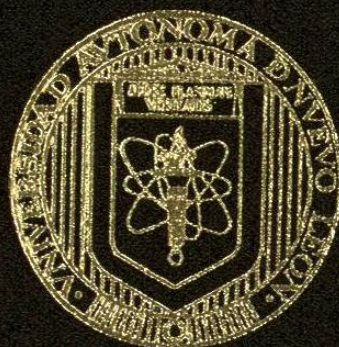


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



RECUPERACION SELECTIVA DE VANADIO
Y MOLIBDENO DE CATALIZADORES GASTADOS
DE LA INDUSTRIA PETROQUIMICA

POR:

SERGIO VILLARREAL MARIN

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER
EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA CERAMICA

AGOSTO 1998

TM

Z5521

FCQ

1998

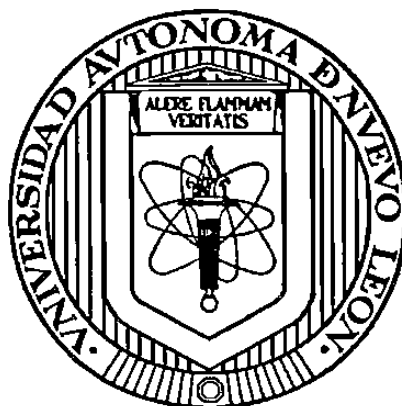
V5



1020123061

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



RECUPERACIÓN SELECTIVA DE VANADIO Y MOLIBDENO DE
CATALIZADORES GASTADOS DE LA INDUSTRIA
PETROQUÍMICA

POR

SERGIO VILLARREAL MARÍN

Como requisito parcial para obtener el grado de
MAESTRIA EN CIENCIAS con Especialidad en ingeniería
Cerámica

AGOSTO DE 1998

TM
Z5521
FCQ
1998
V5

0125-03960



**FONDO
TESIS**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

RECUPERACIÓN SELECTIVA DE VANADIO Y MOLIBDENO DE
CATALIZADORES GASTADOS DE LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA

APROBACIÓN DE LA TESIS

DR. ARMANDO GARCÍA LUNA
ASESOR Y DIRECTOR DE TESIS

DR. BORIS I. KHARISOV
ASESOR Y SINODAL

DRA. LETICIA M. TORRES GUERRA
REVISOR Y SINODAL

DR. ANTONIO FERNANDEZ FUENTES
REVISOR Y SINODAL

M.C. MARTHA A. SUÁREZ HERRERA
COORDINADORA DE LA ESCUELA
DE GRADUADOS EN CIENCIAS

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a DIOS por haberme brindado la vida, la salud y los conocimientos necesarios.

Quiero agradecer de manera muy especial a la mujer que ha compartido conmigo sus conocimientos, su tiempo y su amor, a la LQI Juana María Montoya Zamora, por tenerme paciencia y apoyarme en los momentos difíciles de la realización de este trabajo, a ti mil gracias.

Quiero agradecer a CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por el apoyo brindado a través del programa de becas de posgrado con el número de referencia 112247.

Quiero agradecer de manera muy especial a la Dra. Leticia M. Torres Guerra por haberme brindado la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación. Al Dr. Antonio Fernández Fuentes por darme la confianza y la libertad de disponer del equipo del laboratorio de CIDEMAC (Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos) así como de sus instalaciones.

A mis asesores de tesis, Dr. Armando García Luna y Dr. Boris I. Kharisov, por aceptarme dentro de su grupo de asesorados, por compartir conmigo sus conocimientos, sus asesorías y la revisión y corrección de este trabajo.

A todos los integrantes de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Ciencias Químicas, a mis compañeros de generación (la generación X ó mejor conocidos como los hijos de nadie), a mis maestros durante la maestría, a todos aquellos que compartieron conmigo sus conocimientos dentro del área de la química y a todos los integrantes del equipo de CIDEMAC.

A la M.C. Lorena Leticia Garza Tovar que no importando la distancia me apoyo con sus consejos, asesorías y amistad durante todo el tiempo para la realización de este trabajo.

Quiero agradecer de manera especial al CIQA (Centro de Investigación de Química Aplicada) de Saltillo, Coahuila. Al Dr. Alfredo Rosales y a la Q.F.B Concepción García por haberme brindado la ayuda y facilidades del usos de sus instalaciones.

ÍNDICE

	PÁGINA
RESUMEN	ix
CAPÍTULO I	
1.1 GENERALIDADES	1
1.2 ANTECEDENTES	5
1.2.1 DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA	7
1.2.2 REFORMACIÓN CATALÍTICA	8
1.2.3 HIDRODESULFURACIÓN	9
1.2.4 HIDRODESINTEGRACIÓN	11
1.2.5 ISOMERIZACIÓN	12
CAPÍTULO II	
2.1 METODOLOGÍA	27
2.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	27
2.1.2 MÉTODO DE DIFRACCIÓN EN POLVO	29
2.1.3 FENÓMENOS DE PRECIPITACIÓN	32
2.1.4 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE PRECIPITADOS	33
2.1.5 ABSORCIÓN ATÓMICA	34
2.2 EXPERIMENTAL	35
2.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA	36
2.2.2 PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR DE PARTIDA	37
2.2.3 LIXIVIACIÓN DE MOLIBDENO Y VANADIO	38

	PÁGINA
2.2.4 LIXIVIACIÓN DE NaOH ESTEQUEOMÉTRICO	39
2.2.5 LIXIVIACIÓN DE NaOH CONCENTRADO	41
2.2.6 LIXIVIACIÓN CON NaOH BAJO CONDICIONES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA	42
2.2.7 LIXIVIACIÓN CON $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	44
2.2.8 OBTENCIÓN DE NÍQUEL	45
CAPÍTULO III	
3.1 RESULTADOS	47
3.1.1 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO CON DIFERENTES SOLVENTES	47
3.1.2 RESULTADOS LIXIVIACIÓN CON NaOH	57
3.1.3 RESULTADOS LIXIVIACIÓN CON $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	64
3.2 DISCUSIÓN	70
3.2.1 CATALIZADOR TRATADO BAJO DIFERENTES SOLVENTES	70
3.2.2 LIXIVIACIÓN CON NaOH	72
3.2.3 LIXIVIACIÓN CON $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	74
CAPÍTULO IV	
4.1 CONCLUSIONES	76
BIBLIOGRAFÍA	78

	PÁGINA
TABLA 3.4 VARIACIÓN DE % PESO DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS	57
TABLA 3.5 DATOS OBTENIDOS CON LA LIXIVIACIÓN DE NaOH	60
TABLA 3.6 DATOS REPORTADOS CON LA LIXIVIACIÓN DE NaOH	60
TABLA 3.7 PORCIENTO EN PESO RECUPERADO DE CADA ELEMENTO POR LOS DIFERENTES MÉTODOS UTILIZADOS CON NaOH	63
TABLA 3.8 PORCIENTO PESO DE V_2O_5 VS CONCENTRACIÓN MOLAR DE $NH_3 \cdot H_2O$	68

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
CAPÍTULO I	
FIGURA 1.1 REACCIONES CATALÍTICAS EN LA SUPERFICIE DEL CATALIZADOR	18
FIGURA 1.2 OPERACIONES CLAVES DEL PROCESO CRI-MET	20
CAPÍTULO II	
FIGURA 2.1 DERIVACIÓN DE LA LEY DE BRAGG PARA DIFRACCIÓN DE RAYOS X	29
FIGURA 2.2 DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA LIXIVIACIÓN CON NaOH	40
FIGURA 2.3 DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO PARA LA LIXIVIACIÓN CON NaOH	41
FIGURA 2.4 MINI REACTOR MARCA PARR Y SU CONTROLADOR	43
FIGURA 2.5 DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA LIXIVIACIÓN CON $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	46
CAPÍTULO III	
FIGURA 3.1 PORCIENTO PESO DE AZUFRE OBTENIDO POR DIFERENTES SOLVENTES	52
FIGURA 3.2 GRÁFICA PÉRDIDA DE PESO VS TEMPERATURA	53
FIGURA 3.3 PÉRDIDA DE PESO POR LA TÉCNICA DE TGA	54
FIGURA 3.4 VARIACIÓN DEL PORCIENTO EN PESO DE LOS COMPUESTOS CON RESPECTO AL pH DE LA SOLUCIÓN ALCALINA	58
FIGURA 3.5 COMPARACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS VS LOS REPORTADOS UTILIZANDO NaOH COMO AGENTE LIXIVIANTE	61
FIGURA 3.6 PORCIENTO EN PESO DE V_2O_5 VS CONCENTRACIÓN MOLAR DE $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	68

ÍNDICE DE DIFRACTOGRAMAS

CAPÍTULO III	PÁGINA
DIFRACTOGRAMA 3.1 DIFRACTOGRAMA DEL CATALIZADOR TRATADO BAJO DIFERENTES SOLVENTES	50
DIFRACTOGRAMA 3.2 DIFRACTOGRAMA DE AZUFRE EN EL RESIDUO DEL CATALIZADOR DESPUÉS DE SER TRATADO CON ETANOL	50
DIFRACTOGRAMA 3.3 DIFRACTOGRAMA DE AZUFRE EN EL RESIDUO DEL CATALIZADOR DESPUÉS DE SER TRATADO CON BISULFURO DE CARBÓN	51
DIFRACTOGRAMA 3.4 CRISTALIZACIÓN DE LA ALÚMINA DEL CATALIZADOR	55
DIFRACTOGRAMA 3.5 DIFRACTOGRAMA DE EL COMPUESTO NICKELBOUSSINGAUTITE Y SU PATRÓN REPORTADO	56
DIFRACTOGRAMA 3.6 DIFRACTOGRAMA DE EL COMPUESTO ÓXIDO DE NÍQUEL HIDRATADO Y SU PATRÓN DE REFERENCIA	56
DIFRACTOGRAMA 3.7 COMPUESTOS OBTENIDOS EN SOLUCIÓN ALCALIN A pH CERCANO A 12	58
DIFRACTOGRAMA 3.8 COMPUESTOS OBTENIDOS EN SOLUCIÓN ALCALINA A pH CERCANO A 8	59
DIFRACTOGRAMA 3.9 COMPUESTOS OBTENIDOS UTILIZANDO EL REACTOR DE PRESIÓN	62
DIFRACTOGRAMA 3.10 COMPUESTOS OBTENIDOS DEL SÓLIDO ADHERIDO A LA PARED DEL REACTOR	63
DIFRACTOGRAMA 3.11 METAVANADATO OBTENIDO DE LA FILTRACIÓN EN CALIENTE	64

	PÁGINA
DIFRACTOGRAMA 3.12 MATAVANADATO OBTENIDO DE LA FILTRACIÓN EN FRÍO	65
DIFRACTOGRAMA 3.13 COMPARACIÓN DEL METAVANADATO OBTENIDO VS EL METAVANADATO COMERCIAL MARCA ALFA	65
DIFRACTOGRAMA 3.14a PENTÓXIDO DE VANADIO OBTENIDO DE LA FILTRACIÓN EN CALIENTE	66
DIFRACTOGRAMA 3.14b PENTÓXIDO DE VANADIO OBTENIDO DE LA FILTRACIÓN EN FRÍO	67
DIFRACTOGRAMA 3.15 COMPUESTO OBTENIDO DE $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ VS PATRÓN REPORTADO	70

ABREVIATURAS

DRX	Difracción de Rayos X
AA	Absorción Atómica
TGA	Análisis Termogravimétrico
DTA	Análisis Termodiferencial
atm	Atmósferas (unidades de presión)
psi	Libras por pulgada cuadrada
ppm	Partes por millón
Å	Armstrong (10^{-10} m)
λ	Longitud de onda
conc.	Concentrado
dil.	Diluido
2θ	Angulo de Incidencia de los Rayos X
g	Gramos
pH	Punto de acidez o basicidad
JCPDS	Joint Committee on Power Diffraction Standard
Cat.	Catalizador

RESUMEN

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos de la lixiviación del vanadio y molibdeno utilizando dos agentes alcalinos como el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de amonio ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Los métodos de lixiviación utilizados durante el desarrollo de este trabajo fueron realizadas a diferentes condiciones experimentales para determinar las condiciones más óptimas de trabajo.

La caracterización de los diferentes compuestos obtenidos en las etapas del proceso fueron llevadas a cabo por técnica de difracción de rayos X en polvos, técnicas de absorción atómica y análisis termogravimétrico.

Los resultados obtenidos muestran que la utilización del NaOH como agente lixivante nos lleva a obtener una mezcla de compuestos al final del proceso, mientras que con el uso de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ la lixiviación fue más selectiva.

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

Los catalizadores han sido utilizados ampliamente en las refinerías para tratamientos del petróleo, para convertirlo en productos comunes como gasolina, aceites y combustibles, comprendiendo un cierto número de operaciones que basan su función en un fenómeno catalítico. La importancia industrial de los catalizadores, radica en que la gran mayoría de los procesos químicos son de naturaleza catalítica.

Los catalizadores han sido utilizados en los procesos de desintegración catalítica, reformación catalítica, hidrorefinación, hidrodeseintegración, hidrodeseulfuración, hidrodemetalización [1,2], y termofraccionadores entre otros.

Podemos definir a un catalizador como una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto [1].

Debe distinguirse entre catalizadores másicos y soportados. Los másicos están constituidos por sustancias activas, mientras que

los soportados, las especies activas están depositadas sobre un material que en principio se supone inerte.

Algunos catalizadores másicos pueden ser empleados como soportes de diversas sustancias activas. Alúminas de transición, sílice-alúmina amorfas y zeolitas, son materiales frecuentemente utilizados con este fin.

El conocimiento de la composición química de un catalizador suele no ser suficiente para entender su actividad catalítica. Un catalizador estará definido solamente por la descripción detallada de la forma de preparación [4], es decir, las propiedades físicas y químicas de un catalizador, estarán determinadas por el método que se haya seguido para su elaboración.

Es interesante destacar que la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles de obtener.

Durante su uso en las refinerías de petróleo, el catalizador es contaminado (envenenado) debido a la adsorción de Azufre, Carbón, Vanadio, Níquel, Hierro y otros elementos que inhiben el proceso del catalizador [2].

La actividad del catalizador, es decir, el número de moles de reactivo que es capaz de transformar por unidad de tiempo y por unidad de masa (actividad específica), tiende a disminuir con el tiempo empleado. Esta variación decreciente y continua del catalizador, se denomina desactivación.

Cuando la desactivación se realiza lentamente, se llama envejecimiento, en tanto que cuando es brusca, generalmente se trata de un fenómeno de envenenamiento.

La cantidad de contaminantes necesarios para eliminar la actividad de un catalizador es, en general, menor que la requerida para cubrir la superficie del catalizador completamente. Ello indica que la actividad del catalizador se localiza en gran parte medida en una pequeña fracción de puntos de la superficie, llamados puntos activos [3].

Eventualmente, la eficiencia del catalizador disminuye, debido a la cantidad de contaminantes en el, hasta el punto en que el catalizador tiene que ser removido y reemplazado con catalizador fresco, convirtiéndose este en un desecho de la industria petroquímica.

En los últimos años se ha venido incrementando la necesidad de saber como disponer de los desechos peligrosos, tanto líquidos

como sólidos, de una manera segura ante el gran riesgo ecológico que estos representan [5].

Se conoce como desechos a aquéllos materiales que no se encuentran en fuentes naturales, sino que son generados por sistemas hechos por el hombre [6].

Se consideran como desechos peligrosos a aquellos residuos aislados, mezclados o en solución, sólidos o líquidos o en forma de lodos que son generados como subproducto de un proceso; así como los desechos resultantes de operaciones unitarias, o de limpieza de maquinarias e instalaciones y que por sus características fisicoquímicas y toxicológicas representan un peligro para la vida humana, la salud o los ecosistemas [7].

De acuerdo a sus características de peligrosidad, los desechos se clasifican, según el código CRETIB, en: Corrosivos, Reactivos, Explosivos, Tóxicos, Inflamables y Biológicos-Infeciosos, en base a su comportamiento con el medio ambiente [8].

Actualmente la tendencia en cuanto al manejo de los desechos peligrosos se lleva a cabo de acuerdo al siguiente esquema:

- Reducción; reducir tanto como sea posible la generación de desechos.
- Reciclaje; reutilizar los desechos generados.

- Tratamientos; físico, químico o térmico para disminuir su peligrosidad.
- Confinamiento; almacenamiento de los desechos en contenedores acondicionados adecuadamente para evitar posibles fugas del material.

Como se puede ver, el propósito principal es que los desechos o subproductos no sean destruidos o descartados hasta que se les haya extraído todo su valor económico recuperable, es decir, se busca disminuir la cantidad de material destinado al confinamiento.

En el presente estudio se busca conservar los recursos de valor a través de la reutilización de materiales de desperdicio, para esto se utilizarán técnicas de extracción (lixiviación) de metales así como métodos analíticos de Difracción de Rayos X en polvos (DRX), Absorción atómica (AA) y Termogravimetría (TGA-DTA).

1.2 ANTECEDENTES

Con el avance industrial el hombre al tratando de mejorar la forma de vida del ser humano, pero esto a traído consigo grandes problemas en el área ambiental, generando una muy significativa cantidad de desechos industriales peligrosos, es por eso que desde tiempo atrás se han venido desarrollando nuevas

áreas y tecnología para tratar de disminuir la generación de desechos industriales.

A nivel mundial son muchos los países que invierten grandes cantidades de dinero y esfuerzo en estudios científicos que contribuyan al mejoramiento ambiental.

El tratamiento del petróleo en las refinerías, comprende cierto número de operaciones que basan su función en un fenómeno catalítico. Dado el gran volumen de materia prima que procesa esta industria, el consumo de catalizadores en este campo es superior al total correspondiente a las plantas petroquímicas y químicas. En la tabla 1.1 se muestran los procesos catalíticos heterogéneos de mayor interés en la refinación del petróleo. A continuación se comenta cada uno de esos sistemas, desde el punto de vista del catalizador que utilizan, sin pretender llevar a cabo un análisis profundo, pues cada sistema comporta temas de gran amplitud que caen fuera de esta exposición. Por lo tanto, se intentará señalar los catalizadores empleados y analizar de una forma general su comportamiento.

Tabla 1.1 Procesos Catalíticos

Proceso	Temperatura °C	Presión atm	Catalizador	Vida del Catalizador
Desintegración catalítica	450 - 520	~ 1	Zeolitas intercambiadas con tierras dispuestas en diferentes matrices	10 - 20 min
Reformación catalítica	450 - 530	13 - 50	Pt/Al ₂ O ₃ Bimetálicos, donde además de Pt se emplea Ge, Re, etc.	
Hidrorrefinación	290 - 430	14 - 100	CoO + MoO ₂ / Al ₂ O ₃ Ni + Mo* / Al ₂ O ₃ Ni + W* / Al ₂ O ₃ ó SiO ₂ - Al ₂ O ₃	1 - 5 años
Hidrodesintegración	260 - 420	50 - 150	Pd / zeolita	> 3 meses
Isomerización	100 - 500	1 - 100	Pd, Pt, Ni / SiO ₂ - Al ₂ O ₃ , C Zeolitas intercambiadas	

* En forma de sulfuros

1.2.1 DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA

En los Estados Unidos se procesan según este método, más de un millón de toneladas diarias que dan lugar a un consumo de catalizadores superior a las 400 toneladas/día. Fracciones de petróleo con puntos de ebullición comprendidos entre los 200 y 500 °C son la materia prima de estas unidades, que basan su operación en el empleo de catalizadores de naturaleza ácida.

El catalizador utilizado durante muchos años ha sido sílice-alúmina amorfa natural o sintética de alto (20-25 % en peso) o bajo (10-15 % en peso) contenido de aluminio. Sin embargo, las zeolitas introducidas en los años sesenta, han desplazado casi totalmente a este catalizador. En la actualidad, cerca de un 90 % de las plantas utilizan zeolitas (sílice-aluminatos

cristalinos) donde el sodio o calcio que procede de su preparación, ha sido intercambiada por tierras raras. En general estas zeolitas están incorporadas a una matriz (ej. sílice-alúmina amorfa) de manera que componen un 8-12 % del peso total del catalizador.

Estos catalizadores presentan una desactivación por depósitos de carbón en su superficie, por lo que los sistemas de regeneración en estas plantas son de suma importancia. Asimismo, la presencia de hierro, níquel, vanadio, cobre y otros metales en la alimentación, tiene un efecto negativo sobre la actividad de estos catalizadores.

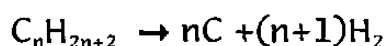
1.2.2 REFORMACIÓN CATALÍTICA

La reformación catalítica es un proceso que trata ciertas fracciones del petróleo, y productos procedentes de otras etapas (ej. hidrodeseintegración) con objeto de mejorar su índice de octano. Durante este proceso tienen lugar reacciones de diversa naturaleza: deshidrogenización y deshidroisomerización de naftalenos, deshidrociclación e isomerización de parafinas, deshidrogenización e isomerización de cicloparafinas, etc.

El primer catalizador de reformado utilizado fue el óxido de molibdeno soportado sobre alúmina. Posteriormente este catalizador fue sustituido por otro preparado a base de platino

al 0.3 - 0.8 % sobre alúmina de gran superficie que contiene alrededor del 1 % de halógenos, con objeto de regular la acidez de los centro activos de dicho soporte. Estos catalizadores operan según una doble función, de manera que la acción hidrogenante - deshidrogenante del metal, va acompañada por la actividad isomerizante del soporte.

La presión de la reacción y mas concretamente la presión parcial en hidrógeno, afecta de forma directa la vida del catalizador, pues inhibe la reacción



Actualmente los catalizadores de platino soportado se están sustituyendo por mezclas de platino y un segundo metal (ej. oro, galio, germanio, etc.), también soportado sobre alúmina. La función de esta nueva fase es evitar la formación de aglomerados de cristales de platino, causa principal de su desactivación con el tiempo de reacción. Estos nuevos catalizadores presentan la ventaja de una vida más larga (6 - 9 meses), actuando a presiones de operación bajas.

1.2.3 HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodeshulfuración y de forma más general, la hidrorrefinación de hidrocarburos, es un tratamiento con

hidrógeno en presencia de determinados catalizadores. Los objetivos suelen ser: conseguir una mejora en la calidad del producto en cuanto a olor, color, estabilidad, etc., ó evitar posibles inconvenientes en el posterior tratamiento de una sustancia. Durante este proceso se eliminan compuestos de azufre, nitrógeno, diolefinas, etc., por lo que se aplica a un gran número de combustibles como medio preventivo de contaminación atmosférica, principalmente mediante anhídrido sulfuroso. Por otro lado, el efecto negativo de las impurezas mencionadas sobre determinados catalizadores exige, en ciertos casos, el tratamiento previo de las materias primas que se pretende procesar.

La hidrodesulfuración es una operación de relativa sencillez cuando el producto a tratar es gas natural (operación poco común), sin embargo, a medida que el combustible se va haciendo más pesado el problema presenta soluciones más complicadas. En general la reacción con hidrocarburos líquidos, se lleva a cabo entre 200 y 400 °C de temperatura y presiones entre 10 y 200 atmósferas, velocidades espaciales 0,5 y 5 volúmenes de líquido a tratar por volumen de catalizador y hora, y una relación molar H_2 /hidrocarburo de alrededor de 10.

A nivel industrial se utilizan tres tipos de catalizadores en este proceso: a) cobalto - molibdeno; b) níquel - molibdeno y c) níquel - wolframio. En el primero los metales actúan en forma

de óxidos, mientras que en los dos restantes son más activos como sulfuros. Generalmente estos catalizadores están soportados sobre alúmina y a veces sobre sílice-alúmina.

La utilización de un soporte ácido hace más extensiva la eliminación de compuestos nitrogenados. Por otro lado, pequeñas cantidades de sílice en los catalizadores mejoran el proceso de regeneración de los mismos. Algunos catalizadores de níquel - wolframio llevan incorporado un 3 % de boro que actúa como promotor. En otras aplicaciones se utiliza óxido de zinc para desulfurar corrientes gaseosas. Este óxido que actúa como reactante, permite eliminar azufre orgánico e inorgánico hasta niveles de 1 ppm.

1.2.4 HIDRODESINTEGRACIÓN

El tratamiento de destilados del petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador es un proceso de gran flexibilidad en cuanto a las materias primas a utilizar. Junto con la acción principal de desintegración de hidrocarburos, este tratamiento hidrógeno y por tanto estabiliza los productos, eliminando los compuestos de azufre y nitrógeno que pueden estar presentes en la materia prima a procesar. La presencia de Hidrógeno evita asimismo la desactivación del catalizador por depósito de carbón.

Uno de los primeros catalizadores utilizados en este proceso fue el sulfuro de wolframio; sin embargo, hidrogena gran parte del producto a parafinas, con la consiguiente disminución del índice de octano. En la actualidad se utilizan catalizadores que además de poseer una actividad hidrogenante presentan centros activos para la desintegración de hidrocarburos. Así, se han utilizado metales nobles, Pt y Pd, soportados sobre sílice - alúmina.

Actualmente los catalizadores se preparan mediante intercambio por paladio, del sodio presente en cierto tipo de zeolitas; se consigue así una disposición muy conveniente del metal para la doble función del catalizador, al estar los átomos metálicos de acción hidrogenante muy próximos a los centros ácidos responsables de la desintegración. La vida de este catalizador puede ser superior a los 100 días de operación, especialmente si la materia prima se hidrorrefina previamente para eliminar posibles contaminantes.

1.2.5 ISOMERIZACIÓN

En la reformación catalítica pueden tener lugar diferentes reacciones de isomerización de parafinas, por lo que en este proceso puede utilizarse un catalizador semejante al ahí mencionado, cuando se opera a temperaturas de 100 - 300 °C en presencia de hidrógeno.

En la isomerización de olefinas, se utilizan catalizadores de níquel o paladio soportado sobre carbón activado. El problema fundamental de estos sistemas reside en la formación de polímeros que reducen la selectividad del proceso y provocan la pérdida de actividad del catalizador.

La isomerización de alquil aromáticos puede tener lugar con catalizadores típicos de desintegración catalítica de moderada acidez (sílice - alúmina), que llevan incorporada una pequeña cantidad de platino con objeto de mantener limpia la superficie del catalizador. De esta forma se lleva a cabo la isomerización de xilenos y etilbencenos para obtener *p*-xilenos, a temperaturas entre 430 y 480 °C, 12 atm de presión y con una relación H₂/hidrocarburo de 10 molar.

No solo en la industria petroquímica es usado el catalizador, sino también dentro de la industria química para sus diversos procesos tabla 1.2. Como puede verse existe una gran variedad de catalizadores utilizados en la industria química y esto trae consigo un alto consumo de estos tabla 1.3.

Tabla 1.2 Tipos de Catalizadores utilizados en la industria química

Proceso	Producto	Catalizador usado
POLIMERIZACIÓN		
Etileno, Propileno	Polietileno de alta densidad, Polipropileno	Trialkilaluminatos y Titanio (IV)
Etileno, vinil cloruro, estireno	Polietileno de baja densidad, cloruro de polivinilo, poliestireno	Peróxidos orgánicos
SÍNTESIS GASEOSA		
Reformación de vapor de hidrocarburos	hidrogeno y monoxido de carbon	Níquel en alúmina con óxido de potasio como promotor
Síntesis de amonia	Amonia	Óxidos de fierro, alúmina y calcio con óxido de potasio como promotor
Síntesis de metanol	Metanol	Combinación de óxidos de alúmina cromo(III), cobre y/o zinc
Olefinas	Aldeidos	Complejos de cobalto, rodio ó rutenio con monoxido de carbón, aminas ó fosfinas
Ácido acético	Acético anhidro	Yodo y complejos de rodio con monoxido de carbón y fosfinas
ALKILACIÓN		
Benceno	Cumene	Ácido fosfórico en silica
Benceno	Detergentes alquilados	Cloruro de alúmina, ácido fluoborico ó fluoruro de hidrógeno
Benceno	Etilbenceno	Alúmina y silica ó ácido fosfórico en silica
HIDROGENACIÓN		
Benceno	Ciclohexano	Níquel ó platino en alúmina con óxido de litio como promotor
DEHIDROGENACIÓN		
Etilbenceno	Estireno	Óxido de fierro con cromo(III) y oxido de potasio como promotor
Hidrocarburos de petróleo	Benceno, tolueno y xilenos	Platino y renio en silica y alúmina
OXIDACIÓN		
Amonia	Acido nítrico	Platino - rodio
Etileno	Oxido de etileno	Plata en alúmina con óxido de cesio como promotor
Metanol	Formaldehído	Cobre o plata, ó óxido de férrico y molibdeno
Propileno	Oxido de propileno	Naftalenos de molibdeno, vanadio ó titanio
Dióxido de azufre	Trióxido de azufre	Pentóxido de vanadio
AMOXIDACIÓN		
Metano	Cianuro de hidrogeno	Platino - rodio ó platino, rutenio ó aluminio en soportes cerámicos
Propileno	Acetonitrilo	Antimonio de uranio
OXOCLORINACIÓN		
Etileno	Etileno dicloro	Cloruro de cobre soportado

Fuente: Charles H. Kline & Co., SRI international, and K. Weissmerl & H.-J. Arpe, " Industrial Organic Chemistry" [28].

Tabla 1.3 Consumo de Catalizadores

Consumo	1982		1987	
	millones de lb (cte)	\$ millones	millones de lb (cte)	\$ millones
REFINACIÓN DE PETRÓLEO	4377	\$ 510	5113	\$ 620
Desintegración catalítica	350	235	445	330
Alkilación	4000	150	4635	170
Hidrotratamiento	21	65	27	85
Hidrodeseintegración	2	40	2	45
Reformación catalítica	4	20	4	20
PROCESOS QUIMICOS	200	465	248	570
Polimerización	65	215	83	270
Síntesis orgánicas	90	80	110	95
Oxidación, amoxidación, oxiclорinación	10	75	12	90
Síntesis metanol, amonia e hidrógeno	23	50	28	60
Hidrogenación	8	35	10	42
Dehidrogenación	4	10	5	13
CONTROL DE EMISIONES	nd	333	nd	297
Automotriz	nd	330	nd	285
Industrial	nd	3	nd	12
TOTAL	4577	\$ 1308	5361	\$ 1487

Debido al alto consumo de los catalizadores se generan cantidades muy significativas de catalizadores gastados debido ya sea al envejecimiento o al envenenamiento. Esto a llevado a una constante búsqueda de nuevas vías de incrementar la selectividad y la producción en las reacciones químicas. La selectividad esta relacionada con el número de moles de producto deseado formado por mol de producto no deseado,

y el término producción se refiere al número de moles de un producto específico formado por mol de reactantes consumido [26].

En la industria petroquímica esto no es la excepción [17] y se han realizado innumerables esfuerzos para tratar de dañar en lo menos posible al medio ambiente realizando estudios en el área de nuevos catalizadores que tengan una vida activa más prolongada y una mayor eficiencia utilizados en la refinación del petróleo y con esto bajar el consumo y bajar el desecho de catalizadores gastados y la degradación del medio ambiente.

El proceso de hidrorrefinación es el proceso más utilizado en la refinación de combustibles pesados fósiles. El catalizador utilizado en este proceso es típicamente de sulfatos de materiales representados como $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ó $\text{NiO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ y su desactivación es el resultado del depósito de coque y sulfuros metálicos, principalmente sulfuro de vanadio y níquel [9].

Los depósitos de sulfuros metálicos causan (1) envenenamiento químico y pérdida de sitios activos, (2) bloqueo de la superficie del catalizador, (3) obstrucción de los poros del catalizador, (4) obstrucción del lecho catalítico [10]. Pero como los sulfuros metálicos son catalíticamente activos ello los salva, y los

depósitos pueden incrementar la actividad de los catalizadores [11,12].

La formación de productos secundarios pesados referidos al coke es una de las principales causas de desactivación de los catalizadores [13]. El efecto de la formación de coke en la actividad catalítica para diferentes reacciones ha sido estudiada extensivamente por diferentes métodos [14,15,16].

Para que un catalizador sólido sea efectivo, uno o más de los reactivos deben quimiadsorberse en el sólido. La adsorción física se considera de poca o nula importancia en la catálisis heterogénea.

La adsorción por un sólido es la captación y concentración, en la superficie del sólido, de un tipo particular de moléculas contenidas en un líquido o un gas. El término superficie incluye tanto las superficies geométricas externas como la superficie interna de los capilares, las grietas y los intersticios [27].

Los adsorbentes sólidos son usualmente partículas granulares porosas usadas en lechos estacionarios (arriba de 5 mm dia.) y en lecho fluidizado (cerca de 0,05 mm dia.). Cuando el sólido entra en contacto con el fluido la operación de adsorción es usada para tratar corrientes fluidas a escala industrial.

Pequeñas cantidades de ciertas sustancias que se enlazan fuertemente al catalizador, pueden inactivarlo (o envenenarlo).

Estos venenos pueden estar presentes como impurezas de los reactivos o formarse como productos de la reacción. Los venenos catalíticos contienen compuestos de S, N, P con pares solitarios de electrones y algunos metales. Debido a que el plomo es un veneno catalítico, debe usarse gasolina sin plomo en los convertidores, usados para eliminar los poluentes de los gases liberados en los vehículos de motor.

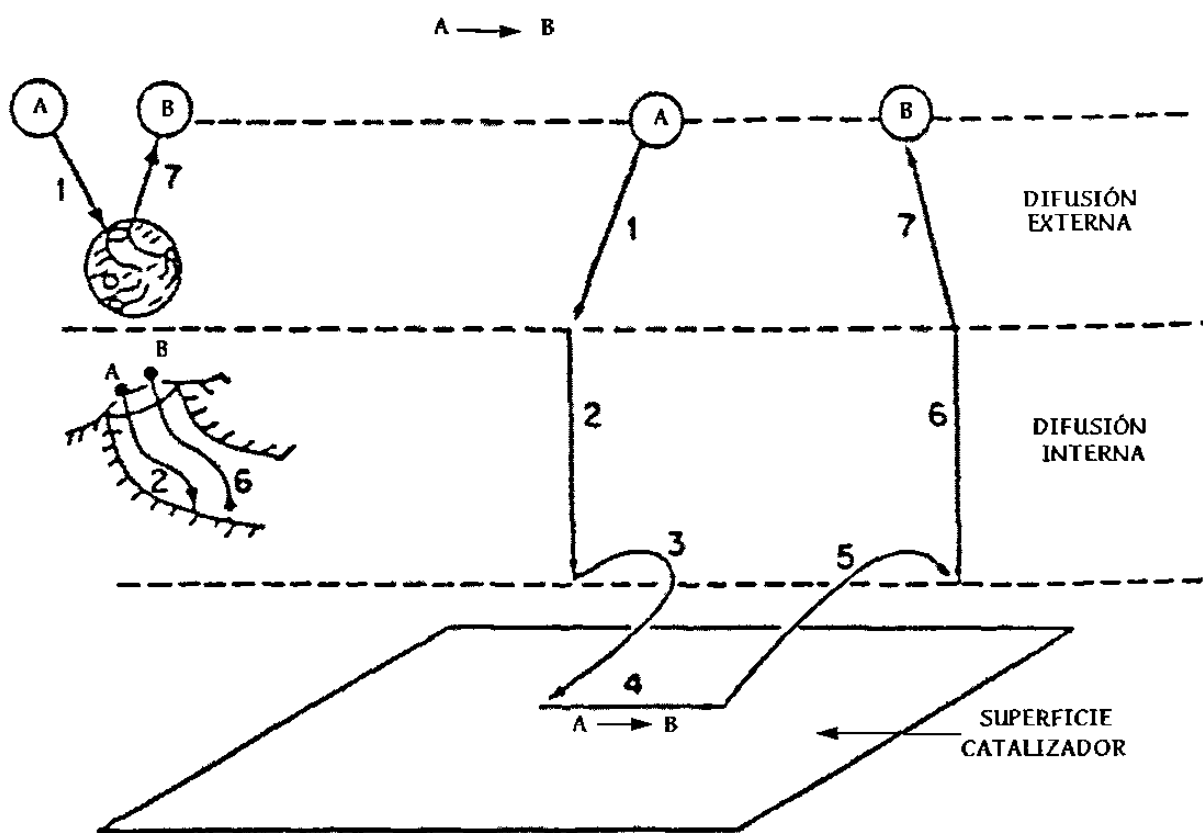


Figura 1.1 Reacciones catalíticas en la superficie del catalizador

Tabla 1.4 Pasos en una reacción catalítica

-
1. Transferencia de masa (difusión) de el reactante(es) (ej. especie A) de el cuerpo fluido hacia la superficie externa de el catalizados.
 2. Difusión de el reactante de el poro hacia los poros del catalizador en vecindad inmediata en la superficie interna .
 3. Adsorción de el reactante A en la superficie del catalizador.
 4. Reacción en la superficie del catalizador.
 5. Desorción de los productos (ej., B) de la superficie.
 6. Difusión de los productos de el interior del pellet a través del poro a la superficie externa.
 7. Transferencia de masa de los productos de la superficie externa del pellet al cuerpo fluido.
-

En las reacciones en fase fluida, catalizados por sólidos, hay que considerar la secuencia paso por paso presentada en la tabla 1.4 y representada en la figura 1.1. Los catalizadores eventualmente bajan su eficiencia, ya sea por envejecimiento o por envenenamiento, hasta el punto donde tiene que ser removido y reemplazado. El catalizador es reciclado o almacenado en basureros de desechos.

En estudios realizados para la eliminación de azufre y carbón de los catalizadores gastados por medio de temperatura se han

reportado que tanto el azufre como el carbón son eliminados dentro de un rango de 400-450 °C en forma de SO₂ y CO₂ [18,19,20], el catalizador gastado es tratado con NaOH en solución acuosa en cantidades estequiométricas como agente lixivante [21,22,23] y H₂O₂ [24,25], para extraer el Mo y V del catalizador.

El presente trabajo basa su objetivo principal en la recuperación de metales valiosos molibdeno, vanadio, níquel de catalizadores gastados utilizando hidróxido de sodio como agente lixivante. Las tres operaciones claves son presentadas en la figura 1.2.

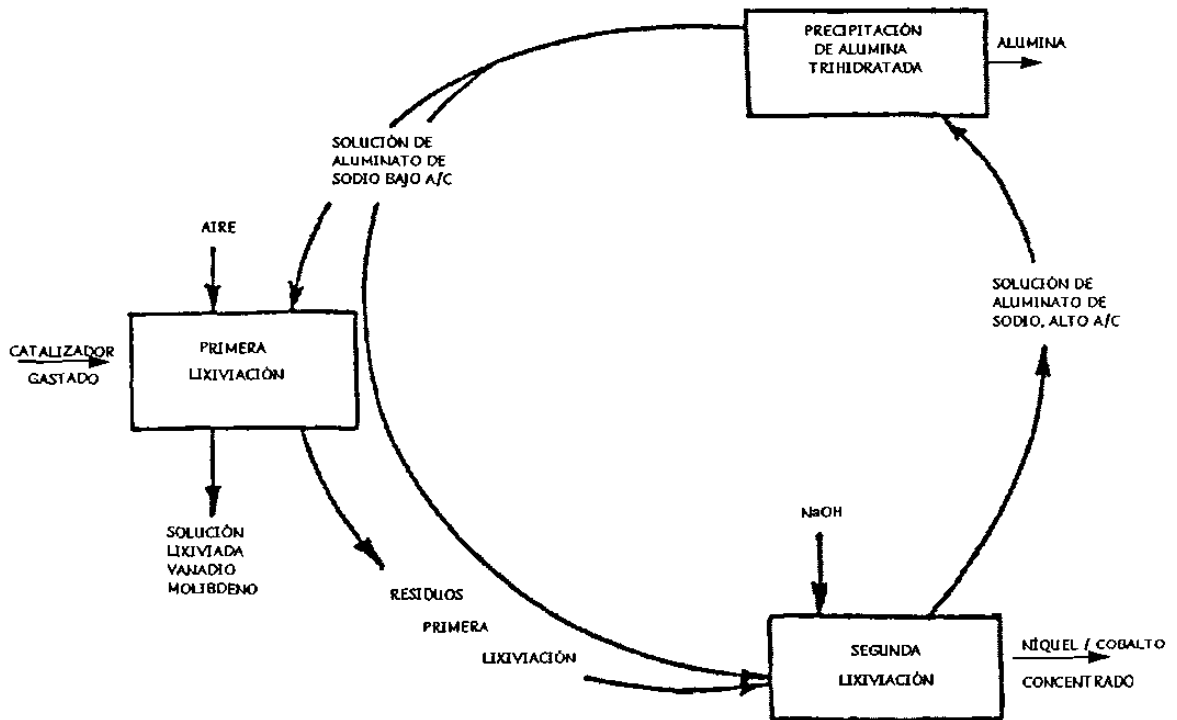


Figura 1.2 Operaciones claves del proceso CRI-MET

En la primera etapa el catalizador es alimentado en condiciones oxidantes en una primera lixiviación donde el molibdeno y vanadio son selectivamente extraídos como molibdato de sodio y vanadato de sodio. Los compuestos orgánicos son oxidados y el azufre es transformado a sulfato de sodio. Un compresor de aire es usado como agente oxidante. La extracción de vanadio no se lleva necesariamente al máximo en el primer paso, cantidades residuales de este elemento son extraídas bajo condiciones mas severas en una segunda lixiviación y eventualmente son retornados al primer paso. La solución lixiviada conteniendo molibdeno, vanadio y azufre en forma de molibdato de sodio, vanadato de sodio y sulfato de sodio es procesado para recobrar el molibdeno como trióxido de molibdeno y el vanadio como óxido de vanadio.

En el segundo paso el residuo de la primera lixiviación pasa directamente a una segunda digestión lixivante donde la alúmina es solubilizada con la cantidad residual de vanadio. La reacción es llevada bajo condiciones de presión y temperatura alta en una solución concentrada de sosa cáustica. El residuo de esta lixiviación es lavado, secado y calcinado constituyendo una concentración de níquel - cobalto.

En la tercera etapa la solución de la segunda lixiviación, es una solución saturada de aluminato de sodio - hidróxido de sodio con alúmina, con una alta relación alúmina/sosa y es

directamente alimentada al paso de precipitación de alúmina. La alúmina trihidratada es separada de la solución, lavada y secada. La solución que queda con una baja relación alúmina/sosa, es reciclada a la primera y segunda lixiviación donde es utilizada como agente lixivante.

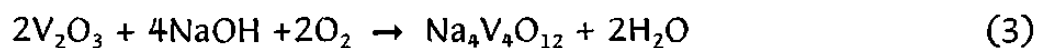
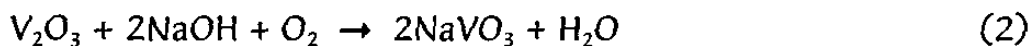
El proceso es llevado a cabo continuamente cerca de los 205 °C y 600 psig., el pH es mantenido cerca de 8. Esto debe ser acompañado por una alimentación suficiente de solución de aluminato de sodio o hidróxido de sodio para neutralizar la generación de ácidos en el sistema.

Las mas importantes reacciones que tienen lugar en la primera lixiviación son reflejadas en las siguientes ecuaciones:

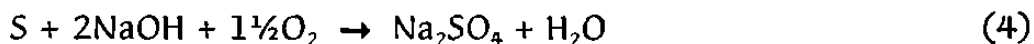
La oxidación del sulfato de molibdeno^(iv) contenido en el catalizador a molibdato de sodio y sulfato de sodio (ec. 1).



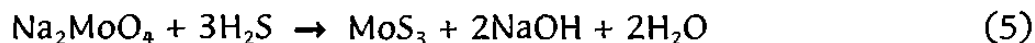
La oxidación del trióxido de vanadio a su forma de metavanadato (ec. 2) y metatetra vanadato (ec. 3).



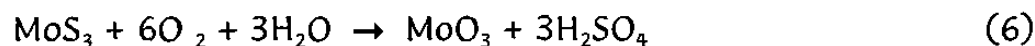
La oxidación del azufre elemental a sulfato de sodio (ec. 4)



Para la separación del molibdato de sodio y el vanadato de sodio, la solución es acidificada con ácido sulfúrico y tratado con sulfuro hidrogenado y/o sulfuro de sodio en un reactor. El molibdeno es selectivamente precipitado como trisulfuro de molibdeno (ec. 5).



El $MoS_3 - S$ sólido es lavado con agua y puesto en un autoclave en agitación con presión y temperatura y el molibdeno es transformado a trióxido de molibdeno y ácido sulfúrico (ec. 6) y (ec. 7).

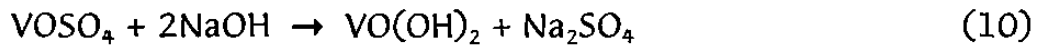


La solución que contiene el vanadato de sodio es precipitado como sulfato de vanadio (ec. 8) y (ec. 9).





La solución acidificada de sulfato de vanadio es neutralizada en un reactor de agitación con hidróxido de sodio o carbonato como agentes a un pH cercano a 7. Bajo estas condiciones el vanadio es precipitado como hidróxido de vanadio (ec. 10).



El hidróxido de vanadio sólido es separado por centrifugación y subsecuentemente secado (ec. 11) y parcialmente sinterizado en un horno operado bajo condiciones oxidantes para obtener como producto granulado al óxido de vanadio (ec. 12).



En la tabla 1.5 se presentan las referencias de los elementos y de los agentes utilizados en los diferentes procesos de lixiviación de una revisión bibliográfica efectuada.

Tabla 1.5 Revisión Bibliografica sobre la recuperación de metales de catalizadores gastados

Elementos Lixiviados	Agentes para la lixiviación	# Referencia
V	NaOH, KOH ó Ca(OH) ₂	37
V	NH ₄ HCO ₃ , H ₂ SO ₄ , NH ₃	38
V	Na ₂ CO ₃ , NH ₃ , CO ₂	39
V	NH ₄ OH, NaOH	40
Mo	NH ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄	41
Mo	HCL, Amberlita LA-1 en Keroseno, NaOH, NH ₄ Cl	42
Mo	NaOH	43
Mo	NH ₄ OH, H ₂ O ₂	44
V, Mo	Na ₂ CO ₃	45
V, Mo	NH ₄ OH-(NH ₄) ₂ CO ₃ , Kermac 470B, Aliquat 336	46
V, Mo	NaCl, N ₂ , Bis(2-ethylhexyl) fosfato, tri-n-ocylamina	47
V, Mo	Na ₂ CO ₃ , NH ₄ Cl, CaCl ₂	48
Ni	H ₂ SO ₄ , NaOH	49
Co	NH ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃ ó (NH ₄) ₂ SO ₄	50
Mo, Co	Na ₂ CO ₃ , H ₂ SO ₄ , NH ₄ OH	51
Mo, Co	Tributil Fosfato, CaCl ₂	52
V, Mo, Ni	NaOH	53
V, Mo, Ni, Co	NH ₄ OH-(NH ₄) ₂ CO ₃ , C ₁₀ H ₂₁ OH	54
V, Mo, Ni, Co	(NH ₄) ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , NH ₄ HCO ₃ , Ca(OH) ₂ , H ₂ SO ₄	55
V, Mo, Ni, Co	NaOH	56
V, Mo, Ni, Co	NaOH, HNO ₃ , NH ₄ Cl, HCl	57
V, Mo, Ni, Co	NH ₄ OH-(NH ₄) ₂ CO ₃	58

A diferencia del proceso anteriormente descrito en el presente trabajo se tratara al catalizador con diferentes solventes para tratar de recuperar el azufre, así como para estudiar la influencia de estos en el proceso de extracción mediante lixiviación de los metales contenidos en el catalizador, también será pretratado a temperaturas dentro del rango de 300 - 450 °C, antes de entrar al paso de lixiviación, se tratara de trabajar a presiones atmosféricas y se utilizaran diferentes agentes lixiviantes alcalinos.

CAPÍTULO II

2.1 METODOLOGÍA

La técnica de caracterización de los diferentes compuestos obtenidos, así como la caracterización del catalizador de partida, fué la difracción de rayos X en polvos, utilizando un difractómetro marca Siemens modelo D5000, con radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda de 1.5408 Å y filtro de níquel, absorción atómica, en un equipo perkin elmer, y por análisis termogravimétrico diferencial, en un equipo AT Instruments.

2.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Uno de los usos de los rayos X en trabajos analíticos es el de la difracción de la radiación por los planos de un cristal.

Este método es el más comúnmente usado en caracterización de materiales sólidos no metálicos, dependiendo de la naturaleza de la radiación como onda y de la distancia regular entre planos.

Por analogía con la difracción de luz por una red óptica, los cristales, con sus estructuras las cuales se repiten regularmente en el espacio son capaces de difractar la radiación de onda similar a la separación interatómica de 1Å aproximadamente.

La longitud de onda empleada normalmente en rayos X es la radiación $\text{K}\alpha$ característica emitida por el cobre de $\lambda = 1.5418$ Å. Cuando los

cristales difractan los rayos X, los átomos o iones actúan como fuentes puntuales secundarias de emisión de rayos X [29].

Históricamente, se han utilizado dos aproximaciones para tratar la difracción de rayos X por cristales, son las ecuaciones de Laue y la ley de Bragg [30, 31]. La aproximación de Bragg para la difracción supone los cristales como constituidos en capas o planos los cuales actúan como un espejo semitransparente. Algunos de los rayos X son reflejados fuera del plano con el ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, y el resto son transmitidos para ser reflejados con éxito por los sucesivos planos.

La derivación de la ley de Bragg se muestra en la figura 2.1. Dos haces de rayos X, 1 y 2, son reflejados desde planos adyacentes A y B dentro del cristal, y se desea saber bajo que condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. El haz 22' tiene que viajar una distancia extra xyz con respecto al haz 11', y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe ser igual al total de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre planos adyacentes, el espacio d y el ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg θ están relacionados con la distancia xy por

$$xy = yz = d \sin\theta$$

$$xyz = 2d \sin\theta$$

$$xyz = n \lambda$$

por tanto

$$2d \sin\theta = n \lambda \quad \text{Ley de Bragg}$$

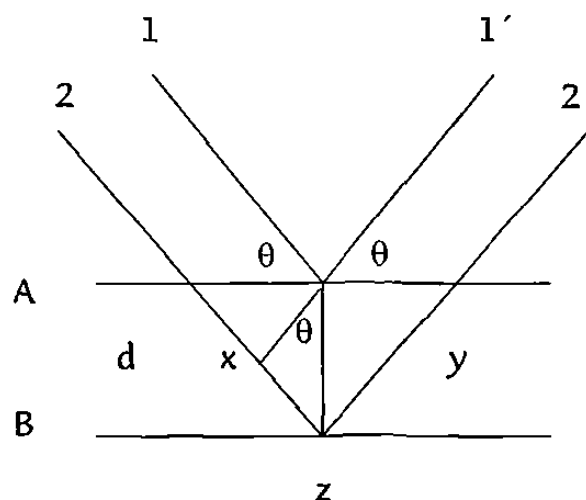


Fig. 2.1 Derivación de la Ley de Bragg para difracción de rayos X

2.1.2 MÉTODO DE DIFRACCIÓN EN POLVO

En el método de difracción de rayos X en polvo un haz monocromático de rayos X interacciona con una muestra en polvo finamente dividido, el cual idealmente debe tener cristales orientados al azar en cada una de las direcciones posibles. En dicha muestra, los distintos planos de la red están también en cualquiera de las orientaciones posibles. Para cada una de las familias de planos por tanto, al menos algunos cristales pueden orientarse con respecto al haz incidente según el ángulo de Bragg θ .

El método en polvo original es de Debye-Scherrer [31], poco utilizado hoy en día. El método moderno de la técnica en polvo es la difracción, el cual proporciona una serie de picos en un diagrama. Al igual que en el método de Debye-Scherrer, se utiliza un haz incidente convergente. La posición de los picos y las intensidades (altura de los picos) nos da el análisis de las fases.

Las dos variables en un difractograma son la posición del pico, es decir el espaciado d , que puede medirse con mucha exactitud, y la intensidad, que puede medirse cualitativamente o cuantitativamente.

La difracción de rayos X es una herramienta para la investigación de las estructuras finas de la materia. Esta técnica fue usada en un principio para la determinación de la estructura cristalina de un material, ahora este método es aplicado no solo a la determinación de la estructura, también a diversos análisis químicos y medidas de esfuerzos, a el estudio de equilibrio de fases, y la medida del tamaño de partícula, la determinación de la orientación de un cristal o el arreglo de la orientación en un agregado policristalino.

Se sabe que una sustancia siempre produce patrones de difracción característicos, aun cuando este presente en estado puro o sea uno de los constituyentes de una mezcla de sustancias. Este factor es la base para el método de difracción de análisis químico.

El análisis cualitativo para una sustancia en particular es realizado por identificación de los patrones de esta sustancia. El análisis cuantitativo es posible, porque las intensidades de las líneas de difracción debidas a una fase de una mezcla dependen de la proporción de la fase en la muestra.

Una ventaja particular del análisis por difracción de rayos X es que revela la presencia de una sustancia en la forma en que existe actualmente en la muestra, y no en términos de los elementos químicos constituyentes.

El análisis por difracción de rayos X es por eso necesario siempre que se quiera conocer el estado químico de la combinación de los elementos envueltos o de las fases en particular que estén presentes.

El método de difracción de rayos X puede ser aplicado para el análisis de muchos materiales como minerales, arcillas, refractarios, aleaciones, productos de la corrosión, etc. Comparado con el análisis químico ordinario, el método de difracción de rayos X tiene una ventaja adicional la cual es usualmente mas rápido, requiere solo una pequeña cantidad de muestra y es no destructivo.

Para la identificación de materiales cristalinos desconocidos una fuente de referencia son las tarjetas del Power Diffraction File [32], que contiene aproximadamente 35000 materiales. Los materiales se

clasifican de acuerdo con sus picos mas intensos o de acuerdo con las primeras ocho líneas en el difractograma en orden descendente de d .

2.1.3 FENÓMENOS DE PRECIPITACIÓN

En los métodos de precipitación gravimétrica el constituyente buscado se separa en forma de sustancia insoluble, que se pasa directamente o se transforma cuantitativamente en otra sustancia que se pesa.

Idealmente, la forma de precipitación debería cumplir con las exigencias siguientes :

1. El precipitado debe ser tan insoluble, que la parte del constituyente buscado que quede en disolución debe ser inferior al peso mas pequeño que pueda detectarse con la balanza analítica (alrededor de 0,1 mg).
2. Los otros constituyentes presentes en la disolución no deben ser precipitados por el reactivo ni impedir la precipitación del constituyente buscado.
3. La forma de precipitación no debe quedar contaminada con las sustancias solubles que hay en disolución. Normalmente, esta condición no se cumple, si bien puede reducirse al mínimo la contaminación.

El tamaño de partícula determina la facilidad con que se filtra y purifica un precipitado. La relación existente entre tamaño de partícula y facilidad de filtración es directa; los sólidos de tamaño grande se retienen fácilmente sobre los medios porosos y, por tanto, son fácilmente filtrables [34]. Los precipitados divididos en pequeñas partículas requieren filtros densos, que presentan baja velocidad de filtración. El aumento del tamaño de partícula va acompañado de un descenso en contaminantes solubles, el arrastre de especies normalmente solubles se conoce como coprecipitación.

El tamaño de partícula no depende solamente de la composición del precipitado, sino también de las condiciones existentes durante su formación.

2.1.4 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE PRECIPITADOS ⁽³⁴⁾

La influencia de la sobresaturación relativa en el tamaño de partícula se puede explicar teniendo en cuenta que el proceso de precipitación engloba dos mecanismos: nucleación y crecimiento de partícula. El tamaño de partícula de un precipitado recién formado está regido por el grado en que un proceso predomina sobre otro.

Durante la formación de núcleos un número mínimo de iones o moléculas se unen para formar una segunda fase estable. El proceso puede tener lugar sobre la superficie de un sólido contaminante de la solución (nucleación heterogénea) ó puede involucrar la reordenación

de las especies componentes en una orientación que favorezca su unión para formar el sólido (nucleación homogénea). Puede haber una precipitación posterior tanto por la generación de núcleos adicionales o por depósito del sólido sobre los núcleos si ya se han formado (crecimiento de partícula).

Se cree que la velocidad de nucleación homogénea crece exponencialmente con el aumento de la sobresaturación relativa, mientras que la velocidad de crecimiento de partícula es aproximadamente lineal. Así, cuando la sobresaturación es alta, la velocidad de nucleación es superior al crecimiento de partícula y predomina el mecanismo de precipitación. Por otro lado la baja sobresaturación puede favorecer el crecimiento de partícula.

2.1.5 ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopia atómica se basa en la absorción, emisión o fluorescencia de radiación electromagnética por las partículas atómicas. Las regiones del espectro que proporcionan datos atómicos espectrales son la región ultravioleta y visible y la de rayos X.

Para obtener espectros atómicos de ultravioleta y visible, es necesario atomizar la muestra. En este proceso las moléculas constituyentes se descomponen y se convierten en partículas gaseosas elementales. El

espectro de emisión, absorción o fluorescencia de un elemento atomizado está constituido por una cantidad relativamente limitada de líneas discretas o longitudes de onda características para cada elemento.

Frecuentemente, estos procedimientos presentan la ventaja de su gran especificidad, su amplio campo de aplicación y su excelente sensibilidad, rapidez y conveniencia. Estos procedimientos se encuentran entre los métodos analíticos más selectivos; pueden reconocerse y cuantificarse alrededor de 70 elementos. Las sensibilidades son por lo general en el intervalo de las partes por millón (ppm) ó las partes por mil millones.

2.2 EXPERIMENTAL

La parte experimental fue dividida en tres etapas. En la primer etapa fueron llevadas a cabo las pruebas de caracterización del material de partida, en la segunda etapa fueron llevadas a cabo las pruebas del pretratamiento y en la tercer etapa fueron llevadas a cabo las pruebas de lixiviación utilizando NaOH y $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como agentes lixiviantes. Los reactivos utilizados para las diferentes pruebas a la que fue sometido el catalizador se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Reactivos Utilizados

Reactivo	Procedencia	Pureza
Agua Desionizada	F.C.Q. Lab. I.Q.	98 %
Hidróxido de Sodio	Aldrich	97 + %
Hidróxido de Amonio	P.Q.M.	95 - 98 %
Ácido Sulfúrico	Aldrich	95 - 98 %
Ácido Clorhídrico	F.C.Q.	95 - 98 %
Cloruro de Bario	Aldrich	99.4 %

2.2.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA

La caracterización del catalizador de partida fue realizada mediante un análisis químico elemental así como la utilización de la técnica de difracción de rayos X en polvos.

El análisis químico nos da como resultado que el catalizador esta compuesto de Si, Al, Fe, Mg, S, Na, K, Ti, P, V, Mo, Ni, y debido al proceso en donde se utiliza este catalizador se sabe que esta constituido en su mayoría a base de oxido de níquel - sulfuro de molibdeno en su fase activa soportado sobre una base de alúmina - silicio en forma amorfa. Esto es corroborado en el difractograma 3.1 en el cual se ve claramente que el catalizador esta completamente amorfo, al no presentar ninguna reflexión característica de ningún elemento o compuesto.

El catalizador fue calcinado a diferentes temperaturas para conocer su comportamiento, esto fue echo tanto al catalizador tratado con CS_2 como al catalizador sin tratar, los resultados de estas pruebas son presentados en los difractogramas 3.4.

2.2.2 PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR DE PARTIDA

El catalizador gastado viene cubierto por una capa de petróleo después de que es retirado del reactor, por lo cual se procedió a limpiarlo utilizando diferentes solventes orgánicos como el etanol, benceno y bisulfuro de carbón.

La prueba consistió en colocar una muestra del catalizador gastado, previamente molido en un mortero de ágata, en un matraz agregándole el solvente y puesto en agitación por medio de un agitador magnético por espacio de 12 horas. Al termino de este espacio la solución es filtrada y el sólido es puesto a secar a temperatura ambiente y la solución es evaporada y recuperada en unos matraces para su reutilización.

Se comprobó que el CS_2 fue el mejor solvente para limpiar el catalizador ya que además de remover toda la materia orgánica contenida en el catalizador se puede recuperar el azufre en su forma elemental como lo podemos observar en el difractograma 3.3.

Una vez que se contó con el solvente mas efectivo se procedió a lavar el catalizador con el CS_2 por espacio de 24 horas, una vez transcurrido este lapso se procedió a filtrar y separar el sólido.

El sólido ya seco se colocó en crisoles de porcelana y colocado en un horno eléctrico con atmósfera de aire para la eliminación del azufre y carbón en forma de SO_2 y CO_2 respectivamente [18,19,20].

La temperatura es controlada partiendo desde $100\text{ }^\circ\text{C}$ con un aumento gradual de $50\text{ }^\circ\text{C} / \text{hr}$, hasta alcanzar la temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$, a esta temperatura es mantenida por espacio de una hora para después continuar con un rampa de $25\text{ }^\circ\text{C} / \text{hr}$ hasta alcanzar la temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ y mantenida a esta temperatura por espacio de 24 horas.

Después de transcurrido este tiempo el catalizador es enfriado a temperatura ambiente y esta listo para la tercera etapa que consiste en la lixiviación.

2.2.3 LIXIVIACIÓN DE MOLIBDENO Y VANADIO

Para la lixiviación se utilizaron dos agentes lixiviantes, $NaOH$ y $NH_3 \cdot H_2O$, todas en solución. Para el $NaOH$ se siguieron tres rutas, la primera utilizando el $NaOH$ en relación estequiométrica siguiendo las ecuaciones presentadas en el capítulo uno, la segunda utilizando el $NaOH$ estequiométricamente medido pero bajo condiciones de presión

y temperatura elevadas y la tercera utilizando una solución de NaOH concentrado.

2.2.4 NaOH Estequeométrico

La solución alcalina de NaOH utilizada como agente lixivante fue preparada con cantidades estequeométricas siguiendo las ecuaciones presentadas en el capítulo anterior y disuelto en agua desionizada.

Una vez que se contó con la solución de NaOH y el catalizador ya tratado ambos fueron puestos en un matraz en agitación vigorosa y a una temperatura de 100 °C por espacio de 24 horas, para asegurar una buena lixiviación, ajustando el pH de la solución constantemente a un valor cercano a 8.

Una vez transcurrido este tiempo la solución fue filtrada para separar el sólido del líquido, para esto fue necesario utilizar un doble filtro de papel, esto debido a que el tamaño de partícula del catalizador fue muy pequeño, la solución obtenida presentó un color incoloro y el catalizador experimentó un cambio de color. Al sólido se le efectuaron pruebas de difracción de rayos X en polvo y la solución se puso a evaporar obteniendo un sólido al cual se le hizo DRX presentando una mezcla de compuestos identificados como Na_2SO_4 , Na_2VO_3 y Na_2MoO_4 , como se puede ver en los difractogramas 3.7 3.8. En la figura 2.2 se puede observar el diagrama de flujo seguido para la realización de esta prueba.

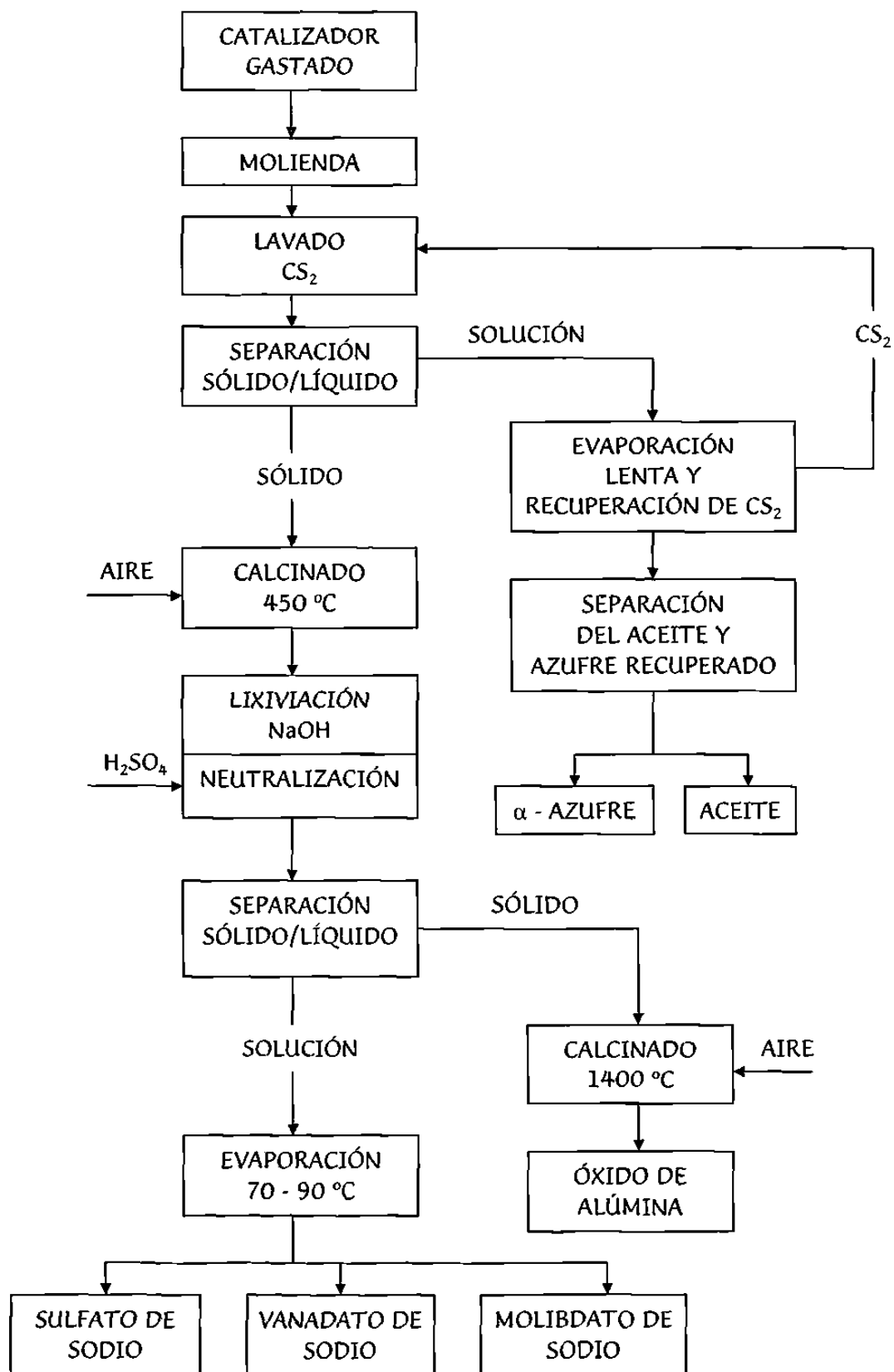


Figura 2.2 Diagrama de flujo para la lixiviación con NaOH

2.2.5 NaOH Concentrado

Al igual que en la prueba de NaOH estequiométricamente medido, el catalizador fue tratado con CS_2 y puesto a una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ por espacio de 24 horas y realizadas las pruebas bajo las mismas condiciones, con la diferencia que en esta prueba no se ajustó el pH durante la misma. En la figura 2.3 se puede observar el diagrama de flujo simplificado para la realización de esta prueba.

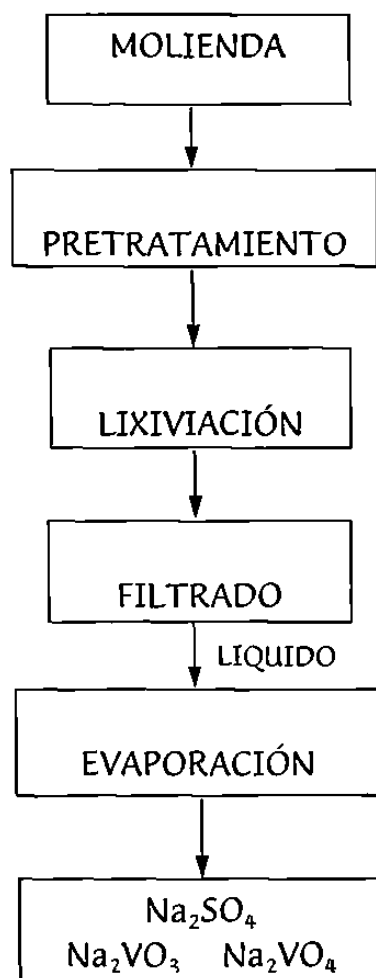


Fig. 2.3 Diagrama de flujo simplificado para la lixiviación con NaOH

2.2.6 NaOH bajo condiciones de presión y temperatura elevada

Para esta prueba se utilizó el catalizador previamente tratado con CS_2 y quemado a una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ por espacio de 24 horas. La solución alcalina fue hecha con NaOH en cantidades estequiométricas siguiendo las ecuaciones del capítulo uno.

A diferencia de las pruebas anteriores en esta se utilizó un reactor marca Parr modelo 4560 de 100 ml y un controlador marca Parr modelo 4565, figura 2.4, a una presión de 350 psi (23.8 atm) y una temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ por espacio de 2 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de 2 horas, el reactor fue parado y sumergido en hielo para su enfriamiento, al abrir el reactor se encontró que el sólido se había endurecido y pegado a las paredes internas del reactor y la solución tenía un color incoloro y el sólido un color verde pálido, se procedió al filtrado.

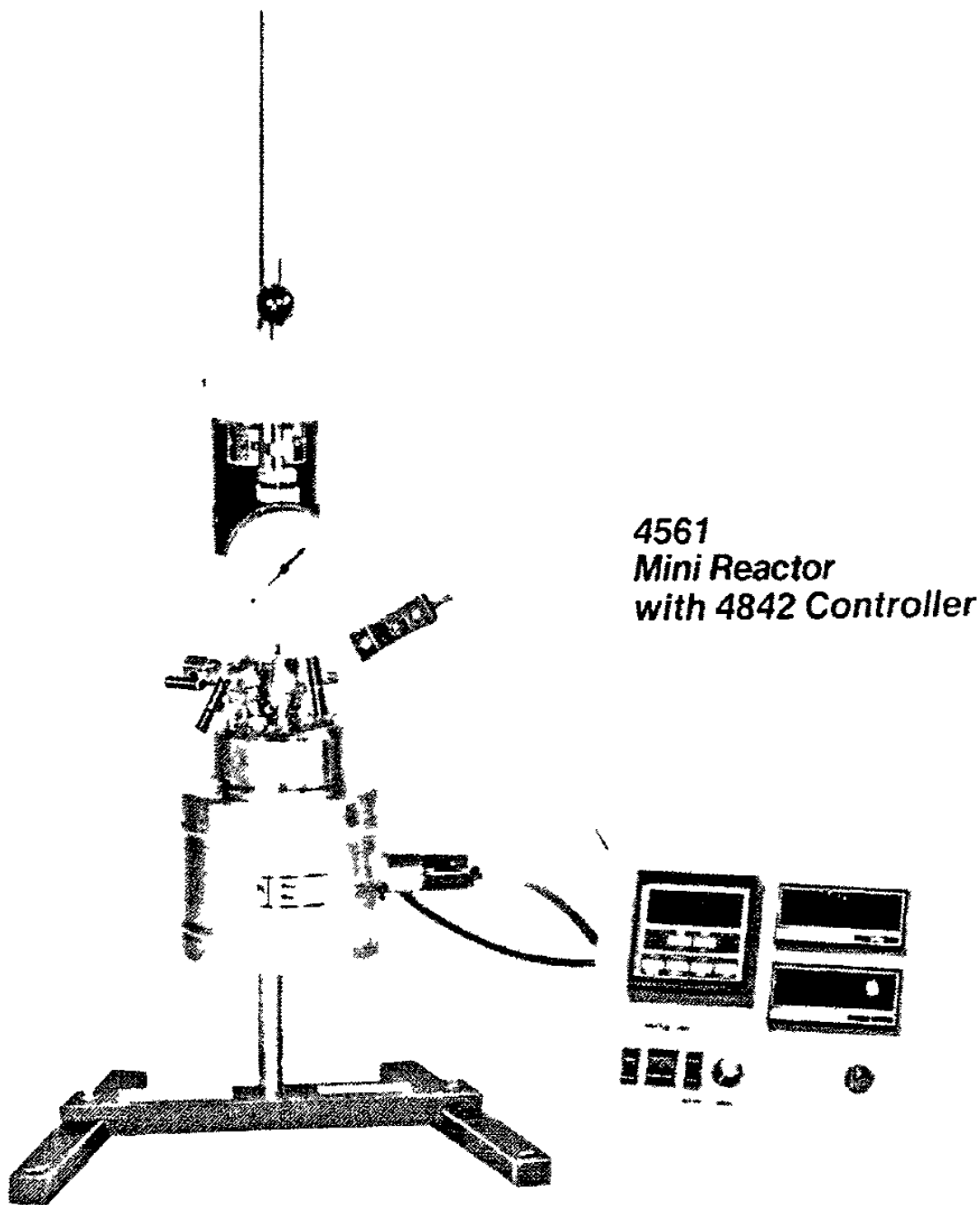


Figura 2.4. Mini Reactor marca Parr y su controlador

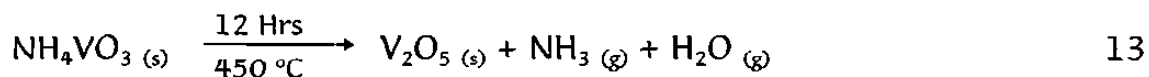
2.2.7 LIXIVIACIÓN CON $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Para la realización de esta prueba se utilizó el $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentrado, al igual que en las pruebas en lixiviación con agentes alcalinos se pretrató al catalizados previamente con CS_2 y quemado por espacio de 24 horas en un horno eléctrico.

El catalizador fue puesto en un matraz con el $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y puesto en agitación por espacio de 24 horas, al término de este tiempo la solución es filtrada y el sólido resultante es puesto a secar a temperatura ambiente. Una vez seco a este se le hizo difracción de rayos X en polvos para conocer los compuestos presentes en él, los resultados de este análisis nos arrojaron evidencias de que se contaba con el compuesto de metavanadato de amonio (NH_4VO_3) ya que la reflexiones que presentaba en el difractograma corresponden al patrón reportado en el banco de datos.

Una vez seguros de que se contaba con este compuesto en el sólido y consultando la literatura [35] se procedió a lavar el sólido en agua caliente por espacio de 6 horas para que el metavanadato de amonio se solubilizara en ella y poder separarla del resto del catalizador, la solución fue filtrada y el líquido obtenido tomó un color amarillento, este es evaporado con lo cual se obtiene un sólido blanco amarillento al cual por difracción de rayos X en polvos se identificó como metavanadato de amonio.

El metavanadato de amonio obtenido por este método fué calcinado a 450 °C por espacio de 12 horas en crisoles de porcelana para que ocurriera su descomposición (ec. 13).



Estos pasos se pueden observar en el diagrama de flujo presentado en la figura 2.5, en el cual se muestra simplificada mente todos los pasos para la realización de esta prueba.

2.2.8 OBTENCIÓN DE NÍQUEL

Aunque este no era un metal buscado, se logro su obtención por medio de la utilización de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Para la obtención de este se coloco el catalizador sin tratar en una solución concentrada y se puso en agitación en condiciones normales, una vez transcurridas 12 horas se filtro la solución y a esta se le agrego $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ concentrado para la precipitación del níquel, se logro su precipitación pero en forma de $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, al sólido una vez identificado se le agrego una solución de NaOH concentrada con lo cual se logra separar el SO_4 con el Na para formar el sulfato de sodio el cual es soluble en agua y quedar el níquel, el cual es filtrado y lavado para obtenerlo como $4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiOOH}$.

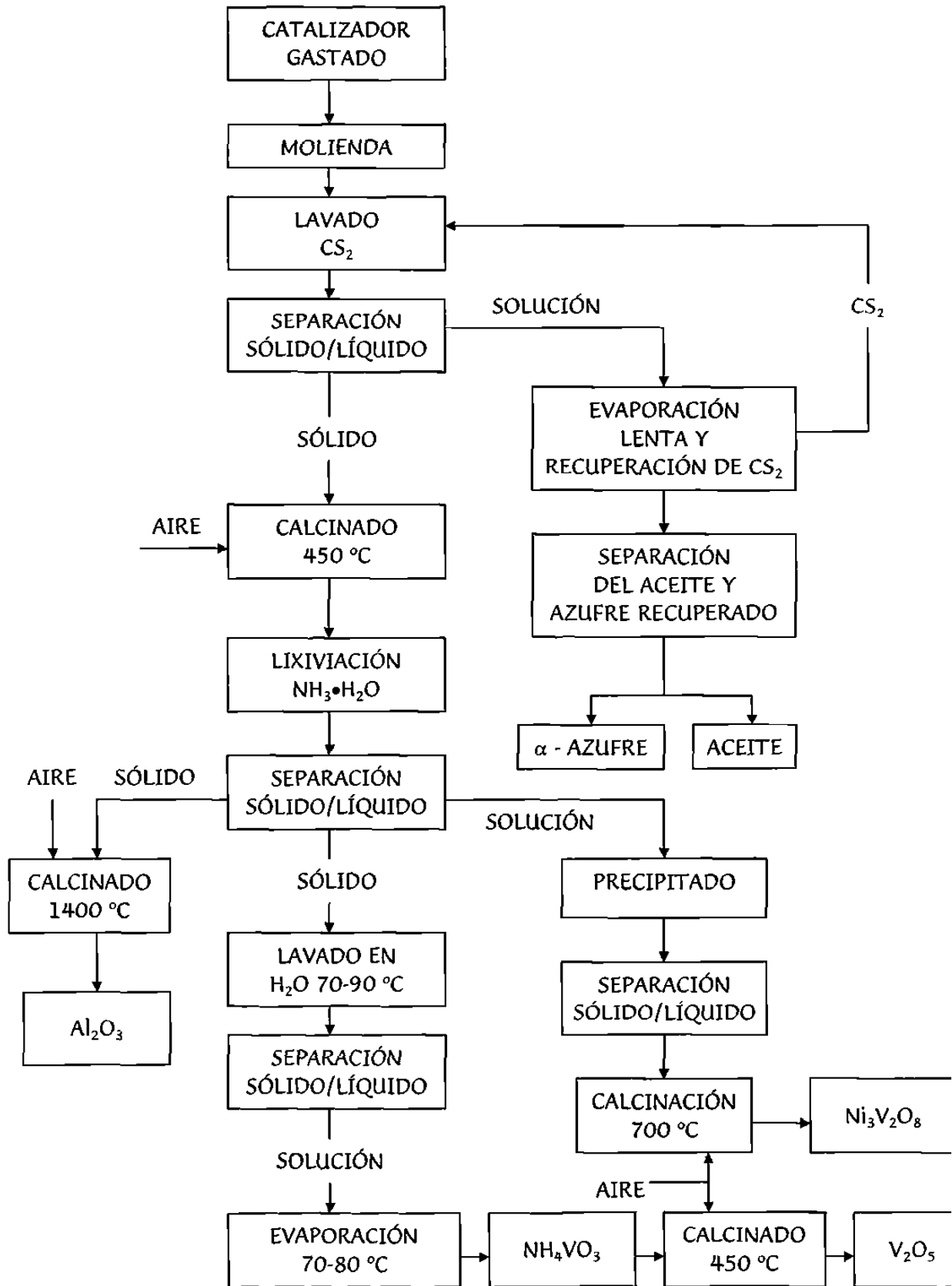


Figura 2.5 Diagrama de flujo para la lixiviación con $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

CAPÍTULO III

3.1 RESULTADOS

3.1.1 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO CON DIFERENTES SOLVENTES

Los resultados del análisis químico son presentados en la tabla 3.1a y 3.1b en la cual se puede observar el alto contenido de vanadio y azufre adsorbidos por el catalizador durante su uso en el proceso de hidrodesintegración del petróleo.

Ambos elementos son adicionados al catalizador por impurezas del petróleo crudo, la diferencia al 100 % de la tabla 3.1a y b es debida a las pérdidas por ignición, calculadas colocando el catalizador en un horno eléctrico a 1200 °C por espacio de dos horas.

Tabla 3.1a Analisis Químico Promedio del Catalizador Gastado

Elemento	% Peso
SiO ₂	0.48
Al ₂ O ₃	39.62
Fe ₂ O ₃	0.08
MgO	0.07
SO ₃	6.55
Na ₂ O	0.75
K ₂ O	0.36
TiO ₂	0.01
P ₂ O ₅	0.13
CaO	0.00
Mn ₂ O ₃	0.00

Tabla 3.1b Metales Pesados Principales en el Catalizador Gastado

Elemento	ppm
V	77557.9
Mo	13202.8
Ni	25070.9

El análisis también nos arroja evidencias de las cantidades de níquel y molibdeno presentes en el catalizador, cabe recordar que ambos forman parte de la fase activa del catalizador y no como impurezas del mismo.

Las cantidades presentes tanto del vanadio, níquel y molibdeno arrojadas por el análisis químico nos dan pauta a que si es rentable tratar de recuperarlos por algún método ya que su abundancia en la corteza terrestre es en cantidades muy reducidas, ocupando los lugares 22, 24 y 38 en abundancia respectivamente [36].

Los resultados de las primeras pruebas realizadas al catalizador para conocer su comportamiento bajo diferentes medios, tanto ácidos como básicos son presentados en la tabla 3.2

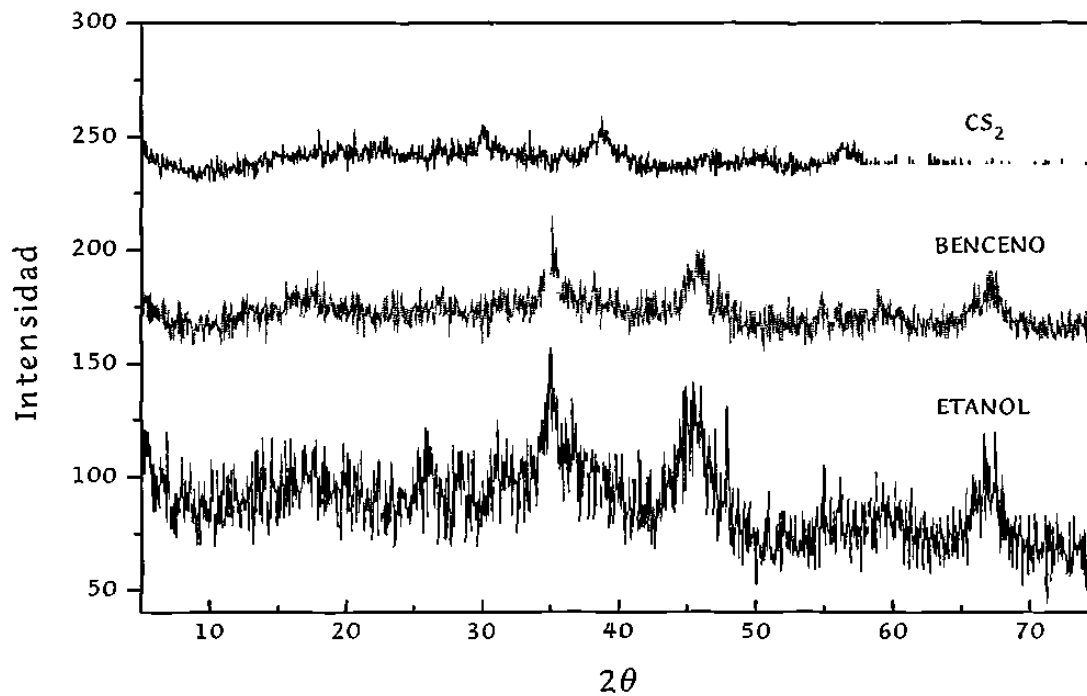
Tabla 3.2 Comportamiento del Catalizador bajo Diferentes Solventes

Solvente	Catalizador Limpio	Catalizador sucio
H ₂ SO ₄ conc.	Se pulverizó	Se pulverizó
H ₂ SO ₄ dil.	Se pulverizó	Se pulverizó
HNO ₃ conc.	No hubo cambio	No hubo cambio
HNO ₃ dil.	No hubo cambio	No hubo cambio
HCl conc.	No hubo cambio	No hubo cambio
HCl dil.	No hubo cambio	No hubo cambio
NaOH conc.	Se pulverizó	Se pulverizó
NaOH dil.	Se pulverizó	Se pulverizó
NH ₃ •H ₂ O conc.	Se pulverizó	Se pulverizó
NH ₃ •H ₂ O dil.	Se pulverizó	Se pulverizó
H ₂ O ₂ conc.	No hubo cambio	No hubo cambio
H ₂ O ₂ dil.	No hubo cambio	No hubo cambio

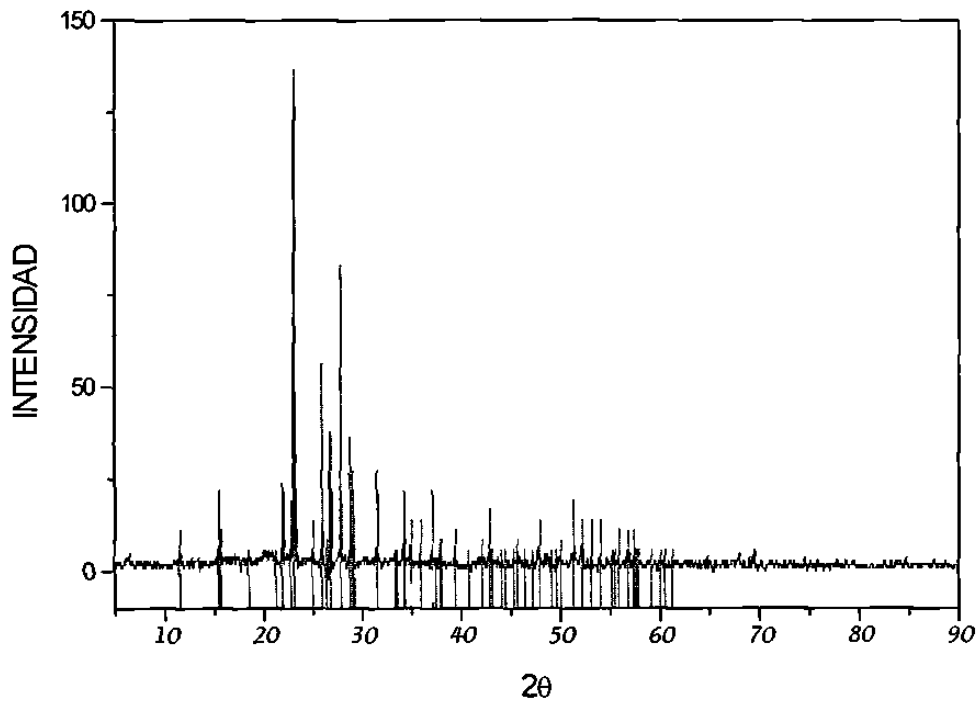
Estas pruebas nos sirvieron para conocer y seleccionar los agentes lixiviantes a utilizar, como se puede observar el catalizador sufrió un mayor ataque físico en un medio alcalino, en el cual el catalizador pierde su forma para convertirse en polvo, cabe mencionar que el catalizador físicamente viene en forma de pequeños cilindros de 1 mm de diámetro y de 2 a 3 mm de largo, mientras que en el medio ácido no ocurrió esto a excepción de las pruebas con H_2SO_4 . Eligiéndose como agentes lixiviantes alcalinos al $NaOH$ y el $NH_3 \cdot H_2O$. En la tabla se puede observar que las pruebas fueron realizadas al catalizador libre de aceite, como al que no fue tratado.

El tratamiento seguido al catalizador para la eliminación del aceite pegado a la superficie del catalizador fue llevado a cabo utilizando etanol, benceno y bisulfuro de carbono. En el difractograma 3.1 no se puede observar cambio aparente en la forma estructural del catalizador ya que continúa siendo amorfo, pero sí en su forma física, (finura y color). Debido a los problemas para realizar las pruebas con benceno estas no se presentaron en este trabajo.

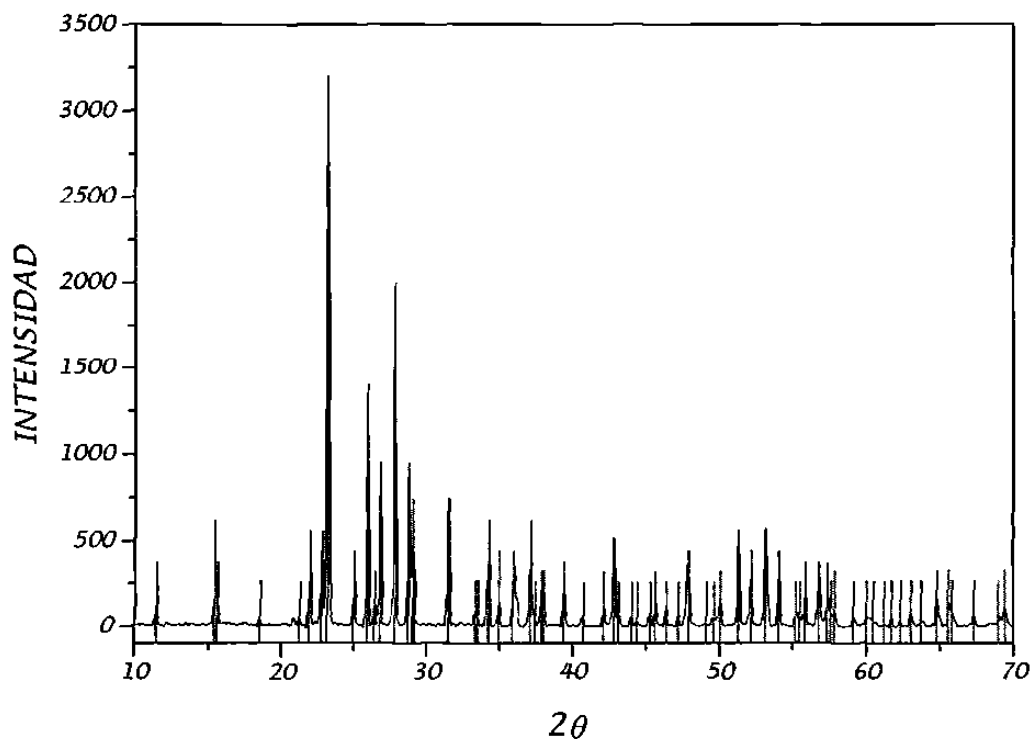
En los difractogramas 3.2 y 3.3 podemos observar los residuos obtenidos de las pruebas con etanol y CS_2 , como podemos ver los residuos de ambos solventes presentan reflexiones de azufre, pero a diferencia del CS_2 en el cual una vez eliminado nos queda el elemento azufre en su forma α , con el etanol este queda mezclado con el catalizador y se tiene que realizar un subsecuente paso para su eliminación, además que se logra un mejor resultado y tiempos más cortos así como mejores rendimientos con la utilización del CS_2 .



Difractograma 3.1 Catalizador tratado bajo diferentes solventes



Difractograma 3.2 Señales de Azufre en el residuo del catalizador después de ser tratado con etanol



Diffractograma 3.3 Señales de Azufre en el residuo del catalizador después de ser tratado con bisulfuro de carbón

El CS_2 resulta ser un excelente agente para la eliminación de la materia orgánica y como vimos en el difractograma 3.3 también del azufre contenido en la capa de aceite que envuelve al catalizador.

En la figura 3.1 se presenta el gráfico del porcentaje en peso de azufre contra el solvente utilizado. Podemos ver en este gráfico que es con el CS_2 con el cual se logran mejores rendimientos en la eliminación del azufre contenido en la superficie del catalizador.

1020123061

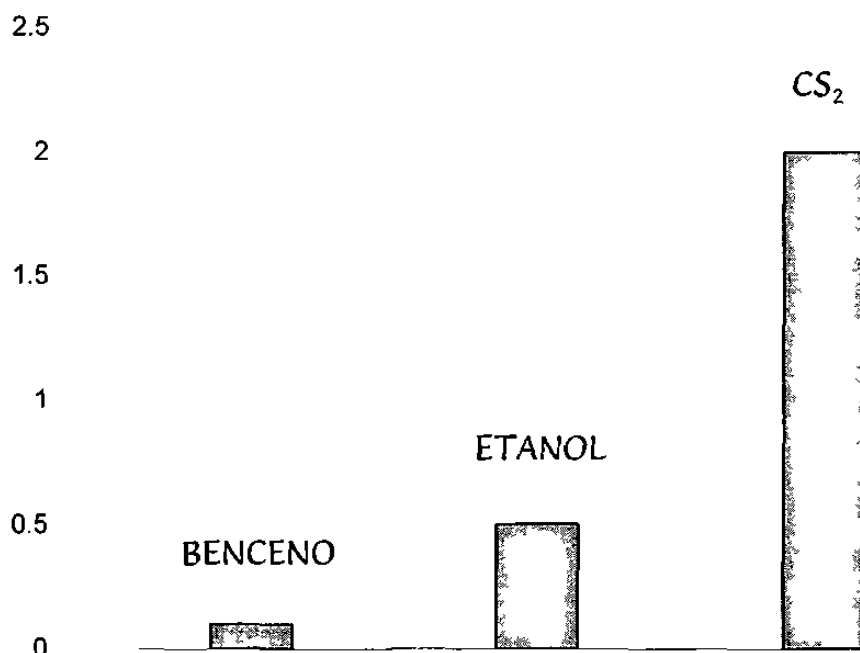


Figura 3.1 Porcentaje peso de azufre obtenido por diferentes solventes

En la tabla 3.3 podemos observar las variaciones en el color y en el peso del catalizador a diferentes temperaturas de quemado.

Tabla 3.3 Variación del Peso del Catalizador a Diferente Temperatura

Temperatura °C	Color Catalizador		Peso Catalizador (g)		Pérdida Peso (g)	% Pérdida
	Sin Quemar	Quemado	Sin Quemar	Quemado		
400	Negro	Verde	0.3095	0.2326	0.0769	24.8465
800	Negro	Naranja	0.3003	0.2055	0.0948	31.5684
900	Negro	Café	0.3184	0.2137	0.1047	32.883
1000	Negro	Café	0.3038	0.2021	0.1017	33.476
1200	Negro	Café	0.5031	0.3120	0.1911	37.9845
1400	Negro	Café Obs.	0.5000	0.3119	0.1981	39.62

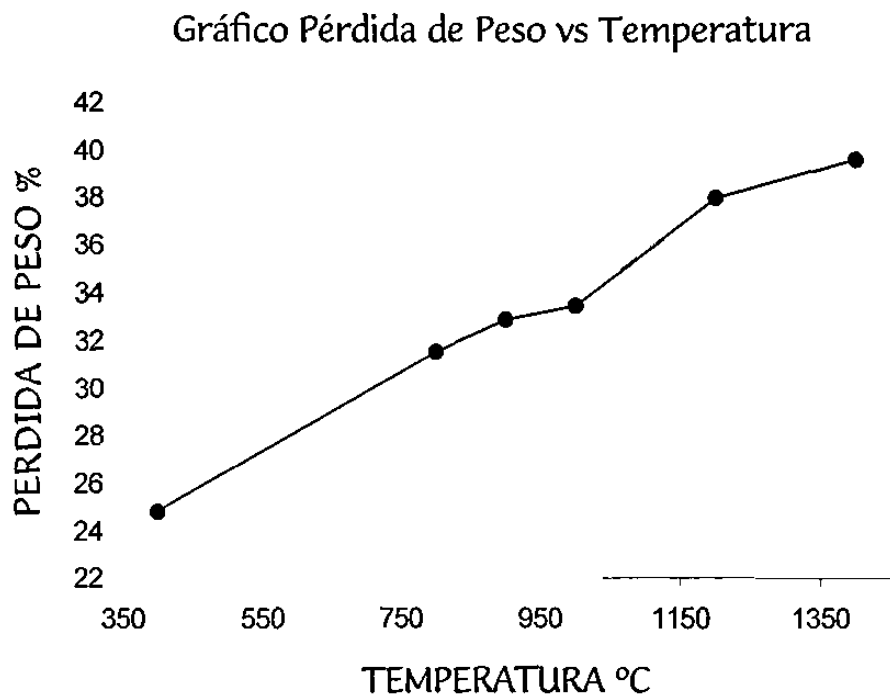


Figura 3.2

El cambio de color muy marcado nos lleva a suponer una oxidación del catalizador al calentarse, cabe mencionar que estas pruebas fueron hechas en una atmósfera oxidante y bajo las mismas condiciones para todas las pruebas.

La pérdida en peso es corroborada con la técnica de análisis termogravimétrico (TGA), para esta prueba se utilizó un equipo de la marca TA Instruments modelo std 2960 Simultaneous DTA-TGA.

En el figura 3.2 se pueden ver las variaciones en pérdida de peso contra temperatura, estas pérdidas son debidas a la volatilización tanto del carbón como de los restos azufre en forma de dióxido de

carbono y azufre respectivamente como se puede ver en la figura 3.3, existe una pérdida en peso desde 100 a 300 °C debidas a la pérdida de agua adsorbida y desde 450 °C hasta 650 °C una pérdida que es debida al carbón y al azufre que se volatilizan.

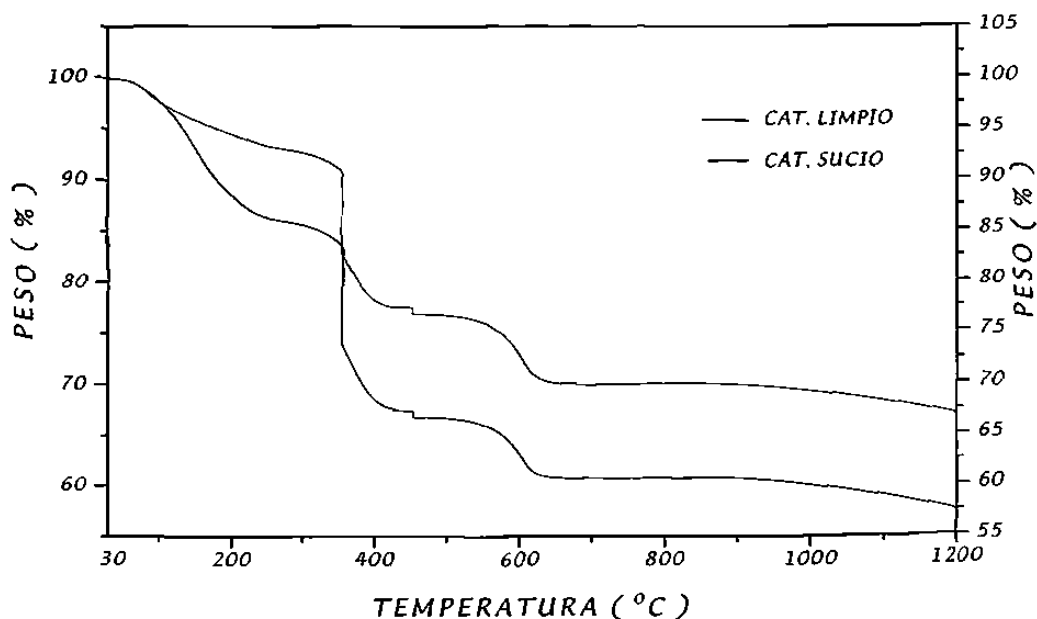
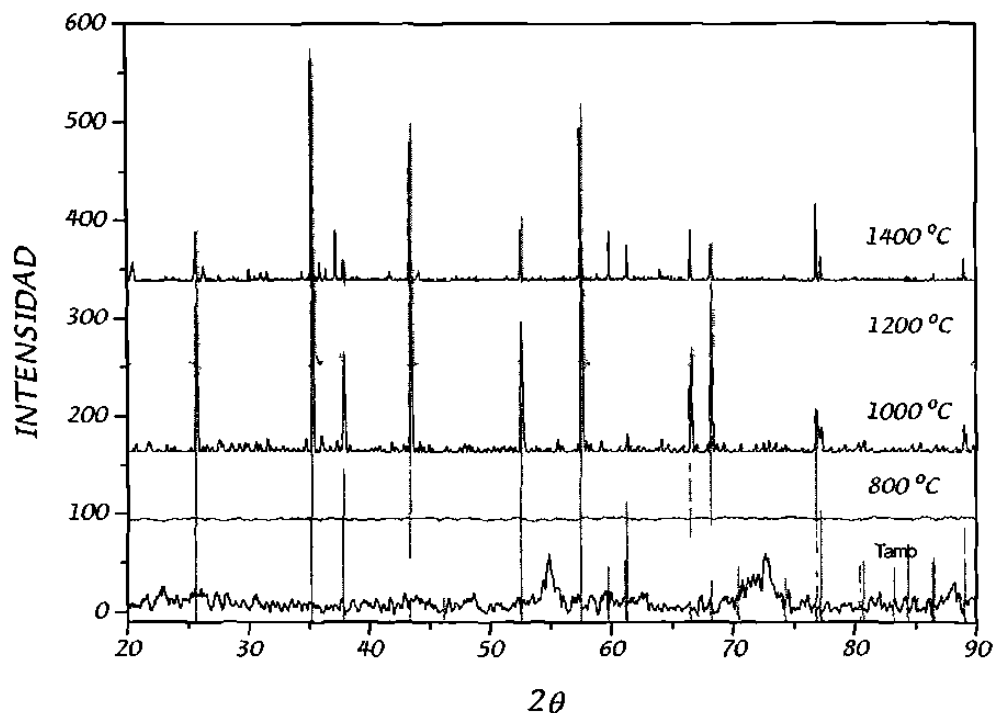


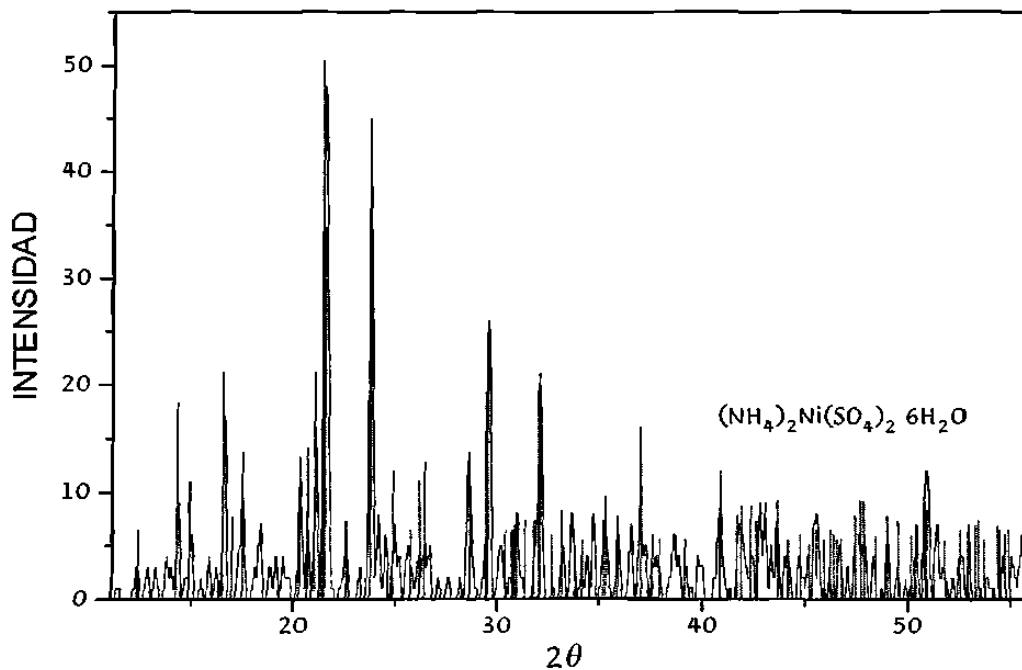
Figura 3.3 Pérdida de peso por la técnica de TGA

Las muestras calcinadas fueron analizadas por difracción de rayos X en polvos y se puede observar una cristalización de los compuestos, a 1000 °C se puede detectar por difracción de rayos X que el catalizador contiene Al_2O_3 en un gran porcentaje, corroborándose esto con los difractogramas de la muestra quemada a 1200 °C y 1400 °C, se observa que en la muestra calcinada a 1200 °C aparecen reflexiones a ángulos bajos de 2θ y se corrobora su crecimiento en la muestra a 1400 °C, pero no se ha podido identificar dichas reflexiones.

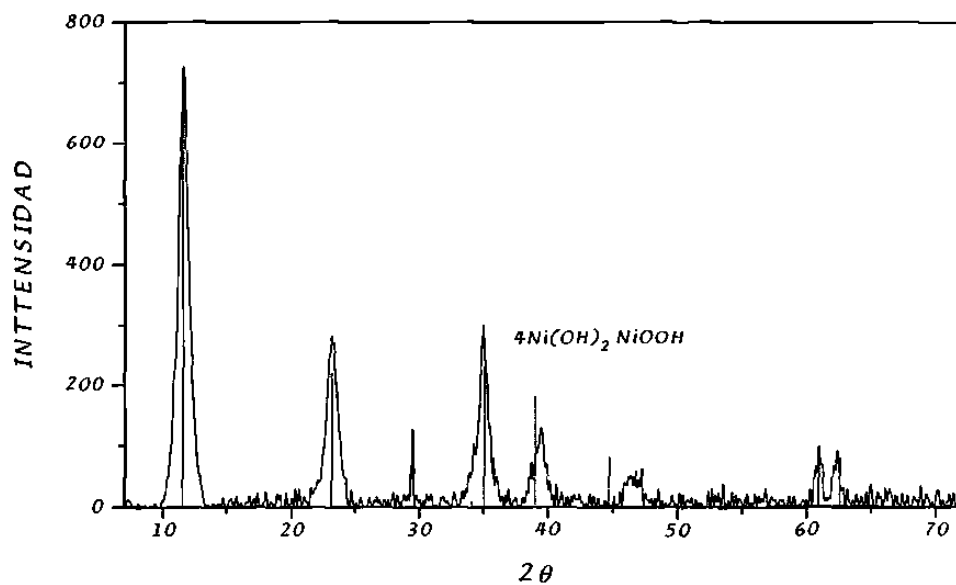


Difractograma 3.4 Cristalización de la Alúmina del Catalizador

Se utilizó el reactivo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para ver su utilización en los intentos de acomplejar níquel, aunque se sabe que este reactivo no es buen agente para la eliminación de azufre del catalizador, se encontró que con el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se puede obtener el compuesto Nickelbousingaultite, $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, como se puede observar en el difractograma 3.5 y agregándole NaOH se puede obtener el compuesto Oxido de Níquel Hidróxido, $4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiOOH}$, como se puede corroborar con el difractograma 3.6.



Difractograma 3.5 Señales de el compuesto nickelbousingaultite y su patrón reportado



Difractograma 3.6 Señal del compuesto óxido de níquel hidratado y su patrón de referencia

3.1.2 RESULTADOS DE LA LIXIVIACIÓN CON NaOH

En la difratogramas 3.7 y 3.8 podemos ver los resultados del DRX a los sólidos obtenidos utilizando el NaOH como agente lixivante, en el difractograma 3.7 se puede ver la gran cantidad de sulfato de sodio que se obtiene a un pH cercano a 12 en comparación a la menor cantidad de vanadato de sodio y molibdato de sodio obtenido con un pH cercano a 8, difractograma 3.8, en la tabla 3.4 se presentan los porcentajes para alguna pruebas realizadas a diferentes pH. En el difractograma 3.8 se aprecia el crecimiento de las intensidades de las reflexiones presentadas por el vanadato de sodio y el molibdato de sodio y el decremento en intensidad de el sulfato de sodio, si recordamos que la intensidad del pico es proporcional a la cantidad presente del compuesto vemos como a medida que el pH de la solución alcalina es mantenida lo mas cercana a 8 la producción del vanadato y del molibdato de sodio aumenta, figura 3.4.

Tabla 3.4 Variación de % Peso de los Compuestos Obtenidos

pH	Na ₂ SO ₄ %	Na ₂ VO ₃ %	Na ₂ MoO ₄ %
12	90	3	7
10	83.2	5.6	11.2
8.8	74.8	10.9	14.3
8.2	71.3	13.5	15.2
7	68.7	14.9	16.4

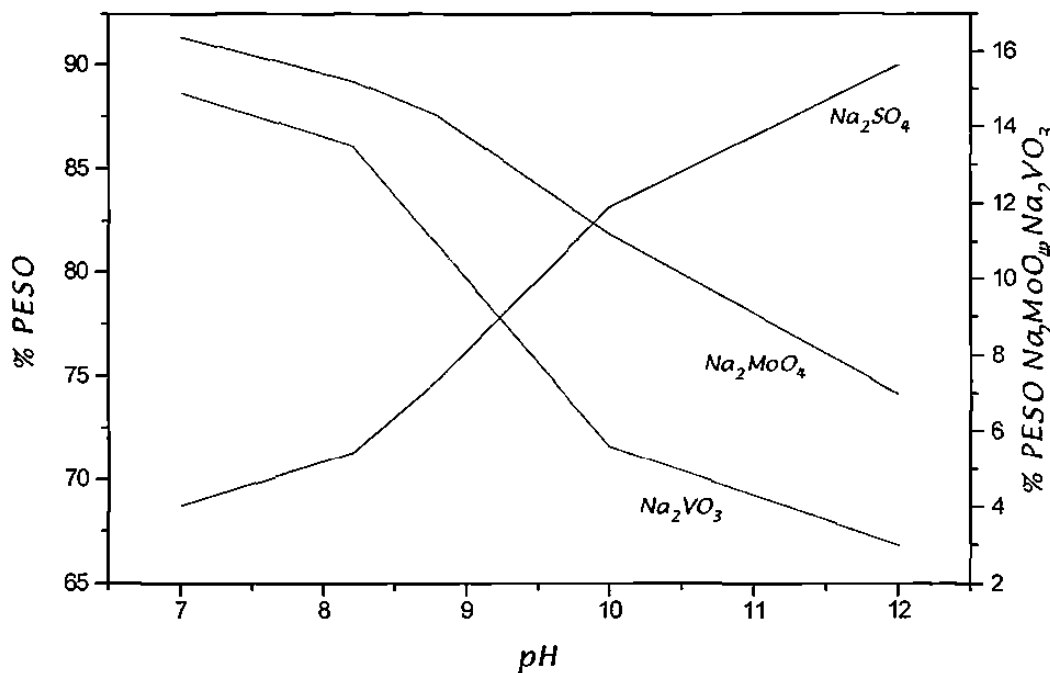
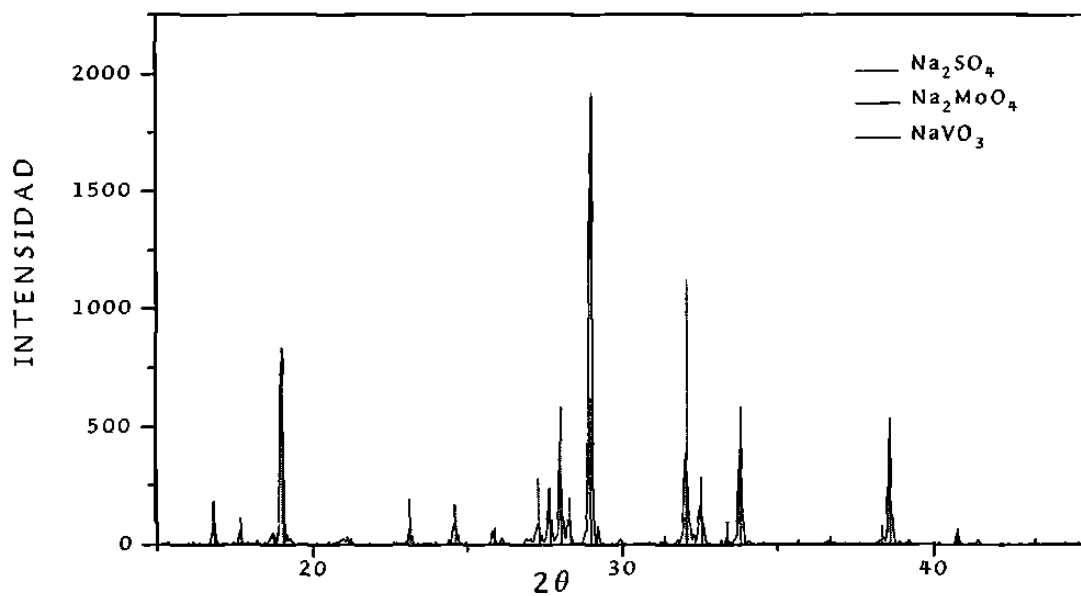
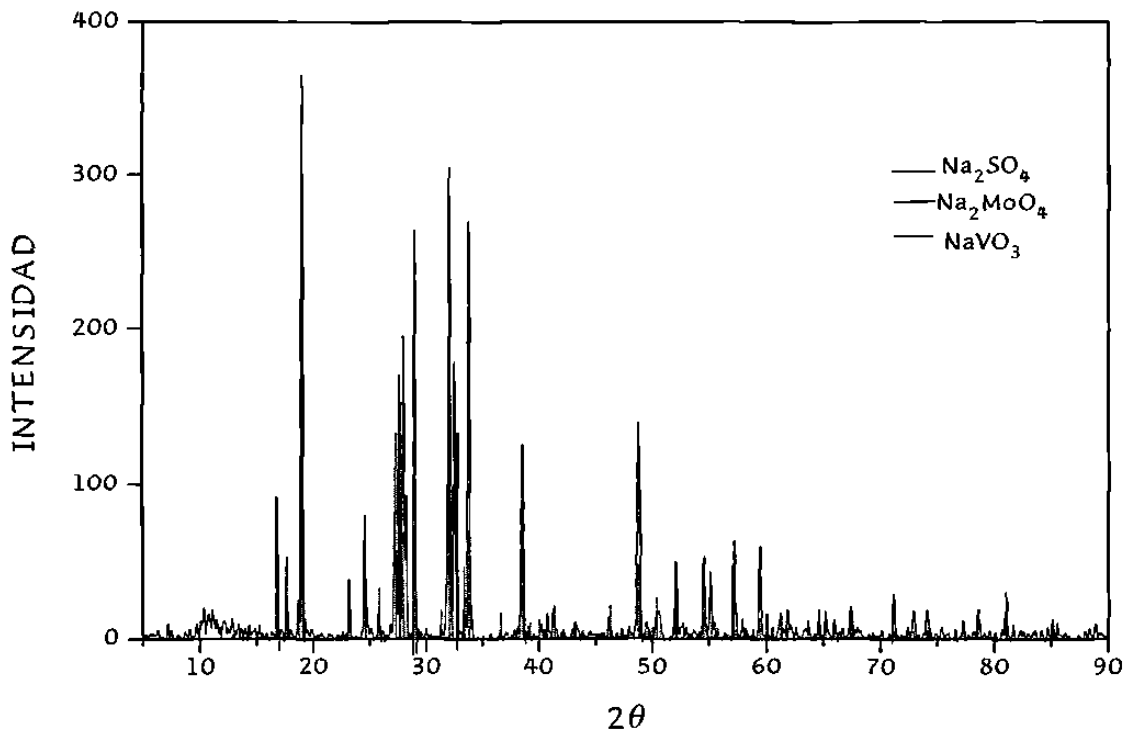


Figura 3.4 Variación del por ciento en peso de los compuestos con respecto al pH de la solución alcalina



Difractograma 3.7 Compuestos obtenidos en solución alcalina a pH cercano a 12



Difractograma 3.8 Compuestos obtenidos en solución alcalina a pH cercano a 8

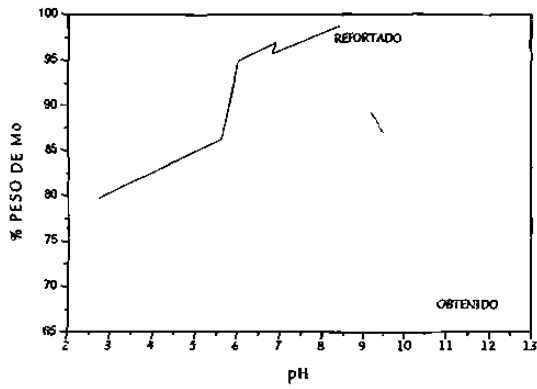
Si hiciésemos una comparación de los rendimientos obtenidos por estos métodos contra los rendimientos reportados por Wiewiorowski (21,22) en literatura vemos que aun cuando andamos abajo de los rendimientos reportados se logra una buena obtención en porcentaje de estos.

Tabla 3.5 Datos Obtenidos con la Lixiviación de NaOH

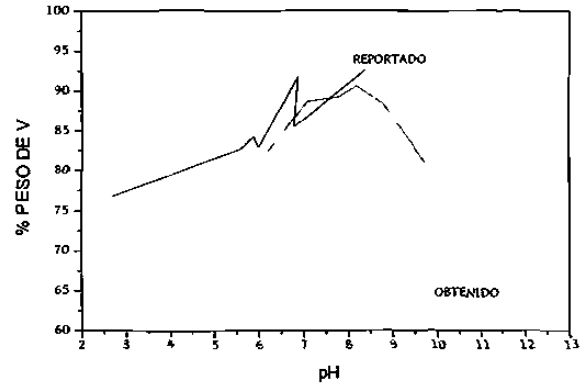
pH	Ni ppm	Al ppm	Mo %	V %	S %
5.7	315	55	80.1	76.4	93.4
6.2	255	35	88.3	82.3	93.2
7.1	25	18	89.2	88.8	93.6
7.8	15	17	90.1	89.3	93.5
8.2	15	20	91.5	90.7	94.2
8.8	20	35	91.8	88.5	93.0
12	10	75	69.1	63.2	98.9

Tabla 3.6 Datos Reportados con la Lixiviación con NaOH

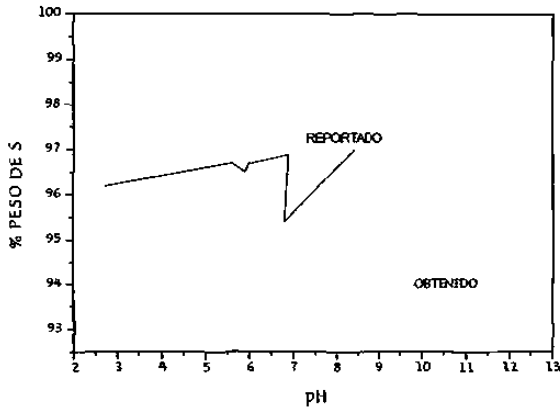
pH	Ni ppm	Al ppm	Mo %	V %	S %
2.7	850	800	79.7	76.9	96.2
5.6	230	30	86.3	82.7	96.7
4.9	230	30	92.4	84.3	96.5
6.0	200	10	94.9	82.9	96.7
6.9	10	10	96.9	91.9	96.9
6.8	10	10	95.7	85.5	95.4
8.4	10	20	98.8	92.7	97.0



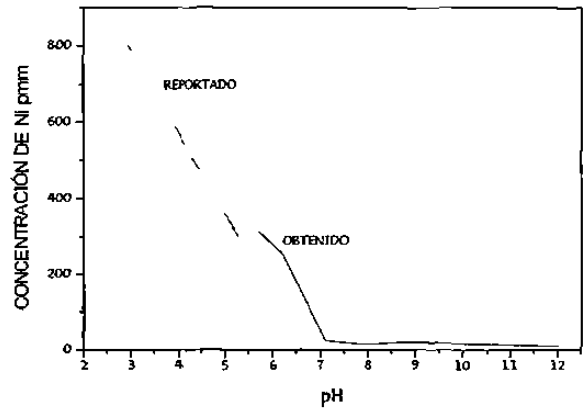
(a)



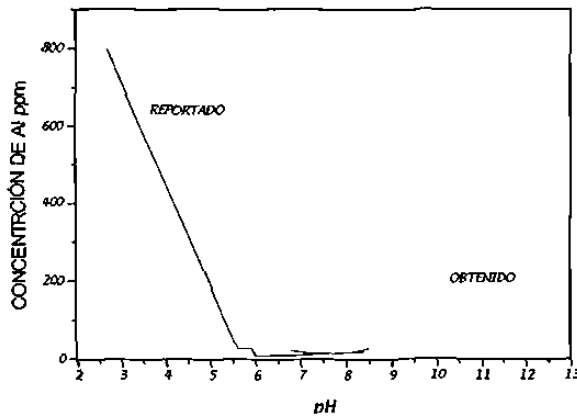
(b)



(c)



(d)

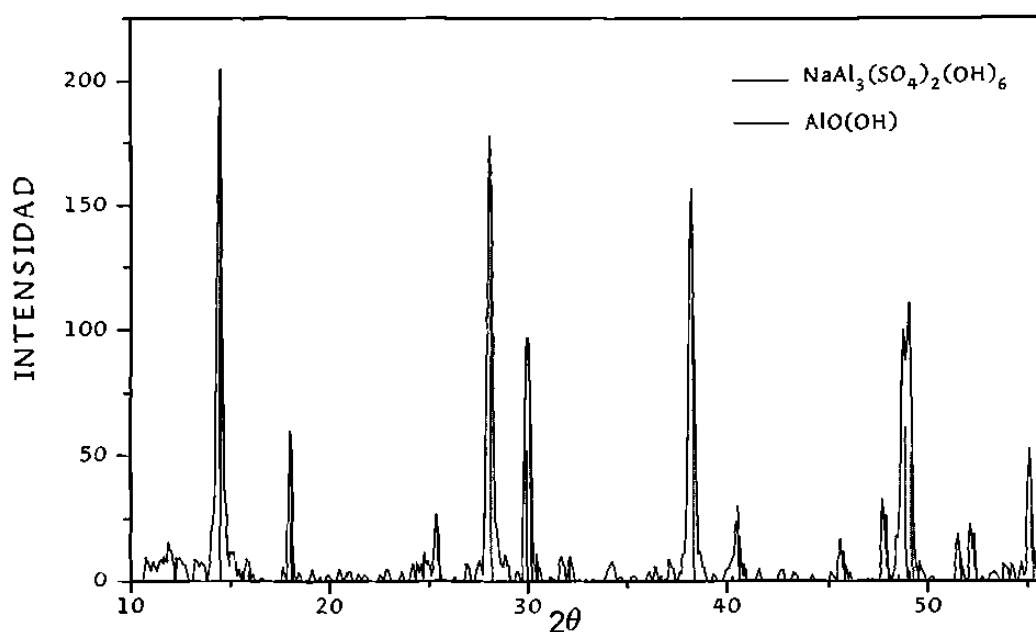


(e)

Figura 3.5 Comparación de los productos obtenidos vs los reportados utilizando NaOH como agente lixivante, (a) Mo, (b) V, (c) S, (d) Ni, (e) Al.

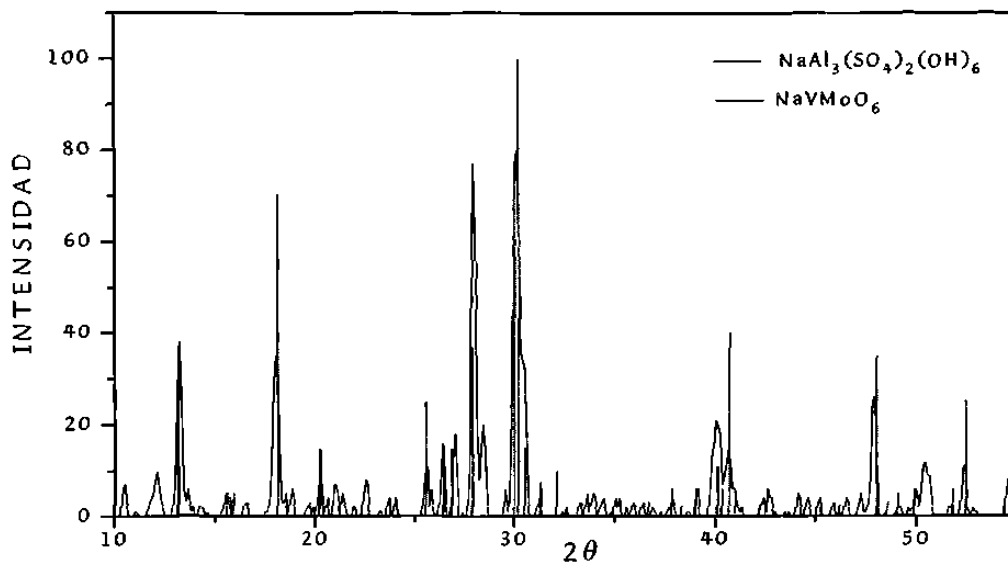
En cuanto a los resultados a la prueba con NaOH en el reactor de alta presión (23.8 atm y 200 °C) estos no son nada halagadores, un análisis por absorción atómica, tabla 3.7, nos arroja que la cantidad lixiviada de vanadio y molibdeno es muy pequeña en comparación a la obtenida por los métodos antes mencionados, además de que presento muchos problema con el reactor al solidificarse el catalizador dentro de este provocando con esto dificultades con su limpieza, no obstante estos problemas los análisis de DRX al sólido libre presenta como podemos observar en el difractograma 3.9 la obtención de alúmina hidratada.

Reportes de la literatura mencionan que se puede obtener en un medio alcalino de NaOH como hidróxido de alúmina siguiendo las diferentes etapas del proceso de la empresa CRI-MET [2].



Difractograma 3.9 Compuestos Obtenidos Utilizando el reactor de presión

Mientras que en el sólido que queda libre existía una mezcla de compuestos de alúmina, en el sólido que queda adherido a las paredes del reactor presenta una mezcla de compuestos presentados en el difractograma 3.10.



Difractograma 3.10 Compuestos obtenidos del sólido adherido a la pared del reactor

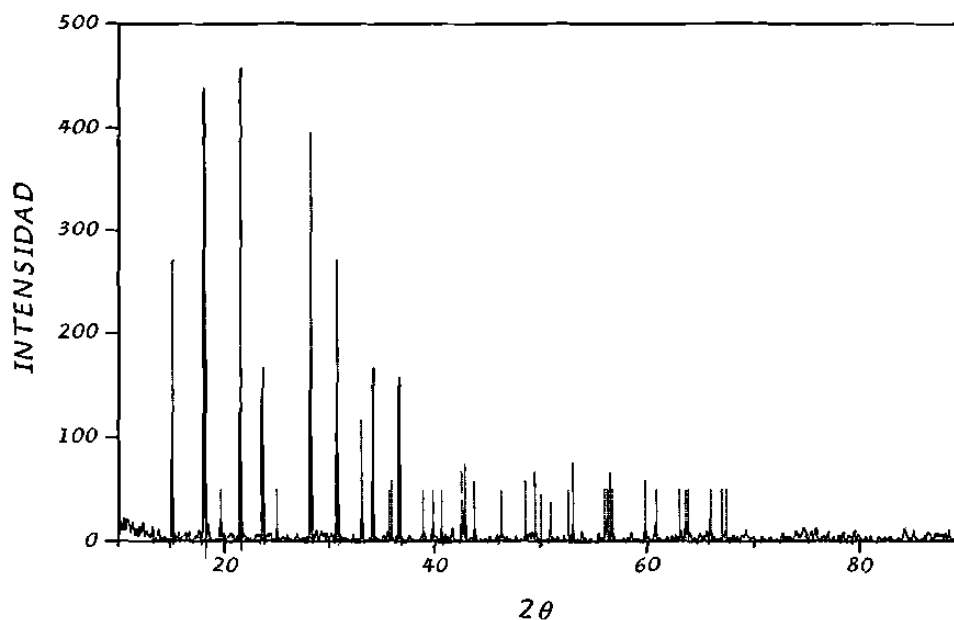
Tabla 3.7 Porcentaje en peso recuperado de cada elemento por los diferentes métodos utilizados con NaOH

ELEMENTO	NaOH pH = 12	NaOH pH = 8.2	NaOH _{REACTOR} pH = 12	REPORTADO ⁽²¹⁾ pH = 8.4
Mo	79.1	91.8	23.8	98.8
V	73.2	88.5	27.2	92.7
S	98.9	93.0	98.9	97.0
Ni (ppm)	10	20	10	10
Al (ppm)	245	35	245	20

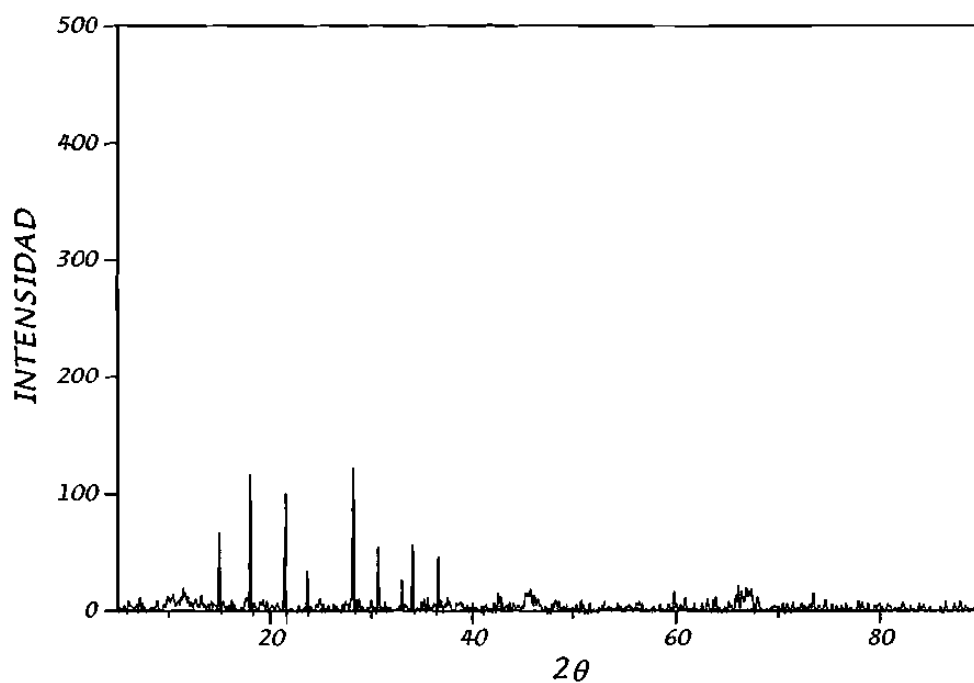
3.1.3 LIXIVIACIÓN CON $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Como podemos ver en el difractograma 3.11 y 3.12 el sólido que queda después de filtrar y secar presenta reflexiones de NH_4VO_3 muy bien identificables, pero su obtención es en la mezcla de este con el resto del catalizador.

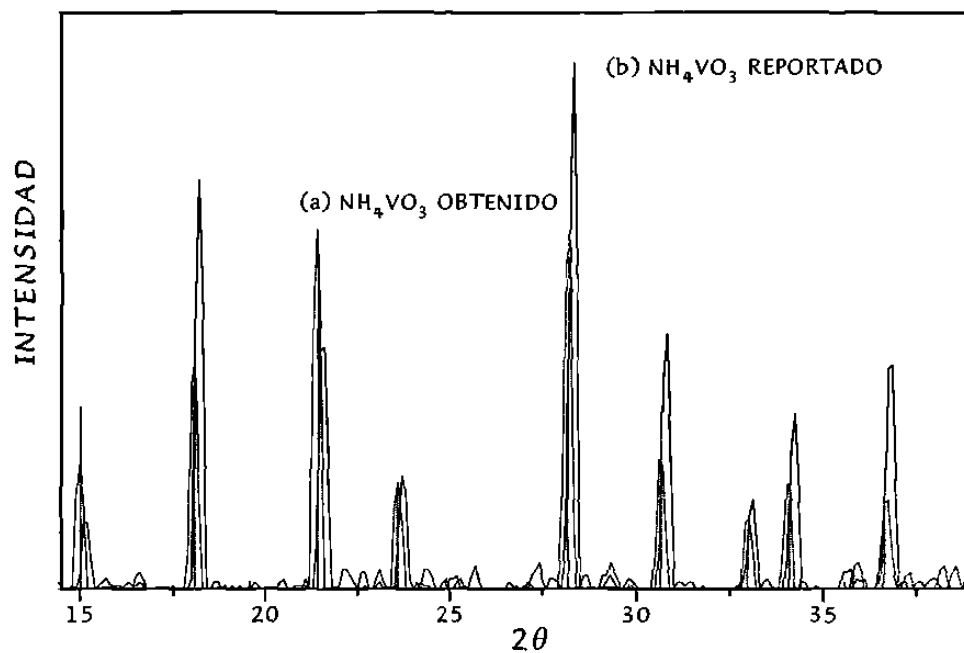
Este sólido es lavado en agua para lograr la separación del metavanadato de amonio del catalizador, ya que este es soluble en agua caliente, en el difractograma 3.12 este fue filtrado después de dejar enfriar hasta temperatura ambiente mientras que en 3.11 fue filtrado cuando el agua aún estaba caliente, como se puede ver el cambio en las intensidades de las reflexiones son producto de una mejor cristalización del compuesto así como de una mayor pureza del compuesto.



Difractograma 3.11 Metavanadato obtenido de la filtración en caliente



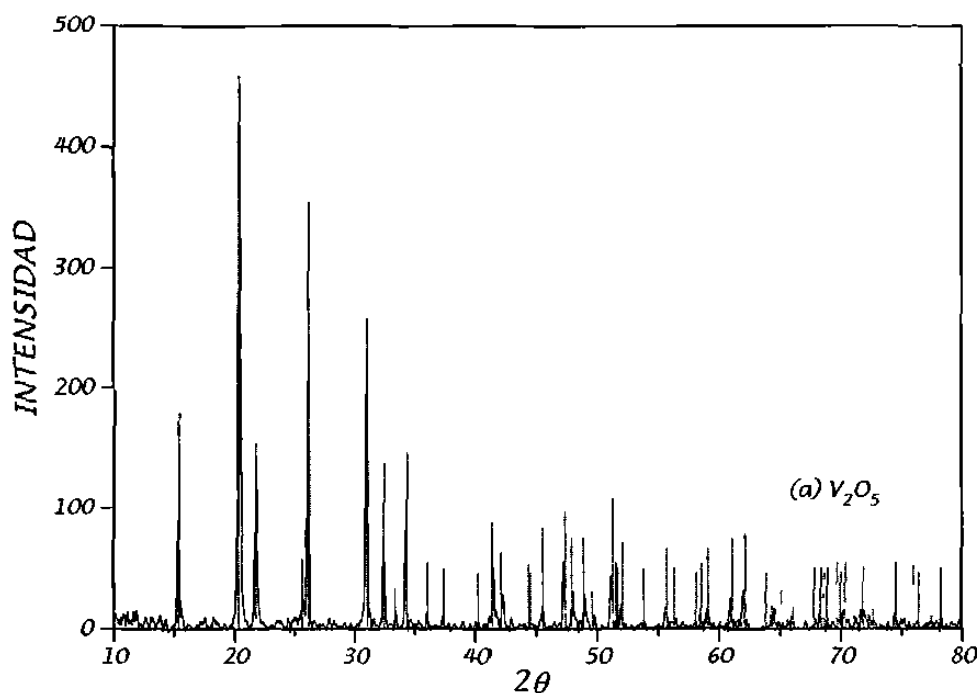
Diffractograma 3.12 Metavanadato obtenido de la filtración en frío



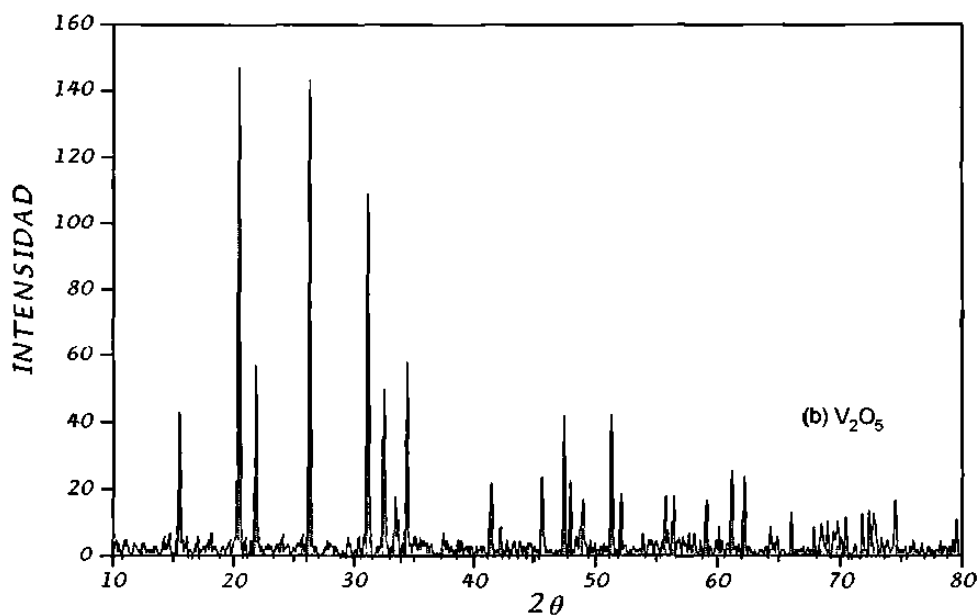
Diffractograma 3.13 Comparación del metavanadato obtenido por la filtración en caliente vs el metavanadato comercial de la marca ALFA

En el difractograma 3.13 nos muestra una comparación de los patrones de difracción de el NH_4VO_3 obtenido (a), el NH_4VO_3 reactivo (b) de la marca Alfa y el patrón estándar (JCPDF 25-0047) y vemos como en (a) las reflexiones no presentan desplazamiento con respecto al patrón reportado.

Los difractogramas 3.14a y 3.14b nos muestran las diferencias en el tamaño de las intensidades en (a) podemos ver el V_2O_5 de la prueba en caliente y en (b) podemos ver el V_2O_5 de la prueba en frío. Una vez más corroboramos que un filtrado en caliente produce compuestos más puros y más cristalinos que un filtrado en frío.



Difractograma 3.14a Pentóxido de vanadio obtenido de la descomposición del NH_4VO_3 (ec. 13) de la filtración en caliente



Difractograma 3.14b Pentóxido de vanadio obtenido de la descomposición del NH_4VO_3 (ec. 13) de la filtración en frío

Los resultados de la pruebas realizadas a diferentes concentraciones molares de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ son presentados en la tabla 3.8, mientras que en la figura 3.6 podemos ver gráficamente la variación de la concentración del $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ versus % en peso V_2O_5 obtenido del catalizador, se observa que a concentraciones mayores la obtención de vanadio es mucho mejor que a concentraciones bajas.

Tabla 3.8 Porciento peso de V_2O_5 vs Concentración molar de $NH_3 \cdot H_2O$

Concentración $NH_3 \cdot H_2O$	V_2O_5 % peso obtenido	Concentración $NH_3 \cdot H_2O$	V_2O_5 % peso obtenido
0	0	9	2.33
1	0	10	2.46
2	0	11	3.34
3	0.1	12	4.46
4	0.23	13	6.875
5	0.57	14	8.49
6	0.612	15	10.265
7	0.892	16	10.3
8	1.66	17	10.328

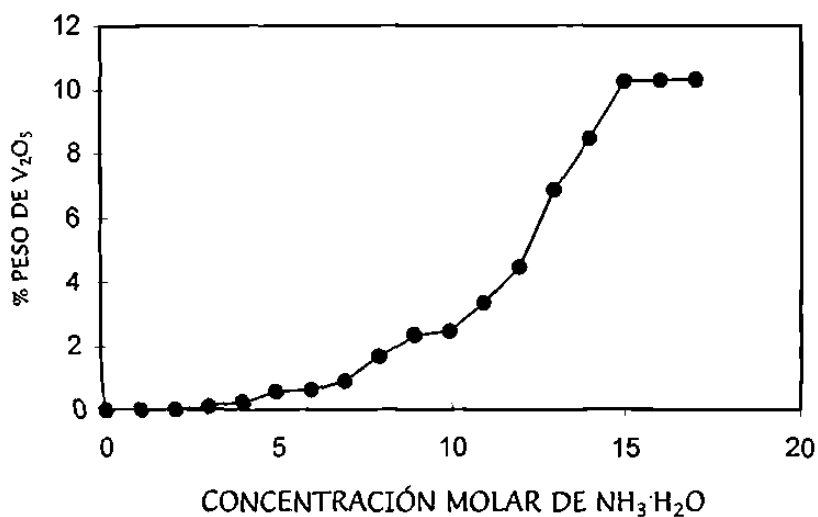
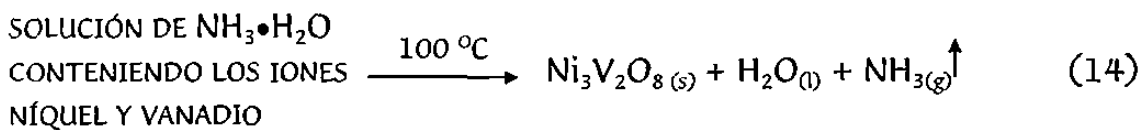


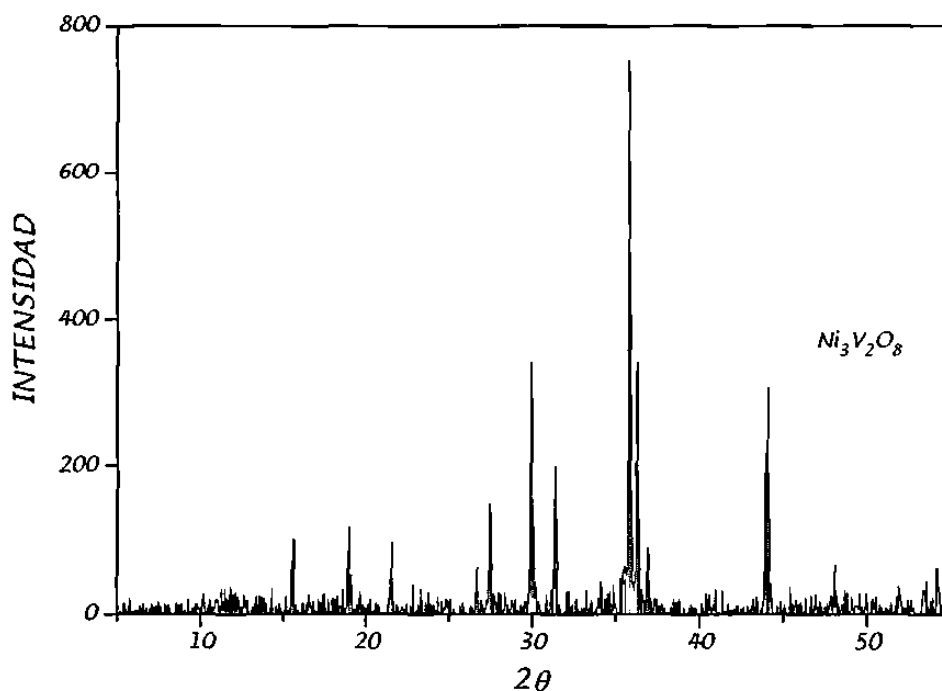
Figura 3.6 Porciento en peso de V_2O_5 vs Concentración molar de $NH_3 \cdot H_2O$

Tanto el níquel como el vanadio son dos metales que pueden ser lixiviados con el $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, por lo que al evaporarse el NH_3 de la solución lixivante estos precipitan en forma de óxido, la reacción probable que se puede estar presentando esta representada en la ecuación 14.

La solución de la lixiviación del vanadio como metavanadato de amonio, es calentada a $100\text{ }^\circ\text{C}$ con lo cual se evapora el NH_3 y se precipita un sólido de color amarillo limón el cual es calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener el $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$, como se puede observar en el difractograma 3.15.



Durante las pruebas con $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se busco lixiviar el molibdeno en forma de molibdato de amonio, pero en los análisis efectuados tanto a los sólidos como a las soluciones obtenidas no se logro determinar la presencia de este en ellos, por lo cual se supone que el molibdeno se queda en el catalizador y no es lixiviado por el $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por el método propuesto en este trabajo.



Difractograma 3.15 Compuesto obtenido de $Ni_3V_2O_8$ vs patrón reportado

3.2 DISCUSIÓN

3.2.1 CATALIZADOR TRATADO BAJO DIFERENTES SOLVENTES

Los resultados obtenidos en la sección 3.1, nos presentan que tanto el bisulfuro de carbón como el etanol son buenos solventes orgánicos para la eliminación de los residuos de petróleo adheridos al catalizador.

Aunque se vio que los tiempos de lavado con uno u otro solvente difieren, ya que con el CS_2 los tiempos son mas cortos y basta una lavada para eliminar casi en su totalidad los residuos del petróleo, con el etanol se necesita repetir los pasos por lo menos en tres ocasiones.

Se comprobó que el azufre contenido como impureza del petróleo y adsorbido por el catalizador es removido de la superficie de este tanto por el CS_2 como por el etanol.

La diferencia entre la utilización de uno u otro solvente radica en la forma de la extracción del azufre mientras que con la utilización del CS_2 se logra obtener azufre en su forma α (Difractograma 3.3) y en pequeños cristales de 2 mm de diámetro, con el etanol esto no ocurre ya que la materia orgánica es disuelta en el etanol y el azufre que queda libre se mezcla con el catalizador como se puede ver en el difractograma 3.2.

Se pudo observar en el difractograma 3.1 como las señales reportadas por DRX del catalizador tratado por diferentes solventes nos llevan a suponer que no hay un cambio aparente en la forma estructural del catalizador, esto nos indica que los solventes utilizados solo atacan a los componentes orgánicos y al azufre del petróleo y no actúan como agentes lixiviantes para la extracción de los óxidos que componen al catalizador.

Se observo que el catalizador se mantiene amorfo hasta temperaturas cercanas a 800 °C (difractograma 3.4), a temperaturas mayores se

puede ver la cristalización de la alúmina del catalizador. A la temperatura de 1400 °C se puede observar reflexiones que no corresponden al patrón estándar reportado para la alúmina, lo cual nos lleva a pensar en la cristalización ó que se esta produciendo una reacción en estado sólido de los diferentes elementos del catalizador, solo que hasta el momento no se ha podido emitir una asignación a que compuesto(s) pertenecen dichas reflexiones.

3.2.2 LIXIVIACION CON NaOH

En el punto 3.1.2 se pudo ver como con NaOH se logra extraer vanadio y molibdeno del catalizador en forma de vanadato y molibdato de sodio respectivamente mezclados con sulfato de sodio, el porcentaje de obtención de estos compuestos varían según el pH de la solución lixivante utilizada, esto lleva a conocer que con pH cercano a 8 se logra extraer la cantidad máxima de compuesto.

Una de las desventajas de utilización de este método es que los compuestos obtenidos (vanadato, molibdato y sulfato de sodio) son solubles en casi los mismos solventes, por lo que su separación es algo difícil, es este trabajo se intento separarlos por adición de cloruro de bario, para formar sulfato de bario que precipita en agua, pero el ion cloro se une al ion sodio para formar el cloruro de sodio y no se logra precipitar todo el sulfato.

Es muy conocido que con la adición de Bario a un compuesto en solución ó suspensión conteniendo sulfuro se forme el sulfato de bario,

pero en exceso de bario a la solución nos llevaría a la formación de molibdato o vanadato de bario, un compuesto no deseado.

Con lo cual para la utilización de este método de lixiviación con NaOH es necesario diseñar experimentos para la separación de los compuestos obtenidos, ya sea utilizando una columna de intercambio iónico o por adhesión de algún reactivo para la separación del sulfato de los compuestos.

Diversas pruebas realizadas a catalizadores utilizando un reactor de presión [2,21,22], a presiones de 30 atm. y 200 °C, han logrado lixiviar el vanadio y molibdeno en forma de óxidos, a diferencia de las pruebas realizadas en este estudio en el cual no se logro obtener los metales como óxidos.

Esta diferencia puede ser atribuida a las condiciones utilizadas para la prueba, 23.8 atm. y 200 °C, al tiempo de la prueba y la velocidad de agitación, la utilización de aire en lugar de oxígeno para generar la presión de operación, al pH utilizado, todos estos parámetros pudieran ser los causantes del endurecimiento y de la adhesión del catalizador a las paredes del reactor.

Con la utilización del reactor se recomienda realizar pruebas a diferentes condiciones de presión, temperatura, pH, tiempo, para conocer las condiciones optimas de funcionamiento, así como realizar pruebas de absorción atómica por flama o plasma, difracción de rayos

X en polvos, DTA-TGA, para conocer su composición y fase en la que se encuentra presente.

3.2.3 LIXIVIACIÓN CON $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Con la utilización de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se logra extraer selectivamente vanadio, en forma de NH_4VO_3 , y por descomposición con temperatura el V_2O_5 .

La obtención del NH_4VO_3 se logra en dos formas ya sea por una filtración en caliente o por una filtración en frío, después de lavar el catalizador con agua, la diferencia radica en que con la filtración en caliente se logran compuestos más puros que con una filtración en frío.

La formación de los compuestos más puros con una filtración en caliente, puede deberse a la solubilidad del metavanadato de amonio a temperaturas altas, con lo cual se logra una mayor solubilidad y partículas más pequeñas para que se pueda filtrar mejor.

Se sabe que partículas grandes pueden servir de núcleos para el crecimiento, por lo que al haber una nucleación los contaminantes son incorporados a la red y arrastrados por la filtración contaminando la muestra.

los resultados también muestran que a concentraciones molares de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mas altos se obtiene mejores resultados en cuanto a la

cantidad de vanadio extraído, esto debido a la mayor cantidad de iones NH_3 disponibles para unirse al vanadio y formar el metavanadato.

Una desventaja de este método es que el molibdeno contenido en el catalizador no se logra extraer de él, aún y cuando hay autores que mencionan su extracción con la utilización de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ó NH_4OH [41,42,43].

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

- Se evaluaron diferentes solventes, para utilizarlos como agentes para la eliminación del azufre de la superficie del catalizador sucio y se logra obtener buenos resultados con el CS_2 para la eliminación de este, lograndose obtener en su forma α . La mayoría de el aceite contenido en el catalizador es separado y subsecuentemente puede ser reutilizado.
- Se probaron dos diferentes agentes lixiviantes alcalinos, el NaOH y el $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, para la lixiviación del vanadio y molibdeno. Se comprobó que con el NaOH se obtienen buenos resultados y rendimientos para la obtención de vanadio y molibdeno, mientras que con el $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se encontró que es un muy buen agente lixivante de vanadio.
- Se logró desarrollar un proceso para la recuperación de vanadio de catalizadores gastados utilizando $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como agente lixivante.
- Mientras que en otros procesos se utiliza $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como agente lixivante además de dos o más agentes, en este proceso solo se utiliza el $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para la lixiviación de vanadio, logrando con esto una

recuperación de cerca del 10% en peso de este, el proceso es económicamente barato y el tiempo de operación es corto.

- Se encuentra que siguiendo los pasos para la obtención de vanadio, utilizando $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se podría obtener de cualquier tipo de catalizador utilizado en la industria petroquímica que lo contenga.
- Se logró obtener níquel del catalizador, utilizando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y NaOH , como hidróxido de níquel.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

1. Blanco, J.; Linarte, R.; *Catálisis, Fundamentos y aplicaciones industriales*, Ed. Trillas, México (1976), pag. 14.
2. Case, A.; Garretson G.; Wiewioroski, E.; *Ten years of catalyst recycling; a step to the future*, AMAX Metals Recovery, Inc & CRI-MET.; Internet, e-mail <http://www.cri-met.com>.
3. Levine, Ira, N.; *Fisicoquímica*, McGraw Hill, España (1991), pag. 665-666.
4. Dowden, D.A. y Wells, D., *Actas II Cong. Int. Catal. Technip*, París, 2, (1961), 1489.
5. Rose; D. Krupper.; *Ecological and economic aspects of cement production when using waste-derived fuels*; Zement Kalk Gips, 1992, Vol. 1.P.2.
6. Lopez Armendariz; Tesis, 1997, U.A.N.L.

7. Ortiz Monasterio., C. Cortinas de Nava; *Manejo de Desechos Industriales Peligrosos en México*; Fundación Universo Veintiuno, A. C.; 1a. Edición, México, 1987.
8. Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental; Norma NOM-CRP-001-ECOL/1993.
9. Mitsugu Yumoto; Simon G. Kukes; Michael T. Klein; Bruce C. Gates; *Catalytic Hydroprocessing of Aromatic Compounds: Effects of Nickel and Vanadium Sulfide Deposits on Reactivities and Reaction Networks*; Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35.
10. Quann, R. J.; Ware, R.A.; Hung, C.W.; Wei, J.; *Catalytic Hydrodemetallation of petroleum*; Ad. Chem. Eng. 1988, 14, 35.
11. Yumoto, M.; Kukes, S.G.; Klein, M.T.; gates, B. C.; *Hydrodesulfurization and Hydrogenation of Aromatic Compounds Catalyzed by Ni-Mo / γ -Al₂O₃ : Effects of Nickel Sulfide and Vanadium Deposits*; Catal. Lett. 1994, 26, 1.
12. Yumoto, M.; Kukes, S.G.; Klein, M.T. ; Gates, B.C.; *Catalytic Hydroprocessing of Aromatic Compounds: Effects of Metal Sulfide Deposits formed in Commercial Residuum Hydroprocessing*.

-
- 13.Chen; H.P. Rebo; K. Moljord; and A. Holmen; *Influence of Coke Deposition on Selectivity in Zeolite Catalysis*; Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36.
 - 14.Guisnet, M.; Magnoux, P.; *Coking and deactivation of zeolites. Influence of the pore structure*; Appl. Catal. 1989, 54,1.
 - 15.Bhatia, S., Beltramini, J.; Do, D.D.; *Deactivation of zeolite catalysts*; Catal. Rev.-Sci. Eng. 1989-90, 93,1.
 - 16.Bibby, D.M.; Howe, R.F.; McLellan, G.D.; *Coke formation on high silica zeolite*; Appl. Catal. 1992, 93,1.
 - 17.Pedro Guillen C.; Ericka Diaz A.; *Desarrollo de un catalizador para la obtención de Acrilonitrilo*; Rev. Inst. Mex. Pet.,; Vol. XIII, 3, 1981.
 - 18.Defresne, Pierre; *Hidrotreating catalysts regeneration*; Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., 1993, 38(1).
 - 19.Yoshimura, Y.; Sato, T.; Matsubayashi, N.; Imamura, M.; Nishijima, A.; Yoshitomi, S.; *Oxidative regeneration of molybdate and tungstate hydrotreating catalysts*; Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 1993, 38(1).

- 20.Santos, Agenor Jose Dos Filho; De, Paula, Jorge; Reis, Emanuel Thomas Dos; *Regeneration of catalysts and solid adsorbents*; Patent, BR 88-3430, Jul 08, 1988.
- 21.Wiewiorowski, Edward I.; *Selective extraction of molybdenum and vanadium from spent catalysts by oxidative leaching with sodium aluminate and caustic*; Patent, US 86-861689, May 09, 1986.
- 22.Wiewiorowski, Edward I.; *Cyclic process for recovering metal values and alumina from spent catalysts*; Patent, US 86-861690, May 09, 1986.
- 23.Ackerman, Francois; Berrebi, Georges; Dufresne, Pierre; Van Lierde, A.; Foguene, Marc; *Recovery of molybdenum and vanadium from spent catalysts*; Patent, FR 92-1488, Feb 07, 1992.
- 24.Chan trinh Dinh; Llido, Eric; *Selective recovery of vanadium, molybdenum, and/or tungsten from spent petroleum refining catalysts*; Patent FR, 87-2815, Feb 27, 1987.
- 25.Chan Trinh Dinh; Llido, Eric; *Metal recovery from spent petroleum refining catalysts*; Paten, FR 86-18139; Dic 22, 1986.

-
- 26.Scott Fogler; *The Elements of Chemical Kinetics and Reactor Calculations*; Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, NJ, 1974.
- 27.Kirk Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons; Vol. 1, 1978.
- 28.Chemical & Engineering News, Vol. 61, Number 49, Dec 5, 1983.
- 29.Pascual; *Cristalización en vidrios. Estudio por difracción de rayos X*; Bol. Soc. Céram. Vidrio, 35 [5] 353-362, 1996.
- 30.West; *Solid State Chemistry and its Applications*; John Wiley & Sons Ltd; 1992.
- 31.Cullity; *Elements of X-Ray Diffraction*, 2^a ed, Addison Wesley, 1978.
- 32.Powder Diffraction File; *Joint Commitee on Powder Diffraction Standars*, Sworthmore, U.S.A.
- 33.Douglas A. Skoog; Donald M. West; *Análisis Instrumental*; 2^a ed; Mcgraw-Hill, 1993.
- 34.Ayres, *Análisis Químico Cuantitativo*, 2^a ed; Ed. Castillo, 1970.

-
35. David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 71ST edition, CRC press, 1990-1991.
36. Manson Brian, *Principles of Geochemistry*, Jhon Wiley and Sons, 1952.
37. Rodriguez, Domingo; Schemel, Roberto; Salazar, Ramon, Patent US 84-589949, Mar 15, 1984.
38. Marcantonio, Paul J., Patent US 84-675093, Nov 26, 1984.
39. Morgan, Kenneth A.; Miller, Marilyn, Patent US 76-735703, Oct 26, 1976.
40. Morgan, Kenneth A.; Frame, Robert R., Patent US 76-735704, Oct 26, 1976.
41. Dowa Mining Co., Ltd., Japan; Patent JP 79-78798; Jun 22, 1979.
42. Kadoki, Hiromichi; Tenma, Satoru; Ito, Fujitaka; Kawakami, Noboru; Patent JP 77-28647; Mar 17, 1977.
43. Kaufmann, Lothar; Hellwig, Klaus Dieter; Tilp, Paul; Patent DE 76-2631089, Jul 10, 1976.

- 44.Lakota,Vladimir;Bartos, Jaroslav; Rychnova, Alena; Vondracek;
Patent CS 71-6980, Oct 04, 1971.
- 45.Toda, Shosaku; Matsuda, Katsuhiko; Suiyokaishi (1988),
20(10), 686-92.
- 46.Litz, John E.; Patent US 86-915306, Oct 03, 1986.
- 47.Biswas, R. K.; Wakihara, M.; Taniguchi, M.; Hydrometallurgy
(1985), 14(2), 219-30.
- 48.Sebenik, R. F.; Ference, R.A.; Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.
(1982), 27(3), 674-8.
- 49.Zambrano, Adolfo R.; Patent US 79-44558, Jun 01, 1979.
- 50.Hubred, Gale L.; Van Leirsburg, Dean A.; Patent US 82-422813,
Sep 24, 1982.
- 51.Jezowska-Trzebiatowska, Bogusława; Mikulski, Teofil; Kopacz,
Stanisław, Przem. Chem. (1967), 46(5), 254-6.
- 52.Jezowska-Trzebiatowska, Bogusława; Kopacz, Stanisław;
Mikulski, teofil; Przem. Chem. (1967), 46(4), 194-6.

53.Chan Trinh Dinh; Llido, Eric; Patent FR 90-14129; Nov 12, 1990.

54.Hubred, Gale L.; Van Leirsburg, Dean A.; Patent US 82-422813, Sep 24, 1989.

55.Hubred, Gale L.; Van Leirsburg, Dean A.; Patent US 82-422987, Sep 24, 1982.

56.Higuchi, Kozo; Toida, Shigeo; Ohno, Akira; Patent JP 76-93242; Ago 06, 1976.

57.Stadler, Bohuslav; Jiricek, Bedrich; Cir, Frantisek; Patent CS 126921, Abr 15, 1968.

58.Hubred, Gale L.; Van Leirsburg, Dean A.; Patent US 82-422988, Sep 24, 1982.

