cuando se trataba agua muy dura. Las zeolitas naturales fueron mejoradas por diversos procedimientos y aún encuentran uso considerable para el ablandamiento de agua de baja dureza.

Más tarde se prepararon zeolitas sintéticas de sulfato de aluminio y silicatos de sodio, las cuales tuvieron mejores capacidades de intercambio que los productos naturales. Actualmente se usan limitadamente para ablandamiento de agua. El primer intercambiador iónico capaz de ser regenerado con ácido -- y operar a bajo pH fué un material de tipo orgánico preparado por sulfonación de hulla bituminosa. En 1936 Adams y Holmes (18) sintetizaron el primer intercambiador catiónico resinoso de fenol y formaldehído.

Aunque este tipo de polímeros forma una excelente resina de intercambio

iónico, los productos tipo estireno, que se desarrollaron más tarde han tomado posesión del mercado. Los productos base estireno pueden variarse ampliamente en composición, pueden producirse en una forma esférica, son más estables al calor y a los agentes oxidantes y tienen más altas capacidades de intercambio bajo casi cualquier condición.

Los primeros materiales de intercambio aniónico fueron preparados a partir de aminas aromáticas y formaldehído y eran débilmente básicos. Los productos posteriores contienen aminas alifáticas de más fuerte basicidad que resultaron más útiles, pero solamente capaces de eliminar ácidos fuertes de soluciones. El desarrollo de los productos de amonio cuaternario, que son ionizables en todo el intervalo de pH, permitieron la eliminación de ácidos débiles, tales como el carbónico y silícico del agua. La utilización de este tipo de productos hace posible la deionización completa del agua en contraste con la desmineralización usando un intercambiador aniónico débilmente básico.

Teoría del intercambio iónico.— Los intercambiadores iónicos son poliacidos o polibases de peso molecular elevado, prácticamente insolubles en medios acuosos y no acuosos. Los intercambiadores catiónicos pueden contener grupos sulfónicos, fosforosos, fosfóricos, carboxílicos o fenólicos. Los aniónicos pueden contener grupos amino primarios, secundarios o terciarios o grupos amonio cuaternarios.

El fenómeno de intercambio iónico se puede entender fácilmente si se compara con las reacciones similares en solución. Por ejemplo:



Se puede considerar que el ión plata es intercambiado por el ión sodio de las moléculas de cloruro de sodio. Similarmente, una resina de intercambio catiónico en la forma sodio intercambiará sus iones sodio móviles con los iones plata de la solución. Dicha reacción se puede volver a escribir como sigue:



El intercambio iónico se ha definido como el intercambio reversible de iones entre sólido y líquido en el cual no se produce cambio sustancial en la estructura del sólido. En una resina de intercambio iónico, una de las especies iónicas está siempre fija a la red polimérica y por lo tanto permanece insoluble o inmóvil en la fase sólida. El ión de carga opuesta es móvil y puede intercambiarse o permutarse con otros cationes de la solución externa.

Estos principios se pueden usar para mostrar como se lleva a cabo la deionización del agua por el uso apropiado de las resinas de intercambio iónico. Para deionizar el agua se requiere de resinas de intercambio catiónico y aniónico. Las de intercambio catiónico se emplean en la forma hidrógeno. Si una resina de este tipo se pone en contacto con una agua que contenga sales, tal como el cloruro de sodio, se llevará a cabo la siguiente reacción:



De modo que, cuando la columna de resina de intercambio catiónico en la forma hidrógeno se lava con una solución de cloruro de sodio, el efluente de la columna contiene ácido clorhídrico en agua. Similarmente, soluciones de otras sales se convertirán a sus correspondientes ácidos. Si el efluente de la columna se pone en contacto con un lecho de resina de intercambio aniónico en la forma hidróxido, se llevará a cabo la reacción siguiente:



Tan pronto como los iones hidróxido, son liberado de la fase resina se combinan con los iones hidrógeno para formar agua. Obsérvese que por cada equivalente de catión retenido por la resina se libera una cantidad equivalente de ión hidróxido. De esta manera, la solución queda libre de sales o deionizada.

Regeneración. - Inversión de las reacciones. Cuando se saturan los In-

tercambiadores iónicos, se pueden regenerar con una solución apropiada. En el caso del uso de resinas de intercambio catiónico en la forma hidrógeno, el sodio y otros iones pueden eliminarse lavando la resina con una solución de ácido sulfúrico o clorhídrico. Una resina de intercambio aniónico se puede convertir a la forma hidróxido con una solución de sosa cáustica. En la regeneración se llevan a cabo las reacciones inversas a las descritas anteriormente.

Estos ejemplos, aún cuando muy específicos, ilustran un concepto general. Casi cualquier sustancia que forma un ión puede ser retenida o desplazada de una resina de intercambio iónico. Aunque el principio es básicamente simple, no se tiene todavía un conocimiento completo del mecanismo de intercambio iónico.

Aplicaciones del intercambio iónico.- Las aplicaciones más importantes del intercambio iónico se pueden dividir como sigue:

1. Transformación de electrólitos.- Incluye las aplicaciones en que un ión o un grupo de iones afines es separado de una solución a cambio de otros. En el ablandamiento de agua se separan los iones indeseables de calcio y magnesio y se cambian por sodio o hidrógeno.

2. Separación de componentes iónicos.- Incluye la desionización por la que se separan electrólitos de una solución o una suspensión mediante una mezcla de resina cambiadora de aniones y una cambiadora de cationes.

3. Fraccionamiento de sustancias iónicas.- en ésta, el intercambio de iones sirve para separar especies iónicas. La separación cromatográfica de tierras raras sobre una resina cambiadora de cationes y el uso de resinas para separar aminoácidos son ejemplos de esta categoría.

4. Concentración de sustancias iónicas.- se refiere al uso de un cambiador para concentrar un ión o un grupo de especies iónicas afines. Esta operación se realiza absorbiendo esos componentes de una solución diluida sobre un cambeador de iones y entrayendo luego por elución los componentes deseados -- con una solución de un electrolito cuya concentración sea mayor que la de la solución original.

5. Aplicaciones diversas.- comprende operaciones que no implican intercambio de iones. Por ejemplo: catálisis, adsorción de gases y adsorción de no electrolitos.

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA EL COQUE

P R U E B A	M E T O D O
Humedad	ASTM D-271
Materia volátil	ASTM D-271
Carbono fijo	ASTM D-271
Cenizas	ASTM D-271
Valor calorífico	ASTM D-271
Densidad aparente	ASTM D-167
Densidad real	ASTM D-167
Azufre total	ASTM D-129

PROCEDIMIENTO DE SULFONACIÓN DEL COQUE

En el capítulo de Anexos se adjunta una vista fotográfica del equipo empleado en la sulfonación del coque.

En el matraz se coloca una cantidad pesada de coque, por la boca lateral se agrega la cantidad necesaria de agente sulfonante según el experimento, se tapa esta boca con un tapón de hule o corcho, se calienta la chaqueta regulando la temperatura. El objeto del tubo de salida de la boca central que va a un recipiente con agua, es burbujear los vapores que se desprenden en gran cantidad al aumentar la temperatura de la reacción, y evitar que salgan a la atmósfera. Cuando se ha terminado la reacción, el matraz se enfría y se agrega agua al producto de reacción. Algunas veces es posible lavar el producto primero por decantación y después por filtración en un bückner a vacío; otras veces, solamente por filtración. El lavado se realiza varias veces con agua corriente y luego con una solución alcalina para eliminar las impurezas solubles en agua.

Una parte del producto lavado (aproximadamente 5 g), se trata en un embudo de filtración de cola larga con 1 litro de solución al 2% de ácido sulfúrico y se lava con agua destilada hasta neutralización del ácido excedente. Las dos partes se secan en la estufa a 100-110 °C durante toda la noche.

La parte que se lavó con ácido sulfúrico se utiliza para la determinación de la capacidad de intercambio iónico, según el procedimiento que se describe a continuación.

DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IONICO

Método Estático de Fisher y Kunin (10)

En un matraz Erlenmeyer seco, se pesan 0.5 g exactamente del coque sulfonado regenerado con ácido sulfúrico y seco. Se agregan exactamente 100 ml de NaOH 0.1 N (en NaCl al 5 %) y se dejan reposar hasta el día siguiente. Se filtra la solución en un embudo y se titulan alícuotas de 25 ml del filtrado con una solución valorada de HCl 0.1 N, a la fenolftaleína.

Cálculos. La capacidad de intercambio iónico se calcula como sigue:

$$\frac{100 \text{ ml (N de NaOH usada)} - 4 \times \text{ml de HCl usados} \times \text{N del HCl}}{0.5 \text{ g}}$$

= meq/ g de coque sulfonado seco

El método proporciona resultados reproducibles de cuando menos 1 %.

DETERMINACION DE LA DUREZA TOTAL DE AGUA

Reactivos.- Solución buffer. Se mezclan 67.5 g de cloruro de amonio con 570 ml de hidróxido de amonio concentrado y se diluyen a 1 litro.

Indicador.- Se mezclan 0.5 g de eriocromo negro T con 4.5 g de clorhidrato de hidroxilamina y se disuelven en 100 ml de alcohol etílico al 96 %.

Solución estandar de cloruro de calcio.- Se disuelven 1.000 g de carbonato de calcio en un poco de ácido clorhídrico diluido. Se diluye a 1 litro exactamente y se almacena en una botella de vidrio tapada. Un ml de esta solución equivale a 1.000 mg de carbonato de calcio.

Solución estandar de EDTA.- Se disuelven 4 g de la sal disódica del ácido etilen diamino tetraacético grado analítico y 0.1 g de cloruro de magnesio hexahidratado en 750 ml de agua. La preparación de la solución estandar se realiza como sigue: a 2.5 ml de solución de cloruro de calcio se agrega aproximadamente 1 ml de buffer y cuatro gotas del indicador y se titula con EDTA como se describe en el procedimiento de rutina. La solución de EDTA deberá ser equivalente a más de 1 mg de carbonato de calcio por ml. De esta titulación, se calcula la dilución necesaria para dar una solución equivalente a 1.0 mg de carbonato de calcio por ml y se procede a la dilución correspondiente.

Procedimiento de rutina.- Se transfieren 50 ml de la muestra de agua a-

un matraz de 250 ml. se agrega 1 ml de buffer, se mezcla por agitación. Se agregan 4 gotas del indicador y se titula con la solución de EDTA. En el punto final de la titulación la solución deberá ser clara y el cambio de color de rojo vino a azul sin ningún tinte rojizo. Se calcula el producto del número de ml de EDTA estándar por 20 para obtener la dureza total como ppm de carbonato de calcio.

CARACTERISTICAS GENERALES DEL COQUE

PRUEBA	ANALISIS
Humedad % en peso	0.98
Materia volátil % en peso	19.41
Carbono fijo % en peso	79.33
Cenizas % en peso	0.28
Valor calorífico BTU : lb	14,500
Densidad aparente lb/ft ³	74.2
Densidad real lb/ft ³	97.8
Azufre total % en peso	6.2

PARTE EXPERIMENTAL

Se hicieron varios experimentos con diversos agentes sulfonantes para determinar cual de ellos era el más efectivo, así como varios más para encontrar el equipo de sulfonación más adecuado (véase la descripción del equipo usado en el capítulo de métodos y la fotografía del mismo en los Anexos). Se elaboró y desarrolló un diseño factorial de experimentos, con base en las condiciones reportadas como óptimas por Zapan y Vrabiescu: temperatura de 100 °C, tiempo de reacción de 5 horas, relación de agente sulfonante a coque de 4:1.

Los resultados fueron determinados por la capacidad de intercambio iónico del coque sulfonado (Método estático de Fisher y Kunin).

Se obtuvo un intercambiador iónico con una capacidad de intercambio total máxima de 1.8 meq/g. Con los resultados obtenidos del diseño experimental, se modificaron las variables de sulfonación lográndose obtener finalmente un intercambiador iónico con una capacidad total máxima de 5.8 meq/g.

PRUEBAS COMPARATIVAS DE COMPORTAMIENTO DEL COQUE SULFONADO Y UNA RESINA COMERCIAL

A continuación se describen las pruebas comparativas del coque sulfonado como intercambiador iónico, realizadas en el laboratorio contra un intercambiador comercial de uso actual en Pemex, el cual fué una resina conocida como Halcite HGR.

El coque sulfonado que se utilizó en la comparación fué el obtenido de -- condiciones modificadas, cuya capacidad de intercambio determinada por el método estático de Fisher y Kunin fué de 5.8 meq/g. La capacidad de intercambio de la Nalcite HGR determinada con este método fué de 5.3 meq/g.

Tratamiento de agua dura.

Coque sulfonado.- Se colocaron 2 g de coque sulfonado seco en una bureta de 100 ml (16 mm de diámetro interior) y se hicieron pasar 100 ml de ácido sulfúrico al 2 % a una velocidad de 5 ml/min. Se lavó varias veces con agua destilada, hasta que el agua effluente tuvo reacción neutra al papel tornasol. Se hizo pasar entonces agua con una dureza de 200 ppm de carbonato de calcio y un pH aproximado de 7 a una velocidad de 5 ml/min. El coque sulfonado suavizó totalmente (hasta 0 ppm de carbonato de calcio) 300 ml de agua dura, lo que corresponde a una capacidad de operación constante de 0.6 meq/g (véase en el capítulo de anexos, la curva de saturación del coque sulfonado en el tratamiento de agua dura).

Nalcite HGR.- Se colocaron 2 g secos (a 100-110 °C en la estufa toda la noche) de Nalcite HGR en una bureta de 100 ml (16 mm de diámetro interior) y se trataron con 100 ml de ácido sulfúrico al 2 % a 5 ml/min, se lavaron varias veces con agua destilada hasta neutralización, y se hizo pasar agua con una dureza de 200 ppm de carbonato de calcio y un pH aproximado de 7 a 5 ml/min. La resina suavizó 750 ml de agua hasta 0 ppm, lo que corresponde a una capacidad de operación constante de 1.5 meq/g (en el capítulo de anexos se puede ver la curva de capacidad de la resina, en el tratamiento de agua dura).

Como podrá observarse de los datos anteriores, mientras que por el méto-

do estático de Fisher y Kunin las capacidades de intercambio para la resina Nalcite HGR y el coque sulfonado son muy semejantes (5.3 y 5.8 meq/g respectivamente), las capacidades de operación constante para ambos en el tratamiento de agua dura son muy diferentes (1.5 y 0.6 meq/g respectivamente).

Con objeto de encontrar la causa de estas variaciones se procedió como se indica en seguida:

El coque sulfonado saturado en el tratamiento de agua dura, se regeneró con 100 ml de ácido sulfúrico al 2 % a 5 ml/min. Se lavó con agua destilada hasta que el agua de lavado dió reacción neutra a la fenolftaleína. Luego se pasaron 200 ml de hidróxido de sodio 0.1 N a 5 ml/min, titulándose alícuotas de 50 ml del efluente total con ácido clorhídrico 0.1 N a la fenolftaleína. La capacidad de intercambio iónico calculada como sigue:

$$\frac{200 \times \text{Normalidad de NaOH} - 4 \times \text{ml HCl} \times \text{Normalidad de HCl}}{\text{Peso del coque sulfonado}} = \text{meq/g}$$

fué de 4.5 meq/g.

La Nalcite HGR del tratamiento de agua dura se trató de igual manera que el coque sulfonado, obteniéndose una capacidad de intercambio de 2.9 meq/g.

De estos resultados se pensó que el pH de la solución era el motivo de los cambios en las capacidades de intercambio iónico. Con objeto de verificar esto se realizó lo siguiente:

Se determinó la capacidad de intercambio a un pH intermedio entre 7 (tratamiento de agua) y 13 (Fisher y Kunin) de la siguiente manera:

El coque sulfonado de la determinación anterior, se regeneró con 100 ml de ácido sulfúrico al 2 % a 5 ml/min, se lavó con agua destilada hasta que éste dió reacción neutra a la fenolftaleína y se trató con una solución de 0.002 N de CaO con un pH cercano a 10 y una velocidad de 2 ml/min (esta velocidad -- que corresponde a la de máxima capacidad de intercambio fué determinada previamente como óptima, véase en el capítulo de anexos la curva obtenida de capacidad de operación constante vs velocidad de efluente), determinándose la fuga de iones calcio en el efluente por titulación con EDTA y considerándose arbitrariamente 0 ppm de calcio a 2 gotas de EDTA en 50 ml de efluente para obtener el vire del indicador. La capacidad de operación constante fué de 2.4 meq/g.

La Malcote HGA de la determinación con hidróxido de sodio se trató igual que el coque sulfonado, obteniéndose una capacidad de operación constante de -- 3.9 meq/g.

Los resultados de las pruebas comparativas se resumen en la tabla siguiente.

Capacidades de intercambio iónico de coque sulfonado y Nalcite HGR

Método	Coque sulfonado	Nalcite HGR
Estático Fisher y Kunin (pH = 13) (*)	5.8 meq/g	5.3 meq/g
NaOH 0.1 N Dinámico (pH = 13) (*)	4.5 meq/g	2.9 meq/g
CaO 0.002 N Dinámico (pH = 10) (**)	2.4 meq/g	3.9 meq/g
Tratamiento de agua dura (pH = 7) (**)	0.6 meq/g	1.5 meq/g

(*) Capacidad de intercambio iónico total

(**) Capacidad de operación constante

CARACTERISTICAS DEL COQUE SULFONADO Y ZEOLITA NALCITE HGR

	Coque Sulfonado	Zeolita Nalcite HGR
Densidad aparente, lb/ft ³	49.0	52.0
Densidad real, g/cm ³	1.547	1.310
Azufre, % en peso	6.0	-----
Humedad, % en peso	8.4	40.0
Tamaño de malla (húmedo)	-----	16 - 40
Capacidad de intercambio, meq/ g seco	1.0 - 5.8	4.3 - 5.1

Descripción General.

Coque sulfonado.- Intercambiador catiónico obtenido por tratamiento del coque del proceso de coquización fluida con óleum, conteniendo grupos débilmente ácidos probablemente carboxílicos y/o fenólicos; forma granular, de color negro.

Zeolita Nalcite HGR.- Intercambiador catiónico del tipo estireno producido del divinil benceno y estireno conteniendo grupos ácido sulfónicos, -- forma esférica, color ámbar.

APLICACIONES DEL COQUE SULFONADO

De los resultados obtenidos en la comparación con la resina Malcite HGR, se consideraron las alternativas siguientes de utilización del coque sulfonado:

Alternativa A.- Sustitución de la Malcite HGR que se emplea como etapa final del tratamiento de agua para calderas por el coque sulfonado. En la parte de estudios económicos, se desarrolló una comparación de costos, basada ésta en el precio de compra de la Malcite HGR y en el costo de manufactura del coque sulfonado ajustado para la misma capacidad de intercambio iónico de operación constante de la Malcite HGR y tomando en cuenta el pH del agua por tratar.

Alternativa B.- Sustitución del tratamiento químico con reactivos (cal y carbonato de sodio) y resinas de intercambio iónico por un tratamiento único con el coque sulfonado. El estudio económico se estableció considerando el costo de la instalación y de tratamiento para un volumen de agua equivalente a 200 m³/h, pH=7 y dureza de 200 ppm de carbonato de calcio, utilizando tanto el proceso combinado de reactivos químicos-resina como el de coque sulfonado.

ESTUDIOS ECONÓMICOS

1.- PLANTA PRODUCTORA DE COQUE SULFONADO

1.1. Producción anual de coque sulfonado.

Para este estudio económico, se ha supuesto una planta con producción de 150,000 kg/ año.

1.2. Costo de Materias Primas.

1.2.1. Coque	\$ 0.20/kg
1.2.2. Oléum	\$ 0.45/kg
1.2.3. Sosa Cáustica	\$ 2.50/kg

1.3. Estimado de Costo de la Planta.

Proceso intermitente, 360 días de operación anual, 8 h/día.

1.3.1. Costo de equipo de proceso	\$ 800,000
1.3.2. Material complementario, mano de obra de instalación y servicios auxiliares	\$1,200,000
1.3.3. Ingeniería y Administración	\$ 200,000
Costo total de instalación	\$2,200,000

1.4. Costo de Manufactura del Coque Sulfonado.

1.4.1. Materias Primas	\$ 2.57/kg
1.4.2. Servicios auxiliares	\$ 0.10/kg
1.4.3. Gastos de operación	\$ 0.53/kg
1.4.4. Mantenimiento	\$ 0.44/kg
1.4.5. Amortización (10 años, 6% de interés anual)	<u>\$ 2.35/kg</u>
Costo Neto de Manufactura	\$ 5.99/kg

2.- SUSTITUCION DE LA RESINA MALCITE MCA POR EL COQUE SULFONADO.

2.1. Bases de Cálculo

Costo de Resina Malcite MCA = \$14.80/kg

Costo de Coque sulfonado (*) = \$ 9.75/kg

(*) Este costo ha sido calculado ajustando el costo de manufactura determinado anteriormente, considerando los datos experimentales de las capacidades de intercambio iónico de operación constante para el tratamiento de agua a pH = 10, utilizando coque sulfonado y Malcite MCA.

Coque sulfonado = 2.4 meq/g.

Malcite MCA = 3.9 meq/g

Costo coque sulfonado = (\$5.99/kg) (3.9/2.4)

= \$ 9.75/kg.

2.2. Comparación Económica.

Ya que el consumo de Malcite MCA en Pemex es variable pues depende de nuevas instalaciones, se ha supuesto que se consumirá el total de la producción de la planta que sirvió de base para el análisis económico; en consecuencia, el ahorro anual sería de:

Ahorro Anual = 150,000 kg/año (\$14.80 - \$9.75)/kg.

= \$757,500/año

3.- SUSTITUCION DEL TRATAMIENTO QUIMICO POR SUAVIZACION CON COQUE SULFONADO.

3.1. Bases de cálculo.- Para el análisis económico de esta sustitución se supone una planta de tratamiento teórica de las siguientes características (véase diagrama de Anexos):

Volumen de agua por tratar (sin SiO_2)	200,000l/hr
Dureza del agua	200 ppm 4 meq/litro
pH del agua por tratar	7
Tiempo de operación anual	365 días (24 h/día)

3.2. Estimado costo de la planta de tratamiento con coque sulfonado.

3.2.1. Equipo de proceso	\$ 187,800
3.2.2. Material complementario, mano de obra de instalación y servicios auxiliares	\$ 689,400
3.2.3. Ingeniería y administración	\$ 75,160
Costo neto de instalación	<u>\$1,152,300</u>

3.3. Estimado costo de la planta de tratamiento químico.

3.3.1. Equipo de proceso	\$2,880,000
3.3.2. Material complementario mano de obra de instalación y servicios auxiliares	\$4,320,000
3.3.3. Ingeniería y administración	\$ 800,000
Costo neto de instalación	<u>\$8,000,000</u>

3.4. Costo de tratamiento de agua con coque sulfonado.

3.4.1. Materias primas (sal)	\$ 0.427/m ³
3.4.2. Servicios auxiliares	\$ 0.044/m ³
3.4.3. Gastos de operación	\$ 0.265/m ³
3.4.4. Mantenimiento	\$ 0.019/m ³
3.4.5. Amortización (15 años, 6% Interés)	\$ 0.082/m ³
Costo de tratamiento	\$ 0.837/m ³

3.5. Costo para el tratamiento químico.

3.5.1. Materias primas (sal y reactivos)	\$ 0.280/m ³
3.5.2. Servicios auxiliares	\$ 0.300/m ³
3.5.3. Gastos de operación	\$ 0.355/m ³
3.5.4. Mantenimiento	\$ 0.114/m ³
3.5.5. Amortización (15 años, 6% Interés)	\$ 0.579/m ³
Costo tratamiento de agua	\$ 1.628/m ³

3.6. Estudio comparativo.

Conforme a los datos de nuevas instalaciones para tratamiento de agua a calderas en refinerías y complejos petroquímicas, en los 3 últimos años se han aumentado tratamientos para 1100m³/hr que equivalen a 365 m³/hr por año.

Suponiendo que en los próximos años se incrementarían los tratamientos de agua en ese orden y que del valor total el 50% correspondiera a agua de bajo contenido de sílice (10-20 ppm) el ahorro anual de operación al utilizar el tratamiento con coque sulfonado sería de:

$$(1.628-0.837) \times 365 \times 24 \times 365 \times 0.50 = \$1,265,000.00$$

y el monto de las inversiones para ese tipo de plantas, se estima resultaría según el caso, de 15 a 25% del valor total de las plantas con tratamiento químico convencional.

CONCLUSIONES

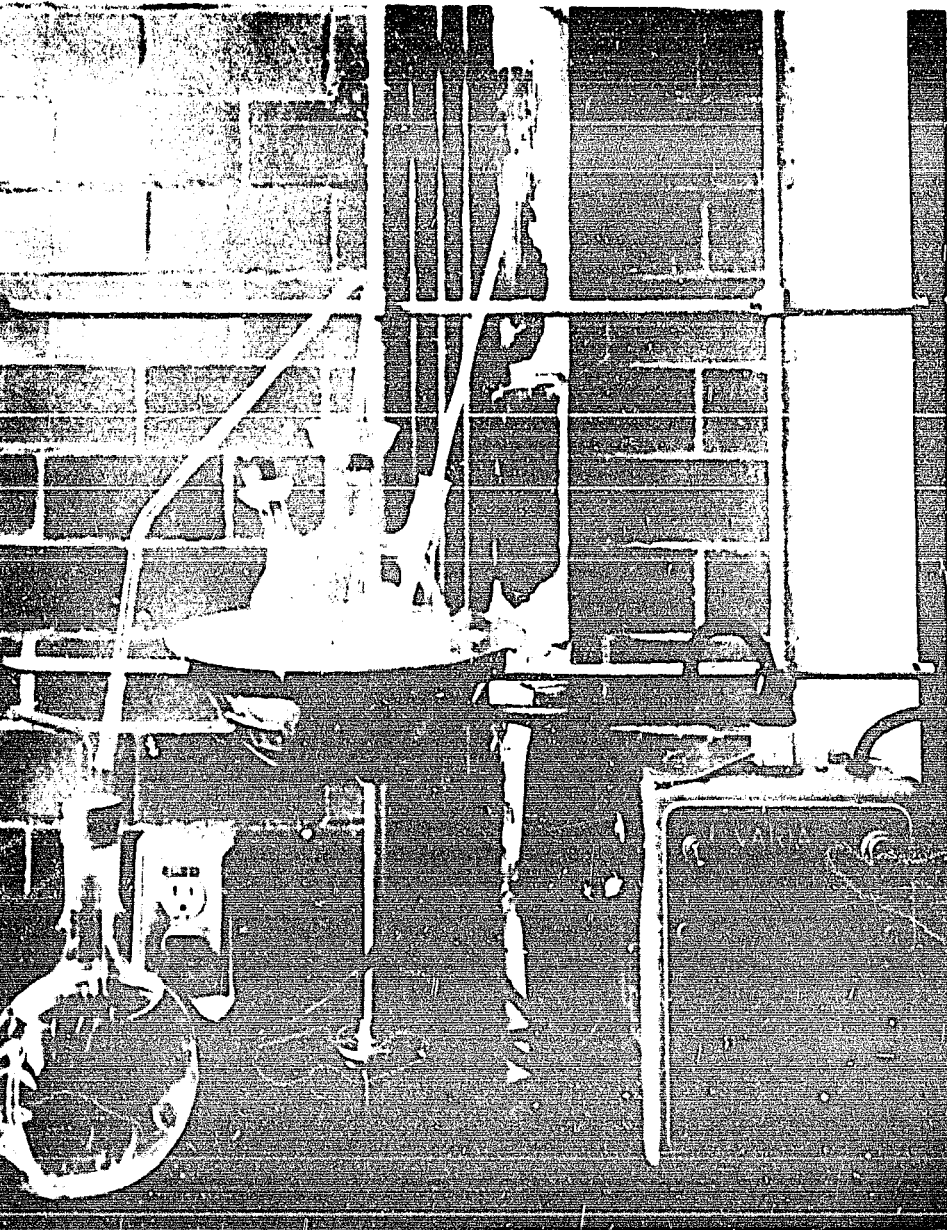
1. El coque de petróleo del proceso de coquización fluida, es una buena materia prima para la obtención de intercambiadores iónicos.
2. La capacidad de intercambio iónico del coque sulfonado varía con el pH de la solución, siendo como máximo de 5.8 meq/g a un pH de 13.
3. El coque sulfonado es un intercambiador iónico útil para el tratamiento de agua dura.
4. El coque sulfonado podría sustituir a las resinas comerciales en el caso de nuevas instalaciones, por su menor costo de manufactura.
5. El tratamiento de agua con coque sulfonado sustituyendo todo el tratamiento químico se pueda aplicar sólo en los casos en que el agua cruda tenga un bajo contenido de SiO_2 puesto que no elimina este contaminante.

B I B L I O G R A F I A

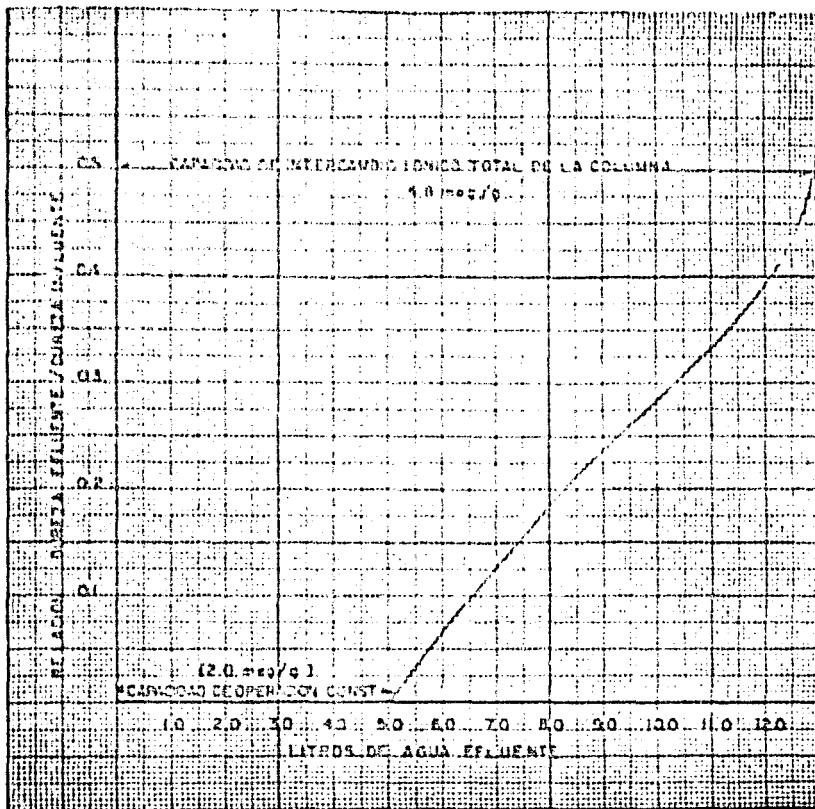
- 1.- Kemnitzer J.W. and Edgerton D.C. Jr., Petroleum Coke on the West Coast of the United States. Bureau of Mines, Information circular 8259, 1965.
- 2.- Tilicheyev, M.D., J. Applied Chem (U.S.S.R.), 12, 1462 (1939); Chem. Abstracts, 35, 2699 (1941).
- 3.- Berry A.G.V. and Edgeworth-Johnstone R, Petroleum Coke Formation and Properties. Industrial Engineering Chemistry, Vol. 36, No. 12, (1944), pags. 1140-44.
- 4.- Hellensteyn, F.J. Proc. World Petroleum Congr., 2, 618 (1933).
- 5.- Lowry, H.H., J. Phys. Chem. 33 , 1332 (1929).
- 6.- Blastoch, K. and Hofman U., Angew Chem., 53, 327 (1940).
- 7.- Directie van de Staatsmijnen In Limburg, Preparation of cation-exchange material, Brit. 678, 486, Sept. 3, 1952.
- 8.- Zapan H. and Vrablesco E., Preparation of a cation-exchange resin (to be used in water softening) from petroleum coke, Rev.Chim.(Bucharest) 7, - 654-6 (1956).
- 9.- Zapan H. and Vrablesco E., Ion exchanger from petroleum coke, Bul. Inst. Petrol. Gazo Geol. (Bucharest) 8, 183-94 (1962).
- 10.- Fisher S. and Kunin R. Routine exchange-capacity determination of ion-exchange resins. Anal. Chem., 27, 1191-4 (1955).
- 11.- Welcher, Frank J. The Analytical Uses of Ethylenediaminetetraacetic -- acid. D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey, 1965, pags. 86-88.
- 12.- Davies L. Owen, Design and Analysis of Industrial Experiments. Oliver - and Boyd. 1963 pags. 263-5, 283-5.
- 13.- Mills H.E., Costs of Process Equipment, Chemical Engineering, Marzo 16, 1964, pags. 133-56.

- 14.- Thompson, H.S., J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 68 (1850).
- 15.- Way, J.T., J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 313 (1850).
- 16.- Eichorn, H. Ann. Physik. Chem. 105, 126 (1858).
- 17.- Gens, R., Jahrb. preuss. Geol. Landesanstalt 26, 179 (1905).
- 18.- Smit, P., U.S. Patent 2,171,408 (Aug. 29, 1939).
- 19.- United Water Softeners Ltd., Brit. Patent 450,574 (July 2, 1936).
- 20.- Adams, B.A., and Holmes, E.L., J. Soc. Chem. Ind. 54, 1 (1935).
- 21.- Schubert Nachod. Ion exchange Technology. Academic Press Inc. 1956.

VISTA DEL EQUIPO DE SULFONACION DE COQUE.



CURVAS DE CAPACIDAD TOTAL Y SATURACION.



AGUA DE TRATAMIENTO,

DUREZA • 200 ppm de CaCO₃

PH • 7

VELOCIDAD • 10 ml/min

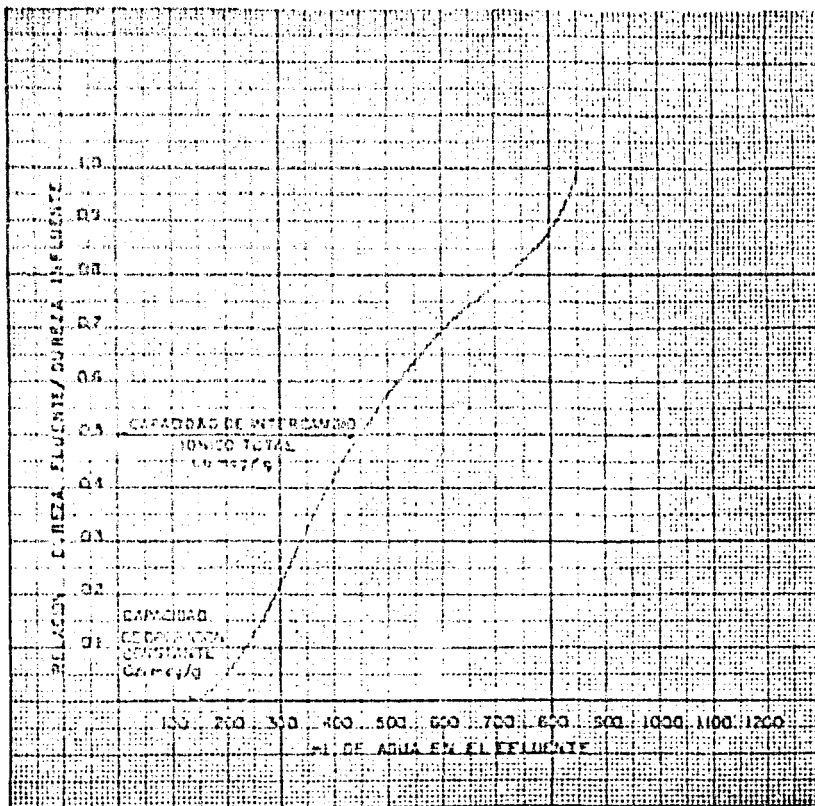
LECHO DE NALCITE HGR,

DIAMETRO • 30 mm

ALTURA • 25 mm (aprox.)

PESO • 10 g

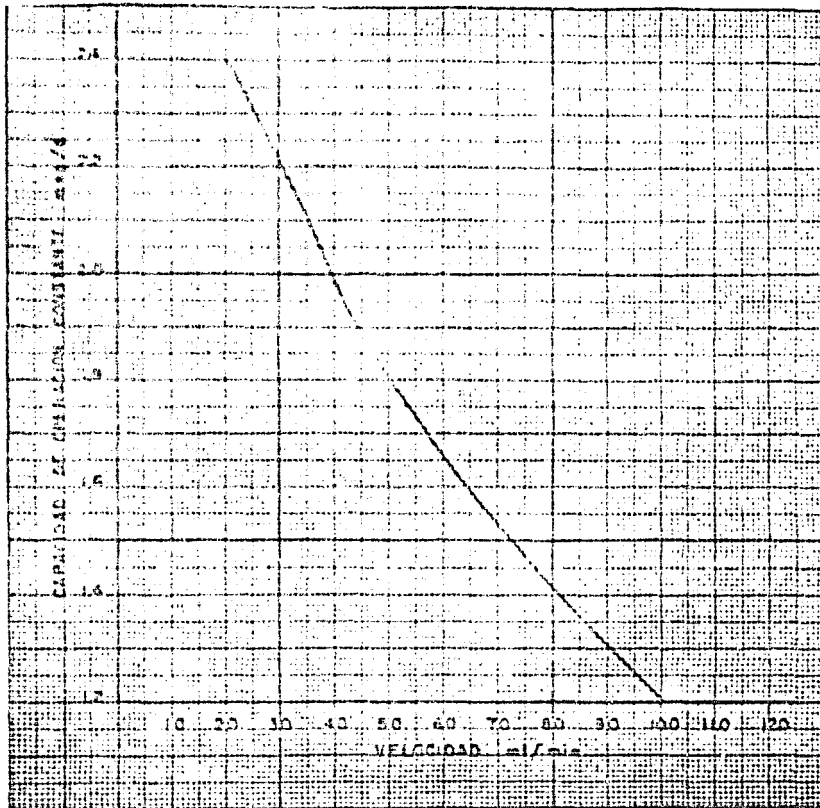
I	SUBDIRECCION DE REFINACION Y PETROQUIMICA	
	CAPACIDAD TOTAL DE LA RESINA NALCITE HGR	
M	PROYECTO	FECHA
P	16/10/67	
	EMN	OML
	FMS	GGGMMAP
		PY-Q2-201



AGUA DE TRATAMIENTO , DUREZA • 200 ppm de CaCO_3
 PH • 7
 VELOCIDAD • 5 ml/min

LECHO DE COQUE SULFONADO, DIAMETRO • 15 mm
 ALTURA • 13 mm (aprox)
 PESO • 1 g

	SUBDIRECCION DE REFINACION Y PETROQUIMICA		
1			
M	CURVA DE SATURACION DEL COQUE SULFONADO		
P			
PROYECTO	REVISOR	APROBADO	FECHA
E M N	O M L	F M S	16/10/77
			PT-02-201

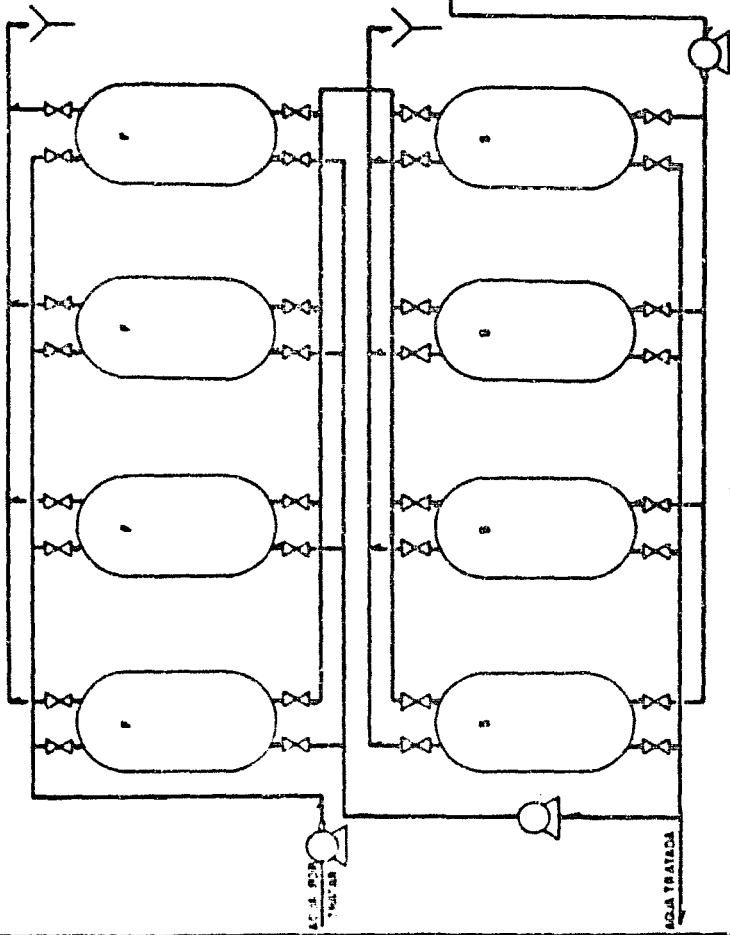


AGUA DE TRATAMIENTO, SOLUCION DE $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.002N
 LECHO DE COQUE SULFONADO, PH : 10
 DIAMETRO : 15 mm
 ALTURA : 13 mm (aprox)
 PESO : 1 g

I M P	SUBDIRECCION DE REFINACION Y PETROQUIMICA
	RELACION ENTRE CAPACIDAD DE OPERACION CONSTANTE Y VELOCIDAD DEL AGUA DE TRATAMIENTO PARA EL COQUE SULFONADO
	PROYECTO: REVISO ANEXO: 0-0000 16/10/67 E M N O M L F M S GONZALEZ P Y -02-201

**DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUA
CON COQUE SULFONADO**

F - FILTROS
S - SUAVIZADORES



ABSORCIÓN DE RESINA DE REFINANCIA Y PETROQUÍMICA			
TRATAMIENTO DE AGUA CON COQUE SULFONADO (DIAGRAMA DE FLUJO)			
PROYECTO REVISO	APROBADO	FECHAS	16/10/63
H.S.R.	O.H.L.	F.M.S.	COMUNIDAD DE P.O.