



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES PARA LA  
RECUPERACIÓN DE  $V_2O_5$  DEL CATALIZADOR GASTADO DEL  
PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN DE GASÓLEO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**P R E S E N T A :**

**GUADALUPE QUINTANAR RUIZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2006**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

Presidente	Prof. Carlos Rius Alonso
Vocal	Prof. Rodolfo Torres Barrera
Secretario	Prof. Modesto Javier Cruz Gómez
1 <sup>er</sup> Suplente	Prof. Víctor Manuel Luna Pabello
2 <sup>do</sup> Suplente	Prof. Néstor Noé López Castillo

## **SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

Laboratorio E-212  
Conjunto E, Facultad de Química. UNAM.

Asesor

Supervisor Técnico

---

Dr. M. Javier Cruz Gómez

---

Dr. Néstor N. López Castillo

Sustentante

---

Guadalupe Quintanar Ruiz

**A mi mami**

**Mis logros son tus logros,  
Gracias por enseñarme a alcanzar mis sueños.  
Tu fuerza es mi fuerza,  
Gracias por demostrarme que sí puedo.**

## **AGRADECIMIENTOS**

A DIOS.

Por esta oportunidad.

A MIS PADRES.

Que me han hecho lo que soy.

A MI HERMANA.

Por su apoyo incondicional, por su cariño, por su sonrisa y ocurrencias, por hacer la diferencia en mi vida. Gracias Titila.

A MIS PRIMAS Y PRIMOS.

Por su cariño y apoyo constante.

A MIS TÍAS Y TÍOS.

Por su cariño y ayuda.

A MI ABUELA.

Por sus consejos y amor.

AL DR. JAVIER CRUZ GÓMEZ.

Por brindarme esta maravillosa oportunidad, por su estímulo y apoyo.

AL DR. NÉSTOR LÓPEZ CASTILLO.

Por su amistad y apoyo para la realización de este trabajo, por sus valiosos consejos. Muchas gracias Nes.

A MIS AMIGOS DEL LABORATORIO 212.

Mónica, Naschielli, Estela, Lucía, Josefina, Juan, Fernando, Rodolfo, Uriel, Jesús, por su amistad y su apoyo, pero sobre todo por los buenos momentos que hemos pasado juntos. Nunca los voy a olvidar.

A MIS AMIGOS DE TODA LA VIDA.

Andrea, Lorena, Jacqueline, Pedro, porque sin ustedes no entendería mi vida. Sus consejos y cariño también me han hecho la persona que soy ahora. Muchas gracias.

A RAMÓN

Por creer siempre en mí.



<b>CONTENIDO</b>	i
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	iv
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	vi
<b>ÍNDICE DE GRÁFICAS</b>	viii
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b>	ix
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	1
1.1 Objetivos	
1.1.1 Objetivo general	3
1.1.2 Objetivos particulares	3
1.2 Hipótesis	4
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	5
2.1 Gasóleo	5
2.2 Hidrotratamiento	6
2.3 Proceso de hidrosulfuración	8
2.3.1 Hidrosulfuración de gasóleo (descripción del proceso)	9
2.4 Catalizadores	14
2.4.1 Catalizador gastado la problemática	14
2.4.2 Contaminación por metales pesados	15
2.5 Vanadio	18
2.5.1 Historia	5
2.5.2 Propiedades químicas	19
2.5.3 Óxidos de vanadio	20
2.5.4 Estado pentavalente	21



2.5.5 Comportamiento ácido base	24
2.5.6 Usos del pentóxido de vanadio	25
2.5.7 Toxicología	26
2.5.8 Protección ambiental	28
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>30</b>
3.1 Experimento 1 Concentración de NaOH constante	30
3.1.1 Determinación de la temperatura de reacción de NaOH	30
3.1.2 Determinación de la temperatura de calcinación	31
3.1.3 Comprobación de la técnica	32
3.2 Experimento 2 Variación de la concentración de NaOH	33
3.2.1 Corrida 1 Concentración de NaOH 10% en peso	34
3.2.2 Corrida 2 Concentración de NaOH 20% en peso	34
3.2.3 Comprobación de la técnica	35
3.3 Caracterización del producto obtenido	37
3.2.1 Espectroscopia de infrarrojo	37
3.2.1 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X	38
<b>4. RESULTADOS</b>	<b>39</b>
4.1 Experimento 1 Concentración de NaOH constante	39
4.1.1 Determinación de la temperatura de reacción de NaOH	39
4.1.2 Determinación de la temperatura de calcinación	43
4.1.3 Comprobación de la técnica	54
4.2 Experimento 2 Variación de la concentración de NaOH	57
4.2.1 Corrida 1 Concentración de NaOH 10% en peso	57
4.2.2 Corrida 2 Concentración de NaOH 20% en peso	61
4.2.3 Comprobación de la técnica	65
4.3 Caracterización del producto obtenido	67
4.3.1 Espectroscopia de infrarrojo	67
4.3.2 Espectroscopia de fluorescencia de rayos x	67



<b>5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	71
5.1 Experimento 1 Concentración de NaOH constante	71
5.2 Experimento 2 Variación de la concentración de NaOH	74
5.3 Caracterización del producto obtenido	76
<b>6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	80
6.1 Conclusiones	80
6.2 Recomendaciones	81
<b>7. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS</b>	82





## ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1</i>	Tipos de catalizadores.	8
<i>Tabla 2.2</i>	Propiedades de los óxidos de vanadio.	20
<i>Tabla 2.3</i>	Clasificación de ácidos hipotéticos de vanadio.	22
<i>Tabla 2.4.</i>	Clasificación de los vanadatos.	22
<i>Tabla 2.5</i>	Especies predominantes de vanadio de acuerdo al valor de pH.	24
<i>Tabla 2.6</i>	Límites de exposición en lugares de trabajo.	26
<i>Tabla 2.7</i>	Toxicidad de algunas especies de vanadio.	27
<i>Tabla 3.1</i>	Determinación de la temperatura de reacción de NaOH.	30
<i>Tabla 3.2</i>	Determinación de las temperaturas de calcinación y reacción.	32
<i>Tabla 3.3</i>	Reactivos para comprobar la técnica.	36
<i>Tabla 4.1</i>	Cantidad de producto obtenido a diferentes temperaturas.	39
<i>Tabla 4.2</i>	Colores de los productos obtenidos en las diferentes filtraciones.	40
<i>Tabla 4.3</i>	Calcinación de catalizador gastado a 450 °C.	44
<i>Tabla 4.4</i>	Calcinación de catalizador gastado a 550 °C.	44
<i>Tabla 4.5</i>	Calcinación de catalizador gastado a 650 °C.	44
<i>Tabla 4.6</i>	Obtención de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> con NaOH, T=ambiente y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.	45
<i>Tabla 4.7</i>	Obtención de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> con solución de NaOH, T = 50 °C y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.	46
<i>Tabla 4.8</i>	Obtención de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> con solución de NaOH, T = 80 °C y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.	47
<i>Tabla 4.9</i>	Corrida 1 de comprobación de la técnica.	54
<i>Tabla 4.10</i>	Corrida 2 de comprobación de la técnica.	54



<i>Tabla 4.11</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido con NaOH al 10%.	58
<i>Tabla 4.12</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido con NaOH al 20%.	62
<i>Tabla 4.13</i>	Comparación de resultados obtenidos para dos corridas.	64
<i>Tabla 4.14</i>	Comprobación de la técnica. Corrida 1.	66
<i>Tabla 4.15</i>	Comprobación de la técnica. Corrida 2.	66
<i>Tabla 4.16</i>	Comprobación de la técnica. Corrida 3.	66
<i>Tabla 4.17</i>	Metales encontrados en el catalizador gastado antes de la calcinación.	68
<i>Tabla 4.18</i>	Metales encontrados en el catalizador gastado a diferentes temperaturas de calcinación.	68
<i>Tabla 4.19</i>	Metales encontrados en el catalizador gastado a diferentes concentraciones de NaOH con calcinación a 650 °C.	69
<i>Tabla 4.20</i>	Metales encontrados en los productos insolubles.	70
<i>Tabla 4.21</i>	Metales encontrados (promedio) en los productos deseados.	70
<i>Tabla 5.1</i>	Cantidad de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido a diferentes temperaturas de reacción.	72



## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2.1</i>	Proceso de hidrodesulfuración.	13
<i>Figura 2.2</i>	Ciclo de los materiales peligrosos.	16
<i>Figura 2.3</i>	Diagrama para la identificación de residuos peligrosos.	17
<i>Figura 2.4</i>	Andrés Manuel del Río, catedrático de Mineralogía y Química en México (1764-1849).	18
<i>Figura 2.5</i>	El vanadio, de la diosa de la belleza en la mitología escandinava Vanadis, debido a los colores de sus compuestos.	19
<i>Figura 2.6</i>	Fórmula desarrollada del pentóxido de vanadio.	21
<i>Figura 2.7</i>	Gráfica concentración total de las especies de vanadio en función del pH.	23
<i>Figura 4.1</i>	Espectro de IR de $V_2O_5$ puro.	41
<i>Figura 4.2</i>	Espectro de IR de $V_2O_5$ $T_{amb}$ , 1ª filtración.	41
<i>Figura 4.3</i>	Espectro de IR de $V_2O_5$ $T = 40$ °C, 1ª filtración.	42
<i>Figura 4.4</i>	Espectro de IR de $V_2O_5$ $T = 70$ °C, 2ª filtración.	42
<i>Figura 4.5</i>	Espectro de IR de $V_2O_5$ $T = 80$ °C, 2ª filtración.	43
<i>Figura 4.6</i>	Catalizador gastado antes de la calcinación.	45
<i>Figura 4.7</i>	Catalizador gastado después de la calcinación.	45
<i>Figura 4.8</i>	Catalizador gastado después de tratamiento con solución de NaOH.	48
<i>Figura 4.9</i>	$V_2O_5$ $T_{calcinación} = 450$ °C , $T_{NaOH} = ambiente$ .	49
<i>Figura 4.10</i>	$V_2O_5$ $T_{calcinación} = 550$ °C , $T_{NaOH} = ambiente$ .	49
<i>Figura 4.11</i>	$V_2O_5$ $T_{calcinación} = 650$ °C , $T_{NaOH} = ambiente$ .	50
<i>Figura 4.12</i>	$V_2O_5$ $T_{calcinación} = 450$ °C , $T_{NaOH} = 50$ °C.	50
<i>Figura 4.13</i>	$V_2O_5$ $T_{calcinación} = 550$ °C , $T_{NaOH} = 50$ °C.	51
<i>Figura 4.14</i>	$V_2O_5$ $T_{calcinación} = 650$ °C, $T_{NaOH} = 50$ °C.	51
<i>Figura 4.15</i>	$V_2O_5$ $T_{calcinación} = 450$ °C, $T_{NaOH} = 80$ °C.	52
<i>Figura 4.16</i>	$V_2O_5$ $T_{calcinación} = 550$ °C $T_{NaOH} = 80$ °C.	52
<i>Figura 4.17</i>	$V_2O_5$ $T_{calcinación} = 650$ °C $T_{NaOH} = 80$ °C.	53



<i>Figura 4.18</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido de filtración a T <sub>NaOH</sub> = ambiente C1.	55
<i>Figura 4.19</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido de rotavaporar a T <sub>NaOH</sub> = ambiente C1.	55
<i>Figura 4.20</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido de centrifugación a T <sub>NaOH</sub> = ambiente C1.	56
<i>Figura 4.21</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido a T <sub>NaOH</sub> = 80 °C.	56
<i>Figura 4.22</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido del tercer lavado.	58
<i>Figura 4.23</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido del quinto lavado.	59
<i>Figura 4.24</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido después del lavado con H <sub>2</sub> O destilada.	60
<i>Figura 4.25</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido después del lavado con H <sub>2</sub> O destilada.	61
<i>Figura 4.26</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido del primer lavado.	62
<i>Figura 4.27</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido del quinto lavado.	63
<i>Figura 4.28</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido después del lavado con H <sub>2</sub> O destilada.	63
<i>Figura 4.29</i>	Aguas madres de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	65
<i>Figura 4.30</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> llevado a sequedad.	65
<i>Figura 4.31</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> obtenido con la metodología propuesta.	67
<i>Figura 5.1</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> grado reactivo (Fermont Pentóxido de Vanadio en polvo).	76
<i>Figura 5.2</i>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> grado reactivo quemado a 650 °C.	77
<i>Figura 5.3</i>	Mezcla V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> grado reactivo y grado reactivo quemado.	77
<i>Figura 5.4</i>	Mezcla V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> grado reactivo y producto obtenido.	78
<i>Figura 5.5</i>	Mezcla V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> grado reactivo quemado y producto obtenido.	78



## ÍNDICE DE GRAFICAS

<i>Gráfica 4.1</i>	Obtención de $V_2O_5$ con solución de NaOH T=ambiente y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.	46
<i>Gráfica 4.2</i>	Obtención de $V_2O_5$ con solución de NaOH T = 50 °C y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.	47
<i>Gráfica 4.3</i>	Obtención de $V_2O_5$ con solución de NaOH T=80 °C y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.	48
<i>Gráfica 5.1</i>	Cantidad de $V_2O_5$ obtenido a diferentes temperaturas de reacción.	72
<i>Gráfica 5.2</i>	Hidrocarburo eliminado durante la calcinación.	73



## LISTA DE ABREVIATURAS

A	Angstrom
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
Al	Aluminio
atm	Atmósfera
Bi	Bismuto
° C	Grado centígrado
C	Carbón
C1	Corrida 1
C <sub>1</sub>	Metano
C <sub>4</sub>	Butano
Ca	Calcio
cal /kcal	Caloría / kilocaloría
cm <sup>2</sup>	Centímetros cuadrados
cm <sup>3</sup>	Centímetros cúbicos
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DEA	Dietanolamina
Desvest	Desviación estándar
$\Delta H^{\circ}_f$	Entalpía estándar de formación
exp	Experimental
Fe	Fierro
g	Gramo
h	Hora
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
H <sub>2</sub> O	Agua
HC	Hidrocarburo



HCl	Ácido clorhídrico
HDN	Hidrodensitrificación
HDS	Hidrodensulfuración
HDT	Hidrotratamiento
Hg	Mercurio
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico
IR	Infrarrojo
kg	kilogramo
LD <sub>50</sub>	Dosis letal media
M	Concentración molar
M <sub>x</sub>	Metal
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
mL	Mililitro
Mo	Molibdeno
MPa	Megapascales
NaOH	Hidróxido de sodio
Nb	Niobio
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
Ni	Níquel
NOM	Norma Oficial Mexicana
NO <sub>x</sub>	Nitratos
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
Pd	Paladio
pH	Potencial de hidrógeno
PSA	Absorción por cambio de presión
rpm	Revoluciones por minuto
S°	Entropía estándar
SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre
T	Temperatura
teo	Teórico



UV	Ultravioleta
V	Vanadio
VGO	Gasóleo de vacío
VO	Monóxido de vanadio
VO <sub>2</sub>	Dióxido de vanadio
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Trióxido de vanadio
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de vanadio
XRF	Fluorescencia de rayos X
Zr	Zircono





## 1. INTRODUCCIÓN

En la industria química, y más ampliamente en la industria petroquímica se generan grandes cantidades de desechos provenientes de los procesos catalíticos que se utilizan en la refinación del petróleo.

Los productos del petróleo, obtenidos en el proceso de extracción, son transformados para optimizar sus características y algunos de estos procesos de transformación son las reacciones que se llevan a cabo mediante catálisis heterogénea.

En forma generalizada, en los combustibles de hoy se trata de eliminar la mayor cantidad de compuestos de azufre, principalmente para evitar daños ambientales. El proceso que se utiliza para este propósito y al cual se someten las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación del petróleo se le denomina hidrodesulfuración, por estar basado en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico; en un procesamiento posterior, este compuesto se convierte en azufre elemental sólido que tiene una importante aplicación industrial. La hidrodesulfuración requiere de altas presiones y altas temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con catalizador sólido constituido por alúmina impregnada con molibdeno, níquel y cobalto.

Con el tiempo de operación, la actividad de los catalizadores tiende a disminuir. Esta variación, decreciente y continua, se denomina desactivación. Cuando la desactivación se realiza lentamente se denomina envejecimiento mientras que si la desactivación se lleva a cabo bruscamente el fenómeno se denomina envenenamiento del catalizador.

El petróleo crudo se compone de hidrocarburos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno, además de trazas de compuestos de sodio, hierro, níquel, vanadio, plomo, etc. Estos compuestos metálicos al no ser completamente eliminados en la refinación



del petróleo, van envenenando los catalizadores utilizados en los procesos catalíticos posteriores.

Los metales pesados se han convertido en un tema actual tanto en el campo ambiental como en el de salud pública. Los daños que causan son tan severos que las autoridades ambientales y de salud de todo el mundo ponen mucha atención en minimizar la exposición de la población, a estos compuestos tóxicos.

Cuando se abandonan metales pesados en el ambiente, contaminan el suelo y se acumulan en las plantas y los tejidos orgánicos.

Lo que hace tóxicos a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse, y casi más importante aún, el tipo de especie que forman en un determinado medio.

La peligrosidad de los metales pesados es que una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Aunado a esto, la concentración de estos metales en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por medio de plantas o animales contaminados.

Estudios muy recientes se han ocupado de la repercusión negativa de los metales pesados en la situación del ecosistema y la salud del ser humano. Hoy día se conoce mucho más sobre los efectos de estos elementos, cuya exposición está relacionada con problemas de salud como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en el riñón, e incluso, con casos de muerte.

De ahí se deriva la necesidad de controlar las emisiones de estos metales pesados en los desechos industriales obtenidos de sus respectivos procesos. Por lo tanto este trabajo se enfocará en el proceso químico de hidrodesulfuración de gasóleo que es donde se generan cantidades importantes de catalizador gastado que se encuentra envenenado por metales pesados.

La recuperación de estos metales a partir de los catalizadores gastados de la hidrodesulfuración del gasóleo, es un serio problema industrial debido a la



generación de enormes cantidades de catalizador desactivado, que tiene que ser tratado para su disposición final. Por lo que este trabajo se enfoca a la recuperación de uno de esos metales pesados, el vanadio, el cual se deposita en el catalizador usado para la hidrodesulfuración del gasóleo, y que se extraerá mediante reacciones ácido base aprovechando la solubilidad de los productos obtenidos.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 OBJETIVO GENERAL

Recuperar el  $V_2O_5$  contenido en el catalizador gastado por el proceso de hidrodesulfuración de gasóleo con el fin de reutilizarlo en otros procesos químicos, disminuyendo la contaminación por metales pesados y proporcionándole así un valor comercial.

### 1.1.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- Establecer una metodología para la recuperación de  $V_2O_5$  que se encuentra en el catalizador gastado del proceso de hidrodesulfuración.
- Obtener las condiciones de concentración de reactivos y temperatura de reacción a las cuales se llevará a cabo la recuperación del  $V_2O_5$  para obtener un rendimiento óptimo.
- Al finalizar el tratamiento, adecuar el catalizador gastado para su disposición final de manera segura para el ambiente.



## 1.2 HIPÓTESIS

Es sabido que el petróleo crudo contiene vanadio, el cual se deposita como  $V_2O_5$  que se deposita en el catalizador empleado en la hidrodesulfuración de gasóleo y que la recuperación de este compuesto del catalizador gastado se puede llevar a cabo mediante reacciones ácido-base y aprovechando la solubilidad de los productos generados.



## 2. MARCO TEÓRICO

El petróleo crudo como tal necesita ser transformado por medio de un conjunto de procesos físicos y químicos, llamado refinación. Dependiendo de las características del petróleo a procesar y de las necesidades de los productos terminados la estructura de una refinería puede cambiar. Sin embargo, las operaciones que se presentan más frecuentemente son<sup>1</sup>:

- Destilación primaria o atmosférica
- Destilación secundaria
- Desintegración térmica
- Desintegración catalítica
- Reformación de naftas
- Desulfuración
- Fraccionamiento de líquidos
- Alquilación
- Isomerización

### 2.1 GASÓLEO

El gasóleo es un producto proveniente de la refinación del petróleo, cuya densidad es mayor que las de las gasolinas y querosinas, pero menor que la de los residuos; generalmente, comprende los hidrocarburos obtenidos entre 190 y 370° C durante la destilación atmosférica.

La destilación atmosférica es el primer paso en el procesamiento del petróleo crudo. El crudo es separado en fracciones debido a sus diferentes rangos de temperatura de ebullición. Esta es la etapa en la que se obtiene el gasóleo, además de otros productos como queroseno, gases incondensables (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), gasolina y el residuo atmosférico.



Las corrientes fraccionadas que salen de la torre de destilación atmosférica comprenden a los destilados medios que son el gasóleo ligero y el gasóleo pesado (van de  $C_{15}$ - $C_{23}$ ), y son transferidos a sus respectivas columnas de separación.

La fracción de gasóleo ligero (que destila en promedio a 260 °C) es usado para la mezcla de aceite de calentamiento ligero y el diesel.

La fracción de gasóleo pesado (que destila en promedio a 343 °C) es alimentada a la unidad hidrodesulfuradora donde es usado para la producción de combustible diesel y aceite de calentamiento ligero<sup>2A</sup>.

## 2.2 HIDROTRATAMIENTO<sup>2A</sup>

Hasta 1940 hubo pocos incentivos en la industria petrolera para mejorar la calidad de sus productos mediante tratamientos con hidrógeno. Desde 1950, sin embargo, muchas influencias han impulsado el desarrollo de varios procesos de hidrotratamiento, entre ellas:

- a) El incremento en la producción de petróleo crudo con altas concentraciones de azufre y consecuentemente, la necesidad de remover los compuestos de azufre de las fracciones del petróleo.
- b) Especificaciones de producción más estrictas debido a los requerimientos ambientales.
- c) El incremento en la producción de material de menor peso molecular (desintegración catalítica) ha impulsado la instalación de plantas de hidrotratamiento en las refinerías.

El proceso de hidrotratamiento se aplica para:

1. Remover compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y arsénico, de la corriente de alimentación de la reformadora (de naftas) para prevenir el



envenenamiento del catalizador. La hidrogenación de hidrocarburos insaturados de las naftas desintegradas para minimizar la formación de coque en el catalizador de la reformadora.

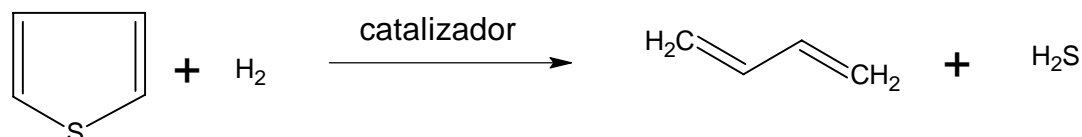
2. Incrementar la estabilidad térmica de los combustibles para avión.
3. Remover compuestos de azufre de los productos de la destilación media (gasóleos) para incrementar la calidad de la mezcla para el diesel y el gas ligero. Los hidrocarburos insaturados en el gasóleo desintegrado son hidrogenados para dar la estabilidad del color y reducir la tendencia de la formación de coque en los productos.
4. Remover los compuestos de azufre, nitrógeno y metálicos de la alimentación de la fraccionadora catalítica (gasóleo de vacío, residuos atmosféricos) para limitar la desactivación del catalizador por nitrógeno y compuestos metálicos y para disminuir el contenido de azufre de los productos fraccionados.
5. Reducción del contenido de azufre del aceite combustible pesado.
6. Hidrogenación de diolefinas en gasolinas de pirólisis (provenientes de las plantas productoras de etileno) para evitar la formación de goma, la cual, deteriora la estabilidad de estas gasolinas.
7. Mejorar el olor, color y estabilidad en la oxidación de los aceites lubricantes por hidroterminación (hidrotratamiento medio). Eliminar el aroma y remover compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno por hidrogenación profunda (hidrotratamiento de alta presión) de aceites lubricantes.



## 2.3 PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso de hidrotratamiento destinado principalmente a la eliminación del azufre. Este proceso consiste en tratar al combustible en forma combinada con hidrógeno a alta temperatura y en presencia de catalizadores. De esta manera se obtienen combustibles libres de azufre, y ácido sulfhídrico que se remueve de la corriente usando un solvente (por ejemplo una solución de alcanolamina) y convirtiéndolo después en azufre elemental. La reacción de HDS generalmente se lleva a cabo a una temperatura entre 300° y 350°C y con una presión de 50 a 100 atm<sup>2A</sup>.

Un ejemplo de hidrodesulfuración se tiene en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno que se muestra a continuación:



Las reacciones se realizan en un reactor con catalizador sólido empacado. El tipo de catalizador empleado de acuerdo a la operación principal, se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Tipos de catalizadores.

Proceso	Tipo de catalizador	Presión parcial H <sub>2</sub> MPa
HDS gasóleo	Co-Mo	1.0-2.0
HDS VGO	Co-Mo	2.5-4.0
HDS-HDN naftas	Ni-Mo	2.0-3.0
HDS-HDN gasóleo	Ni-Mo	2.0-3.0

HDS Hidrodesulfuración

VGO Gasóleo de vacío

HDN Hidrodesnitrificación





Como se puede observar en la tabla 2.1, el sistema catalítico es parte esencial de la HDS.

### **2.3.1 HIDRODESULFURACIÓN DE GASÓLEO (DESCRIPCIÓN DEL PROCESO)**

Como ya se mencionó, la hidrodeshulfuración es un proceso catalítico que utiliza un catalizador selectivo, en combinación con una corriente de gas rica en hidrógeno, para descomponer los compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, cloruros y compuestos metálicos, y también saturar los aromáticos de la carga. Los metales se eliminan por su fijación en la superficie del catalizador.

Para llevar a cabo esto, la planta se divide en las siguientes secciones de procesamiento<sup>3</sup>:

#### **1. Sección de carga.**

Aquí es donde se recibe el gasóleo proveniente de:

- a) La planta de destilación atmosférica
- b) La planta de destilación al vacío
- c) La planta coquizadora

La carga se precalienta y pasa a un filtro para retirar los sólidos y posteriormente al tanque de balance de alimentación, que opera a una temperatura de 160 °C y 2.1 kg/cm<sup>2</sup>.

#### **2. Sección de reacción.**

La carga de hidrocarburos se divide en dos corrientes: la primera que va a un precalentamiento, donde alcanza una temperatura de 205 °C para después mezclarse con una corriente rica en hidrógeno que viene a 262 °C. La mezcla hidrógeno/hidrocarburo (H<sub>2</sub>/HC) a 212 °C se alimenta a un intercambiador de calor de carga donde eleva su temperatura hasta 354 °C, para satisfacer las



condiciones de arranque (309 °C), se mezcla con la segunda corriente, es decir, la corriente moderadora de gasóleos. Esta condición de temperatura debe ser satisfecha para garantizar las reacciones de saturación aromática en el reactor de desmetalización y posteriormente, la reacción de hidrodeshidrosulfuración.

### ***Calentador de alimentación al reactor.***

La mezcla H<sub>2</sub>/HC parcialmente vaporizada entra al calentador de alimentación al reactor donde se vaporiza al 7% en peso obteniéndose la carga térmica necesaria para lograr una temperatura de 331 °C requerida en el reactor. El efluente de este calentador se manda al reactor de desmetalización.

### ***Reactor de desmetalización.***

Aquí se completan las reacciones de saturación de los compuestos aromáticos. Este reactor contiene catalizador Syncat 21 (presulfurado) cuyos principios activos son el Ni-Mo. La relación recomendada de H<sub>2</sub>/HC para evitar la formación de coque es de 306 m<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de carga. Cuando esta reacción se opera a la temperatura mínima permisible, se obtendrá una mayor prolongación de la vida del catalizador.

### ***Reactor de hidrotreatmento (HDT)***

El efluente del reactor de desmetalización se mezcla con hidrógeno de apagado (del cual se hablará más adelante) para alimentarse posteriormente al reactor HDT, a 337 °C, 137 kg/cm<sup>2</sup> y 13.06% de vaporización. Aquí se lleva a cabo la reacción de hidrodeshidrosulfuración. Este reactor utiliza un catalizador Syncat 20 (presulfurado), cuyos principios activos son Ni-Mo. El catalizador se distribuye en tres lechos con el objetivo de limitar el incremento de la temperatura, ya que conforme desciende la corriente ésta comienza a elevar su temperatura debido a que las reacciones son exotérmicas. En la alimentación al primero, segundo y tercer lecho del catalizador hay una inyección de hidrógeno de apagado para controlar la temperatura de entrada cada lecho del reactor.



El efluente del reactor a 378 °C y 134 kg/cm<sup>2</sup> manométrica, es enviado a un intercambiador de calor obteniéndose un producto desulfurado a 310 °C que posteriormente pasa a otro cambiador donde sale a 290°C para ser alimentado a un separador caliente.

En este separador caliente se obtienen dos fases: la fase orgánica líquida que consiste en una mezcla en hidrocarburos hidrotratados que se envían a un tanque de almacenamiento; mientras que la fase gaseosa consiste en su mayor parte en hidrógeno, que se enfría hasta alcanzar una temperatura de 49 °C, y pasa a un separador frío. Antes de enfriar la corriente gaseosa es lavada con agua para mantener el disulfuro de amonio en solución y prevenir su depósito en el equipo.

En el separador frío se separan: el agua amarga, los hidrocarburos líquidos y el gas de recirculación. El agua amarga se envía para su tratamiento, los hidrocarburos al separador caliente y el gas se envía al absorbedor con aminas.

El hidrógeno (H<sub>2</sub>) de recirculación fluye al absorbedor con aminas, el cual, es una columna con dos lechos empacados (con “pall rings”) y donde el gas a contra corriente hace contacto con una solución de dietanolamina (DEA) al 35% para eliminar el H<sub>2</sub>S producido en la reacción de hidrodesulfuración.

El gas de recirculación que sale del absorbedor con aminas fluye a un tanque separador de líquidos donde será succionado por un compresor, dividiéndose la descarga en dos partes, una que se envía a la entrada del condensador de vapor caliente y otra que se une a la descarga de hidrógeno de reposición; esta mezcla se vuelve a dividir en dos corrientes, una que se utiliza como hidrógeno de apagado del reactor HDT y la otra como corriente de gas de alimentación o de recirculación.



### ***Eliminación de las sales de amonio***

Los compuestos de nitrógeno que existen en la mezcla de gasóleos se transforman en hidrocarburos y amoniaco, mismo que reacciona con compuestos de azufre contenidos en la carga, dando lugar a la formación de sales de amonio que se solubilizan en el agua de lavado, inyectada en el condensador de vapor caliente y posteriormente esta solución es enviada al cabezal de agua amarga.

### **3. Sección de fraccionamiento.**

En esta sección se obtienen los gases incondensables e hidrocarburos ligeros, y mediante un fraccionamiento adicional el gasóleo pesado desulfurado, la nafta amarga no estabilizada (que se envía a la planta hidrodesulfuradora de naftas), el diesel desulfurado y el gas combustible.

### **4. Sección de compresión de hidrógeno de reposición.**

El hidrógeno proveniente de la unidad de reformación, se alimenta a la unidad de purificación Absorción por cambio de Presión (PSA), donde se incrementa la pureza del hidrógeno de 91.83% a 99.9% mol. De ahí se une con la corriente de H<sub>2</sub> proveniente de la planta de hidrógeno para enviarlo al tanque de succión del compresor de H<sub>2</sub> de reposición.

### **5. Sección de tratamiento y regeneración de amina.**

La corriente de amina rica proveniente del absorbedor con aminas entra a un tanque flash de DEA en donde son eliminados los hidrocarburos ligeros disueltos en esta corriente.

La amina rica se envía al regenerador, donde se separa la DEA rica obteniéndose por el fondo DEA pobre (libre de gas ácido) y por el domo el gas ácido (H<sub>2</sub>S).



El proceso puede verse en la figura 2.1, donde se observan las secciones antes descritas.

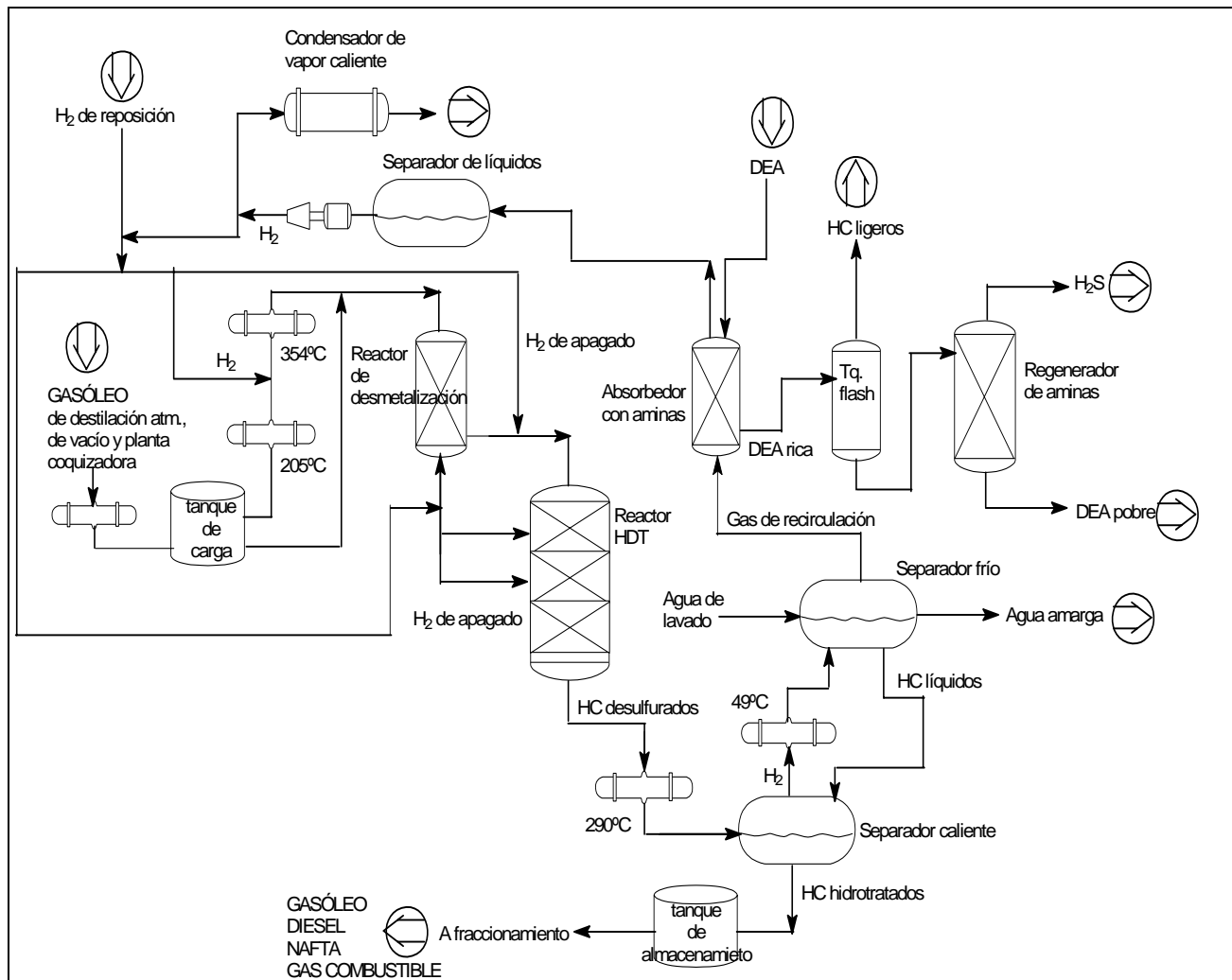


Figura 2.1 Proceso de hidrodesulfuración.

Como se puede observar, la parte medular del proceso de hidrodesulfuración son las reacciones catalíticas que se llevan a cabo, por lo que es de vital importancia evitar la contaminación del catalizador y/o prolongar su vida activa.

El catalizador se desactiva por la fuerte adsorción de las impurezas en los sitios activos, impidiendo las reacciones que en él se llevan a cabo y provocando pérdidas por vaporización al operar a altas temperaturas.



## 2.4 CATALIZADORES

Berzelius decía que los catalizadores eran sustancias que aceleran las reacciones químicas sin consumirse<sup>4</sup>. Han pasado más de 150 años desde entonces y hoy los catalizadores desempeñan un papel fundamental en la industria química ya que alrededor del 80% de los procesos químicos requieren del uso de catalizadores, como por ejemplo: en la petroquímica, en la producción de abonos y agroquímicos, en el tratamiento de residuos y contaminantes, en la síntesis de polímeros, en el desarrollo de fármacos donde se requiere de una alta pureza, entre otros.

Un catalizador es una sustancia que afecta la rapidez de una reacción, pero sale del proceso sin sufrir cambios. El desarrollo y uso de catalizadores es una parte importante de la constante búsqueda de nuevas formas de incrementar el rendimiento del producto.

La contaminación del catalizador generalmente ocurre cuando la remoción de las impurezas de la corriente de alimentación de los reactivos es difícil y los catalizadores están en contacto con un gran volumen de ellos.<sup>2B</sup>

### 2.4.1 CATALIZADOR GASTADO LA PROBLEMÁTICA

Los catalizadores gastados son sustancias que contienen, entre otros metales pesados, vanadio, níquel, rodio, platino y molibdeno, además de coque, y que fueron empleados en la refinación del petróleo para eliminar compuestos indeseables a los sistemas de las plantas industriales de procesamiento, que con el paso del tiempo, pierden sus propiedades catalíticas y se convirtieron en desecho, al cual, se les podría sacar provecho económico.

De acuerdo con el Informe 2001 de Seguridad, Salud y Medio Ambiente de Petróleos Mexicanos<sup>5</sup>, cuya integridad ha sido verificada por la firma de auditores Mancera, Ernst & Young, se afirma que prácticamente todos los residuos (95%) de Pemex



Refinación se generaron en las refinerías, principalmente en Madero, Cadereyta, Minatitlán y Tula. La primera generó 6,856 toneladas de lodos de tratamiento de agua de proceso y 4,263 toneladas de lodos aceitosos; la segunda, 2,926 toneladas de lodos de tratamiento de agua de proceso y 8,000 toneladas de aceites gastados; la tercera, 3,188 toneladas de lodos aceitosos; y la última, 4,342 toneladas de catalizadores gastados.

El catalizador gastado objeto de estudio de este trabajo es el utilizado en el proceso de hidrodesulfuración de gasóleo de la Refinería “Antonio M. Amor” en Salamanca, del cual se extraerá el vanadio depositado en él, metal pesado dañino para el ambiente.

Este material tóxico no puede permanecer más de tres meses en un almacén temporal sino que tiene que disponerse o enviarse a tratamiento. Si estos residuos no reciben un manejo adecuado pueden lixiviarse y generar un problema de contaminación de suelo o agua por la presencia de metales pesados.

#### **2.4.2 CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS**

Se denominan metales pesados a aquellos elementos químicos que poseen un peso atómico comprendido entre 63.55 (Cu) y 200.59 (Hg), y que presentan un peso específico superior a 4 g/cm<sup>3</sup>. Cabe destacar que en esta categoría entran prácticamente todos los elementos metálicos de interés económico.

De hecho, la toxicidad de estos metales ha quedado documentada a lo largo de la historia: los médicos griegos y romanos ya diagnosticaban síntomas de envenenamientos agudos por plomo mucho antes de que la toxicología se convirtiera en ciencia.<sup>6</sup>

Para efecto de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente<sup>7</sup>, se entiende por residuos peligrosos:



“Todos aquellos residuos, en cualquier estado físico, que por sus características **corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables o biológico-infecciosas** (características CRETIB), representen un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente”.

El que un residuo sea peligroso no significa necesariamente que provoque daños al ambiente, los ecosistemas o a la salud, porque para que esto ocurra es necesario que se encuentre en una forma “disponible” que permita que se difunda en el ambiente alterando la calidad del aire, suelos y agua, así como entrar en contacto con los organismos acuáticos o terrestres y con los seres humanos.

Como plantea la Ley, dentro de los materiales peligrosos se encuentran contemplados los residuos.

En el caso de los residuos químicos peligrosos, como lo indica la figura 2.2, éstos se generan en la fase final del ciclo de vida de los materiales peligrosos, cuando quienes los poseen los desechan porque ya no tienen interés en seguirlos aprovechando.

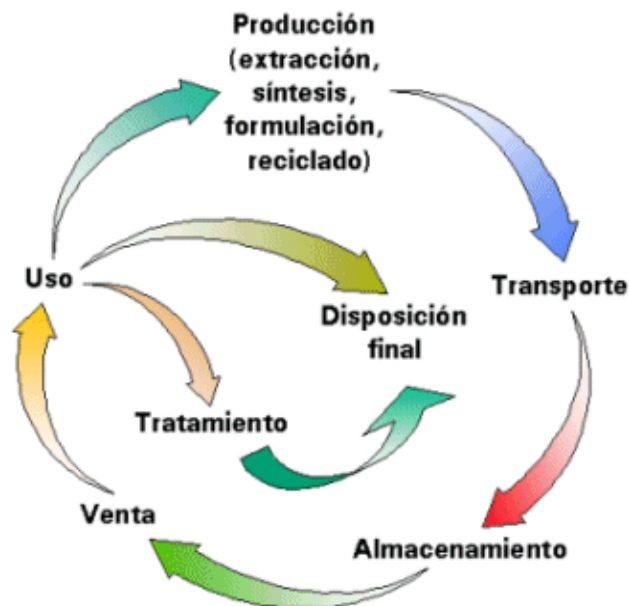


Figura 2.2 Ciclo de los materiales peligrosos.<sup>7</sup>





La norma NOM-052-ECOL-1993<sup>8</sup> que establece las características de los residuos peligrosos, y aunque en su Tabla 1 del Anexo 2 (Clasificación de residuos por giro industrial y proceso) de esta norma aparece en su punto 10 Petróleo y Petroquímica, no mencionan los catalizadores gastados como residuo peligroso, por lo que se utiliza el diagrama del Anexo 1, que se observa en la figura 2.3, para considerar este residuo (catalizador gastado con depósito de metales pesados) como peligroso.

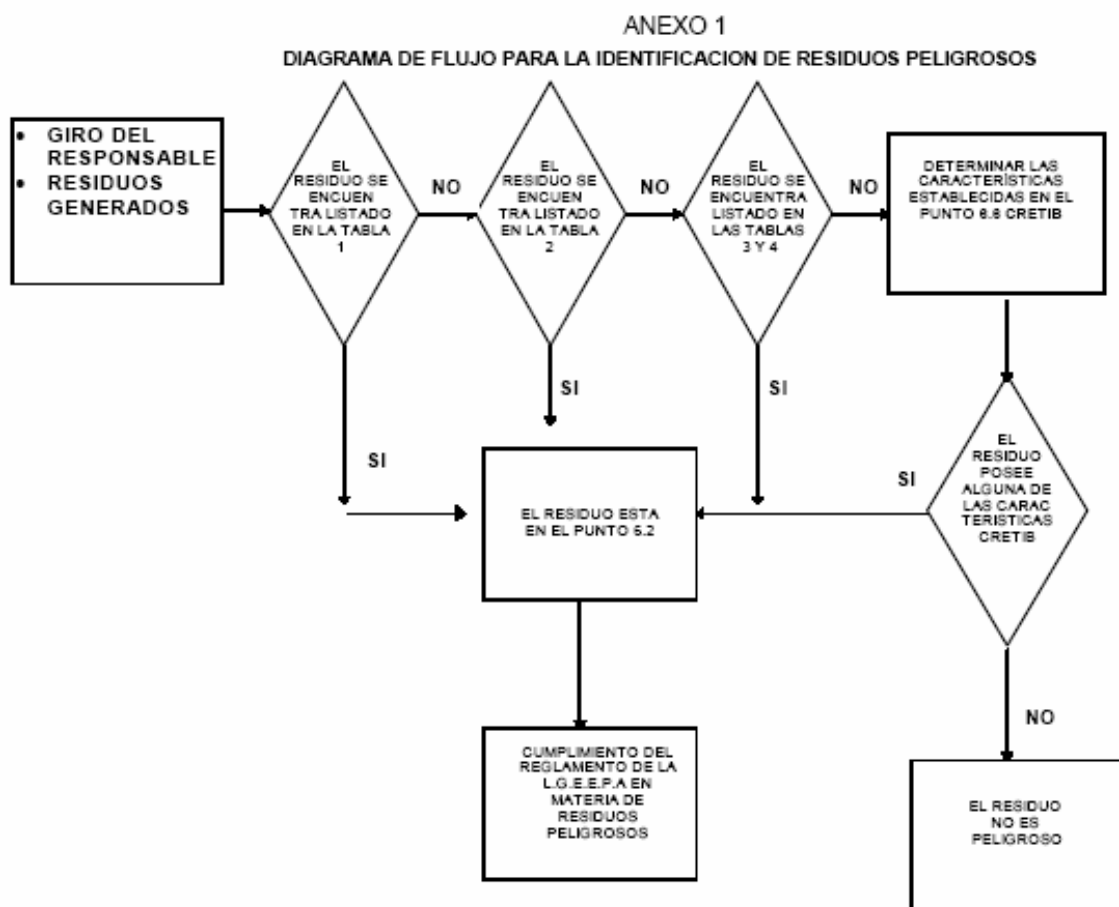


Figura 2.3 Diagrama para la identificación de residuos peligrosos.<sup>8</sup>



## 2.5 VANADIO

### 2.5.1 HISTORIA

El vanadio fue descubierto en un principio por el mineralogista español-mexicano Andrés Manuel del Río (ver Figura 2.4), en México, en 1801, en un mineral de plomo. Primero lo denominó *pancromo*, debido a que los colores eran parecidos a los del cromo, y luego *eritronio* debido al color de sus sales que se volvían rojas al calentarlas. (Ver figura 2.5).



*Figura 2.4* Andrés Manuel del Río, catedrático de Mineralogía y Química en México (1764-1849).

Sin embargo, el químico francés Hippolyte Victor Collet-Descotils cuestionó este descubrimiento diciendo, erróneamente, que se trataba de cromo impuro. Esto provocó que Andrés Manuel del Río se retractara de su descubrimiento.



*Figura 2.5* El vanadio, de la diosa de la belleza en la mitología escandinava Vanadis, debido a los colores de sus compuestos.

En 1830, el sueco Nils Gabriel Sefström lo redescubrió en un óxido que encontró mientras trabajaba en unas menas de hierro y le dio el nombre que hoy se conoce. Después, en 1831, Friedrich Wöhler concluyó que se trataba del mismo elemento descubierto en 1801 por Andrés Manuel del Río.

El vanadio metálico no se preparó hasta el año 1867, por Henry Enfield Roscoe, mediante la reducción de tricloruro de vanadio,  $VCl_3$  con hidrógeno <sup>9</sup>.

## 2.5.2 PROPIEDADES QUÍMICAS

El vanadio es un elemento químico de número atómico 23 situado en el grupo 5B de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es V. El vanadio es un metal de transición blanco, dúctil y brillante. Este metal de transición presenta una alta resistencia a las bases, al ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y al ácido clorhídrico (HCl). Se obtiene de distintos minerales, así como del petróleo. También se puede obtener de la recuperación del óxido de vanadio (V) en polvos procedentes de procesos de combustión. En sus compuestos presenta variados estados de oxidación, siendo los más comunes +2, +3, +4 y +5.<sup>10</sup>



### 2.5.3 ÓXIDOS DE VANADIO

Algunas de las propiedades de los óxidos de vanadio están resumidas en la tabla 2.2.<sup>11</sup>

Tabla 2.2 Propiedades de los óxidos de vanadio

	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VO
Color	Anaranjado-amarillo	Azul	Gris-negro	Gris
Punto de fusión (°C)	690	1640	1970	950; descompone en vacío
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3.352 (22.6 °C)	4.260 (21.4 °C)	4.843 (22.0 °C)	5.55 (25.0 °C)
$\Delta H_{f,298.15}^{\circ}$ (kcal/mol)	-370.6	-341.2	-291.3	-103.2
S <sup>o</sup> <sub>298.15</sub> (cal/grado/mol)	31.3	24.5	23.5	10.2
Número de moléculas/unidad de celda	2	4	2	4
Distancia V-O (Å)	1.585 - 2.02	1.76-2.05	1.96 - 2.06	2.05



## 2.5.4 ESTADO PENTAVALENTE

El  $V_2O_5$  es el producto final de la combustión del vanadio metálico, de óxidos inferiores o de sulfuros o nitratos en el aire. Su fórmula desarrollada se puede observar en la figura 2.6<sup>10</sup>.

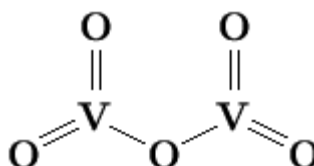
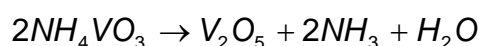


Figura 2.6 Fórmula desarrollada del pentóxido de vanadio.

El pentóxido de vanadio se obtiene también quemando el metal en un exceso de oxígeno. El método más utilizado de preparación es por calentamiento del llamado metavanadato de amonio<sup>11</sup>:



Se obtiene entonces un polvo anaranjado que funde alrededor de los 690°C. Hay tres formas alotrópicas del pentóxido de vanadio que dependen del método mediante el cual se obtuvieron y son: a) polvo ocre rojizo-amarillento, b) polvo amarillo pálido y c) una masa de agujas café oscuro rojizo. Aunque es principalmente ácido, es fácilmente soluble en bases.

El  $V_2O_5$  pierde oxígeno reversiblemente por el calentamiento (700 -1125° C), y esto explica en parte su función como catalizador en reacciones orgánicas e inorgánicas.<sup>12</sup>

Es reducido por un número de agentes como son  $H_2$ , C, CO,  $SO_2$ , metales alcalinos, Al y Ca. Los productos incluyen óxidos inferiores, como el  $VO_2$ ,  $V_2O_3$  y VO.<sup>13</sup>



Es escasamente soluble en agua ( $\approx 0.07$  g/l) para formar una solución ácida que se vuelve coloidal. Se disuelve en ácidos también como en bases y sus propiedades de oxidación moderadas se muestran mediante el hecho de que el cloro es desprendido cuando se disuelve en ácido clorhídrico; especies de vanadio (IV) son producidas simultáneamente.<sup>11</sup>

El pentóxido de vanadio es anfótero y cuando actúa como un óxido ácido forma una serie de sales llamada vanadatos. Muchos de estos se clasifican como derivados de la serie de ácidos de vanadio hipotéticos; como se puede ver en la tabla 2.3.<sup>12</sup>

Tabla 2.3 Clasificación de ácidos hipotéticos de vanadio.

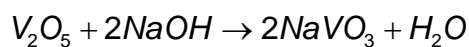
Ácido ortovanádico	$H_3VO_4$
Ácido pirovanádico	$H_4V_2O_7$
Ácido metavanádico	$HVO_3$

Rammelsberg ha clasificado a los vanadatos alcalinos como se puede ver en la tabla 2.4.<sup>12</sup>

Tabla 2.4 Clasificación de los vanadatos.

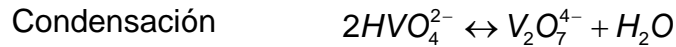
Básicos	Neutros	Ácidos
$M_8V_2O_9$		$M_2V_4O_{11}$ (tetra)
$M_3VO_4$ (orto)	$MVO_3$ (meta)	$MV_3O_8$ (hexa)
$M_4V_2O_7$ (piro)		

El pentóxido de vanadio se disuelve en hidróxido de sodio y en la región altamente alcalina,  $pH > 13$ <sup>14</sup>, el ión principal es el  $[VO_4]^{3-}$  y en pH intermedio se forman isopolivanadatos<sup>13</sup>. Estas sales alcalinas son las únicas solubles en agua, excepto el  $NH_4VO_3$ , poco soluble<sup>15</sup>.

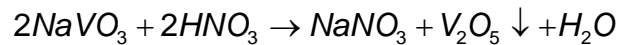
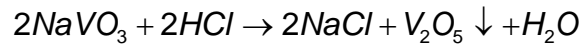




En solución acuosa, cuando los vanadatos se van acidificando ocurre una serie de reacciones complejas de hidrólisis-polimerización. La variación en el equilibrio en la hidrólisis aniónica se puede dividir en dos categorías<sup>11</sup>:



Por ejemplo:



Las diferentes especies de vanadatos que se establecen se muestran en la figura 2.7 como función de la concentración total de vanadio y el pH.

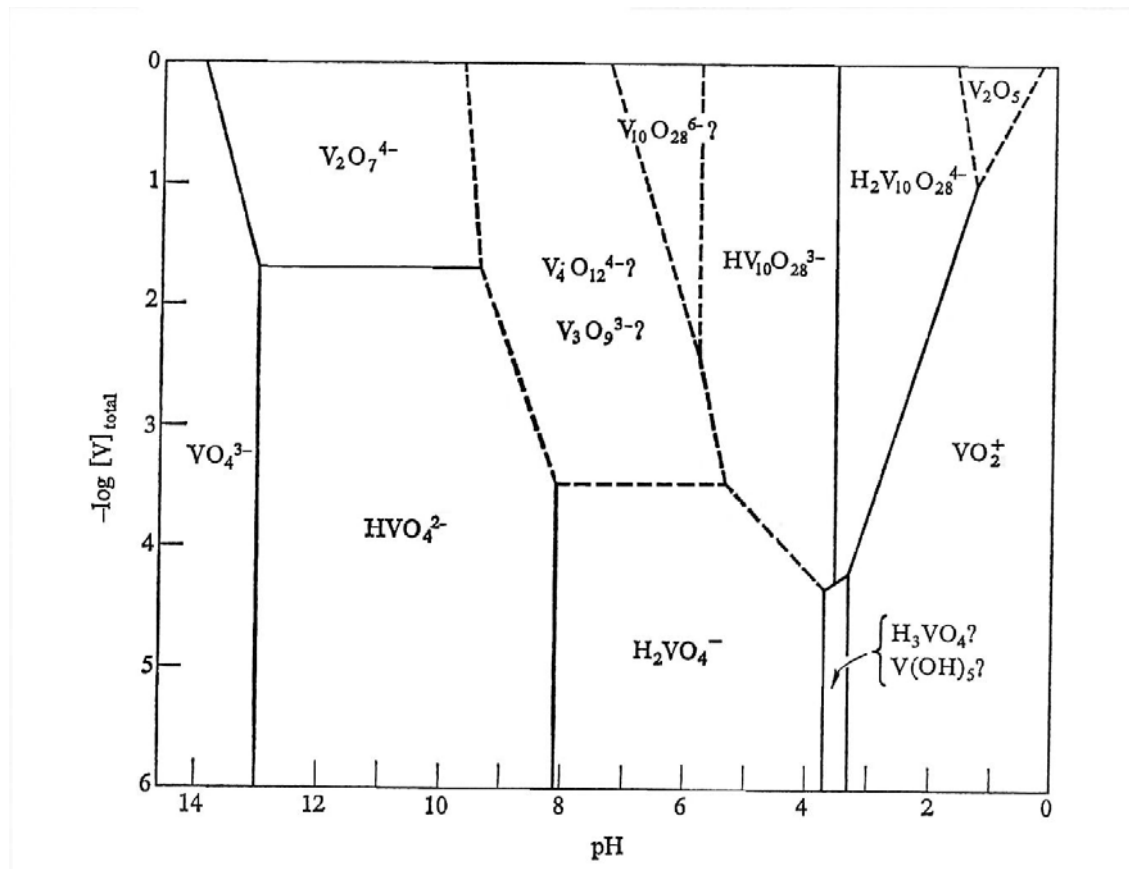


Figura 2.7 Gráfica concentración total de las especies de vanadio en función del pH.<sup>12</sup>



## 2.5.5 COMPORTAMIENTO ÁCIDO-BASE

La tendencia del vanadio (V) a formar iones condensados, cuya estabilidad depende fundamentalmente del pH y de la concentración complica el comportamiento de esta valencia<sup>16</sup>. La gráfica de la figura 2.7 también se explica en la tabla 2.5, basada en los datos termodinámicos que se incluyen en la obra de Smith y Martell<sup>17</sup>.

Tabla 2.5 Especies predominantes de vanadio de acuerdo al valor de pH.

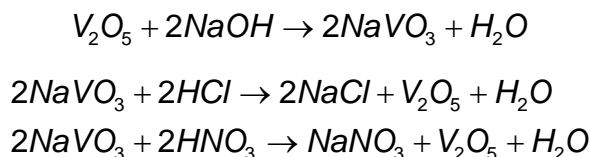
pH	<1.3	1.3-3.3	3.3-4.3	4.3-4.5	5.2-12.3	12.3-13	>13
Especie predominante	$VO_2^+$	$V_2O_5 \downarrow$	$V_{10}O_{27}^+$	$HV_{10}O_{22}^{5-}$	$V_4O_{13}^{6-}$	$HVO_4^{2-}$	$VO_4^{3-}$
Especies de concentración superior a $10^{-4}$ M		$VO_2^+$ $H_3VO_4$	$HV_6O_{17}^{3-}$ $HV_{10}O_{28}^{5-}$	$H_2VO_4^-$ $V_3O_9^3$ $V_4O_{13}^{6-}$ $HV_6O_{17}^{3-}$ $V_{10}O_{27}^{4-}$	$H_2VO_4^-$ $HVO_4^{2-}$	$V_4O_{13}^{6-}$ $VO_4^{3-}$	$HVO_4^{2-}$

Puede observarse que a pH muy ácido predomina el catión  $VO_2^+$  (de color amarillo claro, estable sólo en medio ácido); precipita el  $V_2O_5$  a pH próximo a 1.3 (en soluciones más diluidas puede no obtenerse precipitado). Este óxido se disuelve a pH 3.3 dando lugar a una serie de isopoliácidos de color naranja; estos isopoliácidos predominan en solución hasta 12.3, coexistiendo, sobre todo a valores de pH comprendidos entre 3 y 5, con formas muy diversas de V (V). A partir de pH 12.3, predominan los radicales  $HVO_4^{2-}$  y  $VO_4^{3-}$ .





Las reacciones para las cuales se establecerán las condiciones, para llevar a cabo la recuperación del  $V_2O_5$  de acuerdo con la literatura consultada son las que se muestran a continuación.



### 2.5.6 USOS DEL PENTÓXIDO DE VANADIO<sup>18,15</sup>

El pentóxido de vanadio es usado como catalizador para la oxidación en procesos de catálisis homogénea y heterogénea, para la producción de ácido sulfúrico a partir de  $SO_2$ , anhídrido ftálico, a partir de naftaleno u o-xileno, anhídrido maléico a partir de benceno o n-butano, ácido adípico a partir de ciclohexanol/ciclohexanona y ácido acrílico a partir de propano.

También es usado para disminuir el punto de fusión del esmalte para el recubrimiento de sustratos de aluminio.

Más usos del pentóxido de vanadio son como inhibidor de la corrosión en las soluciones removedoras de  $CO_2$  en los procesos de producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos, como cátodo en baterías de litio (recargables) primarias y secundarias, como absorbedor de rayos UV en vidrio, para acabados brillosos, para dar pigmentos amarillo y azul; en solución coloidales para capas antiestáticas o material fotográfico.

También se utiliza en la sulfonación aromática de hidrocarburos o de piridinas, en la reducción de olefinas.



## 2.5.7 TOXICOLOGÍA

Para los humanos y los mamíferos en general el pentóxido de vanadio irrita la piel y mucosas y actúa como un tóxico sanguíneo, hepático y renal. Los síntomas de intoxicación por exposición crónica son: bronquitis, neumonía, anemia, lesiones hepáticas y renales. Exposiciones al polvo de vanadio produce quemaduras, irritación en los ojos y conjuntivitis, aún en concentraciones bajas como  $0.018 \text{ mg/m}^3$  y trabajadores expuestos a  $1.5 \text{ mg/m}^3$  de concentración además de desarrollar conjuntivitis desarrollan traqueobronquitis [AIHA 1978; ACGIH 1986, P. 620]. Los límites de exposición en lugares de trabajo se muestran en la tabla 2.6<sup>19</sup>.

Tabla 2.6 Límites de exposición en lugares de trabajo.<sup>20</sup>

OSHA	El límite legal permisible de exposición en el aire PEL (Permissible Exposure Limit) para el polvo de pentóxido de vanadio inhalable es de $0.5 \text{ mg/m}^3$ y $0.1 \text{ mg/m}^3$ para humo de pentóxido de vanadio.
NIOSH	El límite de exposición en el aire recomendada es de $0.05 \text{ mg/m}^3$ para compuestos de vanadio y no debe ser excedida por más de 15 minutos por periodo de trabajo.
ACGIH	El límite de exposición en el aire recomendado es de $0.05 \text{ mg/m}^3$ en promedio y no más de 8 horas por jornada de trabajo para polvo o humos de pentóxido de vanadio,

La toxicidad decrece cuando decrece el estado de oxidación y la solubilidad. Los datos de toxicidad para algunos compuestos de vanadio están dados en la tabla 2.7.<sup>21,22</sup>



Tabla 2.7 Toxicidad de algunas especies de vanadio.

Especies de vanadio		LD <sub>50</sub> vía oral, mg/kg peso corporal	LD <sub>50</sub> inhalado, mg/l	LD <sub>50</sub> vía dérmica, mg/kg peso corporal
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , grado analítico	H	470	11.09	>2500
	M	467	4.3	>2500
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , grado técnico	H	8713	>6.65	>2500
	M	5639	>6.65	>2500
Metavanadato de amonio	H	218	2.61	>2500
	M	141	2.43	>2500
Metavanadato de potasio	H	318	1.85	>2500
	M	314	4.16	>2500
BiVO <sub>4</sub> -BiMo <sub>4</sub>		>5000	>5.15	

H            Hombre  
M            Mujer

LD<sub>50</sub>            Dosis Letal 50

Artículos recientes sugieren que la exposición por inhalación de pentóxido de vanadio puede provocar desórdenes neuronales como muerte neuronal<sup>23</sup> o por ingestión, se ha estudiado en ratas, que puede producir neoplasias en el hígado<sup>24</sup>. Por exposición ocupacional, se ha encontrado que puede causar mutaciones genéticas<sup>25</sup>.



## 2.5.8 PROTECCIÓN AMBIENTAL<sup>26</sup>

### *Agua*

Los compuestos del vanadio son más densos que el agua y se depositan en el fondo. El pentóxido de vanadio se disuelve lentamente en un gran volumen de agua y forma mezclas tóxicas. El tricloruro de vanadio, el tetracloruro de vanadio y el oxitricloruro de vanadio reaccionan con el agua cuando están expuestos a calor, desprendiendo vapores tóxicos e irritantes de ácido clorhídrico que flota como niebla blanca sobre la superficie de las aguas.

### *Aire*

La atmósfera representa un medio de transporte. El pentóxido de vanadio es un sólido reactivo que favorece la combustión de otras sustancias combustibles. El tricloruro de vanadio forma mezclas tóxicas en el aire que se descomponen violentamente en presencia de humedad, formando el ácido clorhídrico. A elevadas temperaturas se descompone formando gas de cloro o cloruro de hidrógeno. El tetracloruro de vanadio y el oxitricloruro de vanadio son líquidos no combustibles, que por calentamiento también producen nieblas de pentóxido de vanadio y ácido clorhídrico. Estos gases son más densos que el aire y se desplazan a ras del suelo. El tetracloruro de vanadio reacciona violentamente en el agua formando tricloruro de vanadio, oxitricloruro de vanadio y ácido clorhídrico.

### *Suelo*

Los compuestos de vanadio son geogénicos y se encuentran en todas partes. El vanadio es un oligoelemento esencial y sus compuestos son asimilados por las plantas e incorporados a sus procesos de crecimiento. Así, el vanadio es extraído del suelo e ingresa a la cadena alimenticia.



*Degradación, productos de la descomposición, tiempo de vida media*

La mayoría de los compuestos de vanadio se descomponen por acción de la luz y el calor, en vapores y gases tóxicos. Al contacto con agua, generalmente se producen reacciones vigorosas, en las que se forman vapores y gases tóxicos.



### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental para llevar a cabo la obtención de las condiciones óptimas para la extracción del peróxido de vanadio, se dividió en dos partes principalmente, el primer experimento, donde se mantiene constante la concentración de NaOH que se va a utilizar para la reacción y entonces variar la temperatura de éste y las temperaturas calcinación del catalizador gastado.

#### 3.1 Experimento 1 Concentración de NaOH constante

Para asegurar la búsqueda de las condiciones óptimas, la experimentación se inicia considerando una concentración constante de NaOH del 5% en peso, y variando la temperatura de ésta, para encontrar la óptima.

Tomando como base que la cantidad de pentóxido de vanadio depositado en el catalizador gastado es del 4% en peso se determinaron, las cantidades estequiométricas de NaOH para cada experimento realizado, además de asegurar la precipitación del  $V_2O_5$  manteniendo un pH=2.

##### 3.1.1 Determinación de la temperatura de reacción de NaOH

Para encontrar la temperatura óptima de NaOH a la cual se llevará a cabo la reacción, se realizan cuatro pruebas, como se muestran en la tabla 3.1:

Tabla 3.1 Determinación de la temperatura de reacción de NaOH.

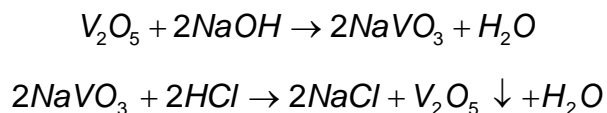
No. Prueba	T NaOH (°C)
1	Ambiente ( $21\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}$ )
2	40
3	70
4	80



Cada una de estas pruebas se realizó con 2g de pentóxido de vanadio (existente en el inventario del laboratorio 212), el cual, se pone a reaccionar con 18 mL de NaOH al 5% en peso a las temperaturas arriba mencionadas, y precipitándose el metavanadato de sodio en pentóxido de vanadio adicionando 1 mL de HCl concentrado, esto es aproximadamente, ya que se debe asegurar el pH=2 para garantizar la formación del pentóxido de vanadio.

Al agregar la solución de NaOH, el producto que no se disolvió fue filtrado mediante un embudo bucher y un matraz Kitasato conectado al vacío. El mismo procedimiento se repitió para separar el  $V_2O_5$  que precipitó al agregar el HCl.

Las reacciones que se llevan a cabo durante este procedimiento son las siguientes.



### 3.1.2 Determinación de la temperatura de calcinación

Con base al punto de fusión del pentóxido de vanadio (690°C) el catalizador gastado se calcina a las siguientes temperaturas: 450°, 550° y 650°C.

Conforme a los resultados obtenidos en la búsqueda de la temperatura óptima se eligen las siguientes temperaturas de la solución de NaOH: ambiente, 50 y 80 °C. Por lo que se elabora una matriz con los experimentos a realizar y conocer los efectos del cambio en las temperaturas de calcinación del catalizador gastado, así como los de la temperatura de la solución de NaOH. Ver tabla 3.2.

Para cada prueba se utilizan 20g de catalizador gastado y se dejan calcinar en la mufla durante ocho horas y se espera recuperar 0.8 g de pentóxido de vanadio.



La extracción se realizó con 7 mL de NaOH 5% en peso y la precipitación del metavanadato de sodio se realizó con 0.32 mL de HCl concentrado, aproximadamente.

Pruebas:

Tabla 3.2 Determinación de las temperaturas de calcinación y reacción.

	Temperatura de calcinación		
Temperatura de NaOH	450 °C	550 °C	650 °C
Corrida 1: ambiente  (21 °C±2 °)	Carga 1	Carga 2	Carga 3
Corrida 2: 50 °C	Carga 1	Carga 2	Carga 3
Corrida 3: 80 °C	Carga 1	Carga 2	Carga 3

Por lo que se realizan nueve pruebas diferentes para poder determinar la temperatura óptima de calcinación y la temperatura óptima de la NaOH para extraer la mayor cantidad de pentóxido de vanadio. Además se cuantificó la cantidad de hidrocarburo perdido durante la calcinación.

Esta etapa del experimento se utiliza también para encontrar la mejor forma de separación del pentóxido de vanadio precipitado. Las técnicas a probar son centrifugación, decantación, filtración y desecación. La centrifugación se realiza en una Centrifuga Solbat C-600 a 300 rpm durante 20 minutos.

### 3.1.3 Comprobación de la técnica

De acuerdo a los resultados mostrados en las pruebas anteriores, se procede a realizar una nueva prueba, pero ahora bajo la suposición de que el contenido de pentóxido de vanadio contenido en el gasóleo es del 5% en peso.





Se calcinan 100 g de catalizador gastado en la mufla a una temperatura de 650 °C, durante ocho horas, por lo que se espera recuperar 5 g de pentóxido de vanadio. Después de la calcinación, al catalizador gastado se le agregan 44 mL de una solución de NaOH al 5% en peso a temperatura ambiente (20 °C aproximadamente) y 2 mL de HCl para mantener el pH=2.

Para extraer la mayor cantidad de metavanadato de sodio, se realizan tres lavados con 120 mL de agua destilada cada uno al catalizador que ya reaccionó con la NaOH. Estos lavados se realizan con sus respectivas filtraciones, para la separación de los productos insolubles así como también del pentóxido de vanadio precipitado.

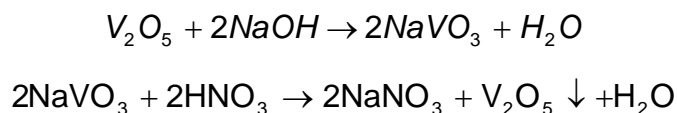
Para la obtención de la máxima cantidad de  $V_2O_5$  se trata nuevamente el catalizador que ya reaccionó con la NaOH a temperatura ambiente poniéndolo en un reactor PARR de 500 mL durante 1 h para que reaccione con 44 mL de solución de NaOH a una temperatura de 80 °C.

Esta prueba se realizó por duplicado.

### 3.2 Experimento 2 Variación de la concentración de NaOH

En esta parte se observará el comportamiento en la recuperación de  $V_2O_5$  con los cambios de concentración de NaOH para encontrar las condiciones óptimas para la recuperación del pentóxido de vanadio, por lo que se propusieron concentraciones del 10% y del 20% en peso, para la realización de dos corridas.

Se eligió además para precipitar el metavanadato de sodio, el ácido nítrico concentrado y se supone de nuevo el 5% de pentóxido de vanadio contenido en el catalizador gastado.





### 3.2.1 Corrida 1 Concentración de NaOH 10% en peso

Para esta primera corrida se pesaron 31.809 g de catalizador gastado previamente calcinado en una mufla a 650 °C durante ocho horas para recuperar 1.59 g de pentóxido de vanadio (teórico). El catalizador calcinado se pone a reaccionar con 7 mL de solución de NaOH al 10 % en peso y 1.102 mL de HNO<sub>3</sub>.

Como en las pruebas anteriores, se llevan a cabo varios lavados con agua destilada, que ahora quedan estandarizados en cinco lavados, cuya cantidad va del doble o al cuádruple del volumen utilizado de NaOH, dependiendo de la capacidad de humedecer y lixiviar el catalizador.

Después de agregar la solución de NaOH, se agregan 14 mL de agua destilada, se agitó la mezcla y se filtraron las insolubilidades. Esta operación se repitió para los cinco lavados.

Dado que el pentóxido de vanadio precipitado comprende un polvo muy fino que se va por el filtro, se centrifugaron los primeros tres lavados, y debido a la mayor dilución de los últimos lavados, se llevó a sequedad en un rotavapor.

### 3.2.2 Corrida 2 Concentración de NaOH 20% en peso

Para esta segunda corrida se pesaron 31.824 g de catalizador gastado previamente calcinado en una mufla a 650 °C durante ocho horas, para recuperar 1.59 g de pentóxido de vanadio (teórico). El catalizador se pone a reaccionar con 3.5 mL de solución de NaOH al 20 % en peso y 1.102 mL de HNO<sub>3</sub>.

Se llevan a cabo cinco lavados con agua destilada de 28 ml cada uno.

Después de agregar la solución de NaOH al 20% y se añadieron 28 mL de agua destilada y se filtraron los productos insolubles.



La solución del primer lavado, generalmente es muy densa, por lo que se pudo filtrar. Para los lavados subsecuentes fue necesario desecar las aguas madres, colocándolas en un rotavapor.

Dado que el producto desecado en el rotavapor contiene impurezas como nitratos, se lavó con 50 mL de agua destilada, esto es, colocando el pentóxido de vanadio sobre un papel filtro en un embudo buchner y con un matraz Kitasato conectado al vacío, y se enjuagó poco a poco y se dejó secar en el filtro.

Este lavado con agua destilada también se realizó para los productos obtenidos por desecación en la corrida anterior.

### 3.2.3 Comprobación de la técnica

De acuerdo con los resultados de todas las pruebas anteriores, se llegó a la técnica que a continuación se presenta y que reúne las condiciones óptimas para la recuperación del pentóxido de vanadio.

1. Se colocan 100 g de catalizador gastado (Ni-Mo/Alúmina) en una mufla y se lleva a una temperatura de 650 °C durante 8 h, con el fin de eliminar la mayor cantidad de hidrocarburos sin volatilizar el pentóxido de vanadio.
2. Pasado ese tiempo, se pesa el catalizador calcinado para saber la cantidad de hidrocarburo perdido. Se coloca el catalizador quemado en un vaso de precipitado de 250 mL y se añaden 7 mL de una solución de NaOH al 20% (ver tabla 3.3) mientras se agita con una espátula para obtener una mezcla más homogénea. (Precaución: la reacción es exotérmica por lo que el vaso elevará su temperatura). La reacción que se lleva a cabo se muestra a continuación.

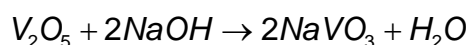


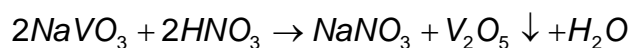


Tabla 3.3 Reactivos para comprobar la técnica.

Reactivo	Cantidad
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (5% <sub>w</sub> del catalizador) teórico	3.156 g
NaOH 20%	7 mL
HNO <sub>3</sub>	2.18 mL
H <sub>2</sub> O (destilada)	28 mL

Cuando el vaso de precipitado se haya enfriado, se añade poco a poco 27 mL de agua destilada sin dejar de agitar la mezcla.

3. Se filtra a vacío. Se coloca el papel filtro en un embudo buchner y se conecta el matraz kitasato al vacío y se filtra. En el papel filtro se quedará un producto verde olivo (se asume níquel en su mayor parte) y las aguas madres de color anaranjado que se van oscureciendo con el paso del tiempo.
4. Se trasvasan las aguas madres a un vaso de precipitado más pequeño y se agrega la cantidad estequiométrica de HNO<sub>3</sub> mientras se agita la solución, que primero se tornará rojiza y luego de color café ladrillo y que con el paso del tiempo (1 h aproximadamente) se tornará más espesa. La reacción es la siguiente.



El pH de la solución al agregar el HNO<sub>3</sub> será de aproximadamente 2.

5. Se lleva a sequedad la solución en un rotavapor para obtener un producto de color café ladrillo.
6. Se prepara un embudo buchner en un matraz Kitasato con un papel filtro para hacer un lavado del producto obtenido con abundante agua. Se coloca el



producto sobre el papel filtro y se comienza el lavado (con 50 mL aproximadamente de agua destilada), extendiendo bien el polvo para optimizar el área de contacto.

7. El producto se deja el mayor tiempo posible filtrando al vacío para luego colocarse en el desecador.
8. El producto obtenido va del color café chocolate a café-ladrillo. Las aguas del lavado van del amarillo claro al anaranjado claro.

Esta prueba se realizó por triplicado.

### 3.3 Caracterización del producto obtenido

El pentóxido de vanadio obtenido a partir de las diferentes pruebas fue caracterizado por medio de espectroscopía de infrarrojo y las muestras más representativas por medio de fluorescencia de rayos x.

#### 3.3.1 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía molecular es el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y, por lo tanto, de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), esta interacción será de diferente naturaleza. La molécula, al absorber la radiación infrarroja, cambia su estado de energía vibracional y rotacional. En el caso del estudio del espectro infrarrojo de muestras sólidas sólo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.<sup>27</sup>



Se utilizó un espectrofotómetro Varian 800 FT-IR Scmitar Series para la obtención de los espectros de los productos obtenidos. La técnica utilizada para la preparación de la muestra de las que se obtuvieron los espectros fue mediante la elaboración de pastillas de los productos obtenidos de cada prueba.

### 3.3.2 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X

Es una técnica empleada, normalmente, cuando se quiere conocer con rapidez la composición elemental exacta de una sustancia. Mediante esta técnica es posible determinar todos los elementos de la tabla periódica, desde el flúor hasta el uranio, en muestras sólidas, en polvos y en líquidos. Asimismo mediante la utilización de los patrones adecuados es posible realizar el análisis cuantitativo de los elementos presentes.

La fluorescencia de rayos X se aplica al estudio de aleaciones, minerales, rocas, catalizadores, recubrimientos (pinturas, barnices, esmaltes). También, se puede utilizar para la determinación de elementos traza en productos petrolíferos, conservas alimenticias, residuos industriales y urbanos, etc.<sup>28</sup>

Se utilizó un Alloy Analyzer NITON XLi-800 Series Version 3.7, que cuenta con una fuente radiactiva de isótopos de Americio 241 que emite fluorescencia de rayos X (XRF). La muestra fue colocada en la cabina y radiada por 20 segundos para la determinación de los metales presentes. Para llevar a cabo el análisis, la muestra no requiere de ningún tratamiento previo, únicamente se asegura que esté totalmente seca.



## 4. RESULTADOS

Los resultados obtenidos de acuerdo con las técnicas anteriores, se muestran a continuación de la misma manera como fueron desarrollados.

### 4.1 Experimento 1 Concentración de NaOH constante

Las pruebas realizadas al pentóxido de vanadio (proporcionado por el laboratorio) puesto a reaccionar con NaOH al 5%, a diferentes temperaturas de éste, arrojaron los siguientes resultados, tanto para determinar la temperatura óptima como para conocer los colores en los que se puede presentar el  $V_2O_5$  libre de impurezas.

#### 4.1.1 Determinación de la temperatura de reacción de NaOH

A continuación se presentan en la tabla 4.1 los resultados de las pruebas realizadas a 2 g de pentóxido de vanadio proporcionado por el laboratorio, puesto a reaccionar con una solución de NaOH a diferentes temperaturas.

Tabla 4.1 Cantidad de producto obtenido a diferentes temperaturas.

	T AMB. (21 °C±2 °)	T = 40 °C	T = 70 °C	T = 80 °C
Insolubilidad (g)	0.561	0.591	0.5	0.565
$V_2O_5$ (1 <sup>a</sup> ) (g)	0.684	0.332	0.386	0.667
$V_2O_5$ (2 <sup>a</sup> ) (g)	0.743	0.168	0.95	0.38
$V_2O_5?$ (3 <sup>a</sup> ) (g)	0.45	0.136	-	0.289
$V_2O_5?$ (4 <sup>a</sup> ) (g)	-	-	-	0.198
<b>TOTAL (g)</b>	<b>2.474</b>	<b>1.307</b>	<b>1.836</b>	<b>2.007</b>



De la tabla 4.1 concluimos que:

- El  $V_2O_5$  existente en el inventario del laboratorio 212 para llevar a cabo las pruebas contenía alrededor de 28% (de los 2 g de pentóxido proporcionado) de impurezas, ya que en todas las pruebas se presentaron insolubilidades que fueron filtradas después de añadir la solución de NaOH.
- La cantidad de  $V_2O_5$  recuperado fue aumentando conforme aumentó la temperatura de la solución de NaOH.

Debido al tamaño de la partícula del producto obtenido se requiere de varias filtraciones para la recuperación de la mayor cantidad de pentóxido de vanadio y el color del producto obtenido de cada filtración varía como sigue.

Tabla 4.2 Colores de los productos obtenidos en las diferentes filtraciones.

FILTRACIÓN	T AMB. (21 °C±2 °)	T = 40 °C	T = 70 °C	T = 80 °C
$V_2O_5$ (1 <sup>a</sup> )	Producto café-anaranjado oscuro	Producto café-anaranjado oscuro	Producto café-anaranjado oscuro	Producto café-anaranjado oscuro
$V_2O_5$ (2 <sup>a</sup> )	Producto anaranjado brillante	Producto anaranjado brillante	Producto café chocolate	Producto anaranjado brillante en polvo
$V_2O_5$ (3 <sup>a</sup> )	Producto café oscuro	Producto café-anaranjado oscuro	-	Producto anaranjado brillante en cristales
$V_2O_5$ (4 <sup>a</sup> )	-	Producto café-chocolate	-	Producto café-chocolate

De los resultados mostrados en la tabla 4.2 tenemos que:

- El color del producto obtenido va desde el anaranjado brillante hasta el café claro.



Cada producto obtenido de las reacciones y subsecuentes filtraciones fueron caracterizados mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo y los espectros más representativos se muestran a continuación:

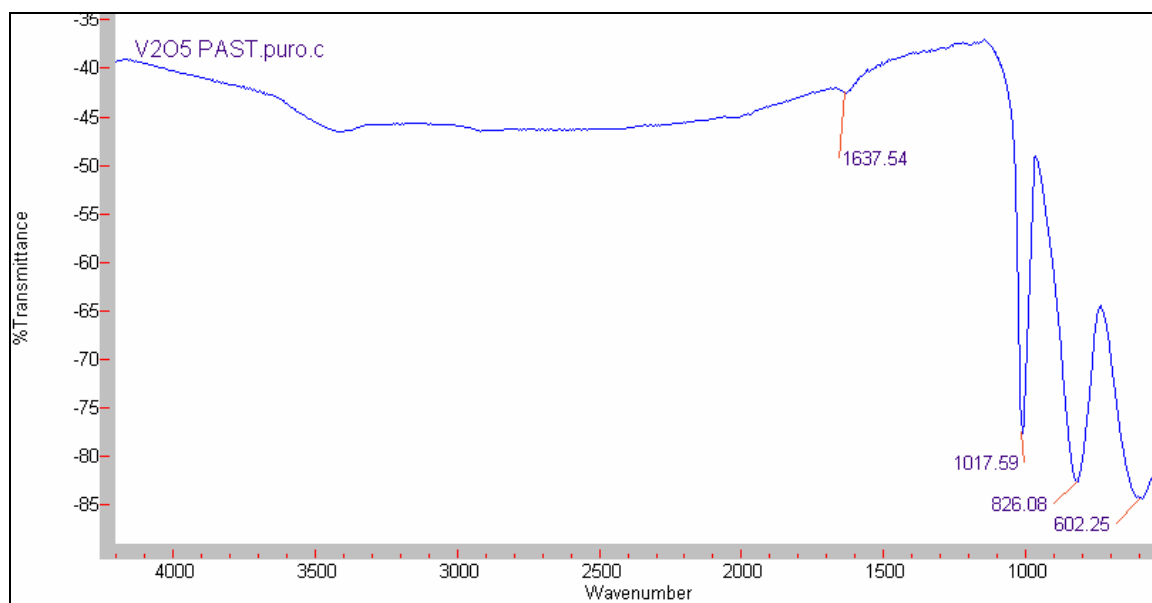


Figura 4.1 Espectro de IR de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro.

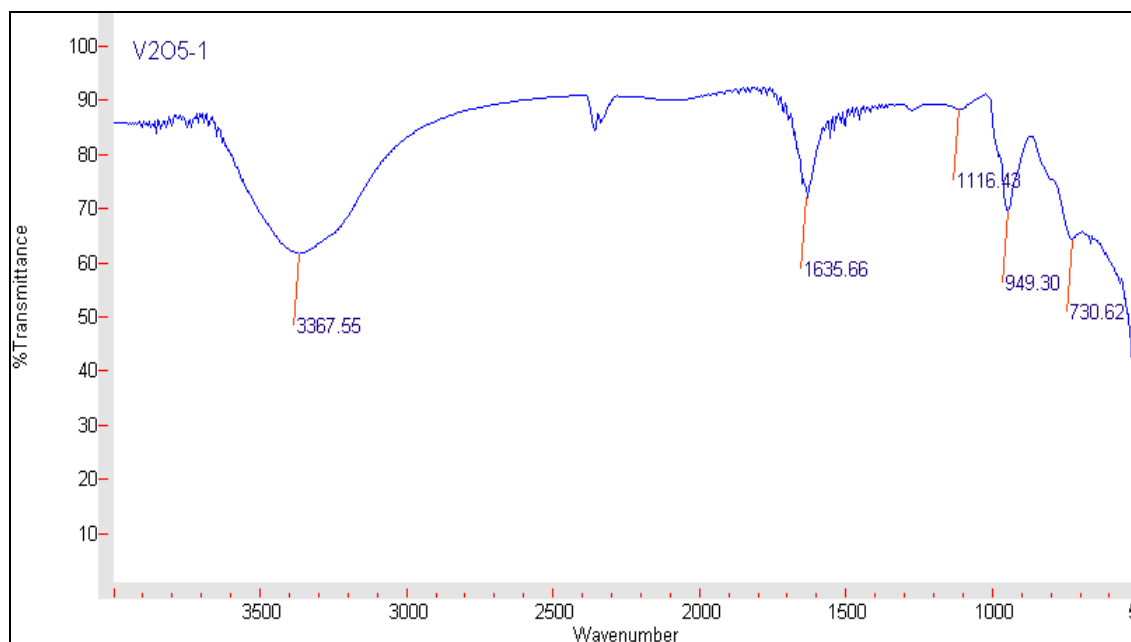


Figura 4.2 Espectro de IR de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> T<sub>amb</sub>, 1<sup>a</sup> filtración.

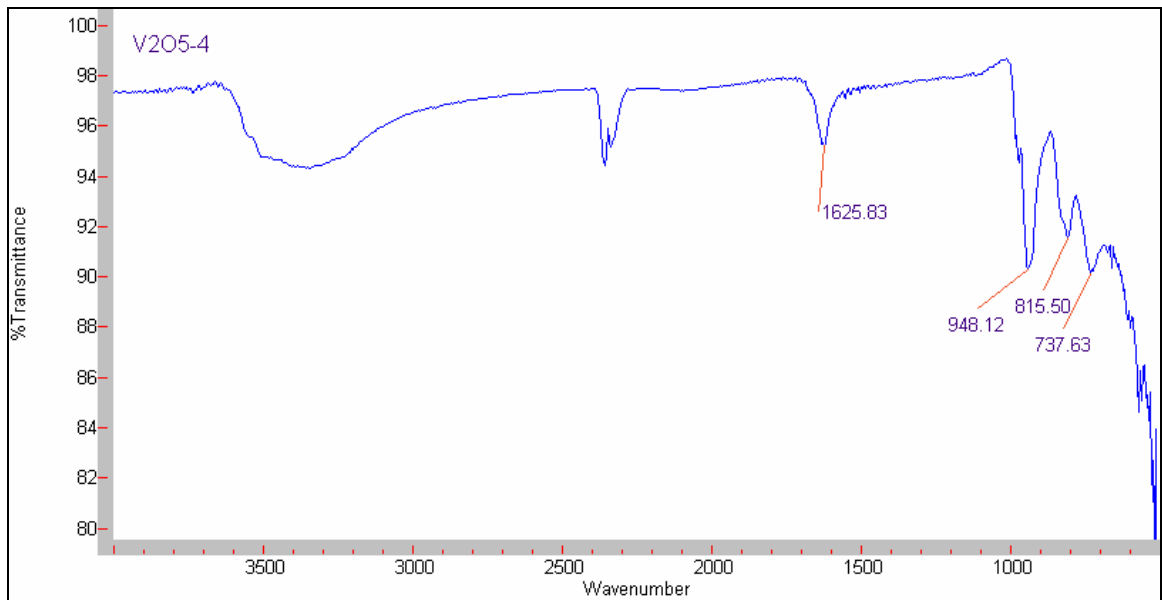


Figura 4.3 Espectro de IR de  $V_2O_5$  T = 40 °C, 1ª filtración

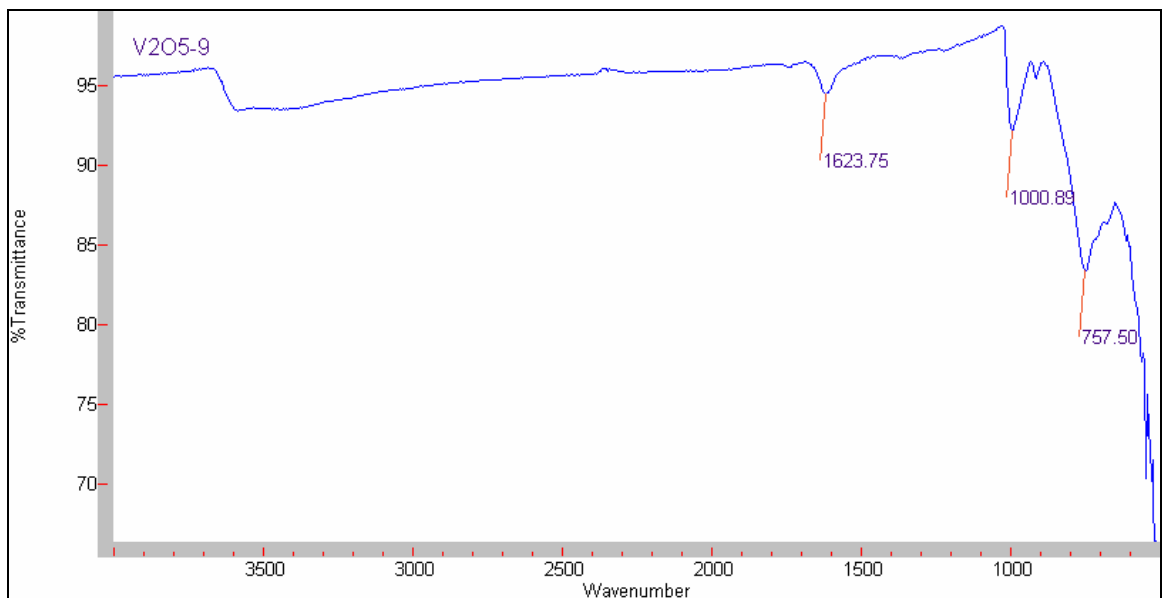


Figura 4.4 Espectro de IR de  $V_2O_5$  T = 70 °C, 2ª filtración.

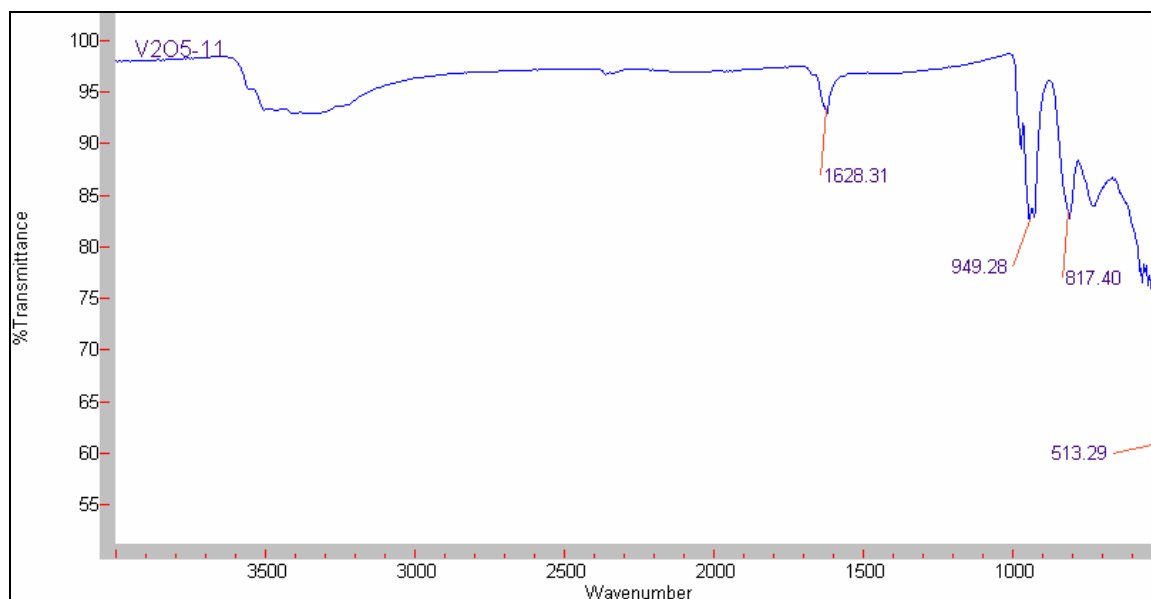


Figura 4.5 Espectro de IR de  $V_2O_5$  T = 80 °C, 2ª filtración.

De las figuras anteriores podemos concluir que:

- Los resultados del análisis de la espectroscopia de infrarrojo mostraron que las bandas del producto obtenido son similares a las encontradas en la literatura<sup>29</sup> para el pentóxido de vanadio y a las conseguidas de las pruebas realizadas al  $V_2O_5$  puro, pero difieren de éstas por un corrimiento a la derecha.

#### 4.1.2 Determinación de la temperatura de calcinación

Los resultados de la eliminación del hidrocarburo del catalizador gastado para las diferentes temperaturas de calcinación (450, 550 y 650 °C) se muestran a continuación en las tablas 4.3, 4.4 y 4.5.

**Tabla 4.3** Calcínación de catalizador gastado a 450 °C.

Catalizador		Pérdida de HC (g)	% pérdida de HC	promedio %	Desvest
Peso al Inicio (g)	Peso al Final (g)				
20.006	15.656	4.35	21.743	23.126	1.292
20.005	15.143	4.862	24.304		
20.008	15.34	4.668	23.331		

**Tabla 4.4** Calcínación de catalizador gastado a 550 °C.

Catalizador		Pérdida de HC (g)	% pérdida de HC	promedio %	Desvest
Peso al Inicio (g)	Peso al Final (g)				
20	15.947	4.053	20.265	22.642	2.271
20.008	15.432	4.576	22.871		
20	15.042	4.958	24.790		

**Tabla 4.5** Calcínación de catalizador gastado a 650 °C.

Catalizador		Pérdida de HC (g)	% pérdida de HC	promedio %	Desvest
Peso al Inicio (g)	Peso al Final (g)				
20.006	13.038	6.968	34.830	40.079	8.362
20.005	12.866	7.139	35.686		
20.009	10.06	9.949	49.723		

El catalizador gastado consiste en pellets de color negro intenso, como se muestra en la figura 4.6, pero después de la calcínación se torna de color café al amarillo, dependiendo de la temperatura a la que fue calcinado, lo que hace visible la pérdida del hidrocarburo, como se muestra en la figura 4.7.



Figura 4.6 Catalizador gastado antes de la calcinación.

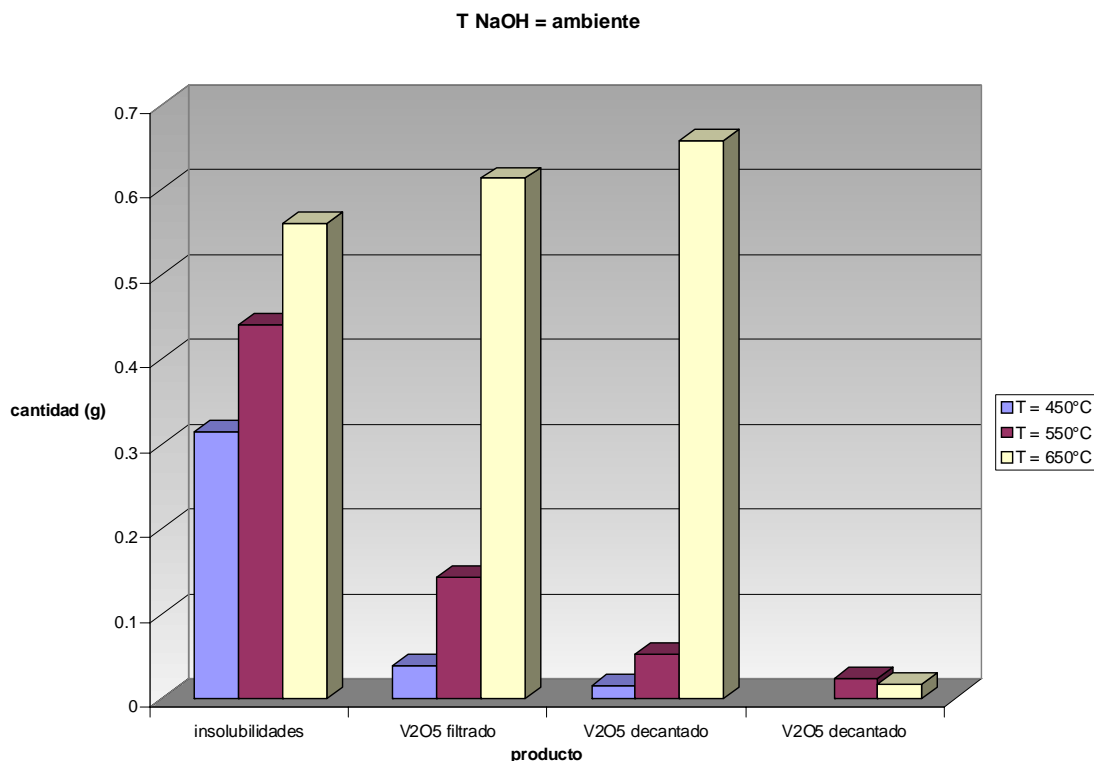


Figura 4.7 Catalizador gastado después de la calcinación.

Para cada temperatura de calcinación del catalizador gastado (450, 550 y 650 °C) se realizaron tres experimentos comparativos para determinar la temperatura óptima de la solución de NaOH (a temperatura ambiente, 21 °C aproximadamente, a T= 50 °C y 80 °C) a continuación se muestran las tablas con los resultados obtenidos.

Tabla 4.6 Obtención de  $V_2O_5$  con NaOH T=ambiente y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.

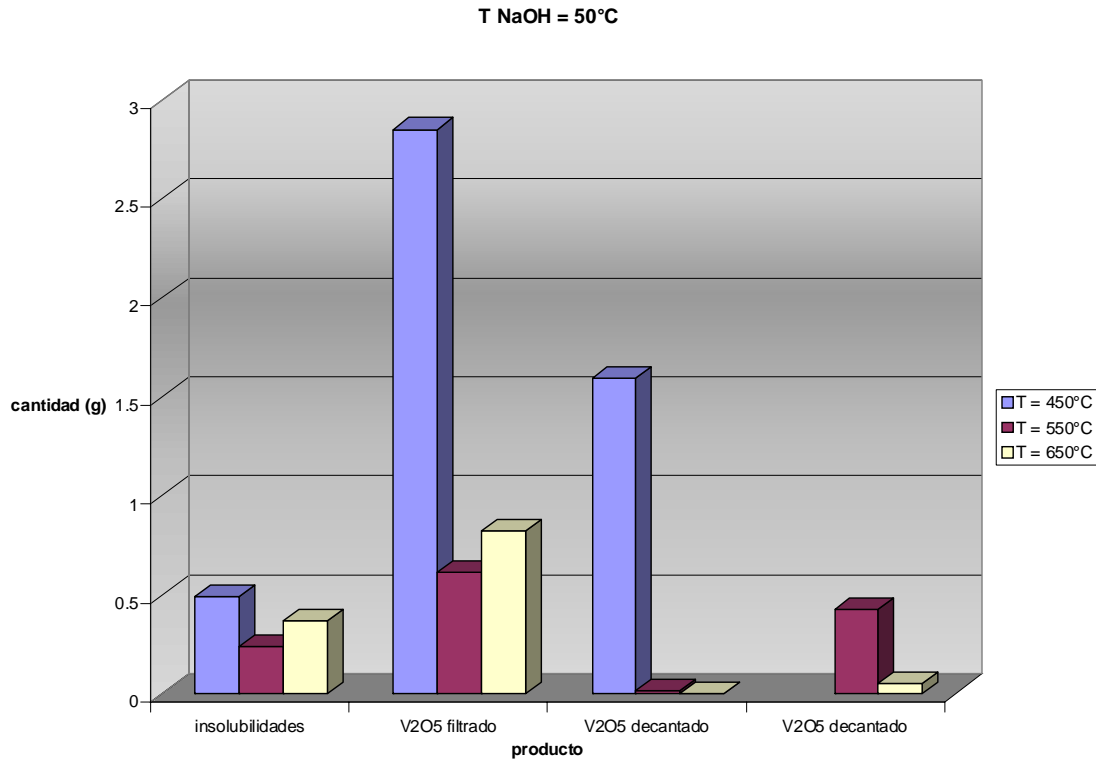
	T = 450°C	T = 550°C	T = 650°C
Insolubilidades (g)	0.314	0.441	0.56
$V_2O_5$ filtrado (g)	0.038	0.143	0.613
$V_2O_5$ decantado (g)	0.015	0.052	0.658
$V_2O_5$ decantado (g)	-	0.024	0.017
<b>TOTAL (g)</b>	<b>0.053</b>	<b>0.219</b>	<b>1.303</b>



*Gráfica 4.1* Obtención de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con solución de NaOH T=ambiente y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.

*Tabla 4.7* Obtención de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con solución de NaOH T = 50 °C y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.

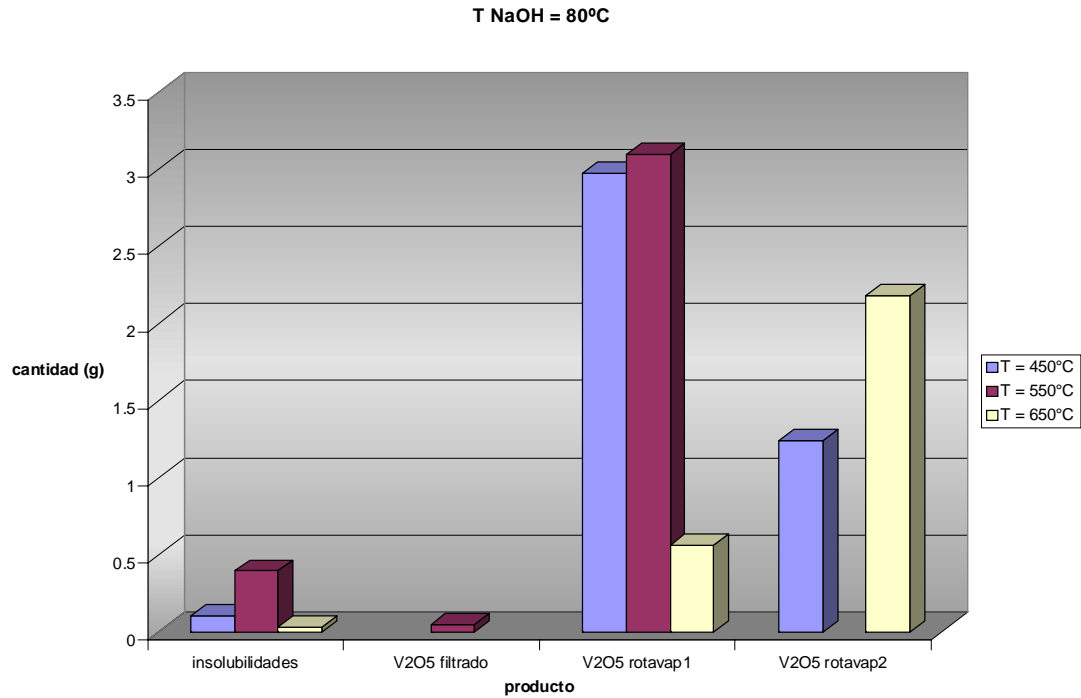
	T = 450°C	T = 550°C	T = 650°C
Insolubilidades (g)	0.493	0.239	0.365
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> filtrado (g)	2.85	0.614	0.825
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> decantado (g)	1.592	0.015	0.002
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> decantado (g)		0.426	0.051
<b>TOTAL (g)</b>	<b>4.48</b>	<b>1.055</b>	<b>0.878</b>



**Gráfica 4.2** Obtención de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con solución de NaOH T = 50 °C y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.

**Tabla 4.8** Obtención de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con solución de NaOH T = 80 °C y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.

	T = 450°C	T = 550°C	T = 650°C
Insolubilidades (g)	0.1	0.394	0.034
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> filtrado (g)		0.05	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rotavap1 (g)	2.973	3.095	0.559
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rotavap2 (g)	1.239		2.175
<b>TOTAL (g)</b>	<b>4.212</b>	<b>3.145</b>	<b>2.734</b>



Gráfica 4.3 Obtención de  $V_2O_5$  con solución de NaOH T=80 °C y diferentes temperaturas de calcinación de catalizador gastado.

El catalizador gastado, después de su tratamiento con la solución de NaOH y los diferentes lavados con agua destilada, pierde su forma e incluso, gran parte de él se vuelve polvo, como se muestra en la figura 4.8.



Figura 4.8 Catalizador gastado después de tratamiento con solución de NaOH.



Todos los productos obtenidos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo y a continuación se muestran los más representativos.

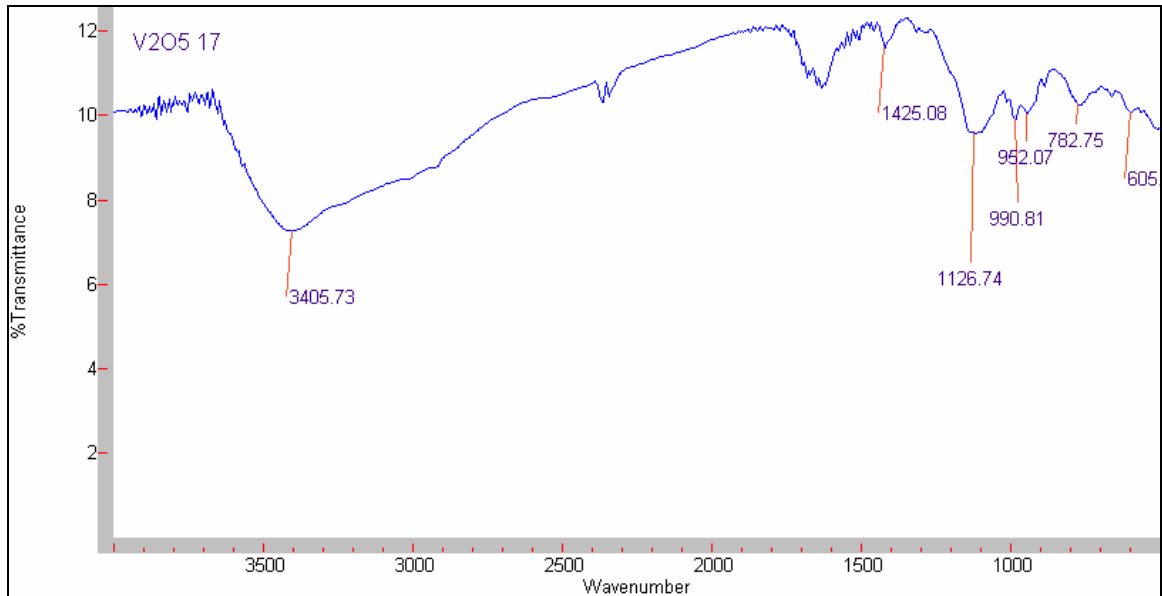


Figura 4.9  $V_2O_5$   $T_{\text{calcinación}} = 450\text{ }^\circ\text{C}$  ,  $T_{\text{NaOH}} = \text{ambiente}$ .

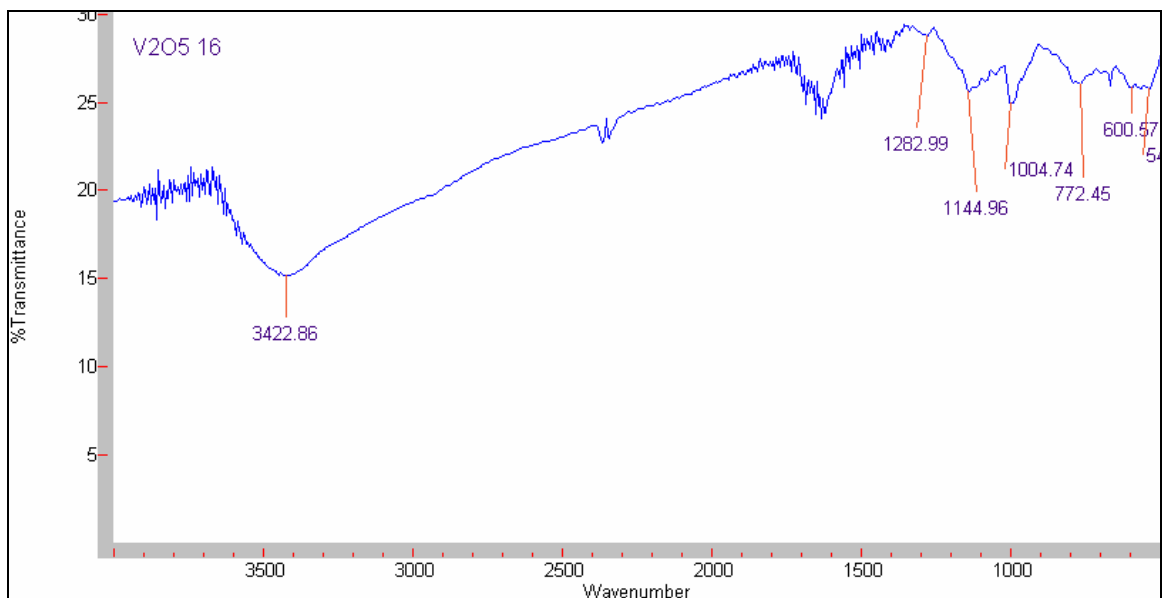


Figura 4.10  $V_2O_5$   $T_{\text{calcinación}} = 550\text{ }^\circ\text{C}$  ,  $T_{\text{NaOH}} = \text{ambiente}$ .

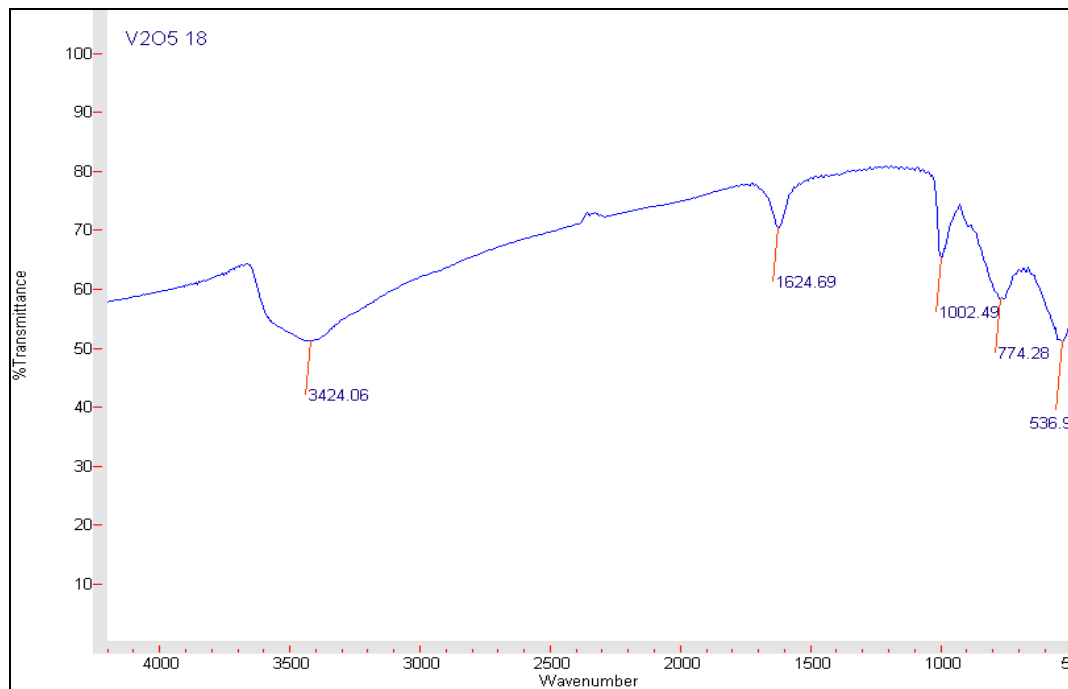


Figura 4.11  $V_2O_5$   $T_{\text{calcinación}} = 650\text{ }^\circ\text{C}$  ,  $T_{\text{NaOH}} = \text{ambiente}$ .

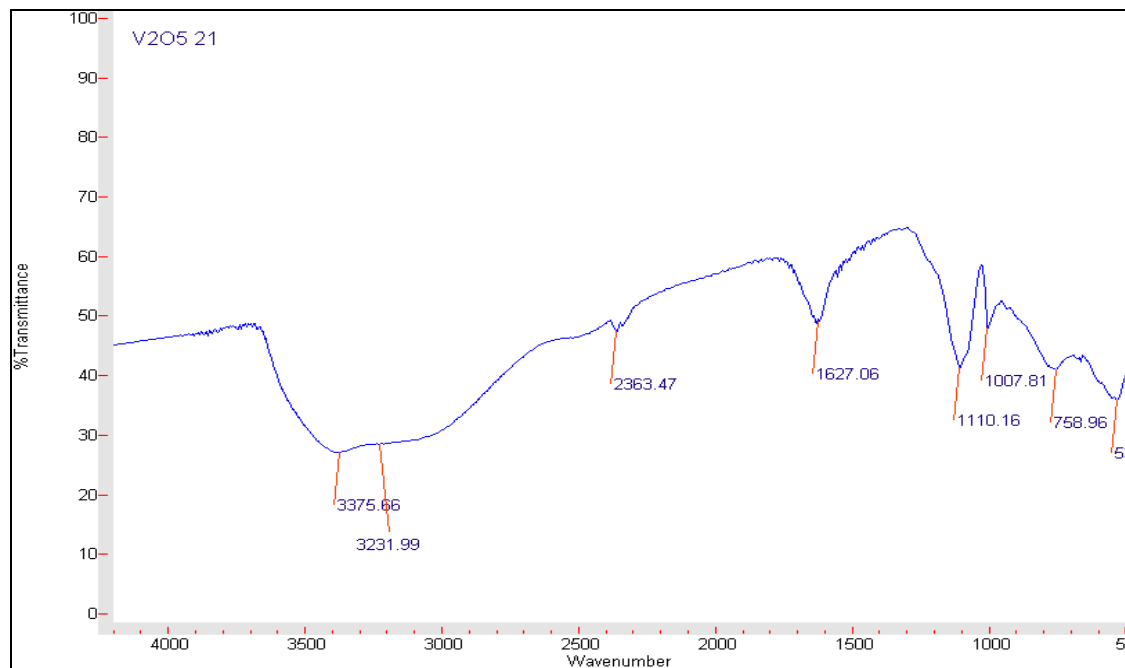


Figura 4.12  $V_2O_5$   $T_{\text{calcinación}} = 450\text{ }^\circ\text{C}$  ,  $T_{\text{NaOH}} = 50\text{ }^\circ\text{C}$ .

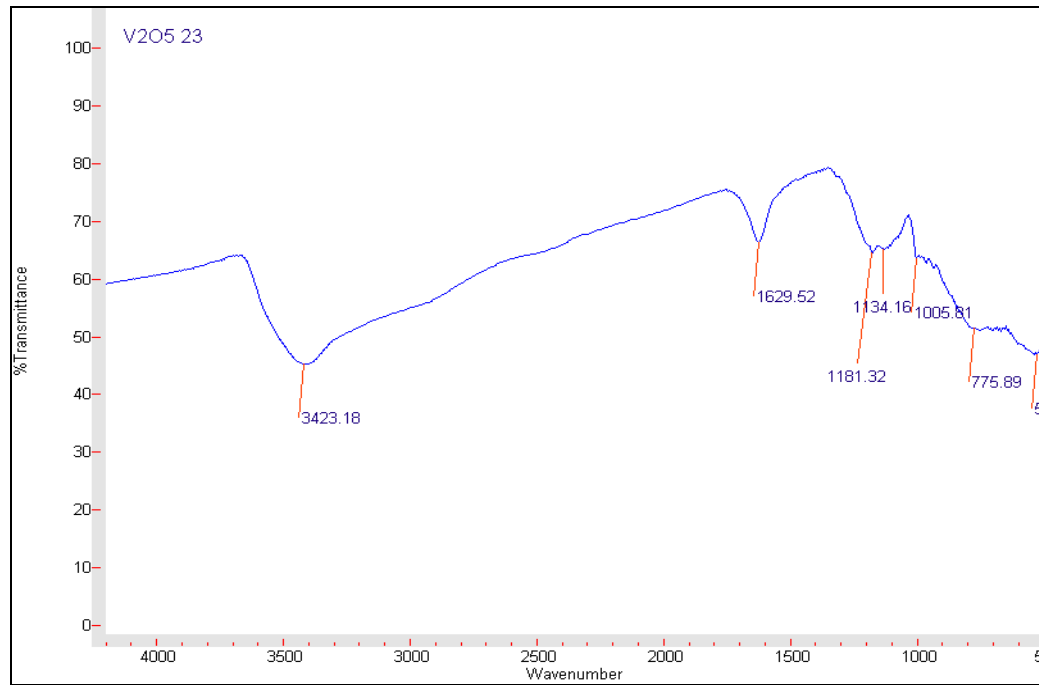


Figura 4.13  $V_2O_5$   $T_{\text{calcinación}} = 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{NaOH}} = 50\text{ }^\circ\text{C}$ .

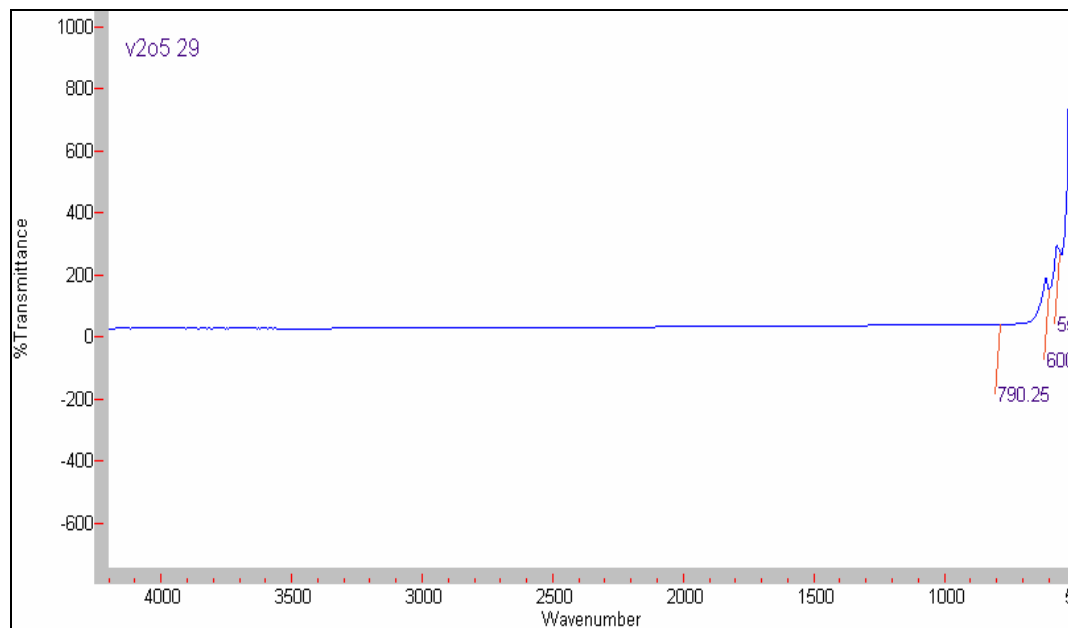


Figura 4.14  $V_2O_5$   $T_{\text{calcinación}} = 650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{NaOH}} = 50\text{ }^\circ\text{C}$ .

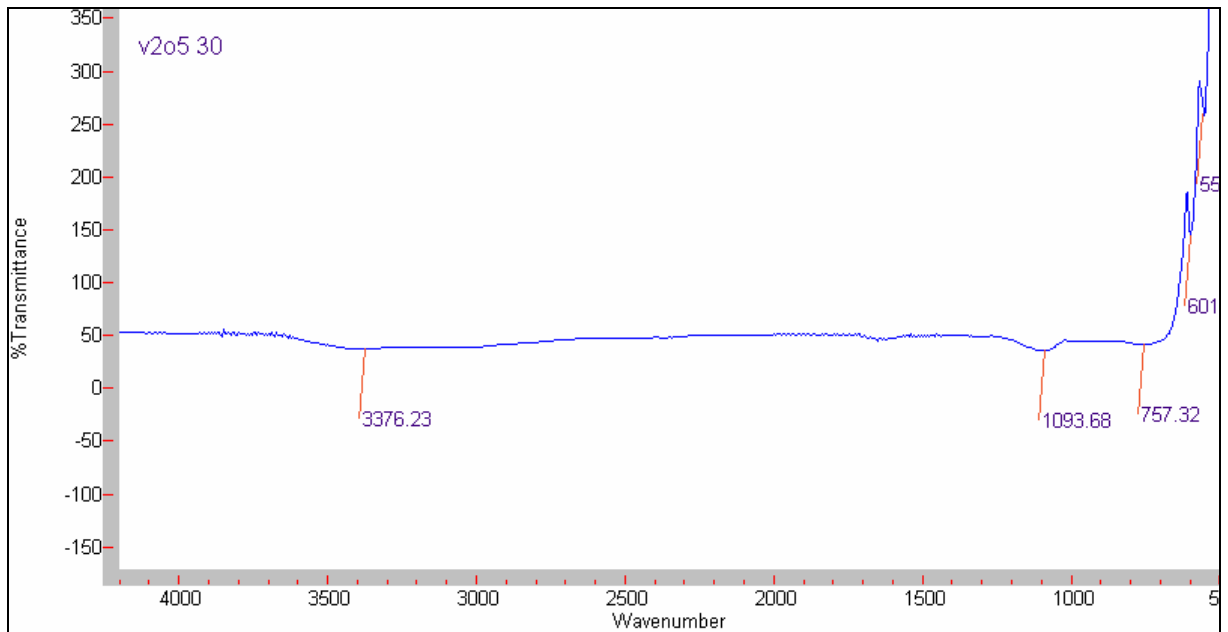


Figura 4.15  $V_2O_5$   $T_{\text{calcinación}} = 450\text{ }^{\circ}C$ ,  $T_{NaOH} = 80\text{ }^{\circ}C$ .

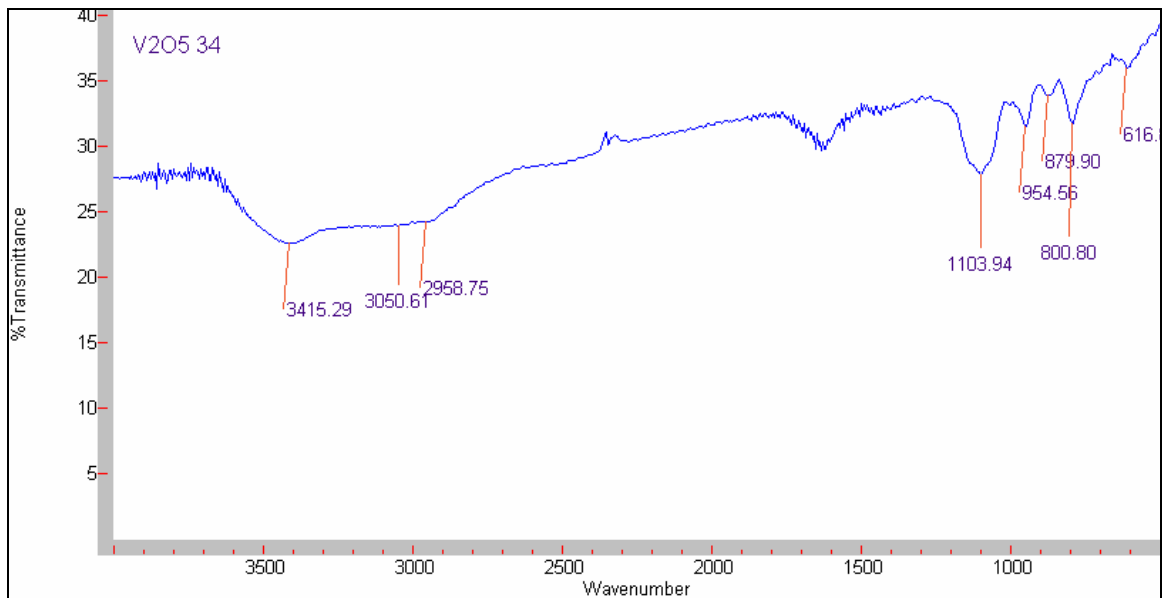


Figura 4.16  $V_2O_5$   $T_{\text{calcinación}} = 550\text{ }^{\circ}C$   $T_{NaOH} = 80\text{ }^{\circ}C$ .

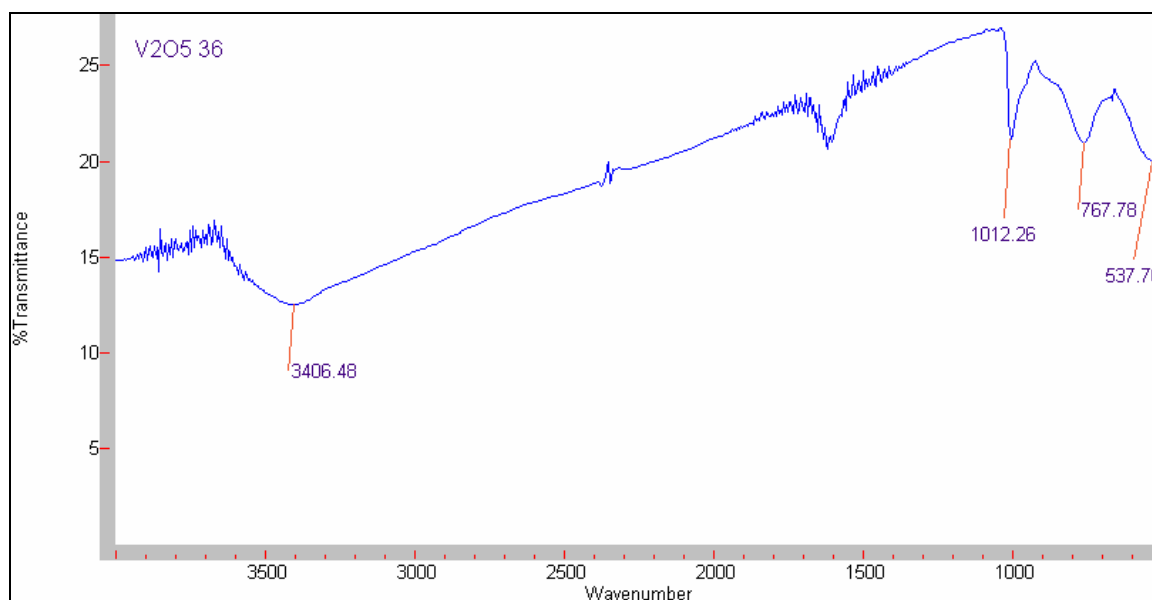


Figura 4.17  $V_2O_5$   $T_{\text{calcinación}} = 650\text{ }^\circ\text{C}$   $T_{\text{NaOH}} = 80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los resultados fueron analizados por medio de espectroscopia de infrarrojo dando lo siguiente:

- La mayor cantidad de  $V_2O_5$  se obtuvo con una temperatura de calcinación de 650  $^\circ\text{C}$ . Ver tabla 4.6.
- A diferencia de lo que se esperaba, el espectro de infrarrojo del producto extraído con la solución de NaOH a  $T=80\text{ }^\circ\text{C}$  (ver figuras 4.15 y 4.16) no corresponde al del  $V_2O_5$  sino a posibles óxidos de molibdeno.
- La mejor temperatura para extraer el  $V_2O_5$  resultó ser la ambiente como se muestra en la figura 4.11.
- La calcinación a 550  $^\circ\text{C}$  tampoco arrojó buenos resultados, ya que el análisis de infrarrojo hecho a los productos obtenidos de las diferentes corridas muestran importantes diferencias de las bandas obtenidas, respecto al encontrado en la literatura. Ver figuras 4.13 y 4.16.



### 4.1.3 Comprobación de la técnica

Para la primera corrida se consideró un contenido de 5% en peso de pentóxido de vanadio en la muestra de catalizador gastado, que al ser tratado con la solución de NaOH, a temperatura ambiente y posteriormente con una solución de NaOH a 80 °C, se tiene que la cantidad de pentóxido obtenido es (ver tabas 4.9 y 4.10):

Tabla 4.9 Corrida 1 de comprobación de la técnica.

Cantidad de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)		
Esperado /teórico	De NaOH a 80°C	TOTAL
5	4.436	15.706

Tabla 4.10 Corrida 2 de comprobación de la técnica.

Cantidad de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g)		
Esperado /teórico	De NaOH a 80°C	TOTAL
5	4.023	16.405

La cantidad total de pentóxido obtenido contempla la extraída por medio de las diferentes filtraciones y la extracción con NaOH a 80 °C.

Los productos fueron caracterizados por medio de espectroscopia de infrarrojo y los resultados se muestran en las figuras 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21.

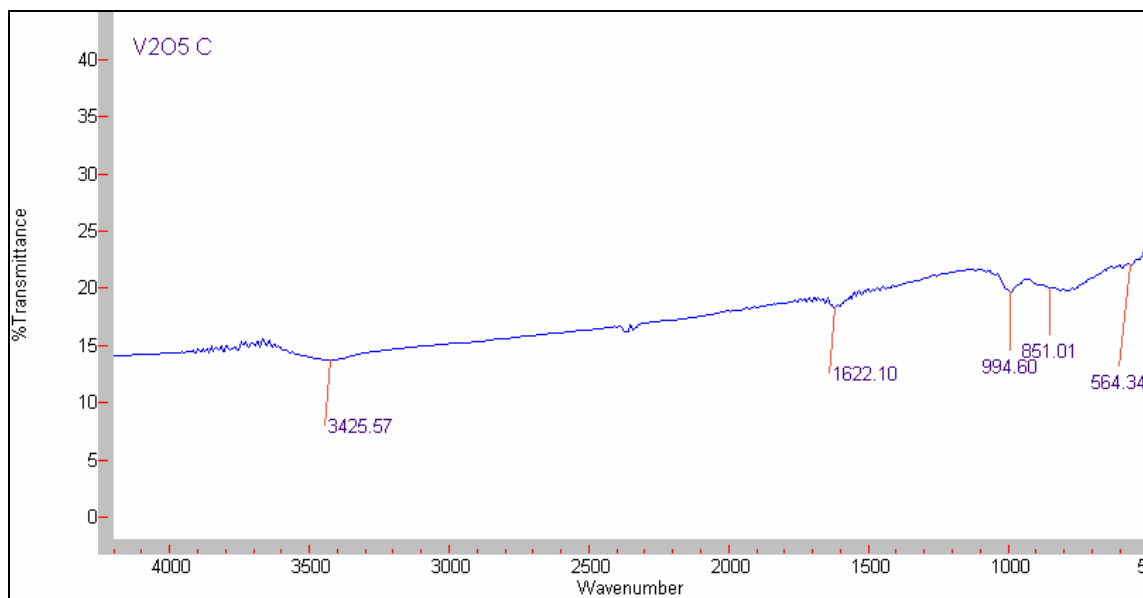


Figura 4.18  $V_2O_5$  obtenido de filtración a  $T_{NaOH}$  = ambiente C1.

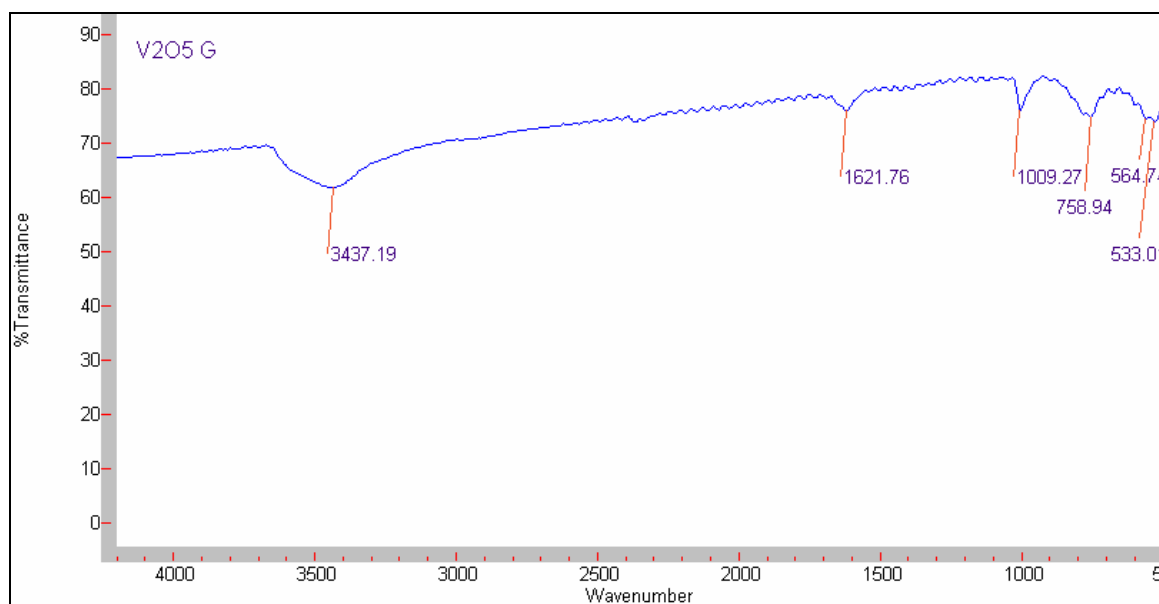


Figura 4.19  $V_2O_5$  obtenido de rotavaporar a  $T_{NaOH}$  = ambiente C1.

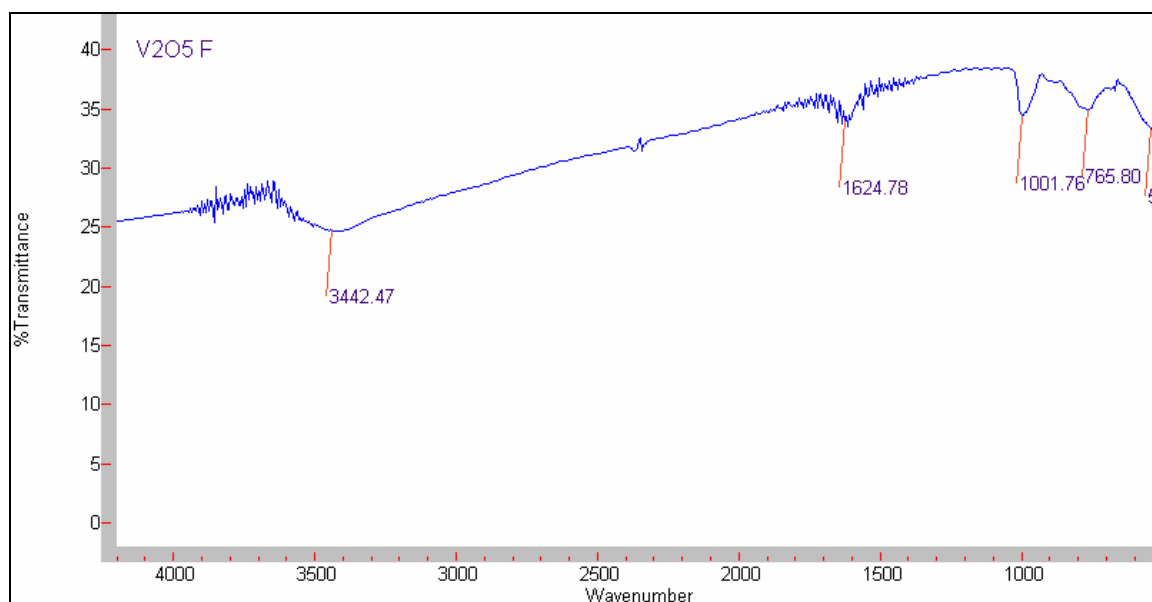


Figura 4.20  $V_2O_5$  obtenido de centrifugación a  $T_{NaOH}$  = ambiente C1.

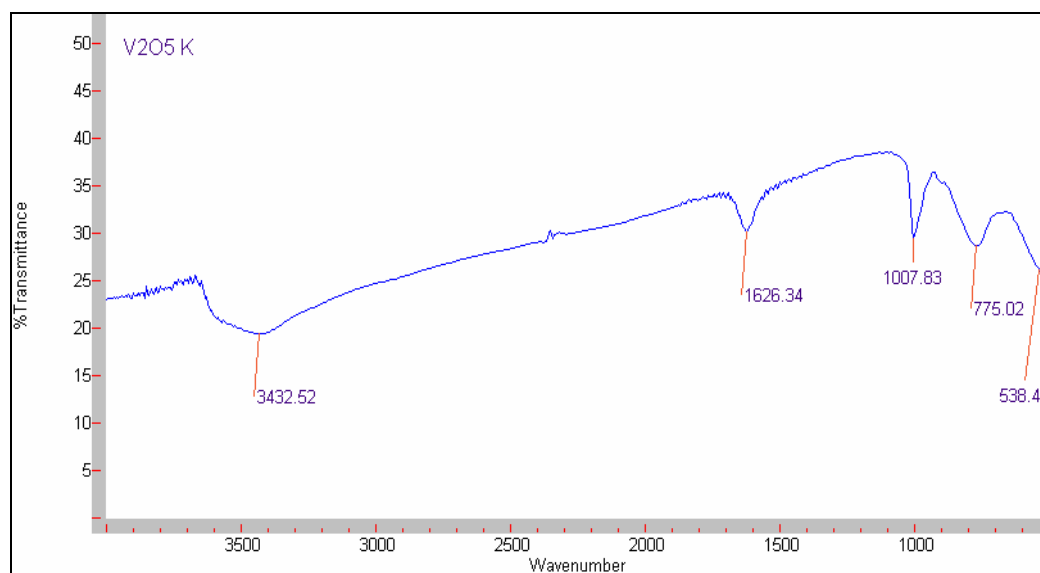


Figura 4.21  $V_2O_5$  obtenido a  $T_{NaOH}$  = 80 °C.

De los resultados anteriores se puede ver que:

- La cantidad de producto obtenido de la reacción mediante las subsecuentes filtraciones es mucho mayor a lo esperado, esto se atribuye a que el producto





está contaminado posiblemente con otros óxidos que formó el  $\text{NaVO}_3$ , es decir, hay otras especies con estados de oxidación diferentes o cloruros.

- Se llegó a la conclusión anterior debido a que en los primeros espectros de infrarrojo no están bien definidas las bandas, e incluso llegan a variar de las encontradas en la literatura. Por otra parte, el espectro de infrarrojo del pentóxido de vanadio obtenido con  $\text{NaOH}$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , es mucho más claro, por lo que se asume que contiene menos impurezas.
- Cabe destacar, que la mayoría de los productos obtenidos son de color café oscuro, y que con el paso de tiempo se oxidan volviéndose verdes, lo que quiere decir que no son estables y confirma la sospecha de que no todo el producto obtenido es pentóxido de vanadio,

A partir de las conclusiones anteriores, se procede a hacer un cambio, se utilizó  $\text{HNO}_3$  para la acidificación y por ende, la precipitación de los metavanadatos que reaccionaron para convertirse en  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

## 4.2 Experimento 2 Variación de la concentración de $\text{NaOH}$

Como se dijo anteriormente este experimento consta de dos partes, ya que se probó la reacción del  $\text{V}_2\text{O}_5$  con  $\text{NaOH}$  al 10% y al 20% para encontrar las condiciones óptimas para la recuperación del pentóxido de vanadio.

### 4.2.1 Corrida 1 Concentración de $\text{NaOH}$ 10% en peso

Para la primera corrida se obtuvieron los resultados que se observan en la tabla 4.11.



Tabla 4.11  $V_2O_5$  obtenido con NaOH al 10%.

No. de lavado	Cantidad de $V_2O_5$ (g)
Primero	1.28
Segundo	1.36
Tercero	0.713
Cuarto	1.15
Quinto	0.537
<b>TOTAL</b>	<b>5.04</b>
<b>TEÓRICO</b>	<b>1.591</b>

Todas las muestras de los diferentes lavados fueron caracterizadas por medio de espectroscopia de infrarrojo.

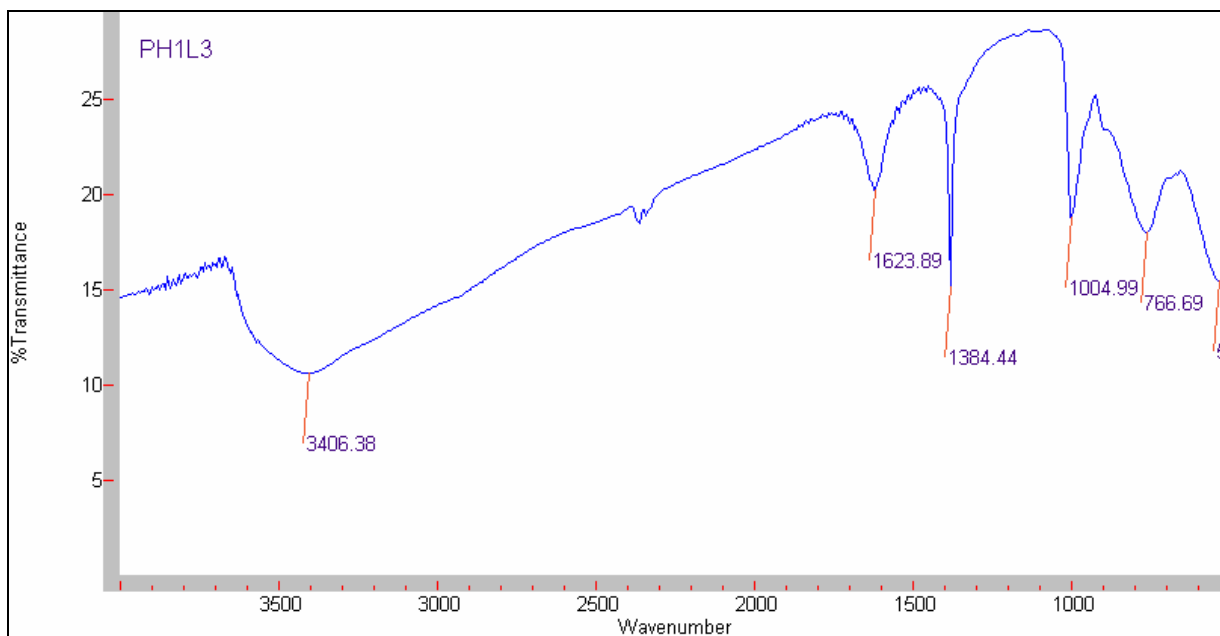


Figura 4.22  $V_2O_5$  obtenido del tercer lavado.

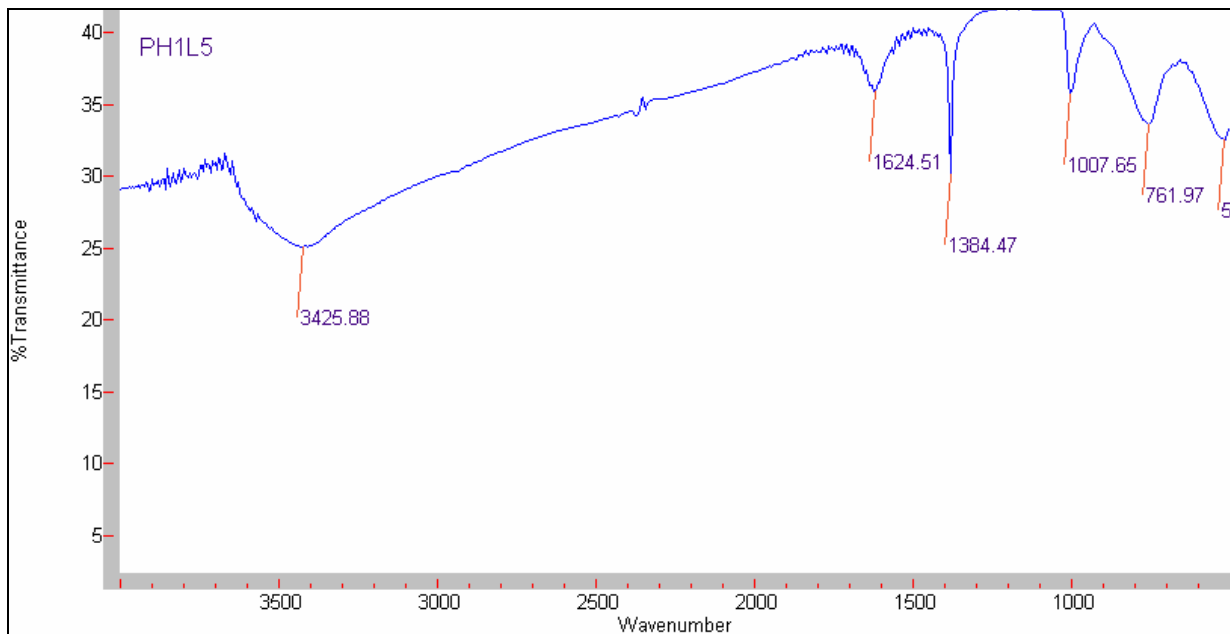


Figura 4.23  $V_2O_5$  obtenido del quinto lavado.

Se omiten los espectros de infrarrojo de los demás lavados debido a la similitud con los mostrados.

Con todo esto podemos concluir que:

- Los problemas con la acidificación con HCl se resolvieron, ya que ningún producto obtenido se siguió oxidando y el color de éste fue café ladrillo.
- Esto se refleja en los espectros de infrarrojo que se utilizan para caracterizar a las muestras, ya que las bandas están mejor definidas y son similares con las de la literatura consultada para el pentóxido de vanadio.
- Excepto por la banda de 1300 (ver figura 4.22 y 4.23) que no corresponde al pentóxido de vanadio y está presente en todas las muestras, el producto obtenido es  $V_2O_5$ , por lo que se asume que esa banda corresponde a  $NO_x$  formados de los metavanadatos.
- 

Debido a lo anterior se procede a realizar un lavado al  $V_2O_5$  obtenido con agua destilada para disolver los nitratos formados.

El producto lavado con agua destilada fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo, el espectro obtenido se puede ver en la figura 4.24 y 4.25.

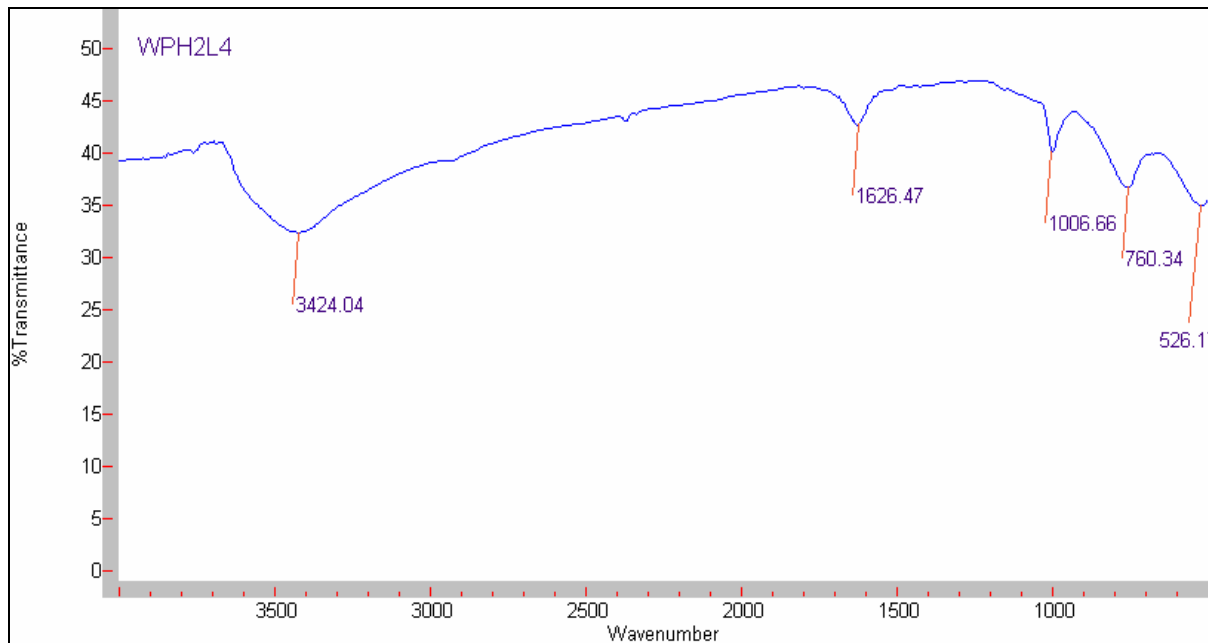


Figura 4.24  $V_2O_5$  obtenido después del lavado con  $H_2O$  destilada.

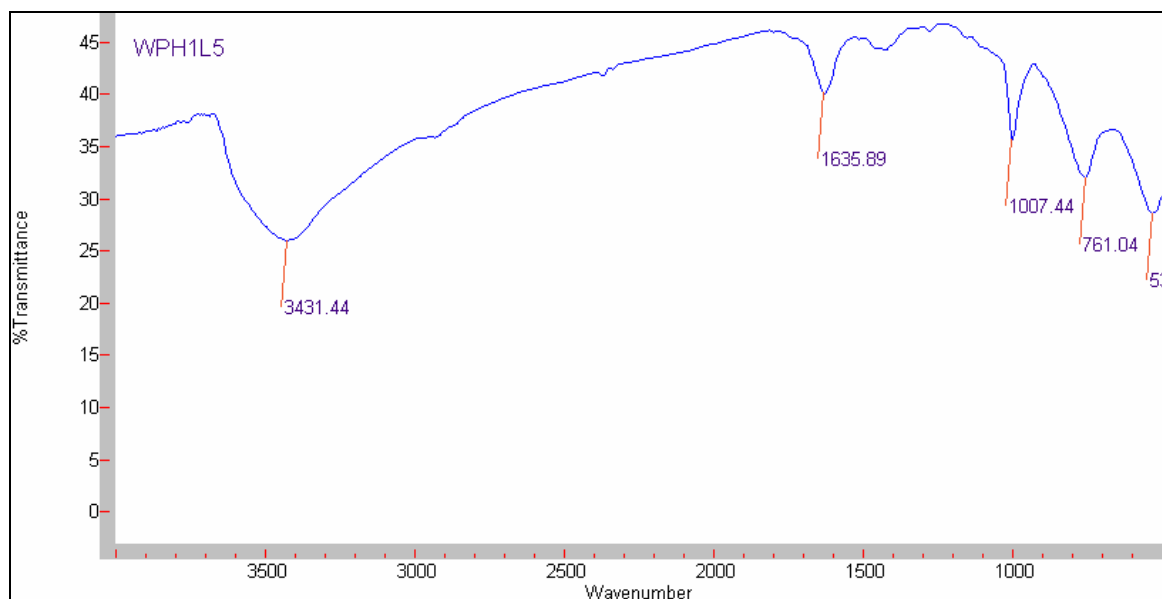


Figura 4.25  $V_2O_5$  obtenido después del lavado con  $H_2O$  destilada.



Con esto se puede decir que:

- La banda de 1300 desaparece con el lavado del producto, obteniendo así un espectro similar al encontrado en la literatura, es decir, se eliminaron las impurezas producidas por los nitratos.

#### 4.2.2 Corrida 2 Concentración de NaOH al 20% en peso

Para la segunda corrida se obtuvieron los resultados presentados en la tabla 4.12.

Tabla 4.12  $V_2O_5$  obtenido con NaOH al 20%.

No. de lavado	Cantidad de $V_2O_5$ (g)
Primero	2.031
Segundo	3.444
Tercero	1.123
Cuarto	0.786
Quinto	0.604
<b>TOTAL</b>	<b>7.988</b>
<b>TEÓRICO</b>	<b>1.591</b>

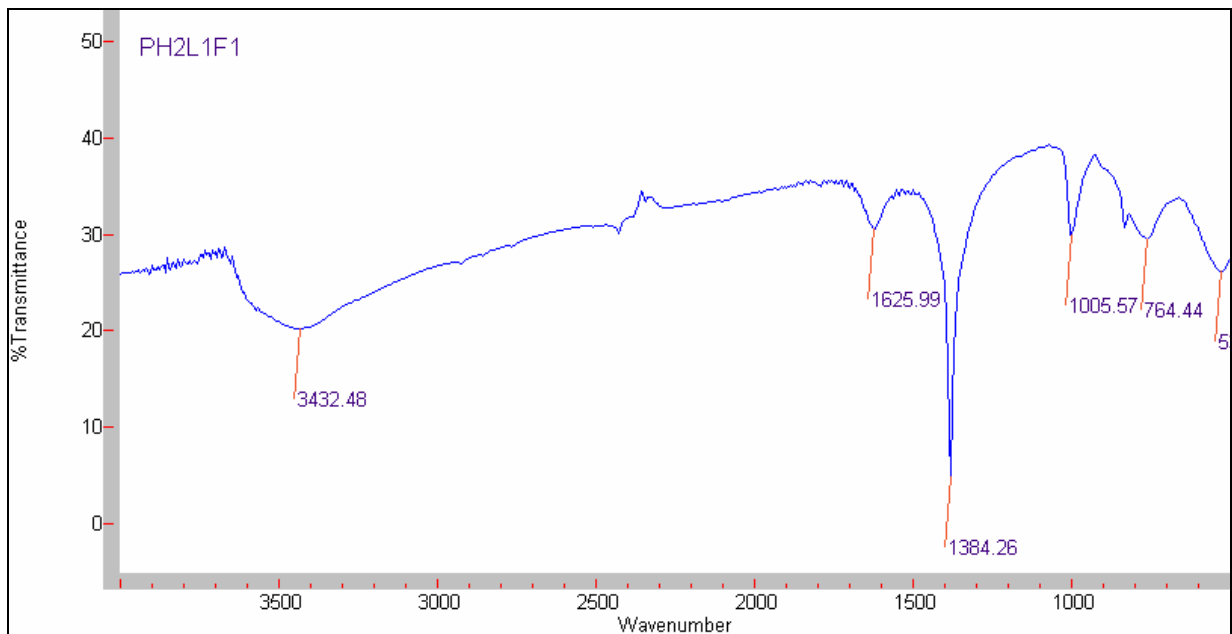


Figura 4.26  $V_2O_5$  obtenido del primer lavado.

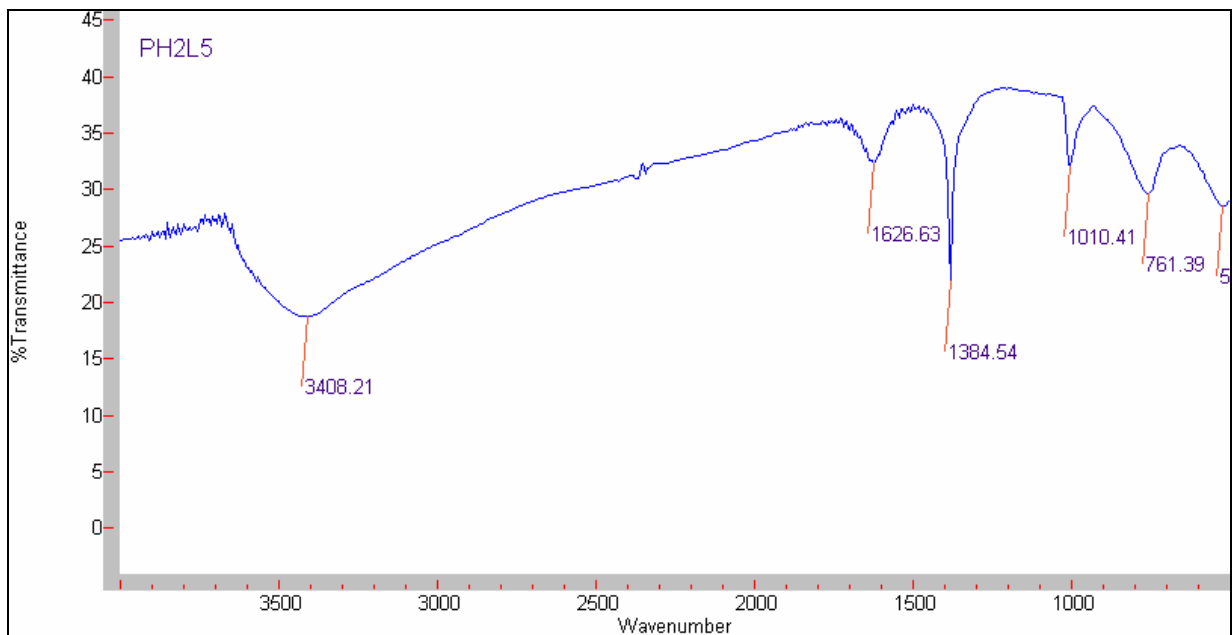


Figura 4.27  $V_2O_5$  obtenido del quinto lavado.

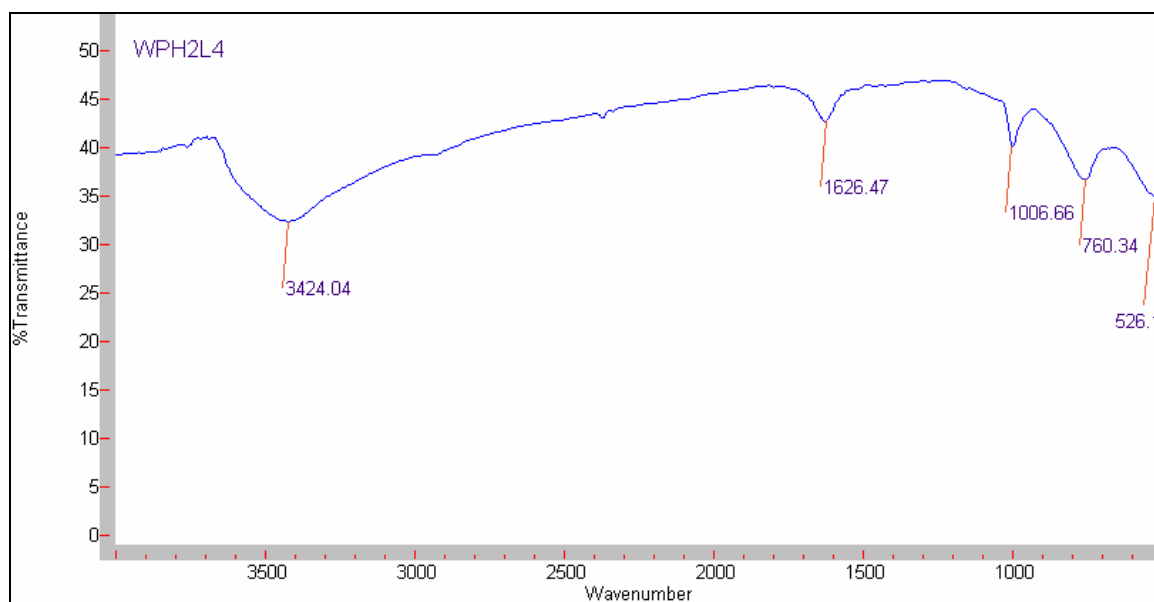


Figura 4.28  $V_2O_5$  obtenido después del lavado con  $H_2O$  destilada.

Se puede ver que:

- Como en la corrida anterior, el producto obtenido de las diferentes precipitaciones está contaminado con nitratos (ver figuras 4.26, 4.27 y 4.28) que se disuelven mediante un lavado del pentóxido de vanadio con agua destilada.
- Una mayor concentración de NaOH da como resultado un incremento en la obtención de pentóxido de vanadio a partir del catalizador gastado, como se puede ver en la tabla 4.12.

Comparando los resultados obtenidos por lavado, de ambas corridas, se elabora la tabla 4.13:



Tabla 4.13 Comparación de resultados obtenidos para dos corridas.

Procedencia	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> teo	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> exp	IR's	Pérdida	% pérdida
Centrifuga	0.034	-	X	0.034	100.0
Centrifuga	0.2	-	X	0.200	100.0
Centrifuga	0.713	0.058	:)	0.655	91.9
Rotavapor	0.2	0.167	:)	0.033	16.5
Rotavapor	0.2	0.179	:)	0.021	10.5
Rotavapor	0.2	0.162	:)	0.038	19.0

X No concuerda con IR de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro.

:) Si concuerda con IR de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puro.

De la tabla 4.13 se concluye que:

- Al lavar el producto con agua destilada, se pudieron eliminar los productos que no eran pentóxido de vanadio, situación que ocurrió con el producto obtenido en la primera corrida a partir de la centrifugación. Esta prueba se realizó a tres lavado diferentes obtenidos a partir de la centrifugación del precipitado, disolviéndose completamente los dos primeros (100% de pérdida de producto), o casi completamente (91.9% de pérdida).
- Se realizaron otras tres pruebas para los productos obtenidos a partir de llevar las muestras a sequedad en el rotavapor, dando resultados positivos, pues a pesar que se disolvía una parte del producto, el resto permanecía en el papel filtro.
- La caracterización por medio de espectroscopia de infrarrojo de los productos obtenidos arrojó resultados favorables, ya que las bandas obtenidas de las muestras son similares con las del espectro consultado en la literatura.



Lo anterior nos indica que la mejor opción para separar el pentóxido de vanadio de sus aguas madres (ver figura 4.29) es llevándolo a sequedad (ver figura 4.30), para luego lavarlo con agua destilada eliminando así las impurezas solubles.



Figura 4.29 Aguas madres de  $V_2O_5$



Figura 4.30  $V_2O_5$  llevado a sequedad

### 4.2.3 Comprobación de la técnica

De acuerdo a las conclusiones obtenidas de las pruebas anteriores, se llegó a la técnica planteada en el capítulo anterior, dando los siguientes resultados, que se muestran en las tablas 4.14, 4.15 y 4.16. Donde la temperatura de óptima de calcinación fue a 650 °C y la temperatura de la solución de NaOH fue ambiente (21 °C aproximadamente).

Tabla 4.14 Comprobación de la técnica. Corrida 1.

$V_2O_5$ s/lavar (g)	$V_2O_5$ lavado (g)	$V_2O_5$ teo (g)	Impurezas (g)	% perdida
11.758	8.208	3.156	3.55	30.192

Tabla 4.15 Comprobación de la técnica. Corrida 2.

$V_2O_5$ s/lavar (g)	$V_2O_5$ lavado (g)	$V_2O_5$ teo (g)	Impurezas (g)	% perdida
5.011	2.403	1.600	0.803	16.029



Tabla 4.16 Comprobación de la técnica. Corrida 3.

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> s/lavar (g)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> lavado (g)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> teo (g)	Impurezas (g)	% perdida
1.662	0.727	0.506	0.221	13.303

De los resultados de las pruebas anteriores se puede decir que:

- A pesar de los lavados con agua destilada, la cantidad de producto obtenido es superior a la deseada, esto debido a la obtención de óxidos de molibdeno junto con el pentóxido de vanadio.
- La dificultad para evitar que el pentóxido de vanadio se quede en el papel filtro, persiste, ya que al lavado, algo del pentóxido de vanadio se va junto con las aguas de enjuague.
- El producto obtenido es de color café anaranjado, como se puede ver en la figura 4.31, e insoluble en agua, por lo que se asume pentóxido de vanadio impuro.



Figura 4.31 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenido con la metodología propuesta.



### 4.3 Caracterización del producto obtenido

Sólo se muestran los resultados de la caracterización de los productos más representativos, ya sea en esta sección o en las secciones anteriores.

#### 4.3.1 Espectroscopia de infrarrojo

Los resultados de la espectroscopia de infrarrojo se muestran a lo largo del desarrollo de este capítulo, exponiendo únicamente los más representativos para cada experimento.

#### 4.3.2 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X

Por medio de esta técnica se analizaron las siguientes muestras:

- El catalizador gastado antes y después de la etapa de calcinación a diferentes temperaturas.

*Tabla 4.17* Metales encontrados en el catalizador gastado antes de la calcinación.

Metales encontrados	Cantidad (% en peso)
Mo	23.53
Nb	1.2
Zr	0.27
Bi	0.38
Ni	16.1
Fe	1.02
V	56.41



La tabla 4.17 muestra los metales presentes en el catalizador gastado y como se puede ver, su mayoría consiste en vanadio y le siguen el molibdeno y el níquel, ya que son parte del catalizador. Los demás metales son las impurezas que trae el gasóleo consigo.

**Tabla 4.18** Metales encontrados en el catalizador gastado a diferentes temperaturas de calcinación.

Metales encontrados (% en peso)	Temperaturas de calcinación		
	650 °C	550 °C	450 °C
Mo	18.19	18.72	18.90
Nb	0.46	0.58	0.56
Zr	0.12	-	-
Bi	-	0.26	-
Ni	20.07	17.59	15.75
Fe	2.54	-	-
V	59.20	61.74	63.52

Como se ve en la tabla 4.18, la mayor cantidad de vanadio contenido en el catalizador gastado después de la calcinación se presenta a la temperatura de 450 °C y que la pérdida de pentóxido de vanadio es proporcional al aumento de la temperatura de calcinación.

La elección de la temperatura óptima de calcinación estuvo basada en la experimentación, ya que como se vio anteriormente, la mayor cantidad que se puede extraer de pentóxido de vanadio se da a la temperatura de 650 °C y no a 450 °C, esto debido a la presencia de hidrocarburos adheridos al catalizador y que impide la extracción del pentóxido.

b. El catalizador gastado después de reaccionar con el NaOH al 5%, 10% y 20%.



**Tabla 4.19** Metales encontrados en el catalizador gastado a diferentes concentraciones de NaOH con calcinación a 650 °C.

Metal presente	NaOH 5%	NaOH 10%	NaOH 20%
Pd	-	-	0.16
Mo	17.68	17.58	14.56
Nb	0.62	0.76	0.61
Zr	0.19	0.16	-
Bi	-	0.28	-
Ni	26.08	26.80	26.45
Fe	-	-	3.61
Cr	-	-	1.67
V	54.59	52.92	51.97

La tabla 4.19 muestra que la cantidad de vanadio va disminuyendo en el catalizador gastado conforme aumenta la concentración de NaOH con que se pone a reaccionar, por lo que se elige la concentración de 20% para una mayor extracción.

- c. Los productos insolubles en agua atrapados en la primera filtración al añadir NaOH y H<sub>2</sub>O destilada

**Tabla 4.20** Metales encontrados en los productos insolubles.

Metal encontrado	Cantidad (%en peso de muestra)
Mo	17.76
Nb	1.06
Zr	0.31
Bi	0.38
Ni	33.61
V	45.49



De la tabla 4.20 se puede decir que la mayor parte de los productos insolubles lo constituyen el níquel y el molibdeno (soporte del catalizador), además de óxidos de vanadio.

d. Algunos productos obtenidos de las reacciones de extracción del pentóxido de vanadio.

*Tabla 4.21* Metales encontrados (promedio) en los productos deseados.

Metal encontrado	Cantidad (% peso de muestra)
Mo	16.24
Nb	0.38
Ni	1.94
V	80.35

De los resultados mostrados en la tabla 4.21 se concluye que la mayor parte del producto obtenido consiste en óxidos de vanadio contaminado con óxidos de molibdeno.



## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 Experimento 1 Concentración de NaOH constante

Para conocer los efectos de las variaciones de las variables a considerar el desarrollo experimental se dividió en dos partes, en las cuales se determinará la temperatura óptima de reacción de la solución de NaOH y la temperatura de calcinación del catalizador gastado.

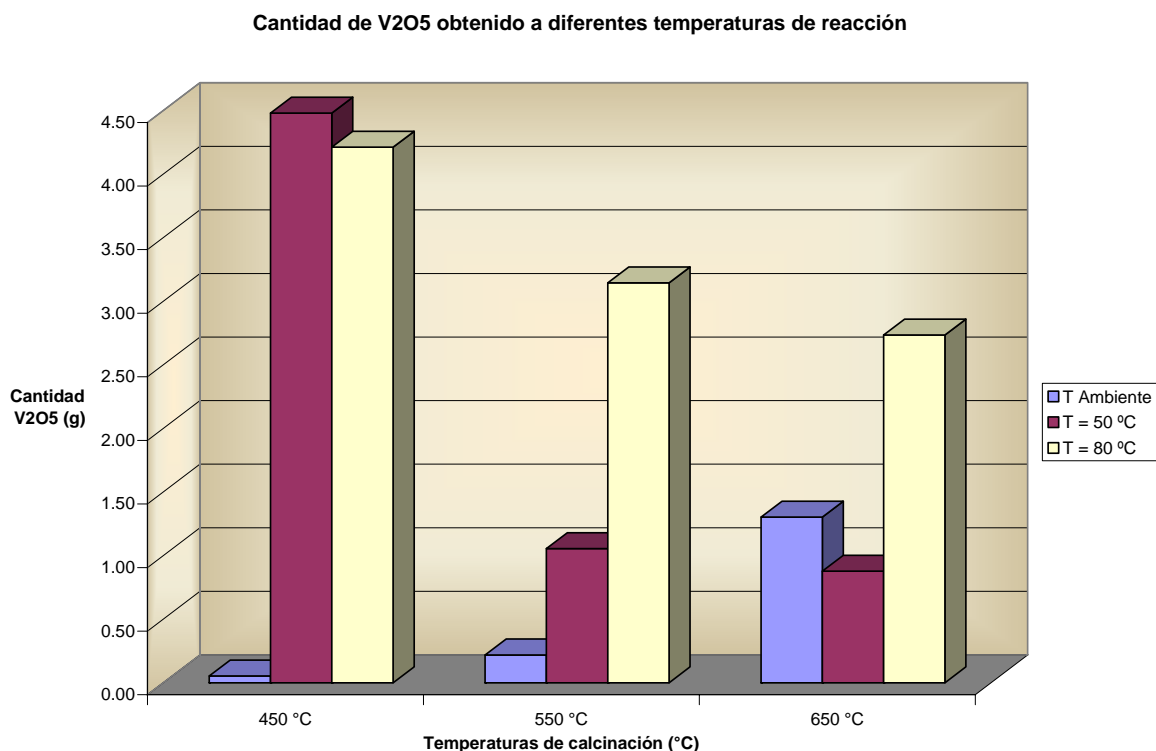
La experimentación se inició con base en los resultados obtenidos de la literatura<sup>30</sup> y en la metodología propuesta en las patentes consultadas,<sup>31,32</sup> proponiendo así la técnica experimental para llevar a cabo la búsqueda de las condiciones óptimas para la extracción del pentóxido de vanadio. Por lo que para iniciar, se buscó la temperatura óptima de la solución estableciendo la concentración de la solución de NaOH constante. Por lo que, de 20 g de catalizador gastado y calcinado a diferentes temperaturas y suponiendo que éste 4% en peso de pentóxido de vanadio (en este caso se esperan 0.8 g) se realizan nueve pruebas para la determinación de las condiciones óptimas de extracción.

De acuerdo a los resultados que se observan en la tabla 4.1 se nota una tendencia de incremento en la obtención de pentóxido de vanadio (el proporcionado por el laboratorio) al aumentar la temperatura de la solución de la NaOH con la que es extraído, por lo que a partir de estos resultados se realizó otra prueba, pero ahora, para llevar a cabo la extracción del pentóxido de vanadio a partir del catalizador gastado y previamente calcinado. Esta prueba se realizó para las diferentes temperaturas de calcinación y de reacción de la solución de NaOH y los resultados experimentales arrojaron los datos mostrados en la tabla 5.1 y en la gráfica 5.1.



**Tabla 5.1** Cantidad de  $V_2O_5$  obtenido a diferentes temperaturas de reacción.

$T_{NaOH}$ (°C)	Temperaturas de calcinación (°C)		
	450	550	650
Ambiente	0.05	0.22	1.30
50	4.48	1.06	0.88
80	4.21	3.15	2.73



**Gráfica 5.1** Cantidad de  $V_2O_5$  obtenido a diferentes temperaturas de reacción.

Los datos de la gráfica 5.1 nos indican que la cantidad de  $V_2O_5$  obtenido es mucho mayor a la esperada, por lo que para la siguiente secuencia de experimentos se supondrá que el pentóxido de vanadio contenido en el catalizador gastado será del 5% en peso, y esto se puede deber a que con el paso de los años de extracción de crudo, la concentración de metales pesados se incrementa.

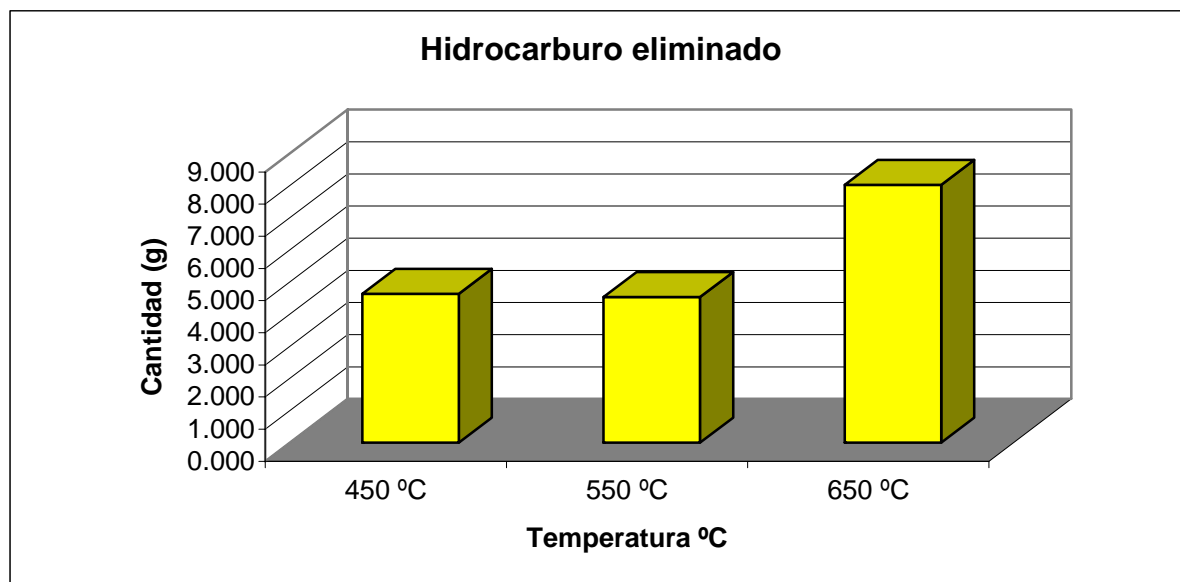




Un dato importante que cabe resaltar es que a pesar de que la mayor cantidad obtenida de pentóxido de vanadio se llevó a cabo a la temperatura de 80 °C o 50 °C, pero las muestras al ser caracterizadas no muestran las bandas características del espectro infrarrojo, por lo que estas temperaturas son descartadas. Decisión que llevó a la temperatura con la cual se obtuvo la mayor cantidad de pentóxido de vanadio, a la ambiente (aproximadamente 21 °C), cuyos espectros concuerdan con los encontrados en la literatura.<sup>26</sup>

De la gráfica 5.1 se observa que las mayores cantidades de producto se obtienen a mayores temperaturas de reacción de la solución de NaOH, esto significa que no solamente se está extrayendo el pentóxido de vanadio, sino también, otros metales no deseados, como el molibdeno o el níquel que contaminan el producto deseado. De ahí que se haya elegido la extracción con NaOH a temperatura ambiente y calcinando a 650 °C.

Por otro lado, con respecto al hidrocarburo eliminado, era de esperarse que la mayor cantidad se calcinara a las más altas temperaturas como se puede ver en la gráfica 5.2.



Gráfica 5.2 Hidrocarburo eliminado durante la calcinación.



De acuerdo a la gráfica 5.2, la mayor cantidad de hidrocarburo eliminado ocurre a la temperatura de 650 °C, lo que facilita la extracción del pentóxido de vanadio del catalizador gastado. Se eligió esta temperatura como límite ya que la temperatura de fusión del pentóxido de vanadio es de 690 °C.

Cabe resaltar que conforme aumenta la cantidad de catalizador a calcinar esta operación se dificulta debido que no todo puede estar en contacto permanente con la fuente de calor, por lo que se requiere de una agitación constante del producto para asegurar que todo el hidrocarburo adherido al catalizador sea eliminado.

Con lo reportado en la tabla 5.1 y el espectro de infrarrojo del gráfico 4.8 se determina que las mejores condiciones para la recuperación del  $V_2O_5$  son:

- Calcinación a 650 °C durante 8 h.
- Extracción del  $V_2O_5$  con NaOH a temperatura ambiente.

## 5.2 Experimento 2 Variación de la concentración de NaOH

Para lograr una extracción óptima del pentóxido de vanadio se realizaron varias corridas cambiando la concentración de la solución de NaOH, utilizando valores de 5, 10 y 20%.

El cambio de ácido clorhídrico por ácido nítrico surgió por la dificultad de obtener productos estables, es decir, que no se oxidaran con el paso del tiempo, cambiando de color, por lo que se optó por utilizar el sugerido por la literatura,<sup>33,34</sup> esto es, el ácido nítrico.

Las pruebas se llevaron a cabo de la siguiente manera, debido a que la mayor cantidad de agua está presente en la solución de NaOH menos concentrada y con esto se tiene una mayor área de contacto entre dicha solución y el catalizador gastado previamente calcinado. La concentración se aumentó y con ello aumentaron



los lavados posteriores con agua destilada para una extracción óptima. Estos lavados comenzaron siendo tres, pero durante la experimentación se encontró que la cantidad óptima de lavados eran cinco, aunque esto tenía sus repercusiones posteriores. Esto es, se presentó dificultad para la precipitación del pentóxido de vanadio, ya que la solución estaba demasiado diluida, por lo que se optó por llevarla a sequedad (concentrándola) y así obtener el producto deseado. De ahí se derivó la problemática de encontrar la mejor manera de separar el pentóxido de vanadio de sus aguas madres, por lo que se probaron, la centrifugación, la decantación, la filtración y finalmente la de llevarlo a sequedad en un rotavapor. Los métodos anteriores parecían no dar resultados favorables ya que el producto obtenido se oxidaba rápidamente cambiando drásticamente de color, de café ladrillo a verde parduzco hasta negro; situación que se corrigió concentrando la solución hasta llevarla a sequedad, obteniendo un producto café ladrillo y con un espectro que no difería del encontrado en la literatura (ver figura 4.25).

Este procedimiento trajo consecuencias indeseables, ya que al llevar a sequedad las aguas madres, el producto seco trajo consigo los compuestos solubles en agua contaminando el pentóxido de vanadio. Este problema se solucionó al someter el producto a un lavado con agua destilada para disolver las sales formadas. Ver figura 4.25.

A pesar de lo anterior, la cantidad de producto obtenido sigue siendo mayor a la esperada (ver tablas 4.14, 4.15 y 4.16), por lo que se asume la presencia de óxidos de molibdeno (ver tabla 4.21).

Por lo que se puede determinar que la mejor concentración de la solución de NaOH para llevar a cabo la extracción del pentóxido de vanadio es al 20% en peso.

Y la mejor manera de recuperarlo a partir de las aguas madres es mediante el desecado en el rotavapor, ya que se concentra la solución asegurando las

condiciones óptimas, altas concentraciones y alto pH (ver figura 2.7) para la recuperación del pentóxido de vanadio.

### 5.3 Caracterización del producto obtenido

De acuerdo con los espectros de infrarrojo realizados a las muestras se puede afirmar que el producto obtenido es pentóxido de vanadio, pero debido a las cantidades del producto y los corrimientos de las bandas a la derecha en el eje correspondiente a la longitud de onda, se realizó un análisis de espectroscopia de fluorescencia de rayos X que muestra una contaminación con otros metales, como molibdeno y níquel, en su mayor parte.

Debido al corrimiento de las bandas y bajo sugerencia de los sinodales se llevaron a cabo las siguientes caracterizaciones mediante espectroscopia de infrarrojo, que corresponden a las figuras 5.1 a la 5.5.

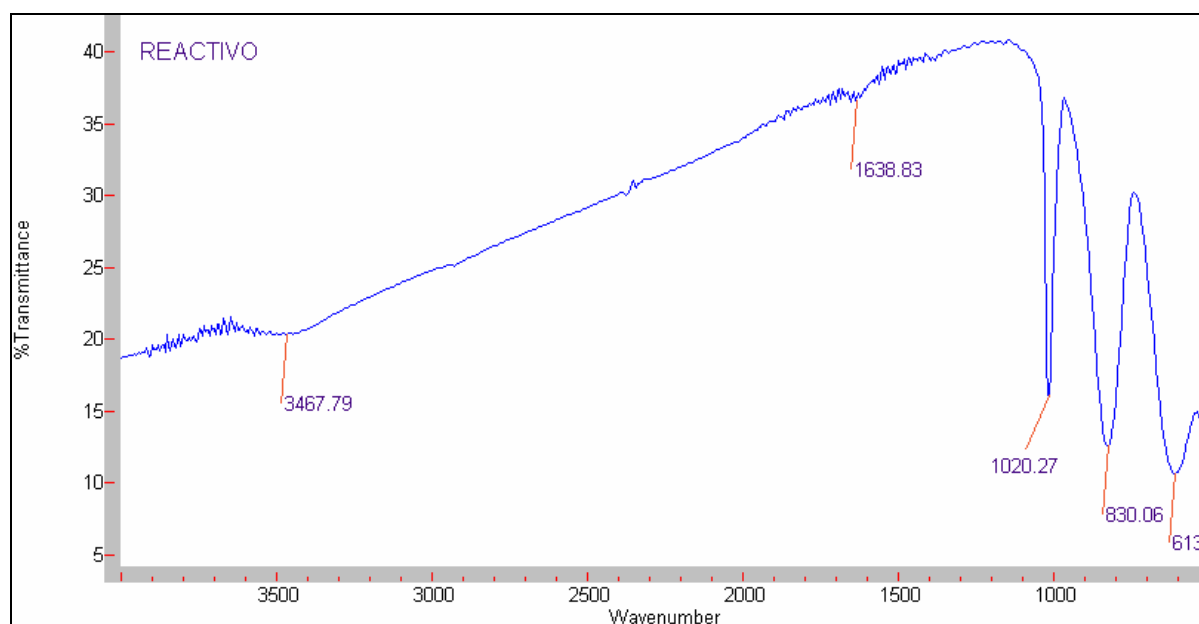


Figura 5.1  $V_2O_5$  grado reactivo (Fermont Pentóxido de Vanadio en polvo).

Fueron quemados 0.151 g de  $V_2O_5$  grado reactivo a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  en la mufla durante ocho horas y posteriormente fue caracterizado, como se muestra en la figura 5.2.

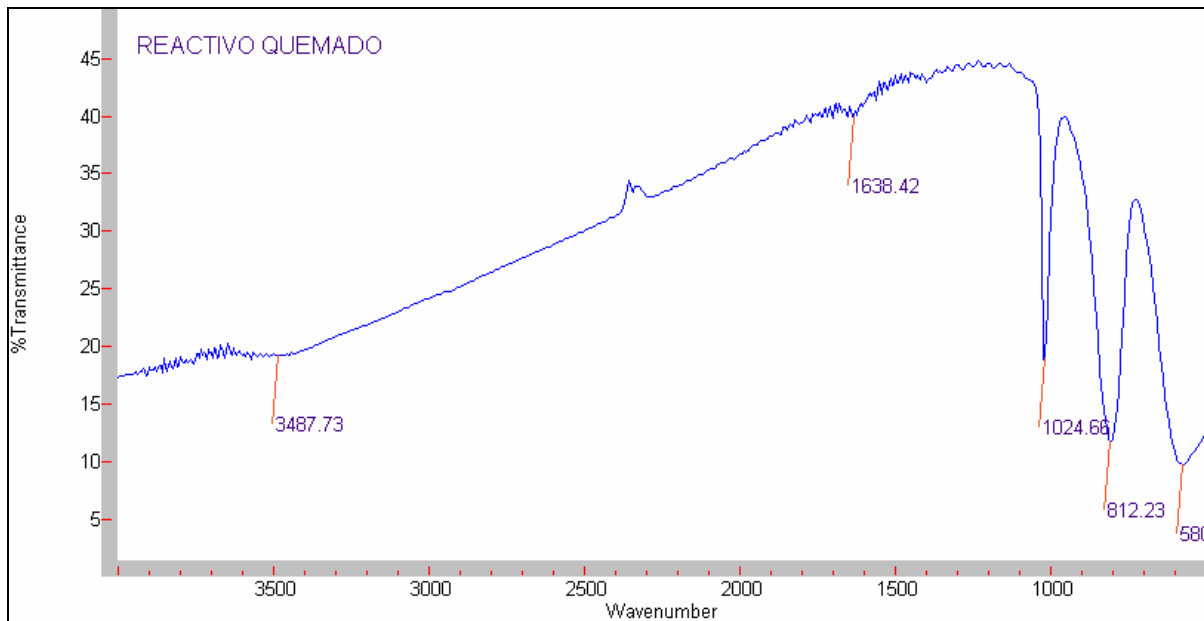


Figura 5.2  $V_2O_5$  grado reactivo quemado a  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para la siguiente caracterización se mezclaron el  $V_2O_5$  grado reactivo y el grado reactivo que fue quemado y caracterizado como se muestra en la figura 5.3.

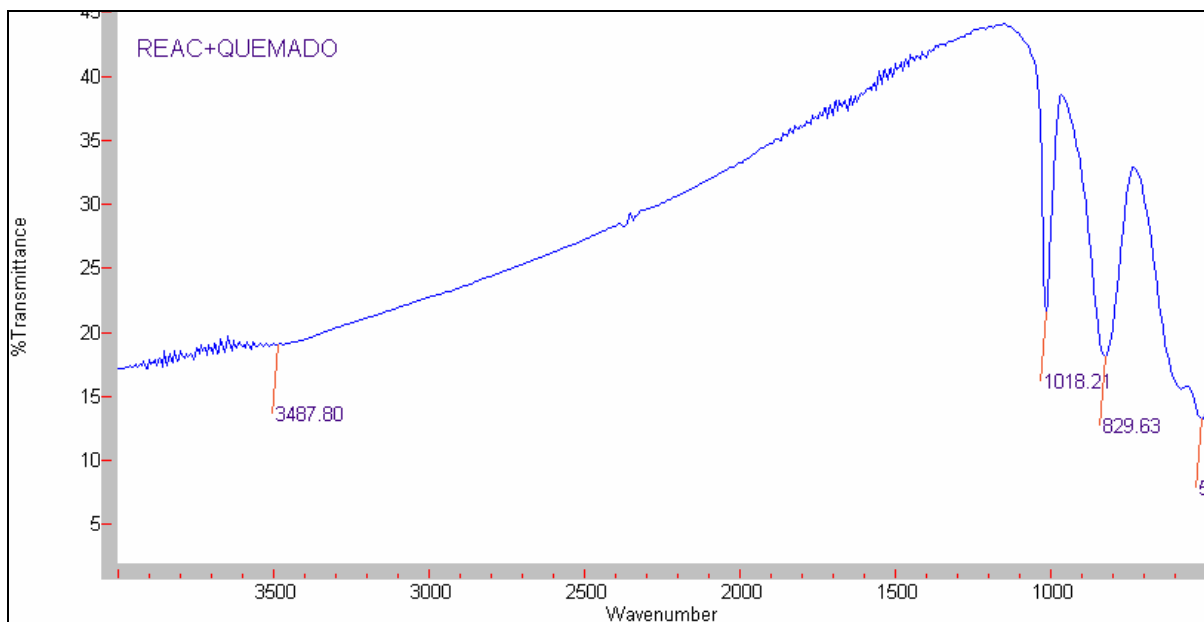


Figura 5.3 Mezcla  $V_2O_5$  grado reactivo y grado reactivo quemado.

De acuerdo a las figuras mostradas se puede decir que al poner al calcinar el  $V_2O_5$  grado reactivo y caracterizarlo, las bandas se corren a la derecha debido al efecto de la temperatura ya que posiblemente se estén obteniendo otros arreglos cristalinos. Para la siguiente caracterización se mezclaron el  $V_2O_5$  grado reactivo y el grado reactivo quemado con el producto obtenido como muestra en la figura 5.4 y 5.5.

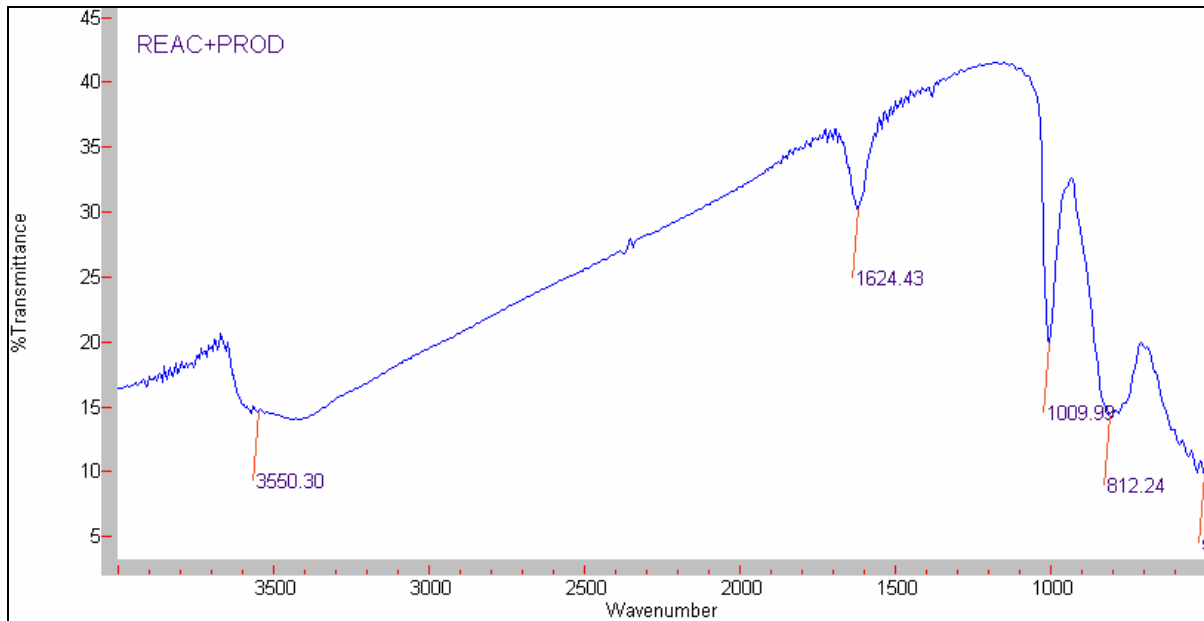


Figura 5.4 Mezcla  $V_2O_5$  grado reactivo y producto obtenido.

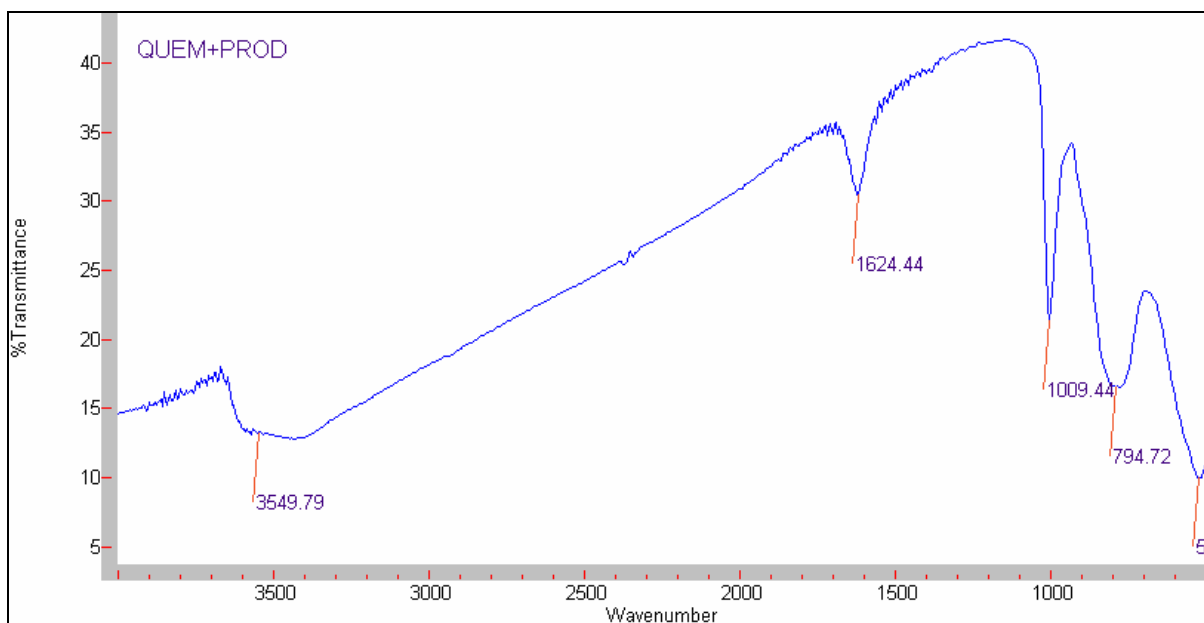


Figura 5.5 Mezcla  $V_2O_5$  grado reactivo quemado y producto obtenido.



De acuerdo a las figuras 5.4 y 5.5 se puede ver que las bandas del  $V_2O_5$  se corren aun más a la derecha al combinarse con el producto obtenido, pero el  $V_2O_5$  sigue estando presente en cada muestra, por lo que se puede decir que el producto obtenido con el procedimiento propuesto es  $V_2O_5$ , pero se requiere de una purificación posterior del producto para fines de su utilización posterior.

La literatura consultada para la recuperación de vanadio a partir de catalizadores gastados<sup>30,31,32,34,35</sup> no especifica como obtener  $V_2O_5$  con un alto grado de pureza, solamente en algunos artículos<sup>36,37</sup> se describe una técnica para alcanzar tal fin.



## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1 CONCLUSIONES

- Se estableció una metodología para la recuperación del pentóxido de vanadio contenido en el catalizador gastado en el proceso de hidrodesulfuración de gasóleo.
  1. Eliminación de hidrocarburos del catalizador gastado mediante calcinación a 650 °C.
  2. Agregar al catalizador previamente calcinado la solución de NaOH al 20% a temperatura ambiente y agitar.
  3. Realizar cinco lavados con agua destilada y filtrar los productos insolubles, separándolos de las aguas que contiene el metavanadato de sodio.
  4. Agregar ácido nítrico a las soluciones obtenidas de los lavados para obtener el pentóxido de vanadio.
  5. Llevar a sequedad dichas soluciones para extraer el pentóxido de vanadio de las aguas madres.
  6. Enjuagar el producto con agua destilada para eliminar impurezas solubles.
- Siguiendo esta metodología se obtuvieron las condiciones óptimas para la recuperación del pentóxido de vanadio, esto es, la temperatura y concentración óptimas de reacción de la solución de NaOH, esto es, a temperatura ambiente y una concentración de 20% en peso, y la mejor temperatura de calcinación del catalizador gastado, que es de 650 °C.
- A pesar del tratamiento que se le da al catalizador gastado, éste en si es un desecho peligroso por su composición, ya que está hecho de níquel y molibdeno y las trazas de otros metales pesados que no se pudieron eliminar, por lo que es necesario darle otro tratamiento para extraer estos compuestos.





- Con la metodología encontrada se es capaz de recuperar el pentóxido de vanadio (que puede ser purificado para su posterior utilización) y además es posible obtener óxidos de molibdeno.
- Con el tratamiento dado al catalizador gastado para la obtención del pentóxido de vanadio, es posible disminuir la cantidad de metales pesados presentes en él.

## 6.2 RECOMENDACIONES

- Es conveniente establecer la proporción de vanadio y molibdeno contenido en el catalizador gastado y en el producto obtenido para determinar la viabilidad económica del proyecto en el caso que se quiera llevar este proceso a la industria.
- Se sugiere también el establecimiento de una metodología posterior para la purificación de los productos obtenidos.



## 7. BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

- 1 Reséndiz Cruz, Juan Ramón. Nuevos catalizadores de HDS con base en HPMo y HPW soportados en SBA-15. Tesis, UNAM 2005.
- 2 Ullmann's Encyclopedya of Industrial Chemistry. Fifth edition. VCH. Great Britain, 1991. A) Vol. A18: Nucleic acids to parasymphatholycs and parasymphathomimtics. B) Vol. A5: Cancer chemoterapy to ceramic colorants.
- 3 Rojas Almeida, Alejandro. Análisis de riesgos y efecto dominó en una planta hidrodesulfuradora de gasóleos. Tesis, UNAM 2003.
- 4 Fogler H. S. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Tercera edición. Pearson Educación. México, 2001.
- 5 [www.pemex.com/files/content/inf\\_ds2001.esp.pdf](http://www.pemex.com/files/content/inf_ds2001.esp.pdf)
- 6 [http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema08/Minerales\\_salud\\_1\\_4.htm](http://www.uclm.es/users/higueras/MGA/Tema08/Minerales_salud_1_4.htm)
- 7 <http://www.semarnat.gob.mx/dgmic/rpaar/rp/definicion/definicion.shtml>
- 8 NOM-052-ECOL-1993. Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los limites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- 9 <http://fisicarecreativa.net/geoquimica/tema23.html>
- 10 <http://es.wikipedia.org/wiki/Vanadio>
- 11 Bailar J.C. et al. Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press. USA 1973. Vol 3.



- 12 Mellor J.W. A Comprehensive Treatise on Inorganic & Theoretical Chemistry. Longmans, Green & Co. USA 1952. Vol 9.
- 13 King B.R. Enciclopedia of Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons. USA 1994. Vol. 3, 8.
- 14 Cotton A.F. et al Advanced Inorganic Chemistry. 7th Edition. John Wiley & Sons In. USA 1999.
- 15 Ullmann's Encyclopedia. Industrial Inorganic Chemicals & Products. Wiley-VCH. Great Britanien, 1998. Vol. 6 Sodium chloride to zirconium compounds.
- 16 Burriel M.T., et al. Química Analítica Cualitativa. 18 va Edición. Thomson. España 2003.
- 17 R.M. Smith and A.E. Martell; Critical Stability Constants, Vol. A: Inorganic Complexes, Plenum Press, New York (1976).
- 18 NTP:ChemIDPlus/HSDB 1314-62-1 Chemical.
- 19 Occupational Safety and Health Guideline for Vanadium Pentoxide. US Department of Labor Occupational Safety & Health Administration.
- 20 Hazardous Substance Fact Sheet. New Jersey Department of Health and Senior Services.
- 21 J. Leuschner, H. Haschke, G. Sturn: New Investigations on Acute Toxicities of Vanadium Oxides, Monatsh. Chem. 125 (1994) 623-646.



- 22 H. Wienand, W. Ostertag: Bismutvanadat/molybdat - ein neuartiges Farbpigment, Farbe Lacke 9 (1986) 118 ff.
- 23 Avila-Costa, Colín-Barenque L., Zepeda-Rodríguez A., Antuna S., et al. Ependymal epithelium disruption after vanadium pentoxide inhalation. A mice experimental model. Neuroscience Letters. Vol. 381, Issues 1-2 , 10 June 2005-17 June 2005, Pages 21-25.
- 24 Chakraborty, T. Samanta, S, Ghosh, B., Thirumoorthy, N., Chatterjee, M. Vanadium induces apoptosis and modulates the expressions of metallothionein, Ki-67 nuclear antigen, and p53 during 2-acetylaminofluorene-induced rat liver preneoplasia. Journal of Cellular Biochemistry Vol. 94, Issue 4, 1 March 2005. Pages 744-762.
- 25 Ivancsits S., Pilger a., Diem E., Schaffer A. and. Rüdiger H. Vanadate induces DNA strand breaks in cultured human fibroblasts at doses relevant to occupational exposure. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis. Vol. 519, Issues 1-2 , 26 August 2002. Pages 25-35.
- 26 <http://ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol348.htm>
- 27 <http://www.uam.es/investigacion/srvicios/sidi/especifica/ftir.html>
- 28 [http://geologia.igeolcu.unam.mx/Lugis/L\\_FRX\\_WEB\\_3.0/Fluorescencia](http://geologia.igeolcu.unam.mx/Lugis/L_FRX_WEB_3.0/Fluorescencia)
- 29 Nyquist R. A., Kagel R. O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm<sup>-1</sup>). Academic Press. USA 1971.



- 30 Torres L.M., Kharisov, Elizondo N.V. Recuperación de V y Mo de catalizadores gastados de la industria petroquímica. Parte 1 y 2. Ciencia UANL, V. 4 No. 2 y 3. 2001.
- 31 Goddard, John B. Alkaline leaching of vanadium bearing residues. US Patent 4640823. 1987.
- 32 Sebenik, Roger F.; LaValle, Pablo P.; Laferty, John M.; May, William A. Recovery of metal values from spent hydrodesulfurization catalysts. US Patent 4495157. 1985.
- 33 Khorfan S. Wahoud A. & Reda Y. Recovery of Vanadium pentoxide from spent catalyst used in the manufacture of sulfuric acid. Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng. Vol. 45, No. 2, pp131-137 (2001).
- 34 Morgan, Kenneth A.; Miller, Marilyn. Recovery of Vanadium Values. US Patent 4061712. 1977.
- 35 Gardner, Harry E. Recovery of vanadium and nickel from petroleum residues. US Patent 4816236. 1989.
- 36 Wiewiorowski, Edward I. Selective oxidation of molybdenum and vanadium from spent catalyst by oxidative leaching with sodium aluminate and caustic. US Patent 4666685. 1987.
- 37 Vitolo S. Seggiani M. and Falashi F. Recovery of vanadium from a previously heavy oil fly ash. Hydrometallurgy. Vol. 62, Issue 3, December 2001. Pages 145-150.