



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA  
PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES  
DEL CATALIZADOR GASTADO DEL  
PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN (HDS)  
Y DISPOSICIÓN SEGURA DEL SOPORTE**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA  
(PROCESOS)**

**P R E S E N T A :  
I.Q. ALMA DELIA ROJAS RODRÍGUEZ**

**ASESOR: DR. M. JAVIER CRUZ GÓMEZ**



MÉXICO, D.F.

2009



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Alfonso Durán Moreno
Vocal	Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez
Secretario	Dra. Aida Gutiérrez Alejandré
1 <sup>er</sup> Suplente	Dr. Nestor Noé López Castillo
2 <sup>do</sup> Suplente	M. I. Rafaela Gutiérrez Lara

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

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

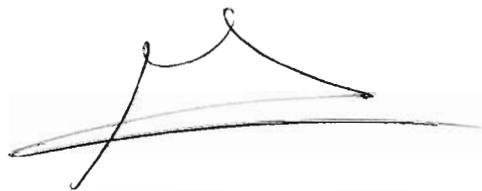
Asesor



---

Dr. M. Javier Cruz Gómez

Sustentante



---

I.Q. Alma Delia Rojas Rodríguez

## DEDICATORIAS

Dedico esta tesis a:

A mi mamá, Elsa Rodríguez:

Mis logros son tus logros,  
Gracias por ayudarme a alcanzar mis sueños.

A mi papá, Félix Rojas:

Tu fuerza es mi fuerza,  
Gracias por demostrarme que sí puedo.

A mi hermano, Aldo Rojas:

Por tus enseñanzas  
Por ser mi hermano favorito.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, se qué por tu mano estoy aquí.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química.

A Alejandro Escamilla – Quién significa para mí más de lo que él cree –.

Al Dr. Javier Cruz Gómez, por la oportunidad de participar en este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, **CONACYT**, por la beca otorgada, durante el periodo de agosto de 2006 a agosto de 2008, que comprende los 4 semestres de Maestría.

Al Programa de Fomento a la Graduación de los alumnos de Posgrado en la UNAM, otorgado por la CEP, por el complemento de beca otorgado durante el periodo de noviembre de 2008 a enero de 2009

Al Dr. Néstor Noé López Castillo por el apoyo brindado, pero más, por su amistad.

A mis jurados, el Dr. Alfonso Durán, el Dr. Javier Garfias y la Dra. Aida Gutiérrez, por sus aportaciones.

A Orlando Flores Fajardo, por tu dedicación, empeño y por todo lo que aportaste a este trabajo.

A mis monstruas Ana, Abigail y Angélica, por lo que nos falta por aprender.

A mis tíos, tías, primos y primas, quisiera nombrarlos a todos, pero son muchos, pero eso no quiere decir que no me acuerde de todos ustedes, los quiero mucho

A mis abuelos, por ser el claro ejemplo del amor incondicional.

A mi hermana Sandra y mi sobrina Gina.

A las *llusas* sobrevivientes, gracias por su amistad.

A todos aquellos que estuvieron, los que están y continúan a mi lado.

# ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	I
ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE ESQUEMAS	VI
ABREVIATURAS	VII
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
<b>CAPÍTULO 2. GENERALIDADES</b>	<b>5</b>
2.1 RESIDUO DE VACÍO	8
2.2 HIDROTRATAMIENTO	14
2.3 HIDRODESULFURACIÓN	14
2.3.1 Variables de operación en el proceso de hidrodesulfuración	15
2.3.2 Reacciones presentes en el proceso de hidrodesulfuración	17
2.4 PLANTAS DE HIDRODESULFURACIÓN EN EL SISTEMA NACIONAL DE REFINERÍAS	20
2.5 UNIDAD H – OIL	22
2.6 CATALIZADORES	24
2.6.1 Catalizadores para el proceso de hidrodesulfuración	26
2.6.2 Catalizadores gastados	27
2.6.3 Producción de catalizadores gastados de hidrodesulfuración	28
2.7 LEGISLACIÓN	31
2.8 PROCESO ACTUALES DE TRATAMIENTO PARA EL CATALIZADOR GASTADO DE HDS	33
2.9 VANADIO	37
2.10 MOLIBDENO	41
2.11 NÍQUEL	44
2.12 ALUMINIO	46
2.13 TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN	48

<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>51</b>
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR GASTADO	52
3.2 REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS DEL CATALIZADOR GASTADO	54
3.2.1 Extracción con solventes orgánicos	54
3.2.2 Calcinación de hidrocarburos	56
3.3 SELECCIÓN DE LA SOLUCIÓN BÁSICA ADECUADA	57
3.4 EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE MOLIBDENO, VANADIO Y NÍQUEL	60
3.5 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE VANADIO EN OTRAS MUESTRAS DE PROCEDENTES DEL PROCESO DE HDS	80
3.6 APLICACIÓN DE LA TÉCNICA OBTENIDA EN UNA MUESTRA DE CATALIZADOR GASTADO PROCEDENTE DE UNA UNIDAD DISTINTA DE HDS	81
<b>CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>82</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR GASTADO DE LA UNIDAD H-OIL	82
4.1.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformadas de Fourier del catalizador gastado	83
4.1.2 Florescencia de Rayos X	84
4.1.3 Microscopía electrónica de barrido	85
4.1.4 Difracción de rayos X (DRx)	87
4.1.5 Composición del catalizador gastado	88
4.2 REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS DEL CATALIZADOR GASTADO	91
4.2.1 Extracción con solventes orgánicos	91
4.2.2 Calcinación de hidrocarburos	92
4.3 SELECCIÓN DE LA SOLUCIÓN BÁSICA ADECUADA	100
4.4 EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE MOLIBDENO, VANADIO Y NÍQUEL	104
4.5 DIAGRAMA DE BLOQUES Y BALANCE DE MATERIA DE LA METODOLOGÍA DESARROLLADA	125
4.6 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE VANADIO EN OTRAS MUESTRAS PROCEDENTES DEL PROCESO DE HDS	131
4.7 APLICACIÓN DE LA TÉCNICA OBTENIDA EN UNA MUESTRA DE CATALIZADOR GASTADO PROCEDENTE DE UNA UNIDAD DISTINTA DE HDS	136
4.9 APLICACIONES DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	138
4.10 EFLUENTES	140

<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES</b>	<b>143</b>
5.1 CONCLUSIONES	143
5.2 ÁREAS DE OPORTUNIDAD	146
<b>6. REFERENCIAS</b>	<b>147</b>
<b>ANEXOS</b>	
ANEXO A. ABSORCIÓN ATÓMICA	154
ANEXO B. COLORIMETRÍA	156
ANEXO C. DIFRACTÓGRAMAS OBTENIDOS DE LA MUESTRA DE CATALIZADOR GASTADO DE HDS DE GASÓLEO	158
ANEXO D. DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE AZUFRE	161
ANEXO E. COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR GASTADO DE HIDRODESULFURACIÓN DE GASÓLEOS	163
ANEXO F. MEMORIA DE CÁLCULO PARA OBTENER LA CONCENTRACIÓN DE VANADIO A PARTIR DE LOS RESULTADOS DE ABSORCIÓN ATÓMICA	173
ANEXO G. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA COMPUESTOS DE VANADIO EN EL CATALIZADOR GASTADO DE HDS	175
ANEXO H. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA COMPUESTOS DE VANADIO EN EL CATALIZADOR GASTADO DE HDS	176
ANEXO I. CÁLCULO DE LA CURVA DE EQUILIBRIO PARA LA REACCIÓN DE $V_2O_5$ CON NaOH	178
ANEXO J. BALANCE DE MATERIA	180

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b>	Fracciones de la destilación del petróleo.	9
<b>Tabla 2.2</b>	Contenido de azufre, nitrógeno y metales en residuos de vacío.	13
<b>Tabla 2.3</b>	Especies predominantes de vanadio de acuerdo al valor de pH.	39
<b>Tabla 2.4</b>	Límites de exposición en lugares de trabajo.	40
<b>Tabla 2.5</b>	Efectos por sobreexposición del trióxido de molibdeno.	43
<b>Tabla 2.6</b>	Límites de exposición en lugares de trabajo.	43
<b>Tabla 2.7</b>	Efectos por sobreexposición del óxido de níquel.	45
<b>Tabla 2.8</b>	Efectos por sobreexposición del óxido de aluminio.	47
<b>Tabla 2.9</b>	Límites de exposición en lugares de trabajo.	47
<b>Tabla 3.1</b>	Matriz para determinar las variables adecuadas para la solubilización del soporte.	64
<b>Tabla 3.2</b>	Experimentos adicionales para la técnica A.1.	67
<b>Tabla 4.1</b>	Metales contenidos y su porcentaje relativo obtenido por FRx.	85
<b>Tabla 4.2</b>	Principales elementos contenidos la muestra antes y después de ser calcinada obtenidos por MEB.	86
<b>Tabla 4.3</b>	p/p de elementos presentes en el catalizador gastado de HDS.	89
<b>Tabla 4.4</b>	Composición del catalizador gastado de HDS.	89
<b>Tabla 4.5</b>	Porcentaje en peso extraído del catalizador.	91
<b>Tabla 4.6</b>	Composición del catalizador gastado calcinado.	98
<b>Tabla 4.7</b>	Masas obtenidas después de la calcinación.	99
<b>Tabla 4.8</b>	Composición de la carga usada.	99
<b>Tabla 4.9</b>	Porcentaje de conversión de acuerdo a la base.	102
<b>Tabla 4.10</b>	Masa de productos obtenidos con la metodología A.1 A - D.	104
<b>Tabla 4.11</b>	Vanadio presente en los productos obtenidos con la metodología A.1 A – D.	105
<b>Tabla 4.12</b>	Masa de productos obtenidos con la metodología A.1 E a G.	109
<b>Tabla 4.13</b>	Vanadio presente en los productos obtenidos con la metodología A.1 E a G.	109
<b>Tabla 4.14</b>	Masa de productos obtenidos con la metodología A.1 H - I.	112

<b>Tabla 4.15</b>	Vanadio presente en los productos obtenidos con la metodología a A.1 H - I.	113
<b>Tabla 4.16</b>	Experimentos adicionales para la metodología A.1.	116
<b>Tabla 4.17</b>	Resultados para la metodología A.3.	119
<b>Tabla 4.18</b>	Resultados de la 1ª etapa alcalina de la técnica B	122
<b>Tabla 4.19</b>	Balance de materia de la figura 4.23	127
<b>Tabla 4.20</b>	Distribución de los productos de interés	130
<b>Tabla 4.21</b>	Metales contenidos en las muestras procedentes de la refinería “Francisco I. Madero”.	132
<b>Tabla 4.22</b>	Metales contenidos en las muestras procedentes de la refinería “Gral. Lázaro Cárdenas”.	133
<b>Tabla 4.23</b>	Metales contenidos en las muestras procedentes de la refinería “Miguel Hidalgo”	135
<b>Tabla E.1</b>	Principales elementos contenidos en la muestra antes y después de ser calcinada.	163
<b>Tabla E.2</b>	Composición obtenida al incorporar H.	165
<b>Tabla E.3</b>	Metales contenidos y su porcentaje relativo.	165
<b>Tabla E.4</b>	Composición obtenida incorporando resultados de FRx.	166
<b>Tabla E.5</b>	Composición en 70 g de catalizador calcinado.	167
<b>Tabla E.6</b>	Composición obtenida incorporando resultados de FRx.	167
<b>Tabla E.7</b>	Masa de los elementos presentes en el catalizador gastado de HDS.	168
<b>Tabla E.8</b>	Pesos moleculares de especies presentes en la muestra.	169
<b>Tabla E.9</b>	Composición del catalizador gastado de HDS.	171
<b>Tabla E.10</b>	Composición del catalizador gastado calcinado.	172
<b>Tabla F.1</b>	Información usada para calcular concentración de V.	173
<b>Tabla F.2</b>	Resultados de FRx para el producto 1.	174
<b>Tabla G.1</b>	Masa de compuestos seleccionados presentes en 14g de muestra.	176

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Evolución y perspectivas del contenido de azufre en gasolinas a nivel mundial.	6
<b>Figura 2.2</b>	Plan de reducción de contenido de azufre en gasolinas y diesel presentado en la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.	7
<b>Figura 2.3</b>	Compuestos aromáticos presentes en el residuo de vacío	10
<b>Figura 2.4</b>	Compuestos saturados presentes en el residuo de vacío	11
<b>Figura 2.5</b>	Compuestos sulfurados presentes en el residuo de vacío	12
<b>Figura 2.6</b>	Compuestos nitrogenados presentes en el residuo de vacío	12
<b>Figura 2.7</b>	Compuestos oxigenados presentes en el residuo de vacío	13
<b>Figura 2.8</b>	Generación de catalizador gastado en el proceso H –Oil, Tula	29
<b>Figura 2.9</b>	Generación de catalizador gastado en el proceso H –Oil, Salamanca	30
<b>Figura 2.10</b>	Diagrama para la identificación de residuos peligrosos	32
<b>Figura 2.11</b>	Fórmula desarrollada del pentóxido de vanadio.	38
<b>Figura 2.12</b>	Gráfica de la concentración total de las especies de vanadio en función del pH.	39
<b>Figura 2.13</b>	Gráfica de la concentración total de las especies de molibdeno en función del pH.	42
<b>Figura 2.14</b>	Gráfica de la concentración total de las especies de níquel en función del pH.	45
<b>Figura 2.15</b>	Gráfica de la concentración total de las especies de aluminio en función del pH.	46
<b>Figura 2.8</b>	Diagrama para la identificación de residuos peligrosos	37
<b>Figura 3.1</b>	Estrategia experimental.	51
<b>Figura 3.2</b>	Sistema para realizar la extracción por solvente.	55
<b>Figura 3.3</b>	Clave de las figuras que describen las metodologías desarrolladas.	61
<b>Figura 3.4</b>	Diagrama para la metodología A.1.	62

<b>Figura 3.5</b>	Sistema usado para la realización de las reacciones A – G.	65
<b>Figura 3.6</b>	Sistema usado para la realización de las reacciones H - J.	66
<b>Figura 3.7</b>	Diagrama para la metodología A.2.	68
<b>Figura 3.8</b>	Diagrama para la metodología A.3.	71
<b>Figura 3.9</b>	Diagrama para la metodología A.4.	74
<b>Figura 3.10</b>	Diagrama para la técnica B.	77
<b>Figura 4.1</b>	Catalizador antes de ser tratado.	82
<b>Figura 4.2</b>	Espectro de IR para la muestra.	83
<b>Figura 4.3</b>	Peso del catalizador gastado resultante de la calcinación a diferentes temperaturas.	93
<b>Figura 4.4</b>	Gráfica de concentración de vanadio contra temperatura de calcinación.	94
<b>Figura 4.5</b>	Gráfica masa contra tiempo de calcinación.	96
<b>Figura 4.6</b>	Espectro de IR obtenido para la muestra calcinada.	97
<b>Figura 4.7</b>	Catalizador calcinado.	98
<b>Figura 4.8</b>	Gráfica temperatura contra avance de la reacción $V_2O_5$ con NaOH en fase gas	101
<b>Figura 4.9</b>	Gráfica temperatura contra tiempo de la reacción $V_2O_5$ con NaOH al 0.9%.	101
<b>Figura 4.10</b>	Imágenes del producto 1 de las reacciones A a D.	106
<b>Figura 4.11</b>	Imágenes del producto 2 de las reacciones A a D.	107
<b>Figura 4.12</b>	Imágenes del producto 3 de las reacciones A a D.	108
<b>Figura 4.13</b>	Imágenes del producto 1 de las reacciones E y F.	110
<b>Figura 4.14</b>	Imágenes del producto 2 de las reacciones E a G.	111
<b>Figura 4.15</b>	Imágenes del producto 3 de las reacciones E a G.	111
<b>Figura 4.16</b>	Imágenes del producto 2 de las reacciones H - I.	113
<b>Figura 4.17</b>	Imágenes del producto 3 de las reacciones H - I.	114
<b>Figura 4.18</b>	Imagen de los productos 1 y 2 de la reacción J.	115
<b>Figura 4.19</b>	Imagen del producto 3 de la reacción J.	115
<b>Figura 4.20</b>	Imagen de los productos obtenidos bajo la metodología A.2.	117
<b>Figura 4.21</b>	Imagen de los productos obtenidos bajo la metodología A.4.	120

<b>Figura 4.22</b>	Imagen de los productos obtenidos bajo la técnica B.	124
<b>Figura 4.23</b>	Diagrama de bloques para la extracción de metales del catalizador gastado de HDS.	126
<b>Figura 4.24</b>	Imagen de los productos obtenidos para el catalizador procedente de Tula.	137
<b>Figura B.1</b>	Curva patrón para la determinación de concentración de vanadio por colorimetría.	157
<b>Figura C.1</b>	Difractograma correspondiente al catalizador de HDS nuevo.	158
<b>Figura C.2</b>	Difractograma correspondiente al catalizador de HDS gastado (1)	159
<b>Figura C.3</b>	Difractograma correspondiente al catalizador de HDS gastado (2).	160

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 2.1</b> Reacciones de hidrodesulfuración.	18
<b>Esquema 2.2</b> Reacción de descomposición de compuestos oxigenados.	18
<b>Esquema 2.3</b> Reacciones de hidrogenación.	19

## ABREVIATURAS

AA	Absorción atómica
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists (Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales)
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)
CRETIB	Corrosivas, Reactivas, Explosivas, Tóxicas, Inflamables o Biológico-infecciosas
DRX	Difracción de rayos X
FRX	Florescencia de Rayos X
$\varepsilon$	Avance de reacción
HC's	Hidrocarburos
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
IR	Espectroscopia de infrarrojo
MBD	Miles de Barriles diarios
MEB	Microscopía electrónica de barrido
mgV	Miligramos de vanadio
NIOSH	The National Institute for Occupational Safety and Health (Instituto Nacional para la Salud y Seguridad Industrial)
OSHA	Occupational Safety & Health Administration (Administración de Salud y Seguridad Industrial)
PEL	Permissible Exposure Limit (Límite Permissible de Exposición)
PEMEX	Petróleos Mexicanos
p/p	Por ciento peso
ppb	Parte por billón
ppm	Partes por millón
SNR	Sistema Nacional de Refinerías
TLV	Threshold Limit Value (Valor Límite Umbral)
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación

## RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló una metodología para recuperar metales del catalizador gastado del proceso de hidrodesulfuración. El interés en el tema surge de la necesidad de disponer de manera segura un residuo peligroso, además de poder obtener un beneficio a partir de este.

La metodología descrita sirvió para generar por un lado, un concentrado de óxidos de molibdeno y vanadio y por el otro un producto rico en compuestos de níquel y aluminio. De esta manera, se obtuvo una alúmina con baja concentración en contaminantes.

Se obtuvo un concentrado de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ , donde se logró recuperar el 70% de estos óxidos presentes en el catalizador. Se generó un producto que contiene el 100% del níquel en forma de aluminato de níquel, junto con carburo de aluminio. Se obtuvo el 100% de alúmina con trazas de vanadio. Finalmente, el principal subproducto de esta metodología es el cloruro de sodio.

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde la revolución industrial, la población humana ha crecido de manera importante, y continúa haciéndolo; esto ha traído como consecuencia una mayor demanda de alimentos, así como de energía. Una de las fuentes más importantes, para obtener recursos energéticos son los combustibles fósiles, es decir el petróleo.

El petróleo se obtiene del subsuelo a través del proceso de extracción, posteriormente es transformado para optimizar sus características, pero, algunos de estos procesos de transformación incluyen reacciones que se llevan a cabo mediante catálisis heterogénea. Es por esto que, en la industria de la refinación se generan grandes cantidades de desechos provenientes de dichos procesos catalíticos.

En forma generalizada, a los combustibles de hoy se les 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 (HDS), por estar basado en el uso de hidrógeno que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico. La HDS requiere de altas presiones y altas temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con un catalizador sólido constituido por alúmina impregnada con molibdeno y níquel.

Sin embargo, el petróleo crudo, además de hidrocarburos que están unidos a azufre, nitrógeno y oxígeno, también contiene trazas de compuestos de sodio, hierro, níquel, vanadio, plomo, y otros elementos. Estos compuestos metálicos, al

ser parte de la composición del petróleo, se depositan en los sitios activos de los catalizadores, utilizados en los procesos catalíticos, envenenándolos.

Estos catalizadores desactivados constituyen un riesgo, porque la concentración de metales en ellos los hace tóxicos, así como los compuestos que dichos metales pueden formar en el medio ambiente. También, se debe considerar que una vez que los compuestos metálicos son emitidos, estos pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Aunado a esto, la concentración de los mismos en los seres vivos aumenta en medida que son ingeridos por medio de plantas o animales contaminados. Debido a estas razones, los metales pesados se han convertido en un tema actual, tanto en el campo ambiental como en el de salud pública.

Este trabajo de investigación, se centró en el tratamiento del catalizador gastado proveniente del proceso de hidrodesulfuración envenenado por metales pesados.

En el primer punto, se encuentra la información que se reunió para poder desarrollar la investigación. Posteriormente, se presenta el desarrollo experimental, donde se describen las técnicas realizadas para alcanzar los objetivos establecidos. Más adelante, se muestran los resultados obtenidos para cada una de las técnicas desarrolladas, así como, una discusión acerca de cada una de ellas. Finalmente, se muestran las conclusiones obtenidas además de, una serie de sugerencias respecto a este trabajo.

## **1.1 HIPÓTESIS**

Se sabe que si se hace un tratamiento ácido – base al catalizador gastado de hidrodesulfuración, se pueden extraer los metales contenidos en él. Por lo que, si se realiza un conjunto de experimentos donde las variables críticas del proceso sean manipuladas, entonces se encontrarán las condiciones óptimas para

desarrollar un proceso de recuperación de metales. De esta forma, se les dará un valor agregado a estos metales recuperados y se acondicionará el soporte para poder disponer de él de forma segura.

## **1.2 OBJETIVO GENERAL**

Recuperar los metales contenidos en el catalizador gastado utilizado para el proceso de hidrosulfuración, evitando que se conviertan en residuos peligrosos y de esta forma darles un valor agregado.

## **1.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Caracterizar el catalizador gastado a tratar.
- Establecer las etapas críticas del proceso de recuperación de metales del catalizador gastado.
- Determinar las condiciones óptimas del proceso de recuperación de metales del catalizador gastado.
- Desarrollar un proceso que permita extraer los metales del catalizador gastado y así adecuar el soporte para poder disponerlo de manera segura.

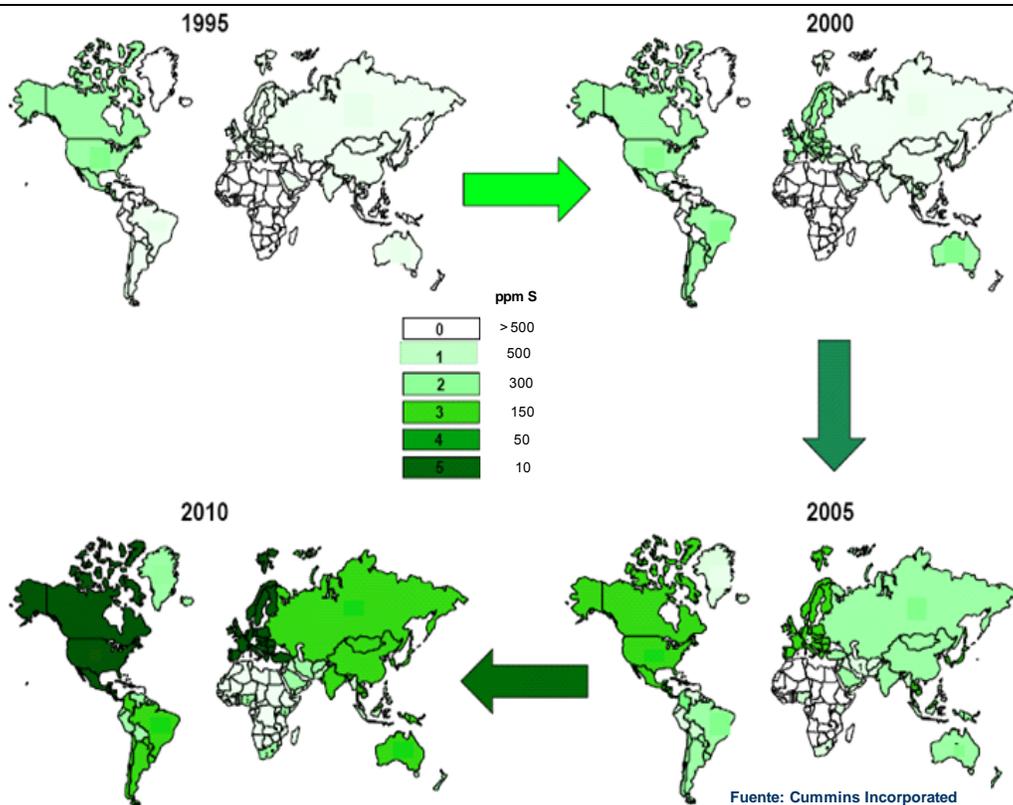
## 2. GENERALIDADES

Para cumplir con los objetivos establecidos en este trabajo, es necesario contar con una base teórica. De esta forma se puede describir y predecir, los fenómenos que se desarrollaron en la realización de esta investigación.

Para comenzar se presenta el entorno de los combustibles con bajo contenido de azufre. Más adelante, se hace una descripción de los temas relacionados con el proceso de hidrodesulfuración (HDS); más adelante se describe las características del catalizador gastado de HDS, y porqué es considerado como residuo peligroso. Finalmente, se presentan las técnicas actuales para la extracción de metales, así como, las características de los compuestos presentes en el catalizador gastado de HDS, que permitieron establecer la técnica experimental.

A finales de la década de los noventa, la Unión Europea acordó nuevas especificaciones que deben cumplir los combustibles usados para transporte. En estos acuerdos, se estipuló reducir el contenido de azufre a 500 ppm. Sin embargo, a partir del año 2000 el contenido de azufre sería de 350 ppm y para el 2007 se pretendía alcanzar 50 ppm<sup>39</sup>.

En la figura 2.1 se muestra la evolución y perspectivas del contenido de azufre en gasolinas a nivel mundial. De acuerdo con esta figura, se espera que para el 2010 en Norteamérica y Europa, se produzcan combustibles con un contenido máximo de 10 ppm. En Sudamérica, se pretende un contenido máximo de 150 ppm, al igual que en Asia. Sin embargo, la mayor parte de África no se ha integrado a este acuerdo.



**Figura 2.1.** Evolución y perspectivas del contenido de azufre en gasolinas a nivel mundial.

En la Zona Metropolitana del Valle de México, de acuerdo a la *COMISIÓN AMBIENTAL METROPOLITANA* se tiene un plan de 89 acciones<sup>17</sup> para mejorar la calidad del aire entre ellas se puede mencionar:

- Introducir combustibles usados para transporte con **contenido ultra-bajo de azufre (UBA)**, que es un requisito para usar filtros de partículas. Los filtros de partículas de diesel pueden usarse con combustibles de bajo azufre, pero, sólo alcanzan un 50% de eficiencia de control. Cuando se usan combustibles tipo UBA, estos filtros alcanzan una eficiencia cercana al 100% en la reducción de partículas. Además, con los combustibles UBA, se puede integrar un equipo de adsorción de NOx, que cuenta con una eficiencia superior al 90%, tanto en vehículos de diesel como de gasolina.

- Poner en práctica **normas de calidad de combustibles más estrictas**. Para esto se tiene la Norma *NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*.
- Establecer un programa para acelerar la **renovación de la flota vehicular** (automóviles, autobuses y camiones), y retirar de la circulación a los vehículos más contaminantes.

En la Norma *NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*, se incluye un programa de reducción del contenido de azufre en gasolinas y diesel, este se resume en la figura 2.2<sup>58</sup>.

(ppm - peso)	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
<b>Premium</b>	500 Máx.								
		300 Máx.							
				30 Prom. / 80 Máx.					
<b>Magna ZM<sup>1</sup></b>	500 Máx.								
			300 Prom. / 500 Máx.						
						30 Prom. / 80 Máx.			
<b>Magna RP<sup>2</sup></b>	1,000 Máx.								
			300 Prom. / 500 Máx.						
						30 Prom. / 80 Máx.			
<b>PEMEX Diesel</b>	500 Máx.								
				300 Máx.					
						15 Máx.			

<sup>1</sup> Aplica para zonas metropolitanas del DF, Guadalajara y Monterrey.

<sup>2</sup> Resto del País.

**Figura 2.2.** Plan de reducción de contenido de azufre en gasolinas y diesel presentado en la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

De acuerdo a la figura 2.2 se espera tener una reducción, en gasolina, de 500 ppm de azufre hasta 80 ppm de azufre como objetivo para el 2011. Mientras que, para el diesel se espera obtener, como máximo, una concentración de 15 ppm de azufre.

PEMEX (Petróleos Mexicanos), inició un programa de producción de combustibles limpios durante 2006, que implica la elaboración de combustibles con 88% menos de azufre que en 2003 y una reducción de 94% del nivel que tenía durante 2000. Este programa comenzó con la distribución de gasolina Premium UBA. Durante 2007 ha comenzado también la distribución del Diesel con la denominación UBA, que disminuye de 500 a 15 partes por millón el contenido de azufre. Este proceso comenzó en la franja fronteriza norte y se espera cubrir todo el resto del país durante 2009<sup>61</sup>.

La institución encargada de dar seguimiento al cumplimiento de la norma *NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005*, es la Dirección de *Emisiones a la atmósfera* de la SEMARNAT (Secretaría del medio ambiente y recursos naturales); dicha dirección informa que sí se ha cumplido con el calendario de dicha norma<sup>19</sup>.

Debido al aumento en la demanda de combustibles UBA, se estima que partir del 2009, el uso de catalizadores de hidrodesulfuración por Petróleos Mexicanos, cuando menos, se triplicará.

## **2.1 RESIDUOS DE VACÍO** <sup>23, 27, 35, 36, 40, 41, 62, 70</sup>

El petróleo (o crudo) puede clasificarse como ligero, pesado o extra – pesado de acuerdo a su densidad relativa (gravedad específica). Los crudos ligeros son ricos en compuestos de bajo punto de ebullición e hidrocarburos parafínicos tienen valores bajos de viscosidad y gravedad específica. Los crudos pesados contienen una gran cantidad de compuestos con una viscosidad y gravedad específica alta, además de contener heteroátomos (átomos diferentes al

carbono e hidrógeno). Los extra – pesados tienen una alta viscosidad, la mayoría son semisólidos y contienen altos niveles de heteroátomos. Tradicionalmente el petróleo crudo es separado en fracciones por destilación, y posteriormente, estas fracciones son tratadas. La composición de cada fracción está relacionada con su intervalo de puntos de ebullición. En la tabla 2.1 se muestran las fracciones de la destilación del petróleo.

**Tabla 2.1** Fracciones de la destilación del petróleo<sup>37</sup>.

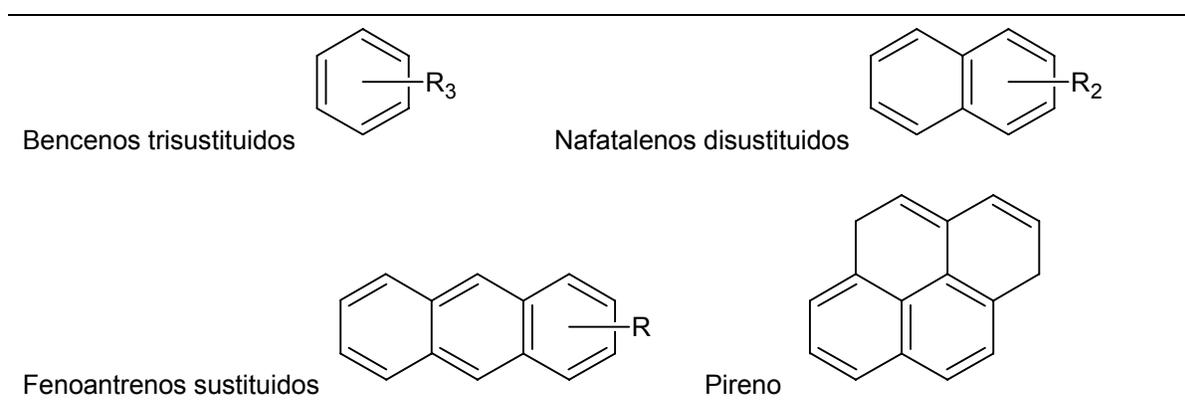
FRACCIÓN	PRODUCTO	INTERVALO DE EBULLICIÓN (°C)
Destilados ligeros	Gasolina	27 – 193
	Naftas	93 – 232
	Jet fuel	82 – 232
	Keroseno	177 – 288
	Aceites ligeros	204 – 316
Destilados Medios	Diesel	193 – 243
	Aceites pesados	288 - 427
Destilados Pesados	Gasóleo ligero	230 – 300
	Gasóleo pesado	300 – 400
	Aceites lubricantes	316 -530
	Ceras	≈ 329
Residuos	Aceites lubricantes	≈ 482
	Asfaltos	≈ 482
	Residuo	≈ 482
	Coke	≈ 482

Se denomina “residuo de vacío” al que se obtiene de la planta de destilación al vacío. Es el resultado de extraer de una torre de destilación al vacío,

los gasóleos contenidos en el residuo atmosférico. El residuo de vacío es procesado para obtener asfalto, betún o coque de petróleo.

En una planta típica de refinación se produce entre 20 y 30 % en volumen de residuo proveniente de las torres de destilación de alto vacío. Los residuos de vacío presentan una concentración alta de impurezas, tales como azufre, nitrógeno, además de compuestos metálicos. La especie metálica que representa un mayor interés es el vanadio, el cual, en proporciones determinadas, se combina con sodio y otros metales, para formar cenizas con altos puntos de fusión. Estas cenizas, generan alta corrosión en los motores.

Los compuestos aromáticos en las fracciones pesadas constituyen alrededor del 25%<sup>36, 70</sup> de la composición del residuo. Estos compuestos pueden tener de 1 a 6 anillos fusionados, incluso con anillos nafténicos adicionales o sustituyentes alquilo. Ejemplos de este tipo de compuestos son los bencenos ( $C_nH_{2n-6}$ ), o los dinaftenonaftalenos ( $C_nH_{2n-16}$ ), además de los fenantrenos ( $C_nH_{2n-18}$ ). En la figura 2.3 se muestran las estructuras de algunos compuestos aromáticos presentes en el gasóleo pesado.



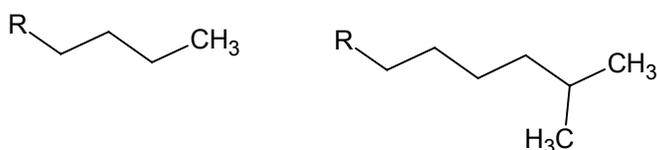
**Figura 2.3** Compuestos aromáticos presentes en el residuo de vacío.

Los compuestos saturados contribuyen entre 56 y 74 %<sup>70</sup> de la composición del gasóleo. Estos compuestos, son principalmente isoparafaninas y naftenos, así

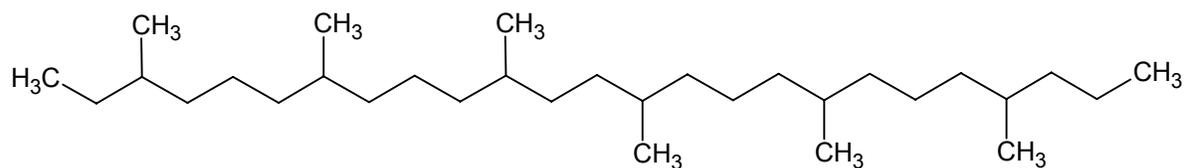
como, isoprenoides como el escualeno ( $C_{30}$ ), o el licopano ( $C_{40}$ ), además de algunos esteranos. Las parafinas que mejor se identifican son los 2 y 3 metil parafinas<sup>35</sup>. En la figura 2.4 se muestran ejemplos de estos compuestos saturados.

---

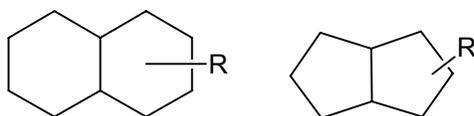
Parafinas e isoparafinas



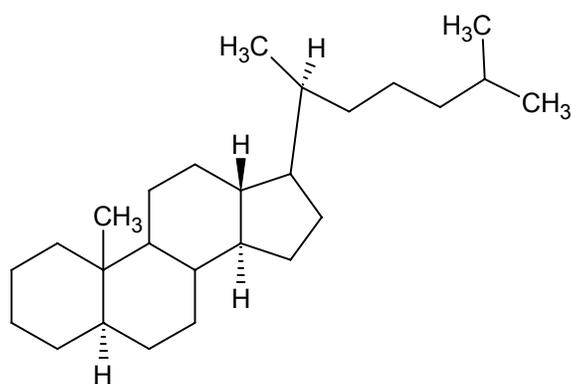
Escualeno



Naftenos



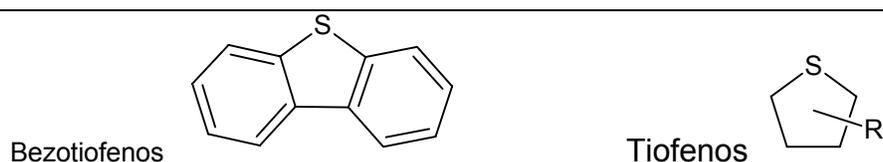
Esterano



---

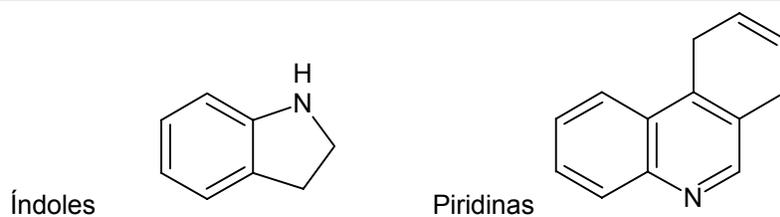
**Figura 2.4** Compuestos saturados presentes en el residuo de vacío.

En el gasóleo pesado de un 5 a un 25% de las moléculas contienen azufre. De estos un 60% corresponde a tiofenos, sulfuros alquilaromáticos y diarilsulfuros<sup>35</sup>. Las formulas para los compuestos más abundantes son:  $C_nH_{2n-10}S$  (benzotiofenos),  $C_nH_{2n-16}S$  (dibenzotiofenos) y  $C_nH_{2n-22}S$  (benzonaftalentiofenos). Algunos ejemplos de estas estructuras se muestran en la figura 2.5.



**Figura 2.5** Compuestos sulfurados presentes en el residuo de vacío.

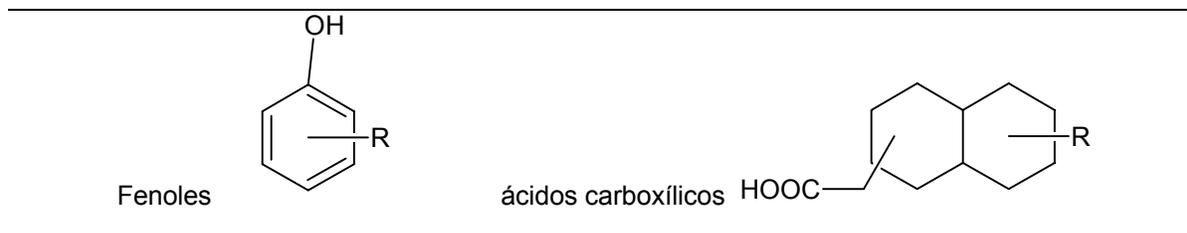
La concentración de compuestos con nitrógeno es menor respecto a los compuestos con azufre. Generalmente, se encuentra unido a compuestos de alto peso molecular que incluyen en su estructura piridinas, quinolinas, benzoquinolinas, amidas, índoles o carbazoles<sup>35</sup>. También, se encuentran moléculas que tienen 2 nitrógenos como los diazo compuestos. Ejemplos de dichos compuestos, se presentan en la figura 2.6.



**Figura 2.6** Compuestos nitrogenados presentes en el residuo de vacío.

Los compuestos con oxígeno, se encuentran en una proporción similar a los compuestos de nitrógeno. Los principales compuestos con oxígeno son los fenoles

y los ácidos carboxílicos, también conocidos como ácidos nafténicos. En la figura 2.7 se muestran ejemplos de dichos compuestos.



**Figura 2.7** Compuestos oxigenados presentes en el residuo de vacío.

El contenido de metales en el residuo de vacío puede variar desde algunas decenas de partes por millón hasta más de 1000 ppm, dependiendo del mineral y del petróleo. Cantidades mínimas de estos materiales, pueden afectar seriamente la actividad de los catalizadores usados en diferentes.

En la tabla 2.2 se compara la concentración de azufre, nitrógeno y compuestos metálicos del residuo de vacío mexicano con diferentes residuos procedentes de otras regiones del mundo. En esta tabla se observa que los residuos con mayor contenido de heteroátomos provienen de Venezuela y México.

**Tabla 2.2** Contenido de azufre, nitrógeno y metales en residuos de vacío<sup>36</sup>.

<b>País de origen</b>	<b>Tipo de crudo</b>	<b>S (p/p)</b>	<b>N (p/p)</b>	<b>Ni (ppm)</b>	<b>V (ppm)</b>
Venezuela	Bachaquero	3.39	ND	100	880
Irán	Gach Saran	2.6	0.41	40	110
Estados Unidos	Hondo	4.42	0.70	90	280
Arabia Saudita	Heavy Arabian	4.23	0.26	30	90
México	Maya	4.42	0.52	130	690

ND = No Determinado

## **2.2 HIDROTRATAMIENTO** <sup>41, 62, 66, 68</sup>

Dentro de los procesos de refinación que se han empleado en la industria del petróleo desde hace más de 60 años, se encuentra el hidrotratamiento (HDT), cuyo objetivo principal es transformar y mejorar las características de las fracciones múltiples del crudo que se procesan en una refinería, por medio de reacciones químicas, las cuales se llevan a cabo en presencia de H<sub>2</sub> y un catalizador. Los procesos de HDT se pueden clasificar en hidrorrefinación e hidroconversión.

Los procesos de hidrorrefinación consisten principalmente en la remoción de heteroátomos como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de las fracciones de petróleo, mediante reacciones de hidrosulfuración (HDS), denitrogenación, hidrosulfuración e hidrosulfuración.

La eliminación de heteroátomos resulta ser muy importante dentro de los procesos de refinación, ya que se asegura el buen funcionamiento de los catalizadores en procesos posteriores, la obtención de productos con propiedades adecuadas y un mejor aprovechamiento de las fracciones más pesadas del crudo.

En los procesos de hidroconversión se modifica la estructura y peso molecular de los componentes de los crudos tratados. Entre ellos se puede mencionar: hidrogenación, hidrocraqueo, isomerización e hidrosulfuración.

## **2.3 HIDRODESULFURACIÓN** <sup>41, 62, 66, 68</sup>

En los últimos años, el proceso de hidrosulfuración (HDS) se ha convertido en uno de los principales intereses de la industria de la refinación, debido a las normas ambientales respecto al contenido de azufre en los combustibles usados para transporte.

Este proceso consiste en tratar al combustible en forma combinada con hidrógeno, en presencia de catalizadores, bajo condiciones de altas temperatura y presión. De esta manera se obtienen combustibles libres de azufre y ácido sulfhídrico que se remueve usando un solvente (por ejemplo una solución de alcanolamina) y convirtiéndolo después en azufre elemental. La HDS generalmente se lleva a cabo en rango de temperatura entre 280 y 320 °C y con un rango de presión de 50 a 100 atm. Este proceso se emplea para descomponer los compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, además de compuestos metálicos, estos últimos se remueven por fijación de los mismos en la superficie del catalizador.

### **2.3.1 Variables de operación en el proceso de hidrodesulfuración**

La operación de la unidad de HDS es controlada por una apropiada selección de las condiciones de operación del reactor. Los valores seleccionados de las variables para este proceso afectan la actividad y la vida útil del catalizador así como a las reacciones. También influyen en los niveles de conversión, desmetalización y desulfuración.

Las principales variables que afectan el proceso de HDS son:

- Tipo de catalizador
- Temperatura
- Presión
- Relación espacio-velocidad
- Relación molar hidrógeno-hidrocarburos

## **Catalizador**

El diseño específico de estas plantas requiere de un catalizador soportado en alúmina. Más adelante se detallará el uso del catalizador de este proceso.

## **Temperatura**

Incrementando la temperatura se aumenta la rapidez de la reacción de azufre con hidrógeno; sin embargo, también se incrementa el depósito de carbón sobre el catalizador. Por lo tanto, es necesario encontrar un punto óptimo entre la vida de servicio del catalizador y efectuar una hidrogenación completa. De hecho, debe fijarse la temperatura mínima que permita un adecuado hidrotratamiento de la carga. Esta temperatura se encuentra en el rango de 285 a 295 °C, para un catalizador nuevo y deberá aumentarse progresivamente hasta 320 °C a lo largo del tiempo de operación, para compensar la pérdida de actividad.

## **Presión**

La presión se mantiene normalmente al máximo nivel permisible, de acuerdo con la presión de diseño del equipo. Esta presión elevada tiene un efecto favorable ya que limita el depósito de carbón (por el incremento en la presión parcial del hidrógeno) y favorece la hidrogenación de los compuestos de azufre y nitrógeno.

## **Relación espacio-velocidad**

La relación espacio-velocidad indica el volumen por hora de carga por volumen de catalizador en el reactor y es un índice de la severidad de la operación. Una relación espacio-velocidad baja incrementa el grado de reacción.

El volumen de catalizador es fijo, por lo que, el espacio-velocidad puede variar solamente por cambios en el flujo de alimentación de la carga. Una disminución del flujo de alimentación, permitirá una reducción de la temperatura en el reactor; por el contrario, un incremento en el flujo de alimentación requerirá un aumento en la temperatura del reactor para obtener la misma calidad de producto.

## **Relación molar hidrógeno/hidrocarburos**

Esta relación se define por el número de moles de hidrógeno dividido entre el número de moles de hidrocarburos. Mientras mayor sea esta relación, menor será el depósito de carbón; de aquí que una alta relación de hidrógeno mejora las reacciones de hidrogenación. De la cantidad total de hidrógeno introducida a la sección de reacción, se consume una pequeña parte que es la requerida para las reacciones de hidrogenación, la mayor cantidad pasa a través del reactor sin cambio y permite una presión parcial de hidrógeno alta. Esta presión elevada tiene un efecto favorable ya que limita el depósito de carbón.

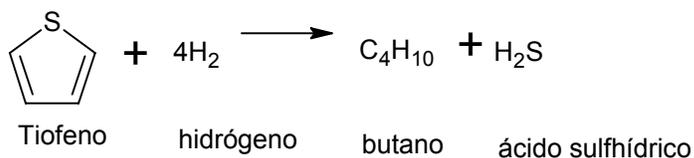
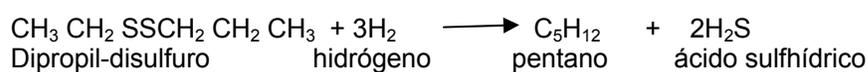
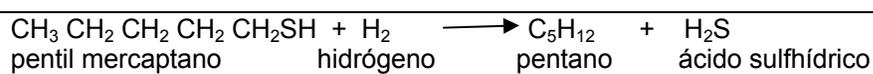
### **2.3.2 Reacciones presentes en el proceso de hidrodesulfuración**

Las reacciones en el proceso de hidrodesulfuración son esencialmente la hidrogenación selectiva de los compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno,

además de la remoción de metales. A continuación se describen las reacciones típicas que ilustran la forma en que son removidos estos compuestos.

### Reacciones de hidrodesulfuración

Como ya se había mencionado, el azufre se encuentra unido a diferentes hidrocarburos, y la eliminación depende del tipo de compuesto del que se trate. En el esquema 2.1 se presentan ejemplos de reacciones de HDS.

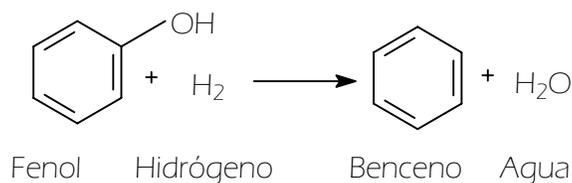



---

**Esquema 2.1** Reacciones de hidrodesulfuración.

### Reacciones de descomposición de compuestos oxigenados

Los compuestos que contienen oxígeno son transformados en agua e hidrocarburos. Un ejemplo de eliminación de oxígeno se muestra en el esquema 2.2.

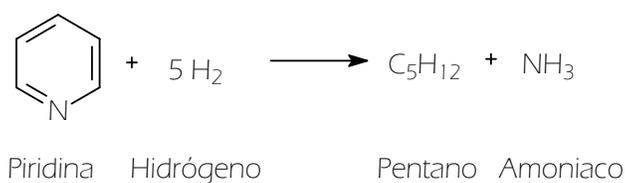
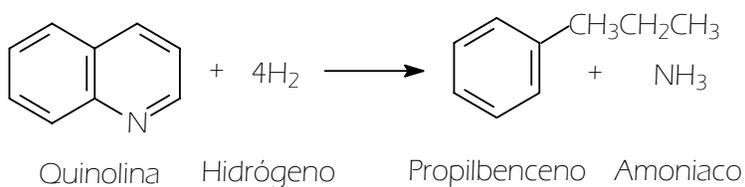
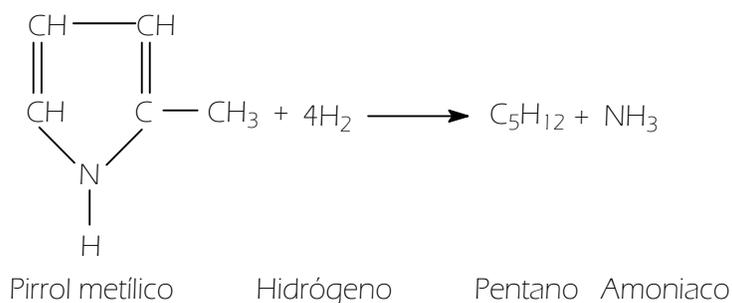



---

**Esquema 2.2** Reacción de descomposición de compuestos oxigenados.

## Reacciones de denitrogenación

Estos compuestos inhiben la función ácida del catalizador de reformación, deberán ser eliminados exhaustivamente en la HDS. Las reacciones del esquema 2.3 son ejemplo de hidrogenación.



---

Esquema 2.3 Reacciones de hidrogenación.

## Remoción de compuestos metálicos

La remoción de compuestos metálicos es muy importante, ya que los catalizadores de reformación tienen una fuerte afinidad por estos compuestos y

resultan completamente desactivados por ellos, por lo tanto es imprescindible eliminarlos en el proceso de hidrodesulfuración previo a la reformación. Durante la HDS, los compuestos metálicos contaminantes (arsénico, plomo, cobre o vanadio) se depositan sobre el catalizador y se unen con los compuestos metálicos empleados en la manufactura del mismo, obteniéndose hidrocarburos desmetalizados. El máximo contenido de arsénico, plomo y otros metales no debe ser mayor de 1 ppb (una parte por billón) para el proceso de reformación.

## **2.4 PLANTAS DE HIDRODESULFURACIÓN EN EL SISTEMA NACIONAL DE REFINERÍAS** <sup>28, 59</sup>

Para tener un panorama actual sobre las plantas de HDS y su producción, se enlistan las plantas pertenecientes al Sistema Nacional de Refinerías (SNR), que realizan dicho proceso. De esta lista, son de especial interés las plantas que procesan gasóleos de alto vacío, porque es de donde surge la mayor cantidad de catalizadores desactivados. (Nota. MBD = miles de barriles diarios).

### **Refinería “Ing. Héctor R. Lara Sosa”, Cadereyta, Nuevo León**

- U-400-1.- Hidrodesulfuradora de Naftas (36.5 MBD)
- U-400-2.- Hidrodesulfuradora de Naftas (25.0 MBD)
- U-700-1.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- U-700-2.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (35.0 MBD)
- U-800-1.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- **HDGV .- Hidrodesulfuradora de Gasóleos de alto vacío (40.0 MBD)**

### **Refinería “Francisco I. Madero”, Cd. Madero, Tamaulipas**

- U-300.- Hidrodesulfuradora de Naftas (40.0 MBD)
- U-600.- Hidrodesulfuradora de Naftas de Coquer (12.0 MBD)
- U-500.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (15.0 MBD)
- U-501.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- **HDGV.- Hidrodesulfuradora de Gasóleos de alto vacío (49.75 MBD )**

### **Refinería “Gral. Lázaro Cárdenas”, Minatitlán, Veracruz**

- U-400.- Hidrodesulfuradora de Naftas (25.0 MBD)
- HDG.- Hidrodesulfuradora de Naftas (19.0 MBD)
- HDK.- Hidrodesulfuradora de Naftas y Destilados Intermedios (11.0 MBD)
- HDD.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (17.0 MBD)
- U-100.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)

### **Refinería “Ing. Antonio M. Amor”, Salamanca, Guanajuato**

- HDS-2.- Hidrodesulfuradora de Naftas (28.5 MBD)
- HDS-3.- Hidrodesulfuradora de Naftas (25.0 MBD)
- U-4.- Opera con Lubricantes y también como Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (10.0 MBD)
- U-7 .- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (14.0 MBD)
- U-8 .- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (14.0 MBD)
- **U-10.- Hidrodesulfuradora de Gasóleos de alto vacío (10.0 MBD)**
- U-14.-Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)

### **Refinería “Antonio Dovalí Jaime”, Salina Cruz, Oaxaca**

- U-400-1.- Hidrodesulfuradora de Naftas (28.5 MBD)
- U-400-2.- Hidrodesulfuradora de Naftas (36.5 MBD)

- U-700-1.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- U-700-2.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- U-800-1.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- U-800-2.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)

### **Refinería “Miguel Hidalgo”, Tula, Hidalgo**

- U-400-1.- Hidrodesulfuradora de Naftas (36.5 MBD)
- U-400-2.- Hidrodesulfuradora de Naftas (36.5 MBD)
- U-700-1.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- U-700-2.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- U-800-1.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- U-800-2.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- HDD-5.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- **HDR .- Hidrodesulfuradora de Gasóleos de alto vacío (21.35 MBD )**

## **2.5 UNIDAD H – OIL**<sup>7, 23, 41, 62</sup>

La unidad H – Oil es la planta empleada para el proceso de hidrocarburos de alto peso molecular (residuos de vacío). Tiene, como objetivo principal elaborar productos de peso molecular y puntos de ebullición bajos, con niveles de azufre reducidos y ganancia económica al obtenerse precios mayores en su comercialización<sup>62</sup>.

La sección más importante de la planta es la de reacción y, consiste básicamente, en mantener la temperatura y la presión en control dentro del reactor denominado “de lecho ebullente” o “de cama ebulada”. El reactor contiene la corriente de proceso, una corriente de hidrógeno y catalizador en un lecho móvil a base de níquel - molibdeno sobre alúmina – Ni (Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –. Las reacciones son

exotérmicas, debido a la hidrodésintegración. También, se llevan a cabo reacciones de desulfuración, denitrogenación y descomposición de compuestos oxigenados.

La planta comprende otras secciones, tales como: agotamiento, fraccionamiento y tratamiento. En estas, se recuperan gas licuado, gasolina, querosenos, diesel y residuo.

En los reactores de esta unidad, la caída de presión a través del lecho es muy baja. Los reactores operan con una adición continua de catalizador fresco, así como la eliminación continua de catalizador gastado. Esta, representa una de las ventajas más significativas de los reactores.

La adición de catalizador fresco, y la extracción de catalizador gastado se realiza diariamente, lo cual, mantiene la actividad del catalizador; esto permite que los reactores sean operados a temperatura constante. De este modo, se minimizan las reacciones no deseadas, además de que se obtienen mayor calidad en los productos.

### **Unidad H – Oil de la refinería “Miguel Hidalgo”**

La sección H – Oil de la refinería “Miguel Hidalgo” corresponde a la planta HDR, que es la principal unidad del complejo. Procesa los residuos de vacío obtenido en las plantas de destilación combinada 1 y vacío 2. Cuenta con dos trenes en paralelo, cada tren tiene 2 reactores de lecho ebulente, que operan en serie.

La temperatura de operación promedio de la cama ebulada esta en un rango de 400 a 413 °C. El rango de conversión deseado es de 45 a 52%, con un 1 p/p de sedimento. Otro de los parámetros importantes es la presión del hidrógeno

a la salida del segundo reactor del tren, la cual deberá de estar entre 133 y 160 kg/cm<sup>2</sup>.

Para que los reactores tengan un desempeño satisfactorio debe mantenerse un nivel adecuado en la actividad catalítica, la que se observa en la exotermicidad que presenta cada uno de los reactores H –Oil a través del lecho ebulado. En el primer reactor se espera un aumento de 40 a 62 °C; y para el segundo reactor el rango es de 22 a 35 °C. Estos valores se mantienen reemplazando el catalizador; para el primer reactor se realiza una extracción y adición de 3 a 4 toneladas. Mientras que, en el segundo reactor, la cantidad es de 2 a 3 toneladas.

#### **Unidad H – Oil de la refinería “Ing. Antonio M. Amor”**

La planta U -10 de la refinería de Salamanca, corresponde al proceso H – Oil. Se procesa residuo de vacío obtenido en la planta de destilación combinada AS. Cuenta con dos reactores de cama ebulada, que operan en paralelo.

La temperatura de operación del reactor es controlada por ajuste en la temperatura de alimentación de los reactores y por la exotermicidad de la reacción, para obtener el nivel de conversión esperado.

La velocidad de reposición del catalizador es de 0.211 libras por barril de carga.

### **2.6 CATALIZADORES** <sup>7, 21, 60, 62, 66</sup>

El catalizador es una sustancia que modifica la rapidez de una reacción química sin que se consuma. Esta modificación se logra al cambiar el mecanismo de reacción, de tal manera que se tiene una energía de activación menor. La

introducción del catalizador influye sólo en la cinética del proceso químico más no en su termodinámica, ya que permanecen inalterables las condiciones de equilibrio. La catálisis heterogénea es utilizada para el proceso de HDS, es decir, el catalizador se encuentra en diferente fase que los reactivos y los productos: el catalizador es sólido y los reactivos son gases y/o líquidos.

Los catalizadores heterogéneos están constituidos por tres elementos principales: fase activa, promotor y soporte, que se describen a continuación.

### **Fase activa**

Es propiamente la sustancia catalítica y es la que produce la aceleración de la reacción química. Tanto la actividad, como la selectividad dependen de forma directa de la naturaleza de la fase activa utilizada. Como ya se mencionó, en el proceso de HDS se realizan diversas reacciones simultáneas, por lo que esta fase debe tener propiedades específicas de densidad, resistencia térmica, y mecánica, así como, propiedades diseñadas para, beneficiar tanto el efecto catalítico como para reducir los efectos de desactivación.

### **Promotor**

El promotor es una sustancia que por sí misma no tiene actividad catalítica, pero, al ser agregada en pequeñas cantidades al catalizador, proporciona mejor actividad, selectividad y estabilidad de la fase activa. Los promotores se clasifican en texturales y estructurales.

Los promotores texturales tienen un efecto físico el cual radica en la inhibición de formación de cristales en el catalizador al estar presente en forma de partículas muy finas. Al separar los cristales, se evita la pérdida de superficie

activa. El promotor debe tener un tamaño de partícula considerablemente menor que la fase activa y debe estar bien disperso.

Los promotores estructurales son sustancias que pueden cambiar la composición química de la fase activa. Estos promotores pueden catalizar la formación de un intermediario o producir cambios en la estructura electrónica del catalizador. También pueden favorecer el proceso al inhibir reacciones no deseadas.

## **Soporte**

El soporte es una sustancia de gran superficie específica y porosidad, cuyo objetivo es extender el área del agente activo. Su función principal es soportar a la fase activa, además de facilitar la regeneración de la misma. Al ser un material poroso y por tanto con un área superficial grande, proporciona alta concentración de centros activos por unidad de peso del catalizador.

El soporte es muy importante debido a que afecta la morfología y número de sitios activos del catalizador y, como consecuencia, su actividad. Debe ser estable a las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción y tener una distribución uniforme de los poros.

### **2.6.1 Catalizadores para el proceso de hidrodesulfuración**

Generalmente los catalizadores comerciales para HDS se preparan por impregnación incipiente del soporte de alúmina, con soluciones de las sales de molibdeno y de níquel o de cobalto y de molibdeno. En estos catalizadores el molibdeno, como sulfuro de molibdeno, actúa como fase activa y el níquel o el cobalto, según sea el caso, es el promotor.

La alúmina se obtiene por precipitación de una sal de aluminio en solución, por ejemplo acidulando un aluminato. La estructura y composición de la alúmina resultante depende de la temperatura, presión, el pH de la precipitación, del tiempo y de la temperatura de envejecimiento del precipitado, asimismo de la temperatura de calcinación de la alúmina precipitada.

Antes de ser usado, el catalizador, se somete a un pretratamiento que consiste en la calcinación para tener a los metales del catalizador en su fase oxidada, (por ejemplo: NiO, MoO<sub>3</sub>). Posteriormente se realiza una sulfuración en la cual el óxido, se transforma a la fase sulfurada. Para el caso de HDS es el sulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>) quién cataliza la reacción. Se considera que los sitios activos catalíticamente son cationes de Mo<sup>4+</sup> en la superficie de cristales de MoS<sub>2</sub> que tienen por lo menos una vacante de azufre, lo que permite que las moléculas de reactivo se unan al catalizador para después eliminar el azufre en forma de H<sub>2</sub>S.

Para las fracciones pesadas del petróleo de la plantas H-Oil se usa un catalizador presulfurado, cuyos principios activos son Ni-Mo, con soporte de  $\gamma$ -Alúmina. El catalizador usado en las refinerías de Tula y Salamanca, es fabricado por *Criterion Catalyst & Technologies*<sup>40</sup>.

### **2.6.2 Catalizadores gastados**

El catalizador que se utiliza en el proceso de HDS es particularmente sensible a la falta de control de la unidad. Las combinaciones de alta temperatura en el reactor, baja circulación de hidrógeno y disminución de presión en el reactor, dañan al catalizador y acortan la vida del mismo. Además de este problema, el catalizador se encuentra expuesto a contaminantes diversos, denominados venenos, que provocan baja actividad y disminución del tiempo de vida de este. Los venenos se pueden clasificar en dos grupos: *Venenos reversibles* y *Venenos irreversibles*.

Venenos reversibles. Comprende el carbón depositado sobre la superficie del catalizador, el cual puede ser eliminado por una combustión controlada (regeneración).

Venenos irreversibles. Constituidos por compuestos metálicos que se depositan sobre la superficie del catalizador ocasionando pérdida de la actividad del mismo, la cual no puede ser restablecida.

Cuando un catalizador tiene venenos irreversibles se denomina *catalizador gastado* y contiene, entre otros metales pesados, vanadio, níquel, y molibdeno, además de coque. Debido a esto pierde sus propiedades catalíticas y se convierten en desechos.

Por el contenido de metales este material es tóxico y 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 e hidrocarburos.

De acuerdo con el Informe 2006 de *Desarrollo Sustentable de Petróleos Mexicanos*, durante el período 2001-2006, la generación de residuos presentó un incremento del 43 % promedio anual, al pasar de 78 mil Ton en 2001 a 144 mil Ton en 2006. PEMEX Refinación contribuyó con el 59 % de los residuos generados durante 2006, con un total de 85 mil Ton. Del total de residuos peligrosos 7% corresponde a catalizadores gastados, es decir 6 mil Ton.

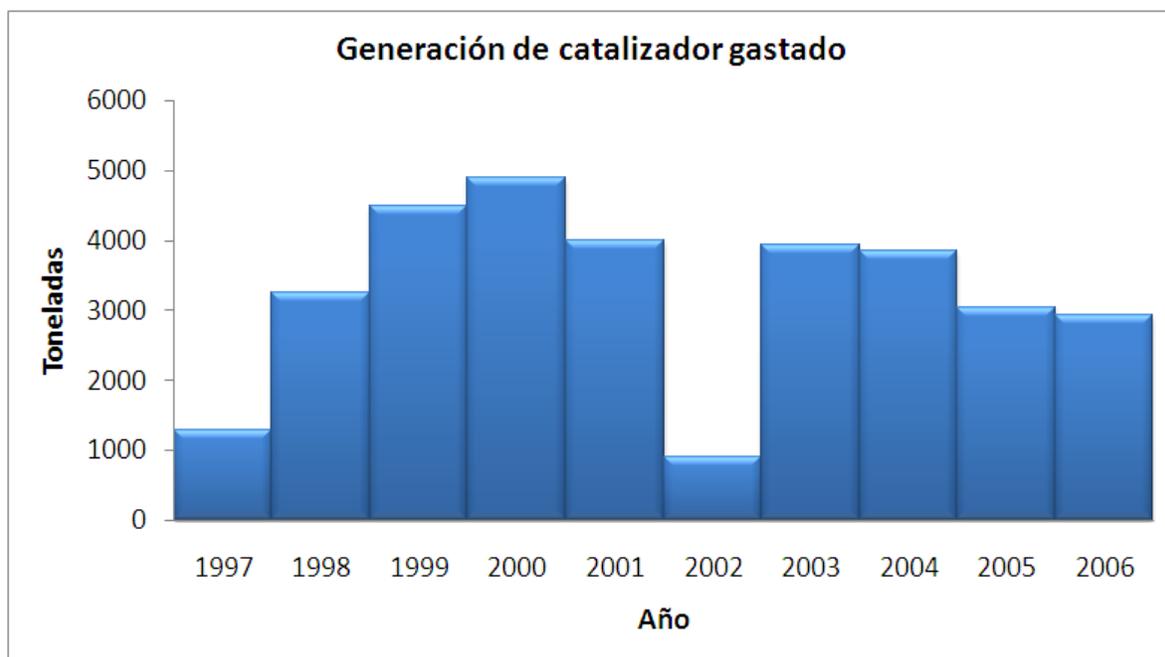
### **2.6.3 Producción de catalizadores gastados de hidrodesulfuración**

En promedio, la carga inicial de catalizador fresco, para un reactor de HDS es de 135,900 kg. La adición diaria de catalizador fresco es de, 2.03 kg por m<sup>3</sup> de carga procesada. El sistema está diseñado para, que la extracción y adición de

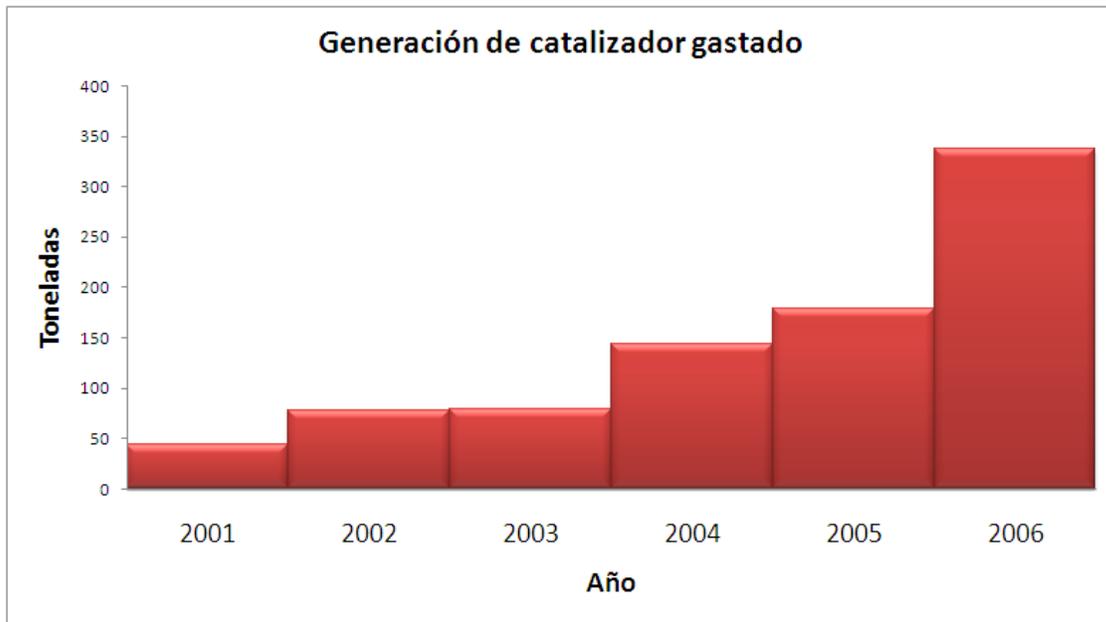
catalizador se haga cada 13 horas<sup>7</sup>. El patrón de generación de catalizador gastado – de acuerdo a los valores de diseño – es de 8 a 10 toneladas por día para el caso de la refinería en Tula; y de 1.3 toneladas por día en la unidad de Salamanca<sup>40</sup>.

En las instalaciones de la refinería “Miguel Hidalgo” se cuenta con 4 tolvas de almacenamiento de catalizador agotado, con una capacidad de almacenamiento de 120 toneladas cada una. Por otro lado, en la refinería “Ing. Antonio M. Amor” se cuenta con una tolva de almacenamiento, con capacidad de 300 toneladas.

En las figuras 2.8 y 2.9, se muestran las toneladas de catalizador gastado que se generó a partir del proceso H – Oil, en las refinerías instaladas en Tula y Salamanca.



**Figura 2.8** Generación de catalizador gastado en el proceso H –Oil, Tula.



**Figura 2.9** Generación de catalizador gastado en el proceso H –Oil, Salamanca.

En la figura 2.8 se observa que, la generación de catalizador gastado en la refinería “Miguel Hidalgo” es constante; con excepción de los años de 1997 y 2002, donde la producción de este desecho fue relativamente baja. En el período comprendido entre los años 1997 – 2006 se han generado 32,597 toneladas de catalizador gastado.

Mientras que, en la refinería “Antonio M. Amor”, se observa que ha habido un incremento considerable en la producción de catalizador agotado. En el año 2006 se generó casi 7 veces más catalizador gastado que en el año 2001. En este mismo período, se ha acumulado un total de 860 toneladas de catalizador agotado.

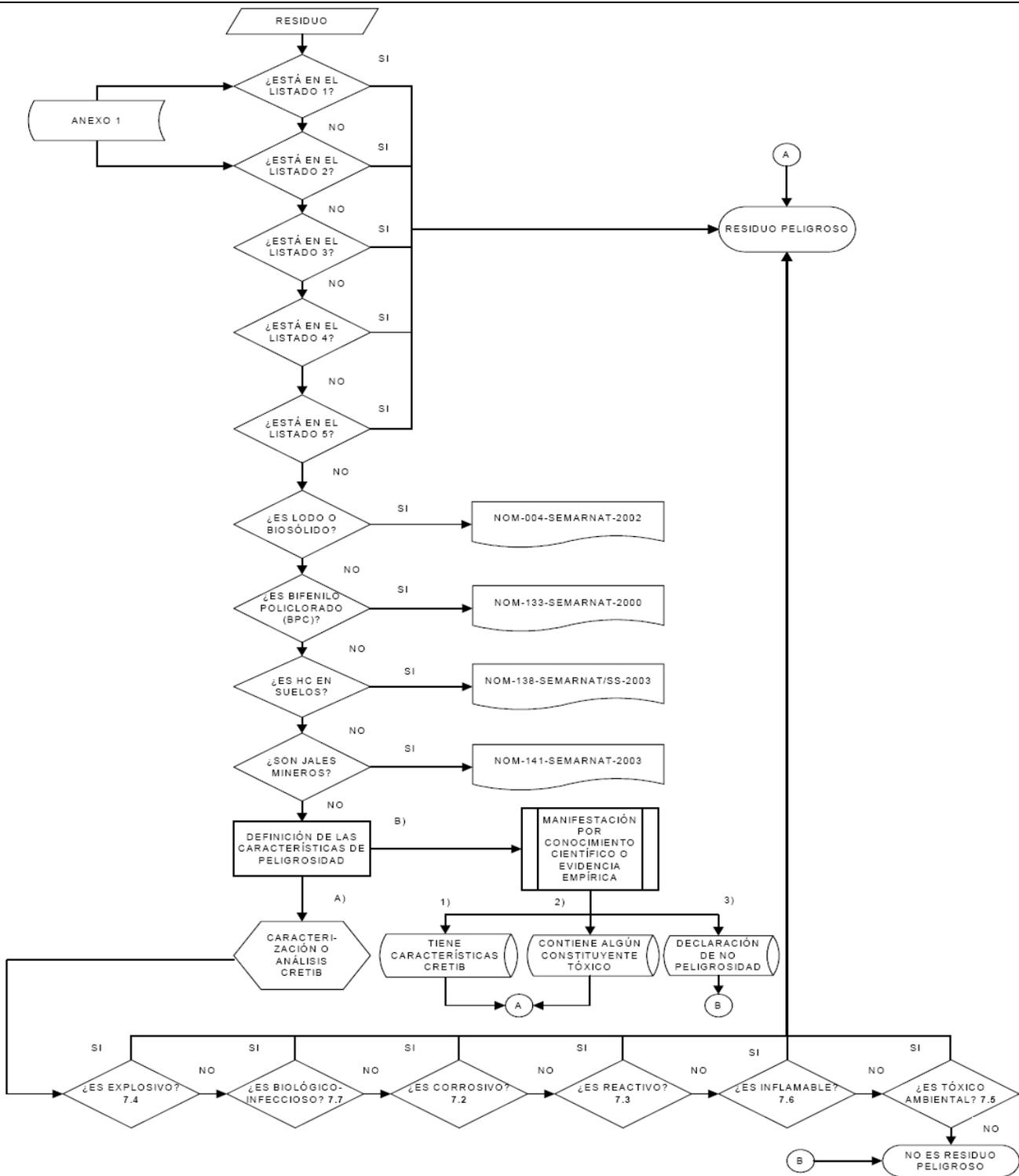
Hasta el 2006 se ha producido un total de 33,456 toneladas de catalizador gastado que no han sido dispuestos de manera adecuada<sup>40</sup>.

## 2.7 LEGISLACIÓN<sup>32, 57</sup>

Para efecto de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, se entiende por residuos peligrosos a “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”.

En el artículo 22 de La Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, se indica que “las personas que generen o manejen residuos y que requieran determinar si estos son peligrosos, conforme a lo previsto en este ordenamiento, **deberán remitirse a lo que establezcan las normas oficiales mexicanas que los clasifican como tales**”

De acuerdo a la Norma Oficial Mexicana *NOM-052-SEMARNAT-2005*, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, en su sección *Petróleo y Petroquímica*, no mencionan los catalizadores gastados de HDS como residuo peligroso, por lo que se utiliza el diagrama de la figura 1, de dicha norma, (ver figura 2.10), para considerar a este residuo (catalizador gastado con depósito de metales pesados e hidrocarburos) como peligroso.



**Figura 2.10.** Diagrama para la identificación de residuos peligrosos.

**NOTA.** Jales mineros: apilamientos de rocas molidas que quedan después de que los minerales de interés como el plomo, zinc, cobre, plata y otros han sido extraídos de las rocas que los contienen

## **2.8 PROCESOS DE TRATAMIENTO PARA EL CATALIZADOR GASTADO DE HIDRODESULFURACIÓN<sup>25, 48</sup>**

El catalizador gastado es un residuo peligroso, por lo que se ha tratado de reducir tales desechos. También, se ha propuesto regenerar el catalizador para así re-utilizarlo. Sin embargo, esto sólo retrasa la generación de tales desechos. Por esto, se ha propuesto recuperar los componentes del catalizador.

Los catalizadores gastados de HDS siempre tienen coque depositado. Si la corriente de proceso tiene metales, estos también estarán presentes en el catalizador agotado. Entonces, además de los componentes del catalizador, como Ni, Mo, W y Co, se tendrán otros metales como V, Fe, Ti o metales alcalinos. Adicionalmente, la estructura del catalizador se ha modificado debido a, la exposición a altas temperaturas, así como a la interacción entre la corriente de proceso y los componentes del catalizador.

La gestión de catalizadores gastados en las refinerías es muy importante. En la mayoría de los casos, un objetivo primordial es reducir al mínimo o eliminar completamente el costo de almacenamiento y disposición. La presencia de metales catalíticamente activos ofrece una serie de opciones de utilización. Por esto, la recuperación de metales ha sido una posible solución, para disponer de este residuo.

### **Recuperación de metales**

El contenido de metales en el catalizador agotado, depende de la composición de la corriente de proceso. Sin embargo, una baja concentración de metales en los catalizadores gastados aumenta los costos de transformación. De

hecho, la mayoría de las empresas que se dedican a la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados, consideran esto como un servicio ambiental<sup>25</sup>.

Las refinerías responsables de la producción de este desecho están dispuestas a suministrar el catalizador gastado de HDS sin costo alguno, por lo que, esto representa un área de oportunidad para recuperar los metales presentes.

Básicamente, existen 5 tipos de tratamientos para la extracción de metales del catalizador agotado, estos son:

- Extracción con disolventes
- Precipitación
- Lixiviación
- Cloración
- Radiación térmica

### **Extracción con disolventes**

Esta metodología, consisten en de – coquizan al catalizador, para después tratarlo.

Por ejemplo, *Inoue et al.*<sup>25</sup> reportó los resultados del tratamiento de un catalizador gastado de Co – Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con depósitos de vanadio y níquel. Al catalizador se le agrega ácido sulfúrico al 63% a una temperatura de 700 °C; posteriormente se lleva a sequedad. A continuación, se le agrega agua y se filtra, con esto se remueve la sílice presente. El filtrado es diluido y se lleva a pH de 1.2. A esta solución se le realizan extracciones con diferentes agentes comerciales,

con el fin de separar, de forma subsecuente, molibdeno, vanadio, cobalto y finalmente, níquel.

En la patente 11071 realizada por van Deelen, somete al catalizador agotado a un ambiente oxidante a temperaturas entre 1000 y 1200 °C durante un tiempo de 3 a 5 horas. Esto, con el fin de convertir la gamma alúmina a óxido de aluminio. Posteriormente, los metales como Mo, W, Ni Co y V son solubilizados usando un medio ácido (pH  $\approx$ 1 – 2) y altas temperaturas. Para recuperar los metales por separado, se usaron solventes.

## **Precipitación**

En el estudio publicado por Toda<sup>25</sup>, se trató al catalizador con compuestos con sodio, como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a 850 °C; con el objetivo de oxidar todos los metales presentes. Con el carbonato de sodio se obtuvieron los mejores resultados, mientras que, con los demás compuestos se favoreció la disolución de alúmina. Para obtener MoO<sub>3</sub> se acidificó con HCl, para precipitar al molibdeno.

El tratamiento comercial desarrollado por *EUROCAT*<sup>25</sup>, consiste en un tratamiento caustico usando carbonato de sodio. Con esto se solubiliza Mo, W, V, As y P. El Ni, Co y Fe, así como, la alúmina permanecen en estado sólido. La eficiencia del proceso está controlada por el pH, la concentración, la relación sólido/líquido, el potencial redox y el tiempo de residencia.

La solución que proviene del tratamiento con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, contiene sales sódicas de molibdeno, tungsteno, vanadio, además de impurezas como arseniatos, fosfatos y pequeñas cantidades de aluminatos. Estas impurezas son removidas por precipitación, para después extraer el Mo, W y V.

## Lixiviación

En este caso, se busca lixiviar selectivamente, los metales de interés dejando al soporte intacto<sup>25</sup>. Los metales son aislados del catalizador gastado usando agentes orgánicos, inorgánicos o una combinación de ellos.

El objetivo es formar compuestos metálicos solubles en agua. Las soluciones inorgánicas pueden ser amoniacales o causticas. También, se puede usar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado o NaOH en solución.

## Cloración

Este proceso se basa en la diferencia de volatibilidad de los cloruros metálicos con los oxicloruros<sup>25</sup>. Los mejores resultados de esta metodología, se han obtenido con catalizadores de Ni (Co) – Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La cloración se realiza entre 400 y 600 °C, usando mezclas de Cl<sub>2</sub>, con N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y aire. Con esto se forman MoO<sub>4</sub>Cl y WO<sub>4</sub>Cl que son volátiles, de esta forma son removidos. Previo a la cloración, el catalizador gastado se lleva a 400°C para remover la humedad y otros compuestos volátiles.

## Radiación Térmica

*Lunin et al.*<sup>25</sup> reportó el tratamiento térmico de catalizador gastado, hecho a base de Ni (Co) – Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obteniéndose, cristales de los metales contenidos, que después fueron sublimados. El metal que se recuperó con mayor pureza fue el molibdeno; sin embargo esta técnica no parece ser comercialmente viable.

Una empresa que se dedica a la recuperación *in – situ* de metales a partir de catalizador gastado de HDS es *Metallurg Vanadium Corporation*; opera en Alemania e Inglaterra. En una primera etapa calcinan el catalizador gastado a una temperatura de 1000 °C, para después, obtener aleaciones<sup>48</sup>.

En México no existe tecnología capaz de tratar el catalizador de HDS<sup>40</sup>

## **2.9 VANADIO** <sup>1, 5, 12, 18, 30</sup>

El vanadio fue descubierto en un principio por el mineralogista español-mexicano Andrés Manuel del Río en México, en 1801. 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. Sin embargo, el químico francés Hippolyte Victor Collet-Descotils cuestionó este descubrimiento argumentando, erróneamente, que se trataba de cromo impuro. Esto provocó que Andrés Manuel del Río se retractara de su descubrimiento. En 1830, el sueco Nils Gabriel Sefström lo redescubrió en un óxido que encontró mientras trabajaba en unas minas 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.

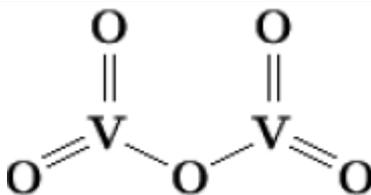
### **Propiedades**

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 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 en polvos procedentes de procesos de combustión. En sus compuestos presenta variados estados de oxidación, siendo los más comunes +2, +3, +4 y +5.

### Estado pentavalente

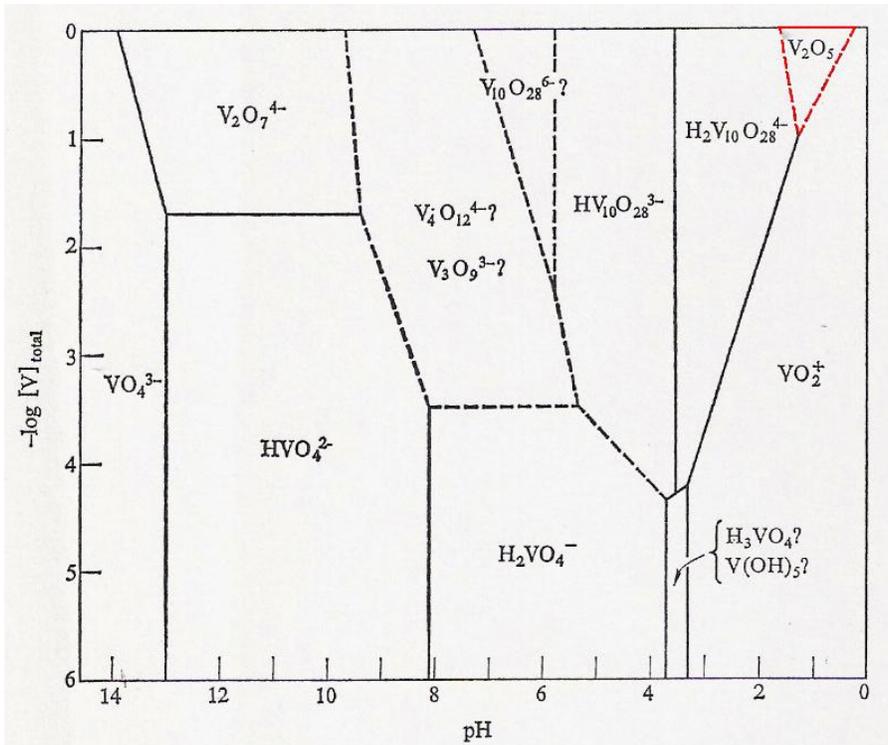
El  $V_2O_5$  es el producto final de la combustión del vanadio metálico, de óxidos inferiores o de sulfuros o nitratos en el aire. Su fórmula desarrollada se puede observar en la figura 2.11.



**Figura 2.11** Fórmula desarrollada del pentóxido de vanadio.

### Comportamiento ácido-base

Las diferentes especies de iones de vanadio que se forman se muestran en la figura 2.12 (siguiente página) como función de la concentración total de vanadio y el pH.



**Figura 2.12** Gráfica de la concentración total de las especies de vanadio en función del  $\text{pH}^{12}$ .

La gráfica de la figura 2.12, al igual que la tabla 2.3, se basa en los datos termodinámicos que se incluyen en la obra de Smith y Martell.

**Tabla 2.3** 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
<b>Especie Predominante</b>	$\text{VO}_2^+$	$\text{V}_2\text{O}_5\downarrow$	$\text{V}_{10}\text{O}_{27}^+$	$\text{HV}_{10}\text{O}_{22}^{5-}$	$\text{V}_4\text{O}_{13}^{5-}$	$\text{HVO}_4^{2-}$	$\text{VO}_4^{3-}$
<b>Especies con concentración superior a <math>10^{-4}</math> M</b>		$\text{VO}_2^+$ $\text{H}_3\text{VO}_4$	$\text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-}$ $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	$\text{H}_2\text{VO}_4^-$ $\text{V}_3\text{O}_3^{3-}$ $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$ $\text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-}$ $\text{V}_{10}\text{O}_{27}^{4-}$	$\text{H}_2\text{VO}_4^-$ $\text{HVO}_4^{2-}$	$\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$ $\text{VO}_4^{3-}$	$\text{HVO}_4^{2-}$

En la tabla 2.3 puede observarse que a valores de pH muy bajo (< 1.3) predomina el catión  $\text{VO}^{+2}$  (de color amarillo claro, estable sólo en medio ácido). A valores de pH entre 1.3 - 3.3 precipita el  $\text{V}_2\text{O}_5$ , pero en soluciones diluidas puede no obtenerse precipitado, este óxido se disuelve a pH mayor 3.3. Desde un pH de 3.3 y hasta 12.3 se tiene una serie de isopoliácidos de color naranja, coexistiendo, sobre todo a valores de pH comprendidos entre 3 y 5, con formas muy diversas de V. A partir de pH 12.3, predominan los radicales  $\text{HVO}_4^{2-}$  y  $\text{VO}_4^{3-}$ .

## Toxicología

En los humanos y los mamíferos, el pentóxido de vanadio irrita la piel y mucosas, además actúa como un tóxico sanguíneo, hepático y renal. Los síntomas de intoxicación por exposición crónica son: bronquitis, neumonía, anemia, lesiones hepáticas y renales. En trabajadores expuestos a concentraciones de  $1.5 \text{ mg/m}^3$  desarrollan conjuntivitis y traqueobronquitis. Los límites de exposición en lugares de trabajo se muestran en la tabla 2.4.

**Tabla 2.4** Límites de exposición en lugares de trabajo.

Referencia	Límite
<b>OSHA</b> <b>(Occupational Safety &amp; Health Administration)</b>	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.
<b>NIOSH</b> <b>(The National Institute for Occupational Safety and Health)</b>	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.

## 2.10 MOLIBDENO<sup>5, 12, 18, 22, 30, 54, 76</sup>

La historia del molibdeno (Mo), fue determinada por dos científicos, Carl Wilhelm Scheele y Peter Jacob Hjelm. Fue Scheele quien en el año de 1778 demostró que la molibdenita, el principal mineral de molibdeno, era sulfuro de molibdeno. Tres años después, en 1781, Hjelm aisló el metal.

### Propiedades

El molibdeno tiene número atómico 42, y una masa molar promedio de 95.95; pertenece al sexto grupo de la tabla periódica de los elementos. En su estado puro, el molibdeno, es un metal gris brillante y maleable, con densidad de 10.22 g/cm<sup>3</sup>. El molibdeno presenta los estados de oxidación +2, +3, +4, +5 o +6, siendo la más estable +6 y los más bajos los menos estables.

### Estado hexavalente

En el estado hexavalente se tienen principalmente óxidos, siendo el más estable el trióxido de molibdeno (óxido molíbdico), MoO<sub>3</sub>. El MoO<sub>3</sub> es el intermediario más importante para preparar la mayoría de los compuestos conocidos de molibdeno. Reacciona con ácidos fuertes para formar los cationes *molibdenilo* (MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) y *molibdilo* (MoO<sub>4</sub><sup>4+</sup>), que forman compuestos solubles. Los álcalis acuosos y el amonio reaccionan fácilmente con el MoO<sub>3</sub> para formar, en ambos casos, *molibdatos*.

## Comportamiento ácido base

En la figura 2.13 se presenta un diagrama de especies de Mo en función de la concentración total de molibdeno y el pH, realizado con las constantes termodinámicas que se conocen para esta especie; debido a esto, el gráfico no es completo, pero es un indicativo del comportamiento ácido – base.

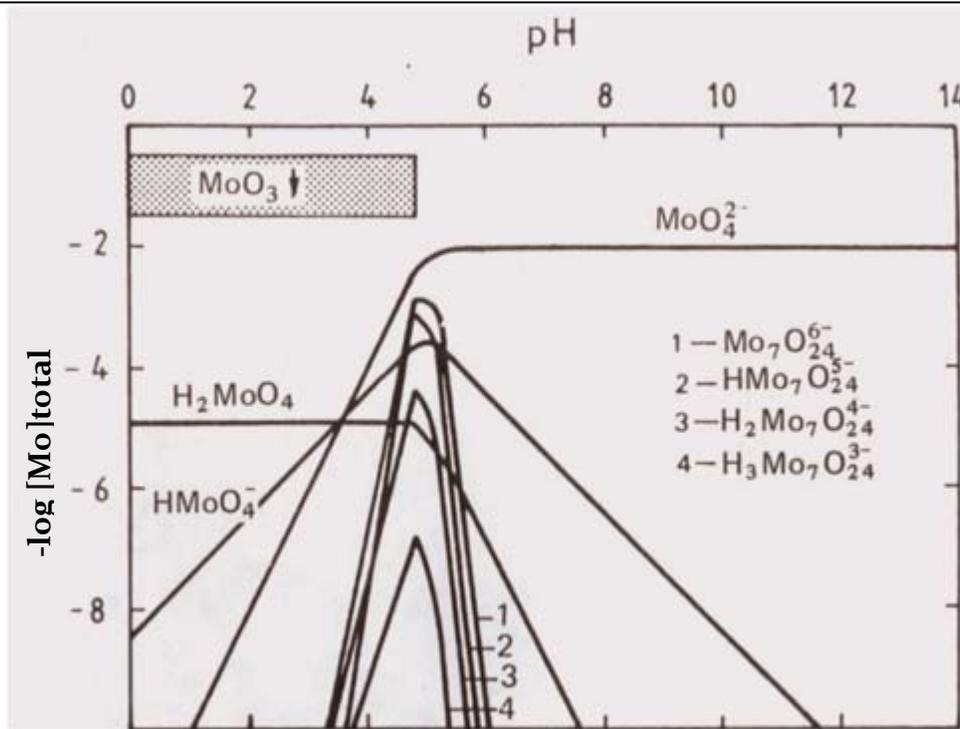


Figura 2.13. Gráfica de la concentración total de las especies de molibdeno en función del pH<sup>12</sup>.

En medio ácido predomina el precipitado  $\text{MoO}_3$ , que puede encontrarse hidratado y coexistiendo con la forma soluble  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ .

El pH de la solución influye fuertemente en las especies presentes de molibdeno. Los aniones de *molibdato* ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) están presentes en soluciones con pH mayor o igual 6.5. Con valores de pH entre 6.5 y 2.5 se forman polianiones ( $\text{MoO}_{13}^{2-}$ ,  $\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-}$ , y otros). A pH menor de 2.5, se forman cationes ( $\text{MoO}_2^{2+}$ ). Los cationes son la especie predominante a pH menor a 1.

## Toxicología

Basado en experimentación animal, el molibdeno y sus compuestos son altamente tóxicos. Además, se han encontrado signos de gota en trabajadores de fábricas y entre los habitantes de zonas de Armenia ricas en molibdeno. Las características principales son dolores y deformidades en las articulaciones, además de eritemas y edema en las mismas. En la tabla 2.5 se describen los efectos por sobreexposición.

**Tabla 2.5** Efectos por sobreexposición del trióxido de molibdeno.

<b>Efectos por sobreexposición</b>	
<b>Inhalación</b>	Irritaciones al tracto respiratorio superior, tos y dificultad respiratorio, hipertensión, vómitos, desorden pulmonar CL <sub>50</sub> > 5840 mg/m <sup>3</sup> por 4 horas
<b>Contacto con la piel</b>	Irritación, enrojecimiento, comezón y dolor
<b>Contacto con los ojos</b>	Irritación, enrojecimiento y dolor
<b>Ingestión</b>	Disturbios gastrointestinales, vómito CL <sub>50</sub> (oral): 2689 mg/kg

Los trabajadores expuestos al molibdeno puro o al óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>) en concentraciones de 1 a 19 mg Mo/m<sup>3</sup> durante un período de 3 a 7 años han desarrollado neumoconiosis. La inhalación de polvo de molibdeno de las aleaciones o carburos puede causar la “enfermedad pulmonar por metales duros”. Los límites de exposición en lugares de trabajo se muestran en la tabla 2.6.

**Tabla 2.6** Límites de exposición en lugares de trabajo

<b>Referencia</b>	<b>Límite</b>
<b>OSHA</b>	El límite legal permisible de exposición en el aire PEL para polvos de molibdeno insolubles es de 15 mg/m <sup>3</sup>
<b>NIOSH</b>	El límite de exposición en el aire recomendada es de 10 mg/m <sup>3</sup> para polvos de molibdeno insolubles.

## 2.11 NÍQUEL <sup>5, 12, 13, 30, 31, 56, 76</sup>

El uso del níquel se remonta aproximadamente al siglo IV a. C., generalmente junto con el cobre, ya que aparece con frecuencia en los minerales de este metal. Bronces originarios de la actual Siria tienen contenidos de níquel superiores al 2%. En 1751 el mineralogista suizo Baron Axel Fredrick Cronstedt extrajo del mineral llamado nicolita un material duro y brillante nombrándolo “*nickel*” que significa “el demonio”; sin embargo, no se reconoció como un nuevo elemento ya que se pensaba que era una aleación de hierro, cobalto, arsénico y cobre. Fue hasta 1755 cuando el químico suizo Tobern Bergman obtuvo una muestra pura del níquel y se reconoció como elemento.

### Propiedades

El níquel tiene número atómico 28, y una masa molar promedio de 58.71; pertenece al grupo diez de la tabla periódica de los elementos. En su estado puro, es un metal de color blanco amarillento su punto de fusión es de 1454 °C. Presenta estados de oxidación +2, +3, +4, siendo el +2 el más común.

### Estado divalente

Las sales de níquel (II) son de color verde, cuando están hidratadas y de color amarillo si están en su forma anhidra; el NiO (óxido de níquel) es de color verde oscuro. El Ni<sup>2+</sup> forma complejos de índice de coordinación 4, estables, no reductores y muy difíciles de oxidar.

### Comportamiento ácido base

El Ni<sup>2+</sup> es un catión ligeramente ácido, muy estable en medio acuoso. El hidróxido precipita a partir de pH = 7, con coprecipitación de sales básicas NiOH<sup>+</sup>, que no es soluble en álcalis, como se observa en la figura 2.14. También existe la especie soluble Ni(OH)<sub>2</sub>, pero en concentración pequeña en todo el rango de pH.

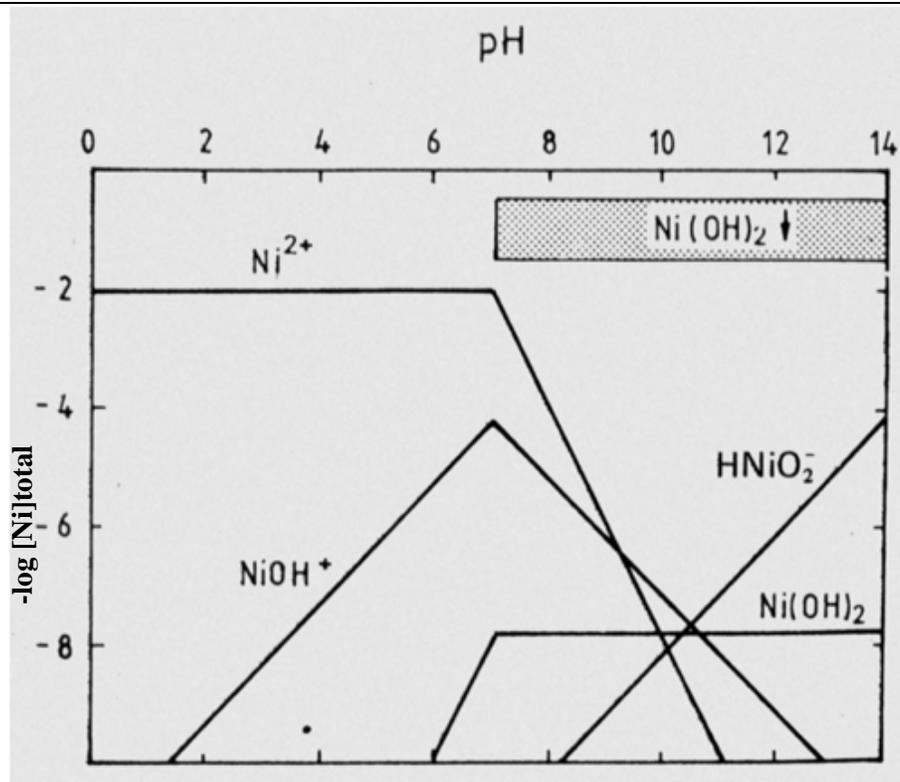


Figura 2.14. Gráfica de la concentración total de las especies de níquel en función del pH<sup>12</sup>.

## Toxicología

Basado en experimentación animal, se ha comprobado que el níquel y sus compuestos son altamente tóxicos. La prolongada sobreexposición de NiO puede provocar fibrosis pulmonar, se le considera agente cancerígeno. En la tabla 2.7 se describen los efectos sobre la salud que tiene este óxido. El TLV (Threshold Limit Value) típico es de 0.1 ppm.

Tabla 2.7 Efectos por sobreexposición del óxido de níquel.

Efectos por sobreexposición	
Inhalación	Dolor de cabeza, mareo dificultad para respirar tos, dolor de garganta.
Contacto con la piel	Irritación, enrojecimiento, comezón y dolor, dermatitis alérgica.
Contacto con los ojos	Irritación, enrojecimiento y dolor.
Ingestión	Irritación en el tracto gastrointestinal, vómito, náusea, dolor abdominal, diarrea.

## 2.12 ALUMINIO <sup>2, 12, 30, 51, 52, 63</sup>

El aluminio (Al) es el metal más utilizado, a pesar de que el período comprendido entre su obtención hasta el uso masivo de este material, es de apenas 100 años. Fue aislado por primera vez en 1825 por Oersted quien calentó el cloruro de aluminio con una amalgama de potasio y mercurio.

### Propiedades

El aluminio tiene número atómico 13. Es un metal de color blanco, dúctil y maleable. A pesar de su carácter reductor ( $E^\circ$  del sistema  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$ ) no reacciona con agua. En sus compuestos actúa sólo con el grado de oxidación 3+.

### Comportamiento ácido base

En la figura 2.15 se presenta el diagrama  $\log C_{\text{Al}} - \text{pH}$ .

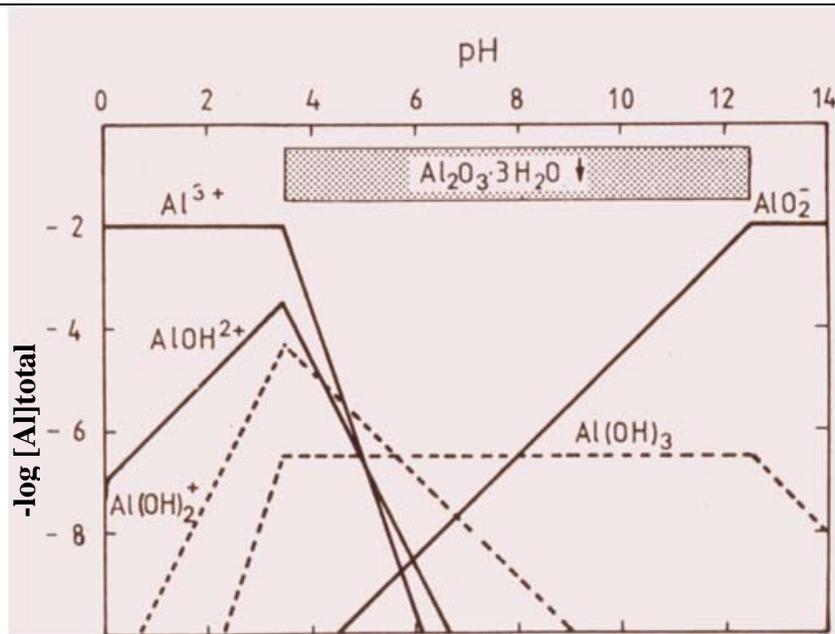


Figura 2.15. Gráfica de la concentración total de las especies de aluminio en función del  $\text{pH}^9$ .

En la figura 2.15, se observa que en medios ácidos predomina el catión  $\text{Al}^{3+}$  que coexiste con cationes básicos,  $\text{AlOH}^{2+}$  y  $\text{Al(OH)}_2^+$  principalmente. Estas especies básicas causan que precipiten sales básicas de aluminio antes que el hidróxido. A pH próximo a 3.5 precipita el óxido hidratado (o hidróxido) que se redissuelve en medio alcalino (pH  $\approx$  12.5) originando el aluminato  $\text{AlO}_2^-$ .

## Toxicología

En la tabla 2.8 se muestran los efectos causados por sobre-exposición al óxido de aluminio, y los límites de exposición en lugares de trabajo se muestran en la tabla 2.9. En esta tabla se observa, que no presenta riesgos mayores que la irritación.

**Tabla 2.8** Efectos por sobreexposición del óxido de aluminio.

<b>Efectos por sobreexposición</b>	
<b>Inhalación</b>	Tos provocada por una exposición excesiva al polvo.
<b>Contacto con la piel</b>	Enrojecimiento, comezón
<b>Contacto con los ojos</b>	Ligera irritación, no se esperan efectos adversos.
<b>Ingestión</b>	No se esperan efectos adversos.

**Tabla 2.9** Límites de exposición en lugares de trabajo.

<b>Referencia</b>	<b>Límite</b>
<b>PEL</b>	5 mg/m <sup>3</sup>
<b>TLV</b>	10 mg/m <sup>3</sup>

## **2.13 TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN**<sup>3, 15, 72,83</sup>

Uno de los puntos básicos en la elaboración de esta investigación son las técnicas de caracterización. Es por ello, que dichas técnicas se describen a continuación.

### **Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (IR)**

La técnica de espectroscopia infrarroja, se basa en la capacidad de absorción de la radiación infrarroja por parte de cualquier sustancia. La absorción de este tipo de radiación está relacionada con los diferentes modos de vibración de las moléculas que componen la sustancia a analizar. De esta manera, cada sustancia tiene asociada un espectro de absorción en el infrarrojo característico. Esta técnica es apropiada para el análisis e identificación de sustancias orgánicas.

### **Florescencia de Rayos X (FRX)**

La fluorescencia de rayos X (FRX), consiste en irradiar la muestra con radiación gamma o X, provocando la expulsión de un electrón interno de los átomos presentes en la matriz. El electrón expulsado es sustituido por otro, de una capa superior y este proceso genera la emisión de fotones de rayos X característicos de cada elemento presente.

### **Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La microscopía electrónica de barrido (MEB) aprovecha las propiedades de los electrones, de tal manera que permite visualizar el comportamiento

microscópico de las sustancias. El espectro de radiación X emitido por una sustancia en el proceso, es utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo, mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda.

Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X, cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra. La intensidad para una determinada longitud de onda, es proporcional a la concentración relativa del elemento.

### **Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que permite identificar minerales cristalinos, siempre y cuando, se encuentren en un porcentaje superior al 1%. La DRx, está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando rayos X inciden en la estructura de una muestra. La difracción por rayos X es el método más importante, de tipo no destructivo para analizar materiales como: polvos, metales, productos de corrosión, cristales perfectos, etc.

### **Espectroscopia de absorción atómica (AA)**

La espectroscopia de absorción atómica, se basa en hacer pasar por una llama la radiación de una fuente externa de luz, que emite la línea o las líneas espectrales correspondientes a la energía necesaria para una transición electrónica del estado normal a un estado excitado. Los gases de la llama se consideran como un medio que contiene átomos libres y no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa, cuando dicha corresponde exactamente a la energía requerida para una transición del elemento investigado de un estado electrónico normal a un estado mayor de excitación. La radiación que no es

absorbida pasa al monocromador, el que aísla la línea espectral excitante de la fuente de luz y se envía hacia el detector. La absorción de radiación de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución rociada en la llama. La absorción se mide por medio de la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento analizado.

### **Espectroscopia de absorción ultravioleta (colorimetría)**

Se le llama espectrofotometría a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un conjunto de elementos o un elemento en su estado puro, en función de la longitud de onda de la radiación lumínica y a las mediciones a una determinada longitud de onda. Las técnicas colorimétricas se fundamentan en la medición de la absorción de radiación visible por sustancias coloreadas. Sin embargo, cuando una muestra a determinar no posee coloración, es necesario llevar a cabo un tratamiento de color empleando sustancias que reaccionen de forma proporcional con el compuesto de interés

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestra la descripción del trabajo experimental que se llevó a cabo en la presente investigación.

La estrategia experimental para cumplir con los objetivos propuestos se hizo con base en la revisión bibliográfica, donde se identificaron las etapas críticas para recuperar los metales del catalizador gastado. Dicha estrategia se resume en la figura 3.1.

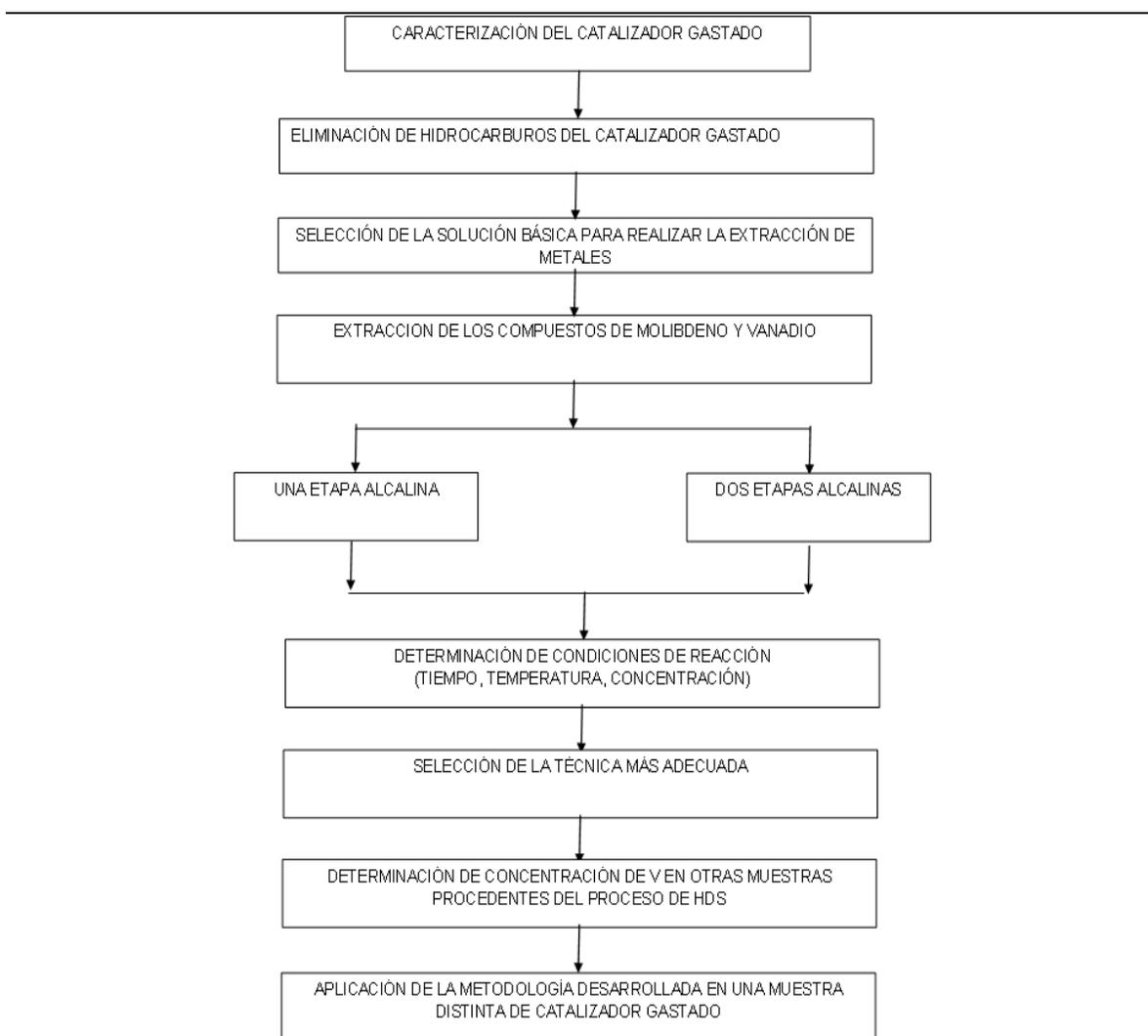


Figura 3.1 Estrategia experimental.

Con base en la figura 3.1, se describirá el trabajo experimental, de acuerdo a los siguientes puntos:

1. Descripción de las técnicas cualitativas y cuantitativas utilizadas para la caracterización del catalizador gastado.
2. Una vez caracterizado el catalizador, se establecerán los métodos para obtener las condiciones que permiten eliminar los hidrocarburos presentes en la muestra para su posterior tratamiento.
3. En la siguiente etapa se describirá como se seleccionó la solución básica más adecuada, para obtener las sales solubles de vanadio.
4. Posteriormente, se describirán las propuestas para la extracción de los metales de interés, a saber: V, Mo y Ni.
5. Finalmente, se aplicó la metodología desarrollada en otro catalizador gastado. Para esto, en primera instancia, se caracterizaron muestras de catalizador gastado del proceso de hidrodesulfuración procedentes de unidades distintas, para así, seleccionar una de ellas, y aplicarle la técnica establecida.

Para la etapa de experimentación las pruebas se realizaron con catalizador gastado del proceso de hidrodesulfuración de gasóleo (unidad H-Oil) de la refinería “Antonio M. Amor”.

### **3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR GASTADO**

Como ya se mencionó, para comenzar el trabajo experimental se caracterizó la muestra de catalizador. Es importante conocer la composición de la muestra a tratar, ya que proporciona información necesaria, como: eficiencia de extracción, datos cuantitativos sobre la recuperación de los compuestos de

interés, además de guía sobre los cambios realizados a la metodología de investigación.

Para caracterizar al catalizador gastado de HDS, se utilizaron las técnicas de análisis instrumental que se enlistan a continuación.

**Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (IR).** Debido a las características del IR, este análisis permitió saber si en la muestra hay presencia de compuestos orgánicos. Se utilizó un espectrómetro de IR marca *Varian* modelo *800*. El análisis se realizó a temperatura ambiente, con una pastilla de KBr.

**Florescencia de Rayos X (FRX).** Mediante esta técnica se determinaron los metales presentes, además de su contenido relativo en el catalizador gastado. La FRX se realizó con un equipo *Alloy Analyzer NITON XLi-800 Series Version 3.7*, el cual emite Florescencia de Rayos X mediante una fuente radiactiva de isótopos de Americio 241.

**Microscopía electrónica de barrido (MEB).** Este análisis se usó para conocer los elementos presentes en la muestra. Se realizó en el Laboratorio de Microscopía de la Facultad de Química mediante un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM – 5900 LV*. La presencia de los elementos de interés se determinó a través de las respectivas líneas de  $K\alpha$  de los rayos X característicos.

**Difracción de rayos X (DRX).** Mediante DRX se realizó la identificación de los principales compuestos presentes en los catalizadores. El análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Rayos X de la *Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI)*. Se utilizó un equipo *SIEMENS D500* automático. Las condiciones de operación fueron 30 Kv y 15 mA, con una velocidad de barrido de 2 grados/minuto.

## **3.2 REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS DEL CATALIZADOR GASTADO**

Ya que el catalizador procede de un proceso donde se involucra el uso de hidrocarburos de alto peso molecular, se sabe que la muestra contiene hidrocarburos (HC's) impregnados. Estos HC's interfieren en la extracción de metales de la muestra, por lo que, deben ser removidos.

### **3.2.1 Extracción con solventes orgánicos**

Debido a que, el catalizador gastado contiene hidrocarburos (HC's) impregnados, estos se pueden extraer con el uso de algún solvente orgánico. Para realizar esto, se seleccionaron dos solventes con base en su polaridad.

La solubilidad de una sustancia en otra depende, de la tendencia natural de los sistemas a volverse más desordenados y de las energías intermoleculares relativas soluto – soluto y disolvente – disolvente, además de las interacciones soluto – disolvente. Los solutos iónicos y polares tienden a disolverse en sustancias polares, y los solutos no polares tienden a disolverse en disolventes no polares.

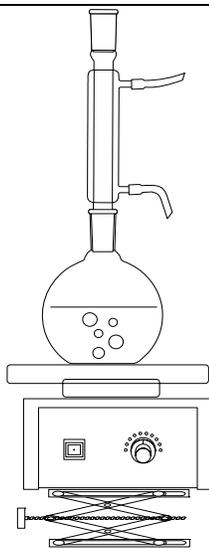
Con base en esto, se escogieron 2 disolventes con polaridad similar a los compuestos alifáticos que se encuentran en el catalizador, es decir, disolventes no polares. Estos disolventes fueron n - hexano y tolueno.

### **Determinación del volumen de solvente**

Para comenzar se determinó el volumen de extracción necesario; para esto se realizaron pruebas con 20, 30 y 40 mL de cada solvente.

El procedimiento que se realizó fue el siguiente:

1. Se pesaron 2 g de *pellet* de catalizador gastado de HDS y se colocaron en un matraz con un agitador magnético.
2. Se adicionó al matraz hexano o tolueno, según el volumen indicado.
3. La boca del matraz se conectó a un condensador para tener un sistema de reflujo.
4. Se colocó el matraz en una parrilla de calentamiento, para llevarlo a ebullición. El sistema utilizado se presenta en la figura 3.2.
5. Después de 2 horas, se deja enfriar el sistema, sin quitar el sistema de reflujo.
6. El contenido del matraz se decanta a un embudo con papel filtro previamente pesado.
7. El papel filtro con el decantado se lleva a secar dentro de un desecador, y una vez seco se determinó la masa.



---

**Figura 3.2** Sistema para realizar la extracción por solvente.

Cuando se llevó a cabo esta técnica los resultados no fueron totalmente satisfactorios, ya que la muestra continuaba con la misma coloración. Debido a esto, se realizó la propuesta descrita en la siguiente sección.

### **3.2.2 Calcinación de hidrocarburos**

La otra técnica propuesta consistió en calcinar la muestra, para eliminar los HC's que estén en ella. Las variables que se determinaron en esta etapa fueron: temperatura y tiempo de calcinación.

#### **a) Temperatura de calcinación**

Para determinar la temperatura de calcinación se realizaron pruebas a 200, 300, 400, 450, 500, 600 y 650 °C mediante el procedimiento que se describe a continuación.

1. Se pesaron 20.0 g de catalizador gastado.
2. La muestra se colocó en una cápsula de porcelana y se introdujo en una mufla. Esta, se llevó a la temperatura correspondiente y se mantuvo durante 12 h.
3. Se dejó enfriar la muestra dentro de un desecador, para posteriormente determinar la masa restante.
4. A la muestra obtenida después de la calcinación se le determinó la concentración de vanadio mediante absorción atómica y FRX.

Los resultados obtenidos después de realizar la calcinación fueron los que se buscaban. La muestra, una vez calcinada, se encuentra libre de HC's y de azufre elemental.

## **b) Tiempo de calcinación**

Esta prueba se realizó a la temperatura determinada anteriormente; la metodología que se realizó fue:

1. Se tomó una cápsula de porcelana, y se llevó a peso constante.
2. En la cápsula de porcelana, se pesaron 20.0 g de catalizador gastado.
3. La muestra se introdujo en una mufla. Se llevó a la temperatura correspondiente y se mantuvo durante 1 h.
4. Cada hora se retiró la muestra, y se dejó enfriar durante 45 minutos en un desecador.
5. Una vez frío se pesó la muestra y se registró la masa.
6. Se colocó nuevamente la muestra en la mufla y se continuó desde el paso 2 hasta que se registró un peso constante.

Al producto que se obtuvo después de la calcinación se le realizaron análisis de IR y de MEB.

### **3.3 SELECCIÓN DE LA SOLUCIÓN BÁSICA ADECUADA**

Una vez que se eliminaron los hidrocarburos presentes en el catalizador, se extrajeron los óxidos de vanadio y de molibdeno, que forman compuestos solubles en un medio alcalino<sup>12</sup>.

Para comenzar se seleccionó el medio alcalino más adecuado para obtener compuestos solubles de vanadio. De acuerdo a la bibliografía, el ión vanadato se obtiene en soluciones fuertemente alcalinas<sup>82</sup>.

También se encontró, el uso de hidróxido de sodio o carbonato de sodio como medio lixivante para extraer molibdeno, vanadio y tungsteno de catalizadores gastados<sup>84</sup>. También se ha usado una mezcla de estas sustancias básicas<sup>29</sup>; para tratar catalizadores gastados con altas concentraciones de minerales como Mg y Ca<sup>50</sup>. Además de usar medios básicos para la extracción de vanadio, también se usaron temperaturas superiores a los 100 °C.

Sin embargo, la concentración de vanadio del catalizador gastado a tratar es mayor que las encontradas en la literatura. Además, la muestra presenta baja concentración de minerales.

Entonces, se buscó el medio alcalino adecuado para obtener vanadato. Para esta fase se utilizó  $V_2O_5$  puro y con los siguientes compuestos en solución acuosa:

- a) NaOH
- b) KOH
- c)  $NH_4OH$
- d)  $Na_2CO_3$

Debido a que la reacción de pentóxido de vanadio con una sustancia básica es exotérmica, se tomó como criterio la temperatura para, determinar el tiempo de reacción. El procedimiento que se llevó a cabo, se describe a continuación.

1. A partir de la ecuación química, se realizaron los cálculos estequiométricos correspondientes, para hacer reaccionar 1g de  $V_2O_5$  con NaOH.

2. Con la cantidad estequiométrica de NaOH, se preparó la solución correspondiente con un volumen de 50 mL.
3. Se pesó 1.0 g de  $V_2O_5$ , y se colocó en un vaso de precipitados de 100 mL.
4. Al vaso de precipitados se le agregó la solución de NaOH y se colocó en una parrilla con agitación magnética.
5. Se midió la temperatura cada 10 minutos y se registró.
6. Se mantuvo el sistema hasta registrar una temperatura igual a la ambiente.

Con este tiempo se realizaron los demás experimentos. Para esto, se realizó la siguiente metodología.

1. A partir de la ecuación química, se realizaron los cálculos estequiométricos correspondientes, para hacer reaccionar 1g de  $V_2O_5$  con cada compuesto básico.
2. Con la cantidad estequiométrica de cada sustancia básica, se preparó la solución correspondiente con un volumen de 50 mL.
3. Se pesó 1.0 g de  $V_2O_5$ , y se colocó en un vaso de precipitados de 100 mL.
4. Al vaso de precipitados se le agregó la base correspondiente en solución y se colocó en una parrilla con agitación magnética.
5. Se mantuvo el sistema durante 1 hora.

Cuando la reacción se llevó a cabo, la suspensión obtenida se centrifugó para separar las 2 fases (sólido y líquido). La fase sólida, corresponde al  $V_2O_5$  que no reacciona, este se colocó en un desecador y se pesó. Con ello se determinó cual de los compuestos básicos es el más adecuado.

### 3.4 EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE MOLIBDENO, VANADIO Y NÍQUEL <sup>9, 12, 64, 81, 82</sup>

Ya establecida la solución básica más adecuada para que reaccione el  $V_2O_5$ , se realizó la extracción de este en el catalizador gastado. De acuerdo a la bibliografía revisada, en medio alcalino se pueden obtener compuestos solubles de vanadio, molibdeno y aluminio; mientras que los compuestos de níquel son inertes en un medio con pH básico; por lo que, para esta etapa se propusieron 2 estrategias. En la primera propuesta, (*extracción con una etapa alcalina*) se obtuvieron las sales solubles de los óxidos de vanadio, molibdeno y aluminio, dejando en fase sólida los compuestos de Ni. Una vez obtenidas estas sales se buscó la precipitación selectiva de  $V_2O_5$  y  $MoO_3$ . La segunda estrategia, *extracción con dos etapas alcalinas*, consistió en obtener, en una primera reacción, las sales solubles de V y Mo, para posteriormente precipitarlas en medio ácido. Y en una segunda reacción, se solubilizó el aluminio y después se precipitó.

Para cada metodología, se trabajó con lotes iniciales de 20 g de catalizador gastado y se calcinó de acuerdo a las condiciones encontradas en el punto 3.2.2. El compuesto básico que se seleccionó fue NaOH, más adelante se explicará el porqué. Los productos se caracterizaron de acuerdo a su masa y la concentración de vanadio en cada uno de ellos; esto se realizó por las técnicas de espectroscopia de absorción atómica (AA) y espectrofotometría de absorción ultravioleta (colorimetría), además de fluorescencia de rayos X (FRX).

El análisis de AA se llevó a cabo en la USAI. El equipo utilizado fue un *Varian AA280FS*. Las condiciones del equipo para el análisis de vanadio, fueron: longitud de onda 318.5 nm, y una llama acetileno – óxido nitroso. La preparación de muestras para AA se llevó a cabo conforme a la norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) D 5198 – 92 *Standard Practice for Nitric Acid Digestion of Solid Waste*. El análisis de colorimetría se realizó en el laboratorio

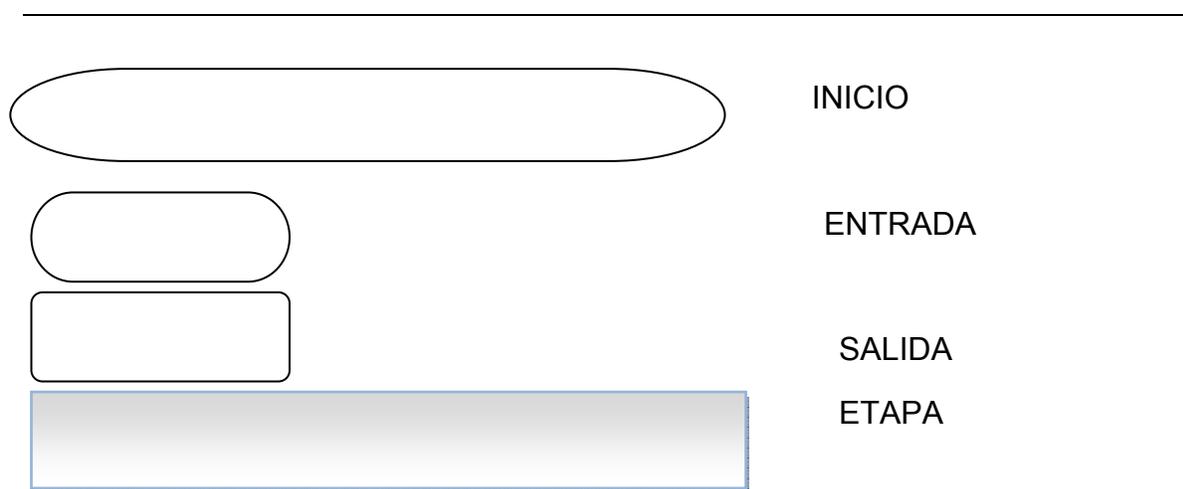
de química ambiental con espectroscopio *Spectronic 21D*; la coloración de vanadio se realizó por el método de peróxido<sup>15</sup>. La preparación de las muestras para estos análisis se encuentra en los anexos A y B.

A continuación, se describirán las metodologías desarrolladas en esta investigación, para extraer los compuestos de interés.

### **Metodología A.1 Precipitación selectiva mediante concentración y acidificación**

Tomando como base la técnica establecida en la tesis de *Quintana*<sup>47</sup>, se estableció la metodología denominada A.1. Las etapas de dicha metodología se muestran en la figura 3.4.

En la figura 3.3 se presenta la *clave* de las figuras, que describen las metodologías desarrolladas en este trabajo.



---

**Figura 3.3** Clave de las figuras que describen las metodologías desarrolladas.

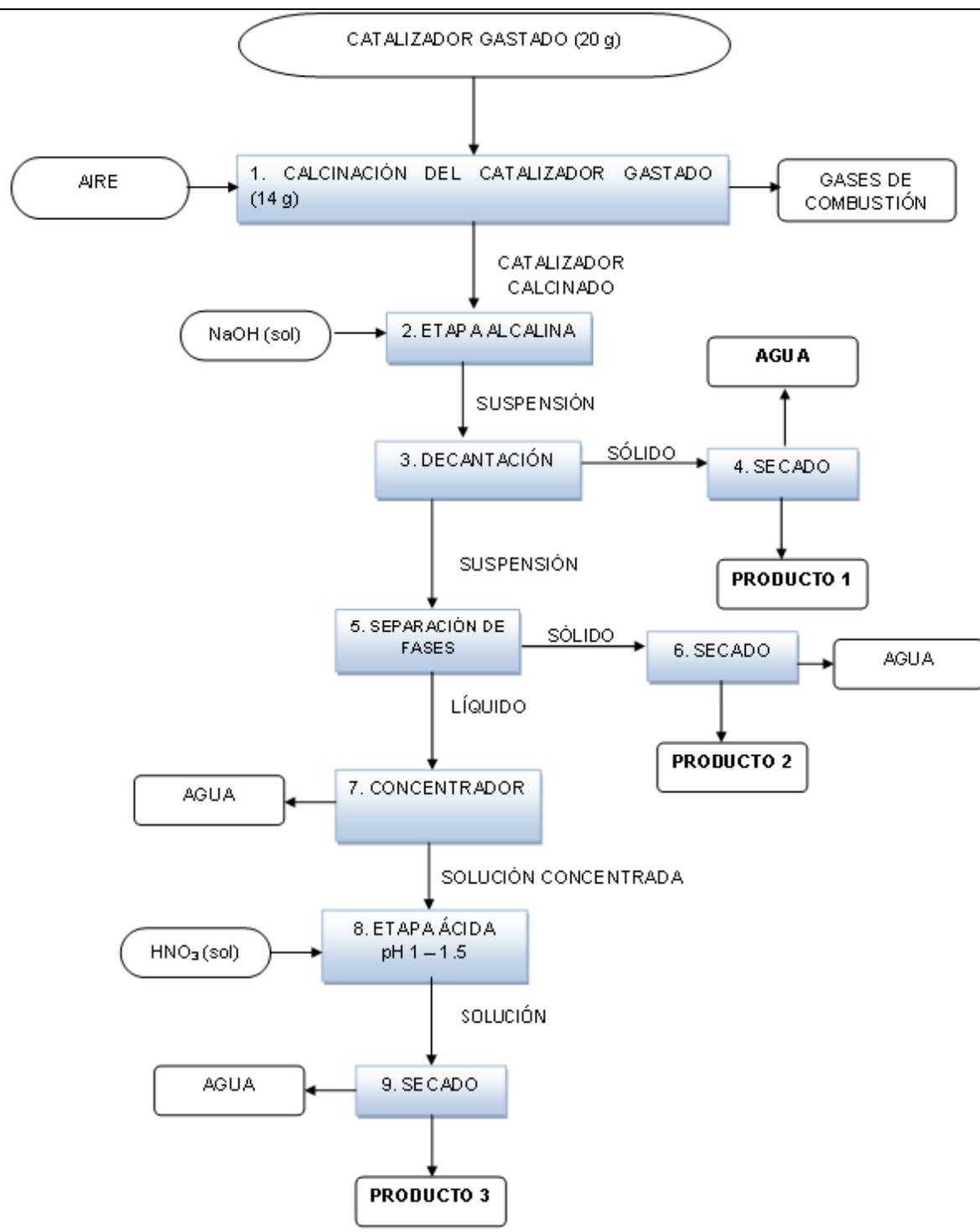
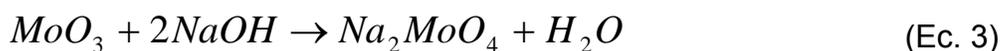


Figura 3.4 Diagrama para la metodología A.1.

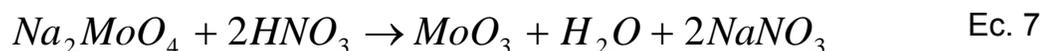
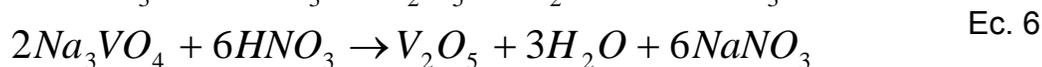
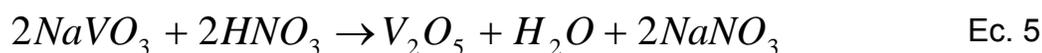
La figura 3.4 muestra las etapas que se realizan considerando una extracción a partir de una solución alcalina. Estas etapas se describen a continuación.

1. La primera etapa del tratamiento es la calcinación de HC's; esta se realizó bajo las condiciones encontradas.
2. Como ya se había mencionado, la sustancia básica que se seleccionó fue NaOH, por lo que las reacciones que se llevan a cabo en la etapa alcalina son:



3. De esta etapa alcalina se obtienen 2 fases. Para separar las partículas que precipitan, estas se decantaron.
4. Las partículas decantadas se secaron a 80 °C durante 24 horas; a este producto se le denominó *producto 1*.
5. Posteriormente, para separar las partículas que permanecen en suspensión se centrifugaron con una velocidad de ≈2200 RPM durante 10 minutos;
6. La fase sólida se secó bajo las mismas condiciones que el producto 1. A este sólido se le llamó *producto 2*.
7. La fase acuosa obtenida, se concentra mediante un rotovapor, extrayendo el 50% del volumen. La reducción del volumen de esta solución, es necesaria para favorecer la precipitación de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y MoO<sub>3</sub>.

8. Una vez que se obtiene la solución concentrada se lleva a cabo la acidificación, adicionando HNO<sub>3</sub> al 65% hasta alcanzar un pH ≈ 1- 1.5. Las reacciones que se llevan en esta etapa son:



9. Sin embargo, contrario a lo esperado, no se obtuvo precipitado alguno. Debido a esto se secó la solución en un rotovapor obteniéndose el producto 3. Ya que se tiene un exceso de ácido y se está retirando uno de los productos, se presentó la siguiente reacción:



A pesar de que no se obtuvo una precipitación selectiva de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y MoO<sub>3</sub>, se continuó usando esta metodología con el fin de obtener las condiciones adecuadas para la solubilización del soporte; por esta razón se planteó la siguiente matriz para determinar las condiciones de operación adecuadas para dicho fin (ver tabla 3.1).

**Tabla 3.1** Matriz para determinar las variables adecuadas para la solubilización del soporte.

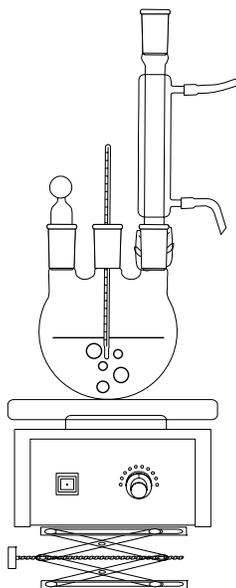
Variable / Reacción	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Tiempo (h)	8	10	12	14	12	12	12	12	12	12
Concentración de NaOH (%w)	3	3	3	3	2	4	5	6	6	6
Temperatura (°C)	95	95	95	95	95	95	95	150	200	200
Volumen (mL)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	100

Es importante mencionar, que se buscó solubilizar el soporte porque, como se explicará posteriormente, en la fase sólida obtenida permanece una cantidad importante de vanadio.

De la tabla 3.2 se observa:

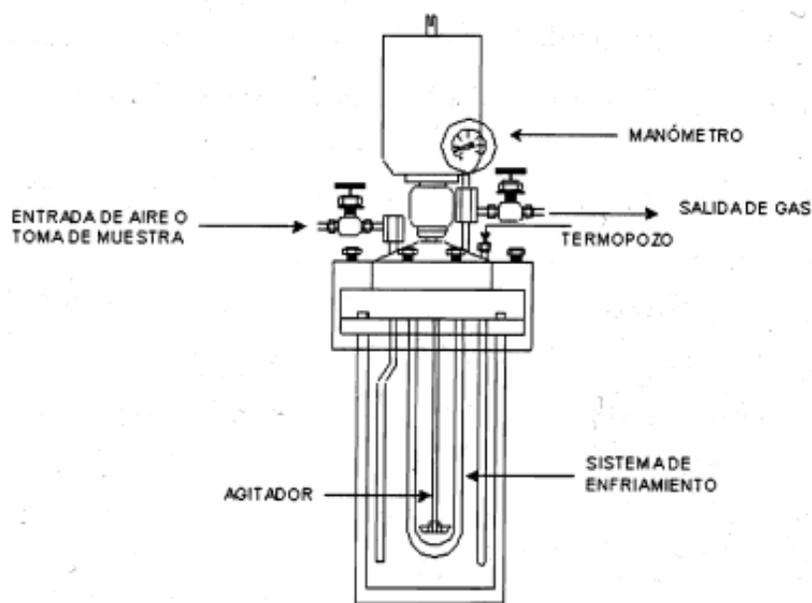
- Las reacciones A - D se usaron para determinar el tiempo adecuado para solubilizar la mayor cantidad de catalizador posible.
- Una vez determinado el tiempo, con las reacciones E - G, se determinó la concentración de NaOH necesaria para solubilizar el soporte.
- El siguiente parámetro a determinar fue la temperatura. Se seleccionó 150°C y 200°C, ya que, de acuerdo a la literatura son los extremos en los cuales se consigue el aluminato a partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Finalmente, se determinó el volumen adecuado de la reacción.

El sistema de reacción usado para las reacciones A – G, se observa en la figura 3.5 y el sistema usado para las reacciones H – J se muestra en la figura 3.6.



---

**Figura 3.5** Sistema usado para la realización de las reacciones A - G.



**Figura 3.6** Sistema usado para la realización de las reacciones H - J.

A cada uno de los productos obtenidos en cada una de las reacciones se les determinó la masa y se les aplicó FRX. También se caracterizaron por la técnica de espectroscopia de absorción atómica (AA), para determinar la concentración de vanadio.

Además de los experimentos propuestos en la tabla 3.1, se hizo otra serie de experimentos para acotar las condiciones de operación. Estos experimentos adicionales se muestran en la tabla 3.2. En las reacciones L y M se modificó la temperatura; en las reacciones N y O se modificó la concentración de NaOH. A los productos obtenidos de cada una de las reacciones se les determinó la masa y se les aplicó FRX.

**Tabla 3.2** Experimentos adicionales para la técnica A.1.

Variable	Condiciones			
	L	M	N	O
Tiempo (h)	12	12	12	12
Concentración de NaOH (%w)	5	5	6	7
Temperatura (°C)	120	140	150	150
Volumen (mL)	200	200	200	200

De esta primera experiencia se obtuvieron las condiciones de operación, para obtener las sales solubles de aluminio, molibdeno y vanadio. Además de, determinar las condiciones para que el producto de la etapa 3, sólo requiera una etapa de separación.

Sin embargo, con esta metodología no se obtuvo el  $V_2O_5$ , por lo que se decidió eliminar la etapa de reducción de volumen. Para ello se propuso la metodología denominada A.2.

### **Metodología A.2 Precipitación selectiva por acidificación**

Para plantear esta metodología, se usó como base la A.1, pero se eliminaron las etapas 3 (decantación) y 7 (concentración). La etapa 3 se eliminó, ya que se encontraron las condiciones óptimas para sólo realizar una separación sólido – líquido; la etapa 7 se retiró para simplificar el procedimiento. En la figura 3.7 se muestra esta segunda metodología denominada A.2.

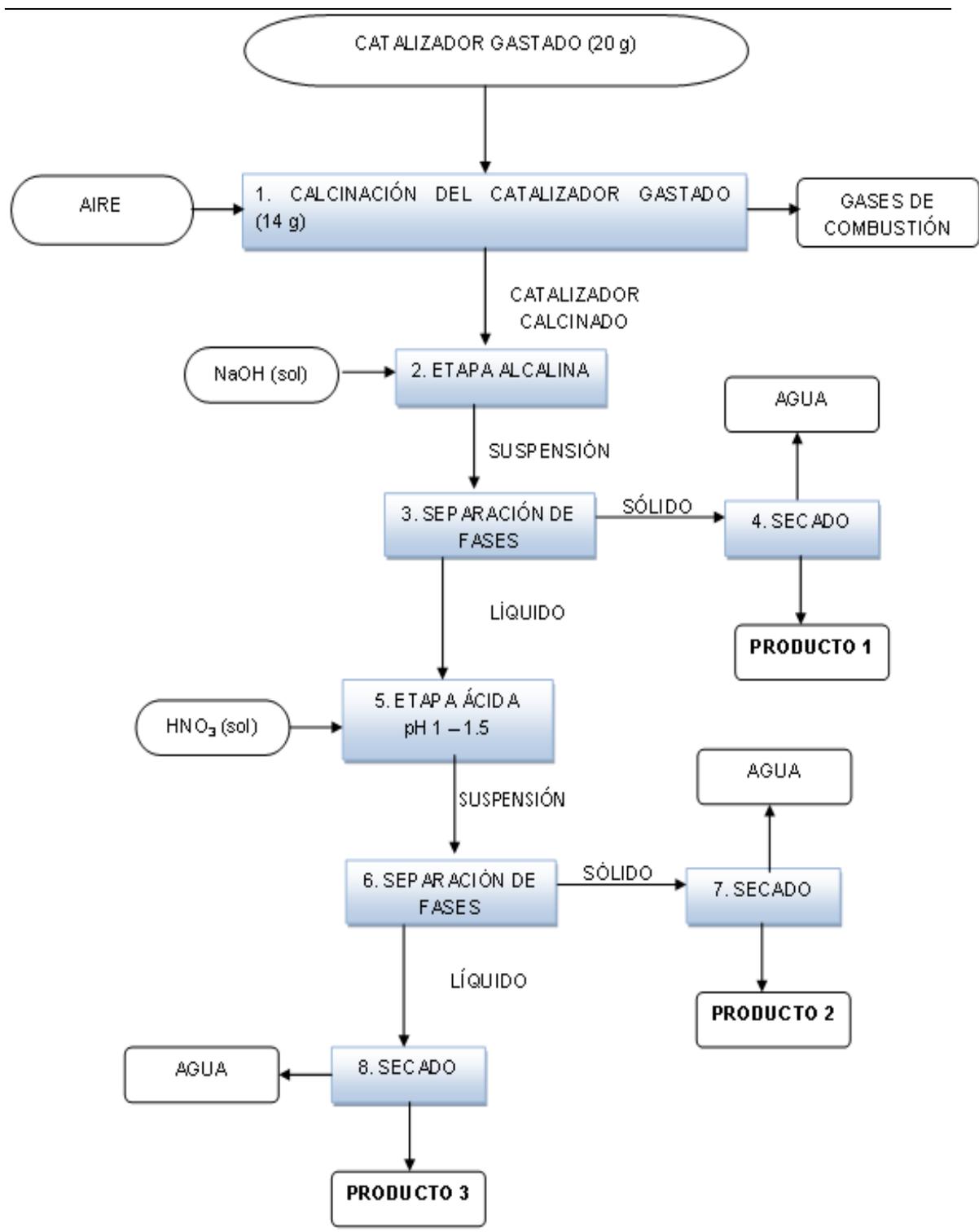


Figura 3.7 Diagrama para la metodología A.2.

A continuación se describen las etapas mostradas en la figura 3.7

Las etapas 1 y 2, son las mismas que en la metodología A.1

3. Se obtiene una suspensión que se separó mediante centrifugación con una velocidad de 2200 RPM durante 10 minutos.
4. La fase sólida se secó en una mufla a 70 °C durante 24 h y se obtuvo el Producto 1.
5. La fase acuosa se acidificó, adicionando HNO<sub>3</sub> al 65%, hasta alcanzar un pH ≈ 1- 1.5. La reacción que se lleva a cabo en esta etapa se muestra en la ecuación 5.
6. De la etapa anterior, se obtiene una suspensión que fue separada mediante centrifugación a 2200 RPM durante 10 minutos.
7. El sólido obtenido después de la centrifugación, que corresponde al producto 2, se secó a 70 °C durante 24 h.
8. La fase líquida se secó mediante un rotovapor, donde se obtuvo el producto 3. Las reacciones que se efectuaron para obtener este producto fueron las representadas por las ecuaciones 6, 7 y 8:

De igual manera que en la técnica A.1, los productos se pesaron y se caracterizaron mediante FRX y AA.

Con esta metodología sí se obtuvo un precipitado de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y MoO<sub>3</sub>, sin embargo, en el producto 3, donde se esperaba una baja concentración de vanadio, presentó una coloración rojiza y alta concentración de vanadio.

Para obtener mayor cantidad de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, se varió el valor de pH final entre 1 y 3.3; pero no se obtuvieron diferencias significativas.

De esta segunda metodología se pudo inferir que sí es posible obtener  $V_2O_5$  a partir de las sales de vanadio. Con este resultado se trabajó en la precipitación de dichos compuestos mediante la técnica A.3.

### **Metodología A.3 Precipitación selectiva por adición de $BaCl_2$**

Esta metodología se planteó para precipitar vanadato de bario. Para esto, se usó como base la metodología A.2, pero se adicionó una etapa extra antes de la acidificación (etapa 5). En esta nueva etapa se agrega cloruro de bario a la fase líquida procedente de la etapa 1. Otra modificación realizada, fue cambiar el  $HNO_3$  por  $HCl$  al 35%, esto se hizo porque, la sal empleada ( $BaCl_2$ ) contiene cloruros, y de acuerdo a la bibliografía<sup>1</sup> se encontró que los vanadatos tienen una mayor afinidad hacia el ácido clorhídrico ( $HCl$ ) que por el  $HNO_3$ . Para realizar esta metodología, denominada A.3, se siguieron las etapas que se muestran en la figura 3.8.

De la figura 3.8, el color azul indica las etapas que no se modificaron de la metodología A.1, mientras que el color rosa representa la nueva etapa. El color marrón indica el cambio en los reactivos usados en esta metodología.

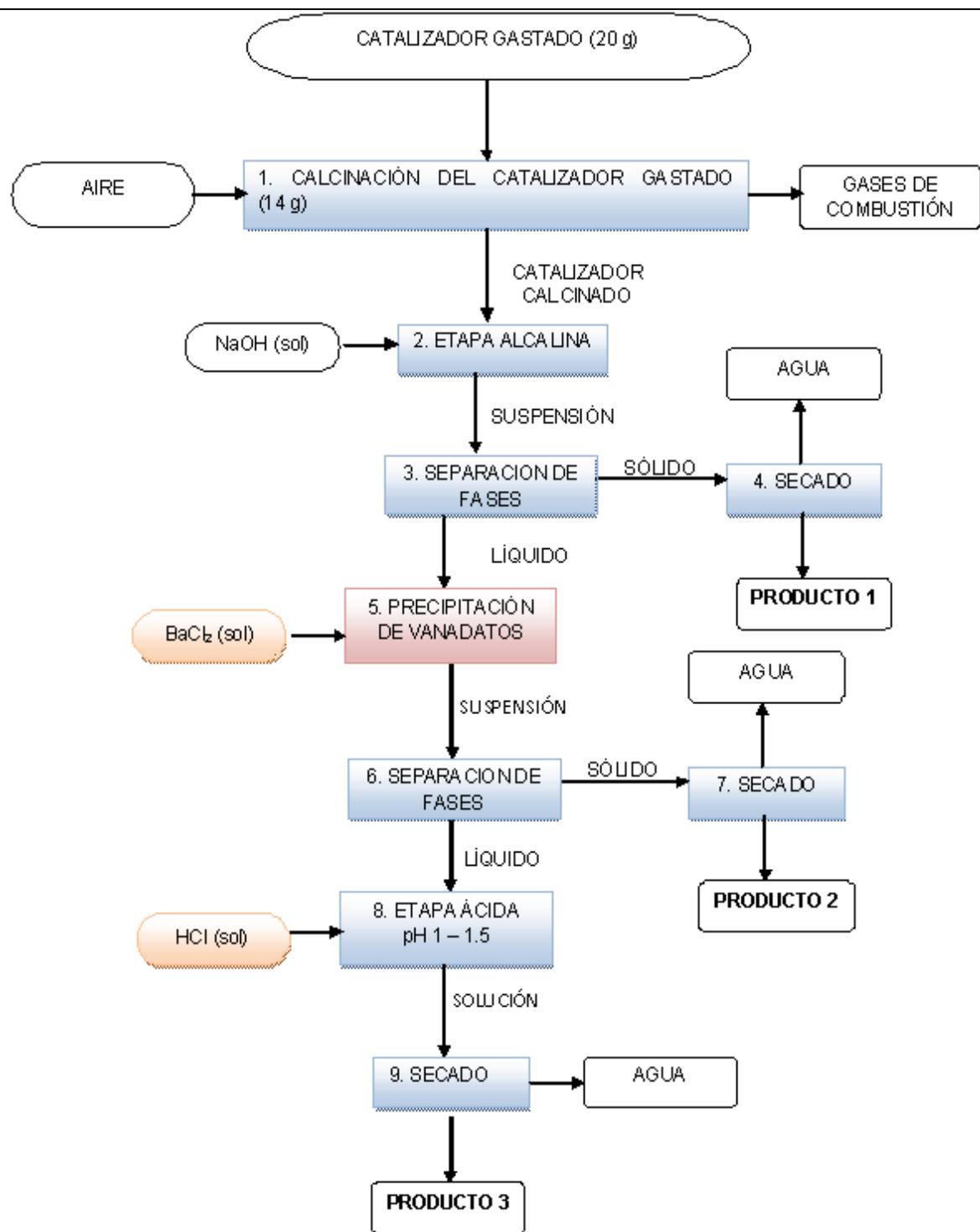
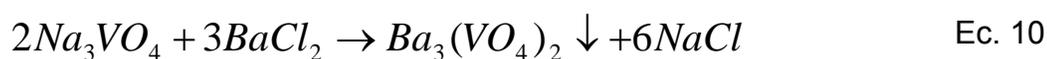
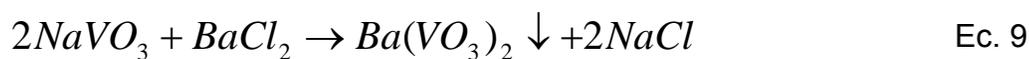


Figura 3.8 Diagrama para la metodología A.3.

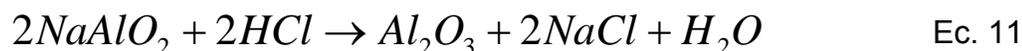
Ahora se describirán las etapas de la metodología A.3.

Las etapas 1 y 2, son las mismas que se describieron en la metodología A.1. Las etapas 3 y 4, se realizaron del mismo modo que en A.2.

5. De la fase acuosa se precipitan los vanadatos, adicionando  $BaCl_2$  en solución. Las reacciones que se llevan a cabo en esta etapa son:



6. De la etapa anterior, se obtiene una suspensión que fue separada mediante centrifugación con una velocidad de  $\approx 3000$  RPM durante 10 minutos.
7. La fase sólida (Producto 2) se secó a  $80^\circ C$  durante 24 h.
8. La fase líquida se acidificó llevándose a cabo la siguiente reacción:



9. El producto obtenido se llevó a sequedad en un rotovapor, donde se obtuvo el producto 3.

Durante el desarrollo de esta propuesta se cambió la concentración de la solución de cloruro de bario obteniéndose resultados similares. Con esta metodología se observaron los siguientes puntos:

- El producto 2, donde se esperaba que tuviera una coloración amarilla, se obtuvo un precipitado blanco, lo que indica que también hubo precipitación de alúmina.
- El producto 3, donde se esperaba una alta concentración de alúmina, cloruro de sodio y nitrato de sodio y con una coloración blanca, se obtuvo una apariencia granulosa de color amarillo; esto indica presencia de vanadio.

- El  $\text{BaCl}_2$  usado tiene una pureza del 99.5%, con trazas de titanio. La presencia de este último elemento provoca interferencias en la señal de vanadio, por lo que, no se pudo establecer la concentración de vanadio en los productos 2 y 3.

Continuando en la línea de precipitación selectiva, se propuso cambiar el  $\text{BaCl}_2$ , por cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), que de acuerdo a la bibliografía<sup>82</sup> forma vanadatos insolubles; esta metodología se denominó A.4.

#### **Metodología A.4 Precipitación selectiva por adición de $\text{NH}_4\text{Cl}$**

Para esta metodología, se usó como base la A.3, pero, se hizo la modificación en la etapa de formación de vanadatos, donde ahora se agregó cloruro de amonio. Las etapas de esta metodología, llamada A.4, se muestran en la figura 3.9.

De la figura 3.9, el color azul indica las etapas que se conservan sin cambio desde la metodología A.1, mientras que el color verde representa la nueva etapa adicionada en la metodología A.4. El color rosa indica el cambio en los reactivos usados en esta metodología.

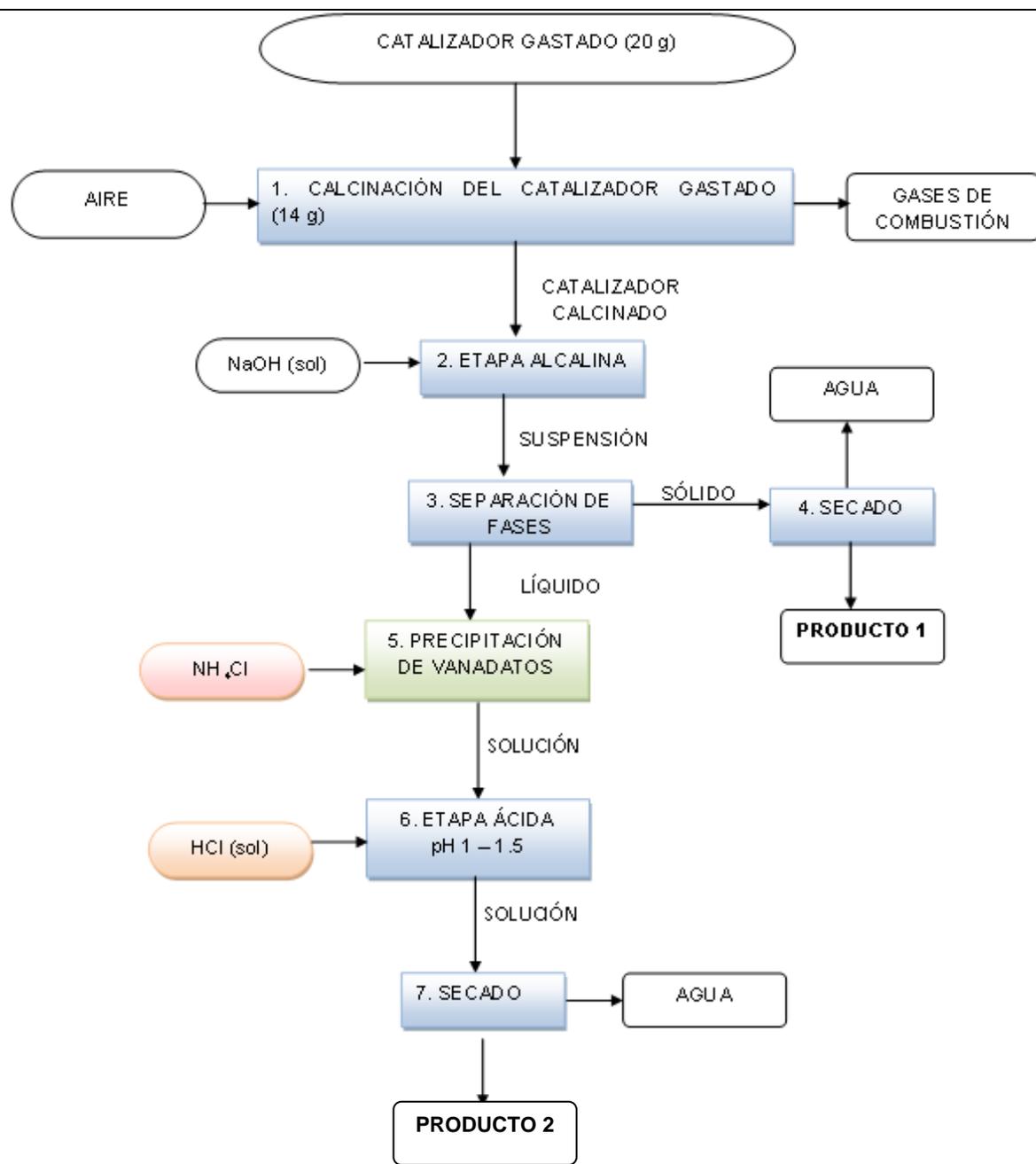
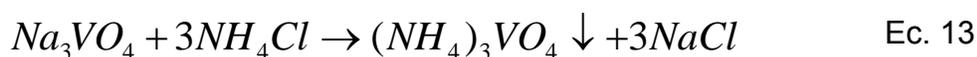
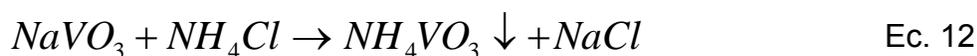


Figura 3.9 Diagrama para la metodología A.4.

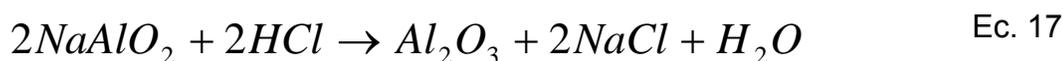
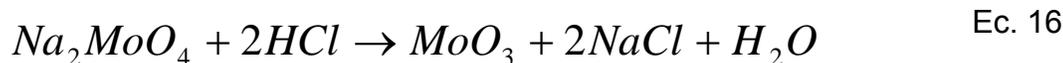
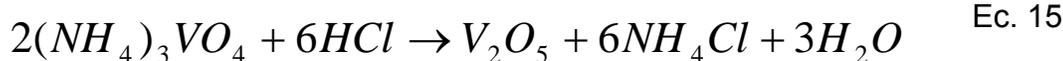
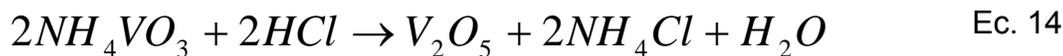
A continuación se describen las etapas de la metodología A.4

Las etapas 1 y 2, son las mismas que se describieron en la metodología A.1. Las etapas 3 y 4, se realizaron del mismo modo que en A.2.

5. Con la fase acuosa, se llevó a cabo la etapa de precipitación de los vanadatos, adicionando cristales de  $NH_4Cl$ . Las reacciones en esta etapa se presentan en las ecuaciones 13 y 14.



6. Sin embargo, de la etapa anterior, no se obtuvo precipitado, por lo que se acidificó con HCl al 35% hasta un pH  $\approx 1-1.5$ , llevándose a cabo las reacciones representadas por las ecuaciones 14 a 18.



7. Los productos obtenidos anteriormente se llevaron a sequedad en un rotovapor; de esta forma se obtuvo el producto 2.

Los productos se pesaron y se caracterizaron mediante FRX y AA.

Durante el desarrollo de esta metodología se modificó la masa de cloruro de amonio adicionada, obteniéndose resultados similares. Con esta experiencia se observaron los siguientes puntos:

- No se obtuvo precipitado al agregar el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- El producto 2, presentó una coloración verde. Esto indica que se tiene una mezcla de óxidos de vanadio con estados de oxidación 5+ y 4+.

Haciendo un análisis de los resultados obtenidos, se planteó un método distinto para hacer la extracción de vanadio y molibdeno, para obtener mejores resultados. La siguiente metodología consistió, en obtener en una primera etapa molibdato y vanadatos para removerlos y después precipitarlos en forma de óxidos. Después de esto, en una segunda etapa obtener aluminato y después obtener un precipitado en forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A esta metodología se le denominó B.

### **Metodología B. Extracción de óxidos mediante dos etapas alcalinas**

Para el desarrollo de esta metodología, la etapa alcalina se dividió en 2 partes; en la primera etapa de reacción alcalina se obtuvieron vanadatos y molibdatos, y en la segunda etapa se obtuvo aluminato. Estas sales se acidificaron, por separado, para así precipitar los óxidos respectivos. Las etapas de esta metodología, que se denominó B, se muestran en la figura 3.10.

La figura 3.10, indica las etapas que no se han modificado desde la metodología A.1. El color amarillo, representa las nuevas etapas que se integraron para desarrollar la metodología B.

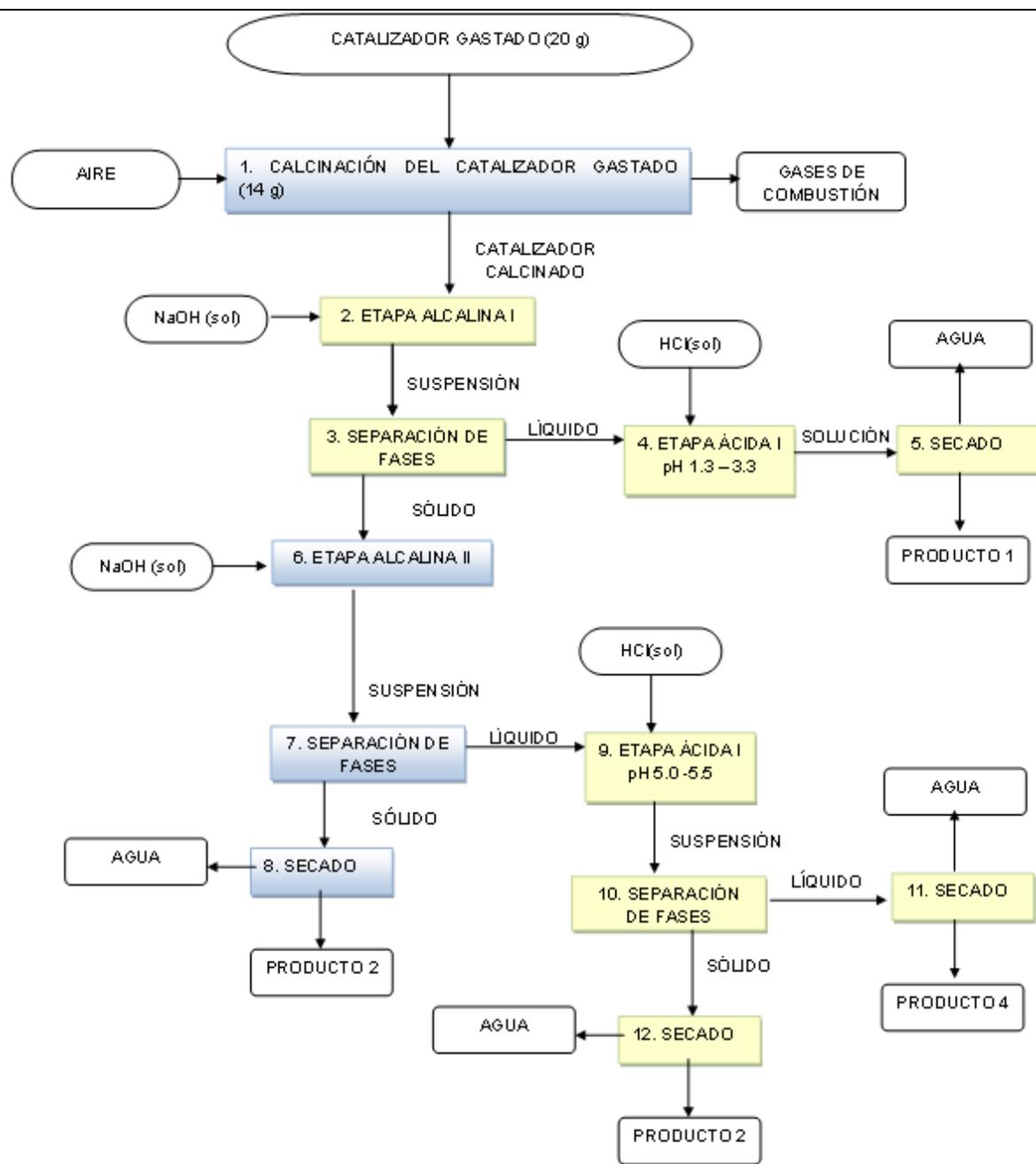
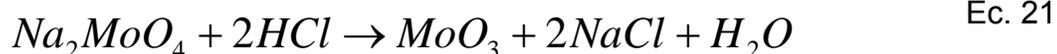
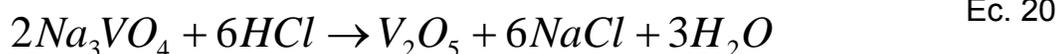


Figura 3.10 Diagrama para la técnica B.

Las etapas de la metodología B, se describen a continuación.

1. La primera etapa continúa siendo el calcinado, que se realiza bajo las condiciones establecidas.
2. Para la etapa alcalina 2 se usó 50 mL de NaOH en solución, en donde se tienen las reacciones representadas en las ecuaciones. 1, 2, 3.
3. Se obtiene una suspensión que se separó mediante centrifugación con una velocidad de  $\approx 2200$  RPM durante 5 minutos.
4. La fase acuosa se acidifica hasta un pH  $\approx 1.5 - 3.3$  con HCl al 35%, para precipitar los óxidos de vanadio y de molibdeno. Las reacciones que se realizan en esta etapa son las representadas por las ecuaciones 19 – 22.

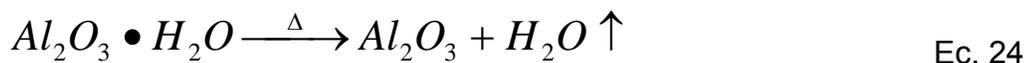


5. Una vez acidificada la solución se llevó a un rotovapor para secarla y así obtener el producto 1.
6. La fase sólida, se trató con la segunda etapa alcalina donde se llevó a cabo la reacción descrita por la ecuación 4. Las condiciones usadas fueron las mismas que se encontraron bajo la técnica A.1.
7. De la etapa anterior se obtiene una suspensión que se separó mediante centrifugación con una velocidad de  $\approx 2200$  RPM durante 5 minutos.
8. La fase sólida, producto 2, se secó en una mufla a  $70^\circ\text{C}$  durante 24 h.
9. La fase acuosa se lleva a la etapa de acidificación II, adicionando HCl al 35%, hasta alcanzar un pH  $\approx 5 - 5.5$ . Durante la acidificación, se debe aumentar la temperatura de la solución hasta alcanzar la ebullición, esto para favorecer la precipitación del  $Al_2O_3$ .

La reacción que se realiza en esta etapa es la que se muestra en la ecuación 23:



10. De la etapa anterior se obtiene una suspensión que se separó mediante centrifugación con una velocidad de  $\approx 3500$  RPM durante 10 minutos.
11. La fase sólida se deshidrata en una mufla a  $205\text{ }^\circ\text{C}^{50}$ , durante 2 horas. La reacción que describe el proceso es la ecuación 24:



De este modo se obtuvo el producto 3.

12. La fase acuosa se llevó a sequedad en un rotovapor, donde se obtuvo como subproducto una mezcla de NaCl con  $V_2O_5$ , que no se logró extraer en la etapa alcalina I.

Los productos se pesaron y se caracterizaron mediante FRX y espectrofotometría (colorimetría).

Durante el desarrollo de esta propuesta se cambió la concentración de la solución de hidróxido de sodio, desde la cantidad estequiométrica necesaria hasta un 100 % de exceso. También se varió el valor de pH para la segunda etapa alcalina; los valores que se manejaron oscilaron entre 10 y 3.5.

Con esta metodología se observaron los siguientes puntos:

- El producto 1 es esencialmente  $V_2O_5$  y  $MoO_3$ . También contiene NaCl.
- El producto 2 es un producto rico en níquel. Prácticamente se encuentra libre de vanadio, molibdeno y de alúmina.
- El producto 3 es  $Al_2O_3$ , y la cantidad de vanadio presente resulta *no detectable* bajo la técnica de colorimetría.

- El subproducto 4 contiene en su mayoría NaCl, con  $V_2O_5$  que no se pudo extraer en la etapa alcalina I.

Esta propuesta, la *B Extracción con 2 etapas alcalinas* resultó ser la más adecuada para los fines de este proyecto. Los resultados cuantitativos se presentaran en el siguiente capítulo.

### **3.5 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE VANADIO EN OTRAS MUESTRAS PROCEDENTES DEL PROCESO DE HDS**

Para realizar la parte final de este proyecto se obtuvieron muestras del proceso de hidrodesulfuración de distintas unidades pertenecientes al Sistema Nacional de Refinerías. Las muestras proceden de las siguientes unidades:

#### **Refinería “Francisco I. Madero”, Cd. Madero, Tamaulipas**

- U-300.- Hidrodesulfuradora de Naftas (40.0 MBD)
- U-501.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)

#### **Refinería “Gral. Lázaro Cárdenas” Minatitlán, Veracruz**

- U-100.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (25.0 MBD)
- HDD.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (17.0 MBD)

#### **Refinería “Miguel Hidalgo”, Tula, Hidalgo**

- HDGV .- Hidrodesulfuradora de Gasóleos de alto vacío (21.350 MBD )  
(Fresco y gastado)
- U-700-2.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios

Para determinar la cantidad de vanadio y de otros metales se usaron las técnicas de fluorescencia de rayos X y absorción atómica.

### **3.6 APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA OBTENIDA A UNA MUESTRA DE CATALIZADOR GASTADO PROCEDENTE DE UNA REFINERÍA DISTINTA**

Una vez que las muestras mencionadas en el apartado anterior, fueron caracterizadas se seleccionó la que contiene mayor concentración de vanadio y se le aplicó la metodología B para tratarla. Los productos obtenidos se caracterizaron por espectrofotometría y fluorescencia de rayos X.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección del trabajo, se presentarán los resultados obtenidos en la parte experimental, además de los análisis que se realizaron a los datos obtenidos para establecer la metodología más adecuada para la recuperación de los metales del catalizador gastado de hidrodesulfuración.

Los resultados se presentan conforme se fueron mencionando las metodologías en el capítulo anterior presentando, una discusión de cada una de ellas. Por lo que, se comienza con los resultados de la caracterización del catalizador; y posteriormente se mostrarán aquellos que se obtuvieron para la extracción de metales.

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR GASTADO DE LA UNIDAD H - OIL

En esta primera sección se muestran los resultados de las técnicas usadas en el catalizador de HDS; además se estableció la composición de la muestra. En la figura 4.1 se muestra al catalizador gastado antes de ser tratado.



---

**Figura 4.1** Catalizador antes de ser tratado.

En la figura 4.1 se observa que, el catalizador gastado consiste en pellets cilíndricos envueltos en una capa de hidrocarburo de color negro y olor característico, con un diámetro promedio de 1.06 mm y longitud comprendida entre 1.5 y 7.3 mm.

#### 4.1.1 Espectroscopia Infrarrojo por Transformadas de Fourier (IR) del catalizador gastado<sup>14, 34</sup>

Para comenzar la identificación, esta técnica fue utilizada para determinar la presencia de hidrocarburos. En la figura 4.2 se muestra el espectro de IR obtenido.

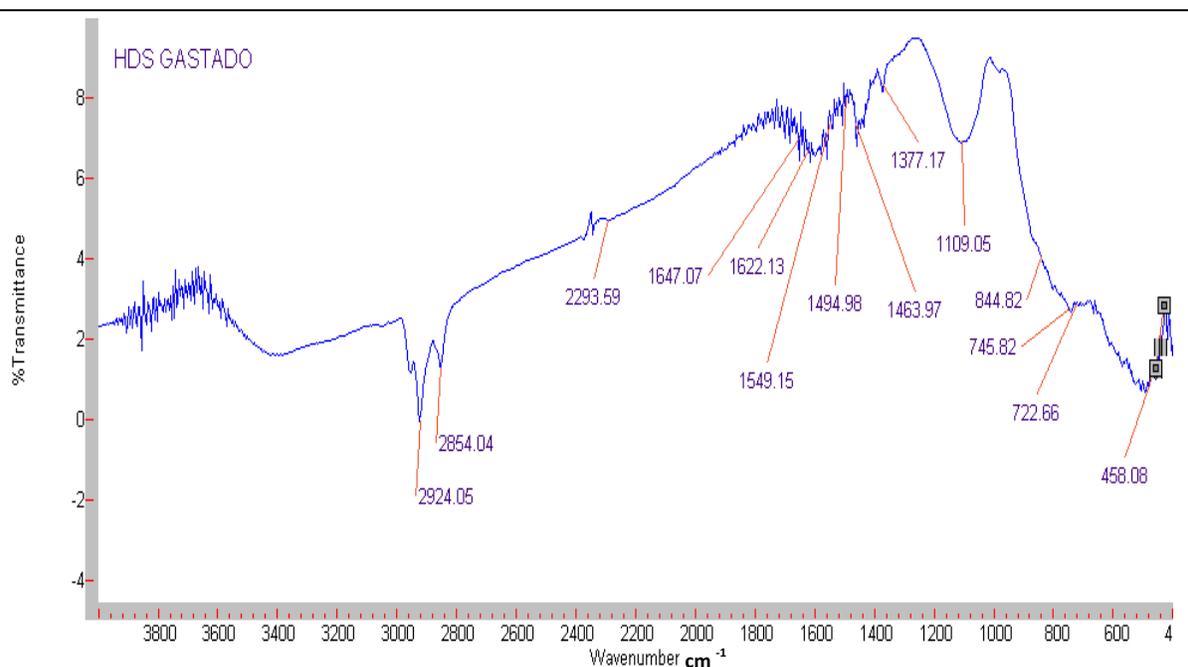


Figura 4.2 Espectro de IR para la muestra.

La interpretación del espectro hallado es:

1. La señal encontrada en 2924.05 corresponde a grupos metilenos (-CH<sub>2</sub> -) y en 2854.04 corresponde a grupos metilos (-CH<sub>3</sub>).
2. La banda en 1494.98 y su confirmación en 745.82 significa la presencia de compuestos alifáticos.
3. La señal en 1463.97 y la confirmación en 722.66, indica la presencia de hidrocarburos (HC) de cadena larga.
4. Las bandas en 1647.07 y 844.82 se deben a la presencia de HC con insaturaciones.

De las señales descritas anteriormente, se confirma que si hay presencia de hidrocarburos de cadena larga en el catalizador gastado.

#### **4.1.2 Florescencia de Rayos X (FRX)**

Una vez que se determinó la presencia de HC's en el catalizador gastado, se aplicó la técnica de FRX, para la detección de metales. Es importante mencionar que, los resultados que se obtienen bajo esta técnica son porcentajes relativos al total de los metales presentes; es decir, solo detecta los compuestos metálicos en una muestra, los contabiliza y muestra un resultado en porcentaje. Debido a esta razón, los resultados son semi – cuantitativos. En la tabla 4.1, se presenta los metales de interés y su porcentaje relativo, haciendo una comparación del catalizador nuevo y del catalizador gastado.

**Tabla 4.1** Metales contenidos y su porcentaje relativo obtenido por FRX.

<b>Especie</b>	<b>Catalizador nuevo</b>	<b>Catalizador gastado</b>
<b>Mo</b>	76.70	32.88
<b>Ni</b>	1.28	17.84
<b>V</b>	0.06	44.87
<b>Otros (Pd, Zr, Nb, Bi, Cr, Ti)</b>	21.95	4.41

De la Tabla 4.1, se puede decir que en el catalizador nuevo, el metal más abundante es el molibdeno, ya que es parte la fase activa del catalizador ( $\text{MoS}_2$ ); por el contrario, en el catalizador gastado, el vanadio representa casi la mitad del total de los metales. El níquel se encuentra presente porque forma parte del catalizador al ser el promotor, sin embargo, aumenta su proporción en el catalizador gastado. El porcentaje del molibdeno disminuye, ya que, aumenta la cantidad de vanadio en el catalizador.

A pesar de que el soporte del catalizador está formado por alúmina, este no fue detectado con FRX ya que, de acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X, esta se encuentra en un estado amorfo.

#### **4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

El siguiente análisis realizado fue MEB, que proporcionó el porcentaje en masa, de los principales elementos presentes en la muestra; es decir, los resultados obtenidos son cuantitativos. El análisis se realizó a la muestra antes y después de ser calcinada. La tabla 4.2 contiene los porcentajes en masa que arrojó esta técnica.

**Tabla 4.2** Principales elementos contenidos en la muestra antes y después de ser calcinada obtenidos por MEB (p/p).

<b>Especie</b>	<b>Catalizador gastado (p/p)</b>	<b>Catalizador calcinado (p/p)</b>
C	27.848	11.004
O	15.024	22.602
Al	21.372	31.027
S	14.165	4.297
V	11.541	16.980
Ni	3.642	5.248
Mo	6.409	8.842

De la tabla 4.2, se observa que el elemento más abundante es el carbono. En primera instancia se supuso que se debía a la presencia de hidrocarburos, determinados por IR; sin embargo, el carbono permanece aún después de ser calcinado, por lo que se infirió que, bajo las condiciones extremas de presión y temperatura a las que opera el catalizador este ha reaccionado con parte del carbón (presente en los hidrocarburos) que procede de la corriente de proceso.

El aluminio, está presente porque es parte del soporte del catalizador.

La presencia de oxígeno, se debe a que forma óxidos con los metales.

El cuarto elemento en abundancia, es el azufre, que se encuentra debido al proceso de HDS en sí. Este permanece aún después de la calcinación, por lo que también se debe encontrar unido químicamente a alguno de los elementos no volátiles.

El vanadio, también constituye una parte importante de la composición del catalizador; este compuesto es el principal causante del envenenamiento del mismo.

Finalmente se tiene molibdeno y níquel, que son parte de los componentes del catalizador.

#### 4.1.4 Difracción de rayos X (DRX)

El catalizador está formado por diferentes compuestos de molibdeno, níquel, alúmina, entre otros. Pero, los componentes del catalizador y de la corriente de HDS, han reaccionado y formado compuestos. Estos últimos se identificaron a través de DRX y se enlistan a continuación. Los difractogramas se presentan en el Anexo C.

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$        $\gamma$  – alúmina
- $\text{V}_2\text{O}_5$           pentóxido de vanadio
- $\text{V}_2\text{S}_5$           sulfuro de vanadio
- $\text{NiAlO}_4$         aluminato de níquel
- $\text{Al}_4\text{C}_3$           carburo de aluminio
- S                  azufre elemental

Para confirmar la presencia de azufre elemental, se hizo una determinación gravimétrica<sup>75</sup>, que resultó positiva. Esta prueba gravimétrica se muestra en el anexo D.

Como ya se había mencionado, la alúmina se encuentra en forma amorfa como  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Además, del análisis MEB realizado al catalizador calcinado, se dedujo que el carbono y el azufre estaban enlazados a compuestos no volátiles, lo cual se confirma ahora.

#### 4.1.5 Composición del catalizador gastado

Los resultados de los análisis cuantitativos y cualitativos se reunieron y se analizaron en conjunto, para poder caracterizar al catalizador.

Las etapas para realizar la determinación de la composición de la muestra se presentan a continuación. Se tomó como base inicial 100 g de catalizador gastado.

1. Se tomaron como base los resultados obtenidos por MEB pero, éste análisis no detecta hidrógeno. Este elemento ya se había identificado por IR, a través de la presencia de cadenas alifáticas.
2. Para determinar el p/p de hidrógenos se tomó una relación 3:1 entre metilenos y metilos.
3. Se incluyeron los resultados de la concentración de metales detectados por FRX. Ya que, estos resultados son semi – cuantitativos, se usó como base la concentración de vanadio para obtener el p/p.
4. Se calculó la masa de cada elemento presente, en 100 g de muestra.
5. Se calculó la masa de cada elemento, presente en 70 g de muestra calcinada.
6. Para los elementos no volátiles, se calculó un promedio de las masas antes y después de calcinar la muestra.
7. Finalmente se normalizaron las masas promedio obtenidas para cada elemento.

En la tabla 4.3 se tienen los resultados del p/p para los elementos presentes en el catalizador gastado de HDS. Los cálculos se encuentran en el Anexo E.

**Tabla 4.3** p/p de elementos presentes en el catalizador gastado de HDS.

<b>Especie</b>	<b>p/p</b>
<b>C</b>	26.154
<b>Al</b>	20.520
<b>O</b>	14.727
<b>S</b>	13.303
<b>V</b>	11.184
<b>Mo</b>	6.010
<b>H</b>	3.547
<b>Ni</b>	3.491
<b>Otros</b>	1.064

Ya que se calculó el p/p de los elementos, se determinó la concentración de los compuestos en la muestra. Para esto se tomaron como base los resultados obtenidos de MEB, que indicaron los compuestos presentes en la muestra.

En la tabla 4.4 se muestra la composición del catalizador gastado de HDS.

**Tabla 4.4** Composición del catalizador gastado de HDS.

<b>Especie</b>	<b>p/p <math>\pm</math> 1.21%</b>
<b>Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub></b>	28.438
<b>HC's</b>	20.730
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	15.481
<b>S</b>	9.635
<b>MoO<sub>3</sub></b>	8.450
<b>NiAlO<sub>4</sub></b>	8.345
<b>V<sub>2</sub>S<sub>5</sub></b>	4.641
<b><math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.280
<b>Otros</b>	1.000

HC's = hidrocarburos

De la tabla anterior, se puede decir que el compuesto más abundante es el carburo de aluminio, lo cual coincide con la composición por elemento (tabla 4.3), donde se observa que los elementos más abundantes son carbono y aluminio. De acuerdo a la literatura<sup>46</sup> los materiales compuestos con una matriz de aluminio que interaccionan con compuestos que contienen carbono, reaccionan a altas temperaturas formando  $Al_4C_3$ .

Los hidrocarburos, junto al azufre elemental suman alrededor del 30% del total; estos corresponden a los compuestos volátiles.

Los compuestos de vanadio suman una quinta parte de la composición.

El molibdeno está en el catalizador nuevo en forma sulfurada, pero, bajo las condiciones de operación en las que se maneja, se hace la suposición que se tiene en forma de trióxido de molibdeno. Esta suposición es válida ya que el análisis DRX y los cálculos no sugieren otra cosa. Para obtener  $MoO_3$  a partir de  $MoS_2$  se requiere un rango de temperatura de 200 a 400 °C y una presión parcial de oxígeno de  $0.05^{31}$ . La temperatura de operación para realizar la HDS es de entre 280 y 320 °C, y la presión parcial de hidrógeno mínima es de  $0.86^7$ , por lo que sí es factible la suposición de tener molibdeno como  $MoO_3$ .

El níquel, al igual que el carbono, también se encuentra unido al aluminio en forma de aluminato.

La  $\gamma-Al_2O_3$ , sólo constituye el 3% de la composición. Este es un resultado sorprendente, ya que se esperaba obtener un porcentaje mayor de este compuesto, porque es el soporte del catalizador, debido a las condiciones de operación de HDS, la mayor parte del soporte ha reaccionado con a) la corriente de proceso ( $Al_4C_3$ ) y b) con los mismos componentes del catalizador ( $NiAlO_4$ ).

## 4.2 REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS DEL CATALIZADOR GASTADO

Como ya se confirmó, el catalizador si contiene HC's y azufre elemental impregnados. A continuación se muestran los resultados para las 2 metodologías de realizadas.

### 4.2.1 Extracción con solventes orgánicos

Como primer paso se determinó el volumen de extracción necesario. Se reportó el por ciento de masa extraído al catalizador gastado, al ser sometido a este tratamiento. En la tabla 4.5 se muestran los resultados para cada volumen y solvente.

**Tabla 4.5** Por ciento en peso extraído del catalizador.

Solvente	Volumen (mL)		
	20	30	40
Hexano	5.7 p/p	3.0 p/p	4.9 p/p
Tolueno	2.3 p/p	7.8 p/p	9.7 p/p

De la tabla 4.5 se observa que con el hexano, no hay una tendencia clara respecto al volumen de solvente usado. Mientras que, para el tolueno a mayor volumen de solvente se obtiene una mejor extracción. Esto se puede atribuir a que, en el catalizador los hidrocarburos presentes son aromáticos, por eso presentan una mayor afinidad con el tolueno.

Sin embargo, la extracción por solventes no resultó ser una buena propuesta, ya que se extrae menos del 10 p/p del catalizador, cuando se tiene  $\approx 21$  p/p de hidrocarburos.

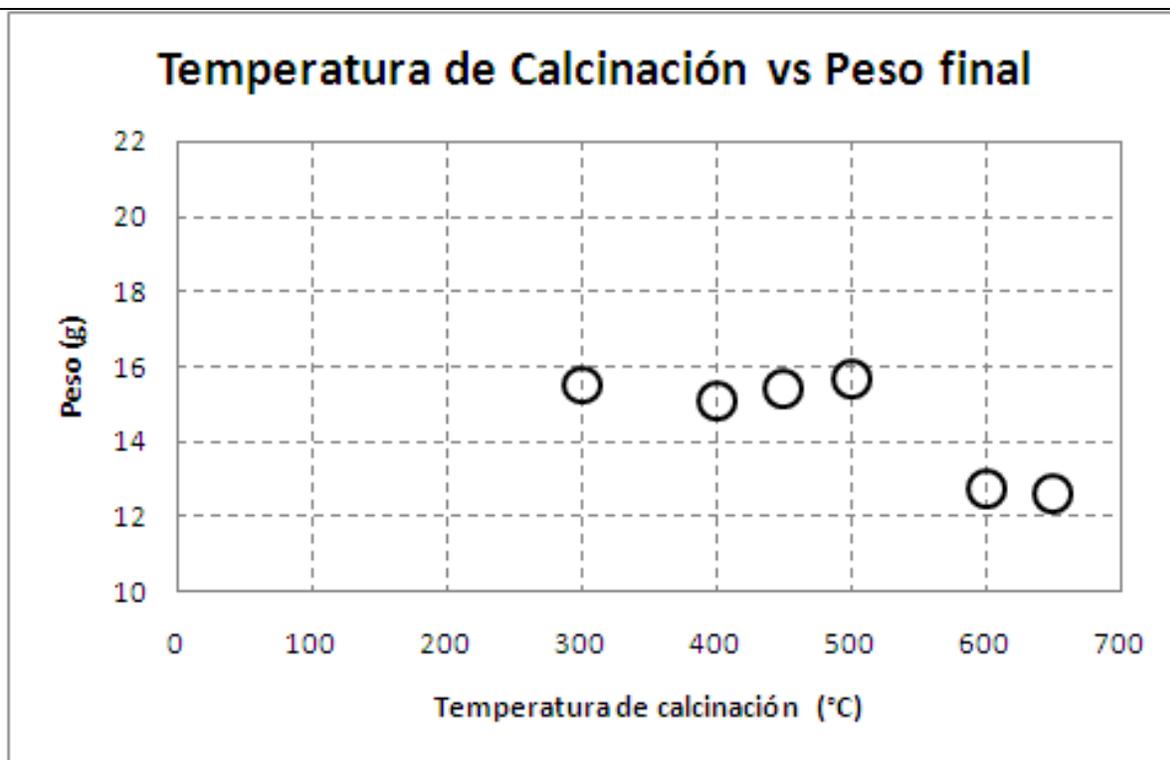
Cuando se llevó a cabo esta técnica los resultados no fueron totalmente satisfactorios, ya que la muestra continuaba con la misma coloración. Debido a esto, se procedió con la propuesta descrita en la siguiente sección.

#### **4.2.2 Calcinación de hidrocarburos**

A continuación, se mostrarán los resultados obtenidos mediante esta metodología, donde se determinaron las variables óptimas para este caso.

##### **a) Temperatura de calcinación**

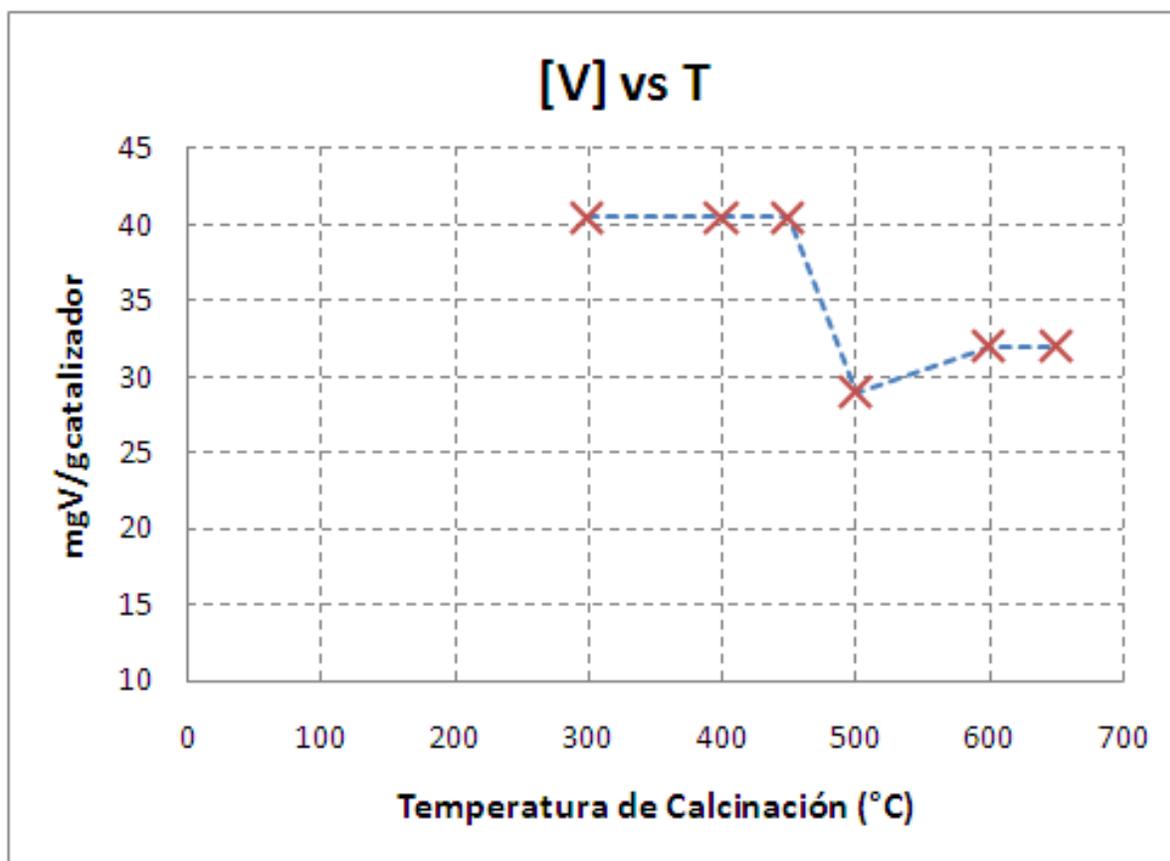
Para determinar la temperatura de calcinación se realizaron pruebas a las temperaturas desde 200 hasta 650 °C. A los productos obtenidos se les determinó el peso, y se les aplicaron las técnicas de fluorescencia de rayos X y absorción atómica, para determinar la concentración de vanadio. En la figura 4.3 se representa el peso obtenido, después de calcinar al catalizador a cada una de las temperaturas.



**Figura 4.3** Peso del catalizador gastado resultante de la calcinación a diferentes temperaturas.

Es importante recordar, que el peso inicial, para cada lote de muestra fue de 20 g. En la figura anterior, se observa que a las temperaturas de 300, 400, 450 y 500 °C, se pierde entre 5 y 6 gramos del peso inicial de muestra; es decir alrededor del 30%. Después de 600 °C, se pierde el 40% de la masa; debido a que los compuestos inorgánicos se volatilizan.

Como ya se mencionó, a las muestras calcinadas se les determinó la concentración de vanadio; en la figura 4.4 se muestra una gráfica donde se representan estos resultados. La memoria de cálculo para obtener la concentración de vanadio a partir de los resultados de AA y FRX se muestra en el Anexo F.



**Figura 4.4** Gráfica de concentración de vanadio contra temperatura de calcinación.

En la gráfica se observa que de 300 hasta 450 °C la concentración de vanadio permanece constante. En este rango de temperaturas el  $V_2S_5$ , pierde azufre, mediante la reacción<sup>80</sup> que se observa en la ecuación 26, donde el sulfuro de vanadio se convierte a sulfato de vanadilo.



Pero, como se observa en la figura 4.4 a 500 °C ocurre una disminución en la concentración de vanadio; analizando la figura 4.4 después de esta

temperatura, se tiene un incremento en la concentración. Esto se atribuye, a que se tiene una reacción de descomposición del sulfato<sup>80</sup>, esta se representa en la ecuación 27.



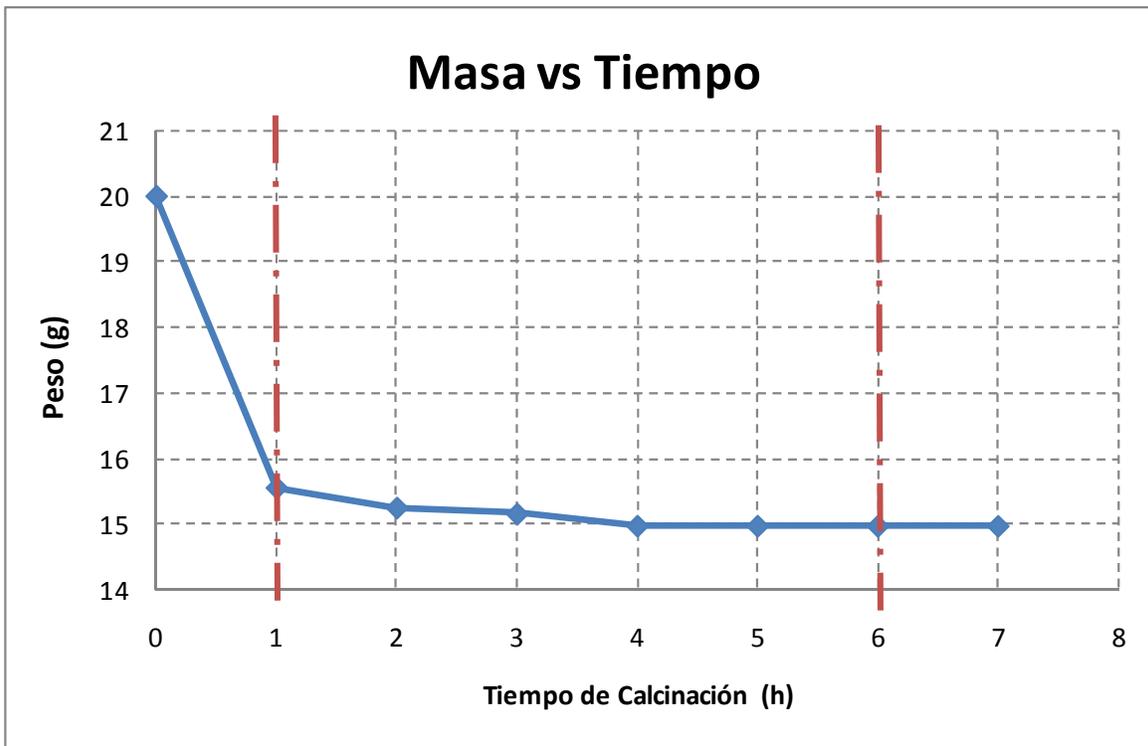
En el desarrollo de esta reacción pueden ocurrir pérdidas de vanadio. Por esta razón se atribuyen los puntos fuera de tendencia en la figura 4.4.

Finalmente, a partir de 600 °C, la disminución de la concentración de vanadio se atribuye a, que el pentóxido se comienza a volatilar, ya que su temperatura de fusión es de 660°C.

La temperatura seleccionada fue 450 °C, ya que es la máxima temperatura, donde la concentración de vanadio permanece constante, y se tiene la mayor pérdida de masa.

## **b) Tiempo de calcinación**

Una vez que se determinó la temperatura de calcinación (450 °C), la siguiente variable a determinar fue el tiempo. Para determinar el tiempo adecuado de calcinación se hizo un seguimiento del peso de la muestra respecto al tiempo, hasta que el peso fuese constante. La representación gráfica de los resultados obtenidos se presenta en la figura 4.5.



**Figura 4.5** Gráfica masa vs tiempo de calcinación.

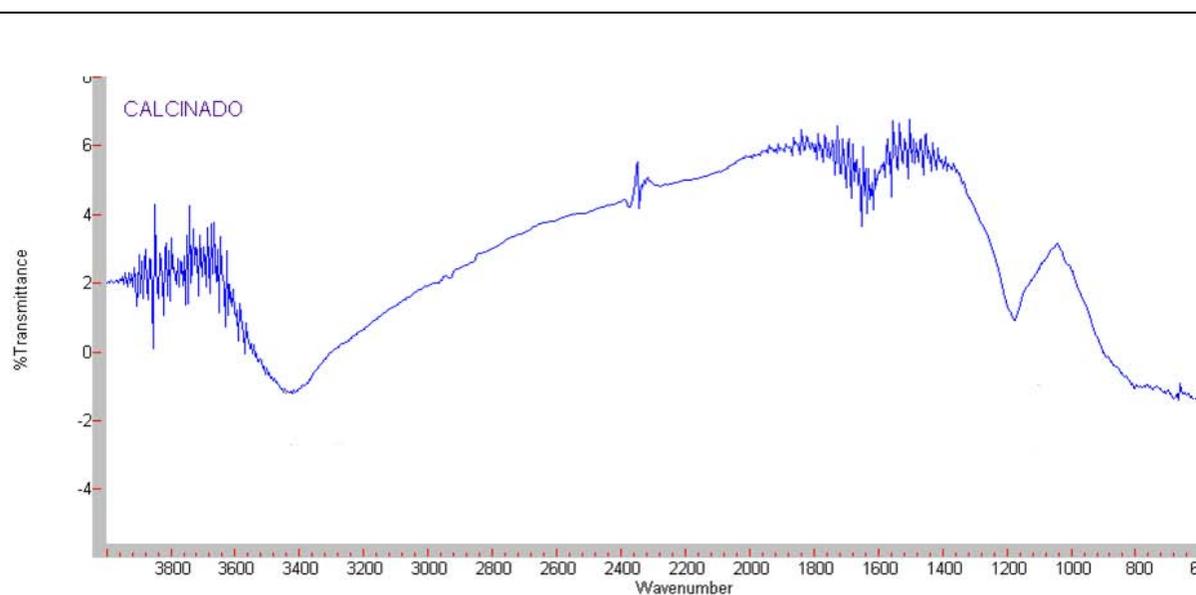
La figura 4.5, de acuerdo al porcentaje de peso perdido, se puede dividir en tres etapas:

- La etapa 1 ocurre durante la primera hora de calcinación donde se pierde la mayor cantidad de peso, es decir un 22%.
- La etapa 2, sucede entre las horas 2 y 6, donde se pierde un 2% del peso inicial.
- Finalmente, la etapa 3 que comienza a partir de la 6<sup>a</sup> hora, donde el peso permanece constante.

Debido a esto el tiempo de calcinación elegido fue de 6 horas.

Con base en los resultados presentados anteriormente, las condiciones de calcinación de la muestra son: 450 °C durante 6 horas; ya que, se pierde la mayor cantidad de masa, conservando la concentración de vanadio.

A la muestra ya calcinada se le aplicó IR, obteniéndose el espectro mostrado en la figura 4.6.



**Figura 4.6** Espectro de IR obtenido para la muestra calcinada.

En el espectro IR, mostrado en la figura 4.6, ya no se tienen las señales en 2924 y 2854, que corresponden a la presencia de grupos metilo y metileno. Tampoco aparecen las señales correspondientes a compuestos alifáticos de cadena larga (745 – 1494 y 722 – 1463).

En la figura 4.7 se muestra al catalizador gastado una vez que se ha sometido al tratamiento de calcinación. Se observa que el catalizador conserva la misma geometría cilíndrica, ya no tiene coloración negra y el olor característico a HC's ha desaparecido.



**Figura 4.7** Catalizador calcinado.

La composición del catalizador calcinado se muestra en la tabla 4.6.

**Tabla 4.6** Composición del catalizador gastado calcinado.

<b>Especie</b>	<b>p/p <math>\pm</math> 1.21%</b>
$Al_4C_3$	40.839
$V_2O_5$	22.232
$MoO_3$	12.135
$NiAlO_4$	11.984
$(VO_2)_2SO_4$	6.665
$\gamma-Al_2O_3$	4.710
Otros	1.435

Es importante mencionar, que cuando se mete a calcinar 20 g de catalizador, la masa obtenida no siempre es la misma; debido a esto, se calcinaron 5 lotes 450 °C durante 6 horas. Las masas obtenidas se encuentran en la tabla 4.7.

**Tabla 4.7** Masas obtenidas después de la calcinación.

Lote	Masa inicial (g)	Masa final (g)	% Pérdida
1	20.001	14.015	30%
2	20.004	14.920	25%
3	20.006	14.001	30%
4	20.006	15.016	25%
5	20.000	14.893	26%
<b>Promedio</b>	20.003	14.488	27%
$\sigma$	0.003	0.514	0.026

Se observa que el valor de  $\sigma$  es pequeño, lo que muestra que la diferencia entre los datos es mínima. Para manejar una cantidad *cerrada*, se usaron lotes de 14 g de catalizador gastado calcinado para ser tratados.

Para la carga manejada de catalizador calcinado se tiene la composición que se muestra en la tabla 4.8.

**Tabla 4.8** Composición de la carga usada.

Especie	Masa (g)
$\text{Al}_4\text{C}_3$	5.717
$\text{V}_2\text{O}_5$	3.113
$\text{MoO}_3$	1.700
$\text{NiAlO}_4$	1.677
$(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$	0.933
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1.660
Otros	0.200

En este trabajo, uno de los parámetros de control es la concentración de vanadio en cada uno de los productos. Es por esto, que se determinó la masa de vanadio en los lotes con los que se trabajaron, esta es en promedio, 2107 miligramos de vanadio (mgV) que equivale a 3.760 g de  $V_2O_5$ . Los cálculos para obtener este dato se encuentran en el Anexo G.

### **4.3 SELECCIÓN DE LA SOLUCIÓN BÁSICA ADECUADA**

En esta fase del tratamiento, se seleccionó la solución básica que mejor reacciona con los óxidos de interés. Para esto se seleccionaron cuatro compuestos básicos y se hicieron reaccionar con pentóxido de vanadio puro. Lo primero que se realizó, fue determinar el tiempo de reacción; para esto se hizo reaccionar  $V_2O_5$  con NaOH al 0.9%, y se registró la temperatura del sistema.

Para realizar una comparación, se calculó una curva teórica, con los compuestos en fase gas; en la figura 4.8 se presenta la representación gráfica de temperatura contra el avance de reacción ( $\epsilon$ ). Mientras que, en la figura 4.9 se observa los datos obtenidos experimentalmente.

En la figura 4.8, se observa, que la reacción es exotérmica y alcanza una temperatura de hasta 45 °C, de acuerdo a los cálculos (Anexo H), el equilibrio se alcanza cuando  $\epsilon$  es igual a 0.5.

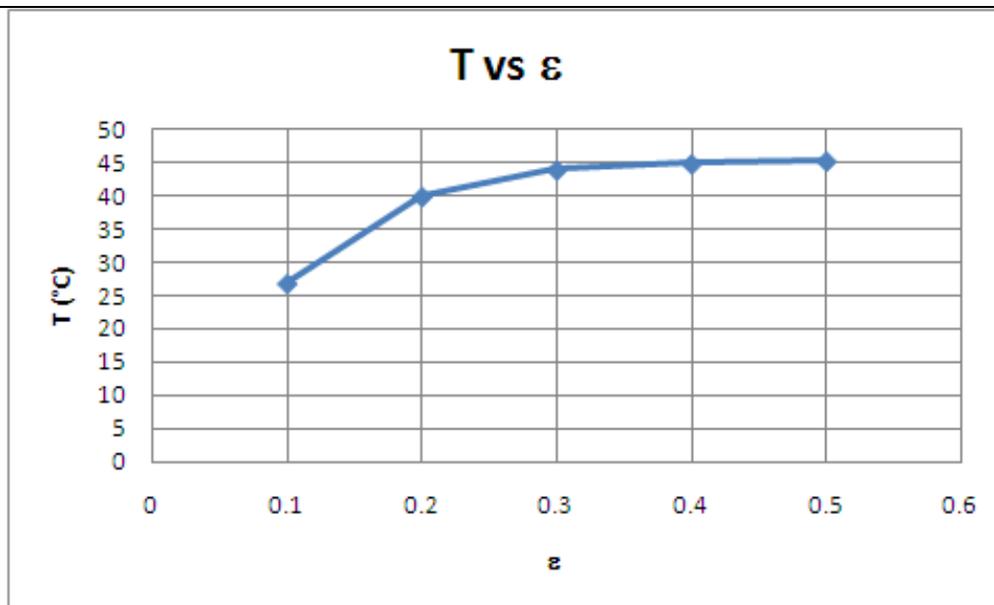


Figura 4.8 Gráfica temperatura contra avance de la reacción  $V_2O_5$  con NaOH en fase gas.

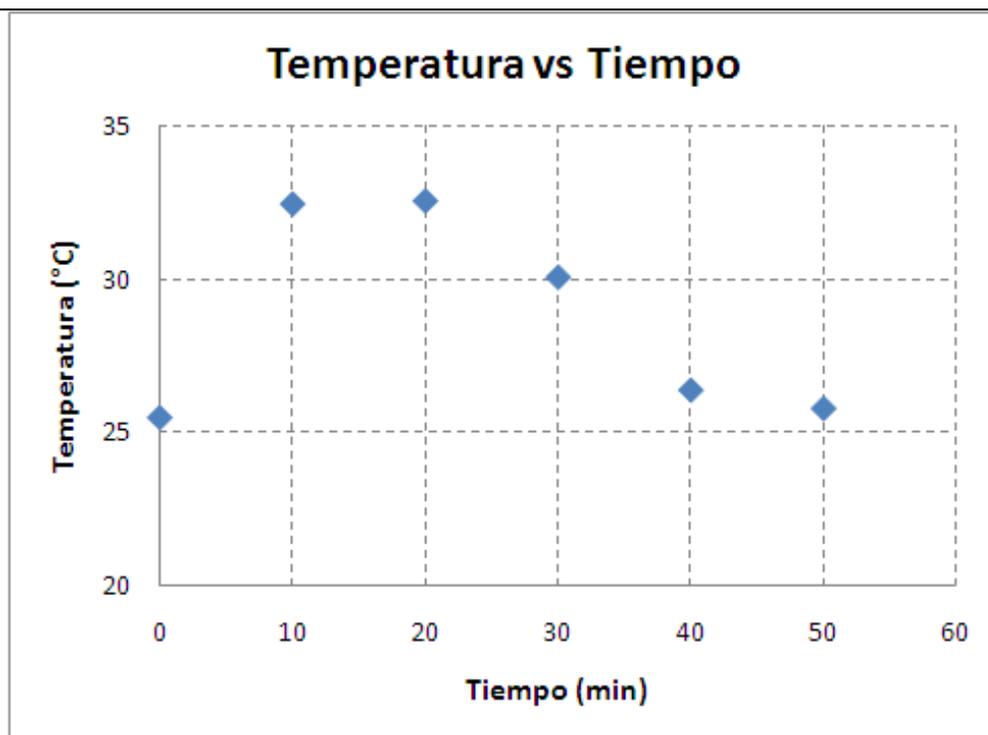


Figura 4.9 Gráfica temperatura contra tiempo de la reacción  $V_2O_5$  con NaOH al 0.9%.

En la gráfica se observa que inmediatamente se tiene un incremento en la temperatura, permaneciendo constante durante 10 minutos. A partir del minuto 20 la temperatura desciende, y a partir de los 50 minutos regresa a la temperatura inicial. Ya que la reacción de  $V_2O_5$  con una sustancia básica es exotérmica, el cambio de temperatura es un indicador del avance de la reacción, por lo que cuando se registra una temperatura superior a la ambiente, significa que la reacción se está efectuando; cuando la temperatura desciende hasta alcanzar la ambiente, significa que la reacción ha finalizado. Con base en el registro de la temperatura el tiempo de reacción determinado fue de 1 hora. Este tiempo de reacción, se usó para las reacciones con las demás soluciones básicas.

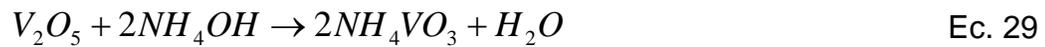
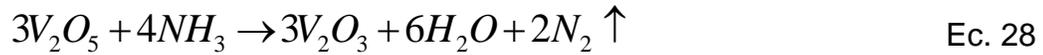
Para seleccionar la sustancia básica más adecuada, se usó como criterio la cantidad de  $V_2O_5$ , que permaneció sin reaccionar; es decir, se determinó la masa remanente de pentóxido y con esto se obtuvo el porcentaje que sí reaccionó. En la tabla 4.9 se presentan estos datos.

**Tabla 4.9** Porcentaje de conversión de acuerdo a la base.

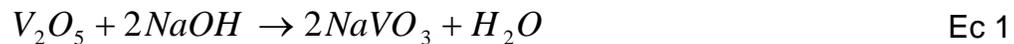
Base	$V_2O_5$ inicial (g)	$V_2O_5$ remanente (g)	% $V_2O_5$ que reaccionó
$NH_4OH$	1.000	0.866	13.40
$Na_2CO_3$	1.002	0.086	91.41
KOH	1.003	0.100	90.00
NaOH	1.002	0.070	93.01

Con el hidróxido de amonio, se obtiene el mayor porcentaje de insolubilidades, en un inicio se pensó que esto se debía a que el medio no era lo suficientemente básico para hacer reaccionar al pentóxido. Sin embargo, indagando en la bibliografía se obtuvo la información de que, el pentóxido sí reacciona, una parte cambia a forma de vanadato, y la otra se oxida<sup>1</sup>.

Las reacciones que ocurren en este medio son:



Con las otras soluciones básicas se obtiene una conversión mayor al 90 %; las reacciones que ocurren se representan a continuación.



Sin embargo, la mejor conversión (93%) se obtiene con la solución de hidróxido de sodio. Es así, que con el establecimiento de la sustancia básica con la que se dieron los mejores resultados, se usó NaOH para desarrollar las metodologías de esta investigación.

#### 4.4 EXTRACCIÓN DE LOS COMPUESTOS DE MOLIBDENO, VANADIO Y NÍQUEL

Ya establecido el hidróxido de sodio, como la solución básica más adecuada para obtener vanadatos, se realizó la extracción de vanadio del catalizador gastado. En las siguientes secciones se presentarán los resultados obtenidos con las metodologías (A1, A2,...) establecidas en la sección 3.4 del capítulo anterior.

##### Metodología A.1: Precipitación selectiva mediante concentración y acidificación

Como ya se había mencionado la primera metodología consistió en obtener las sales solubles de vanadio, molibdeno y aluminio, para posteriormente, hacerlas precipitar de manera selectiva. La primera variable que se determinó fue el tiempo de reacción, esto se hizo con las reacciones A, B, C y D.

En la tabla 4.10, se presentan las masas de los productos 1 y 2 de las reacciones A – D. Por el momento, el interés fue obtener la mayor cantidad posible de sales solubles a partir del catalizador gastado.

**Tabla 4.10** Masa de productos obtenidos con la metodología A.1 A - D.

PRODUCTO Tiempo (h)	Masa (g)			
	8 h	10 h	12 h	14 h
Producto 1	7.992	7.703	4.145	1.824
Producto 2	4.749	6.233	6.715	8.932
Total	12.741	13.936	10.860	10.756

Se observa que con un tiempo de reacción de 12 horas, se obtiene la menor cantidad de catalizador sin reaccionar.

En la tabla 4.11, se presenta la cantidad de vanadio en los productos 1 y 2 de las reacciones A - D. Los resultados se obtuvieron del mismo modo que en el Anexo B.

**Tabla 4.11** Vanadio presente en los productos obtenidos con la metodología A.1 A – D.

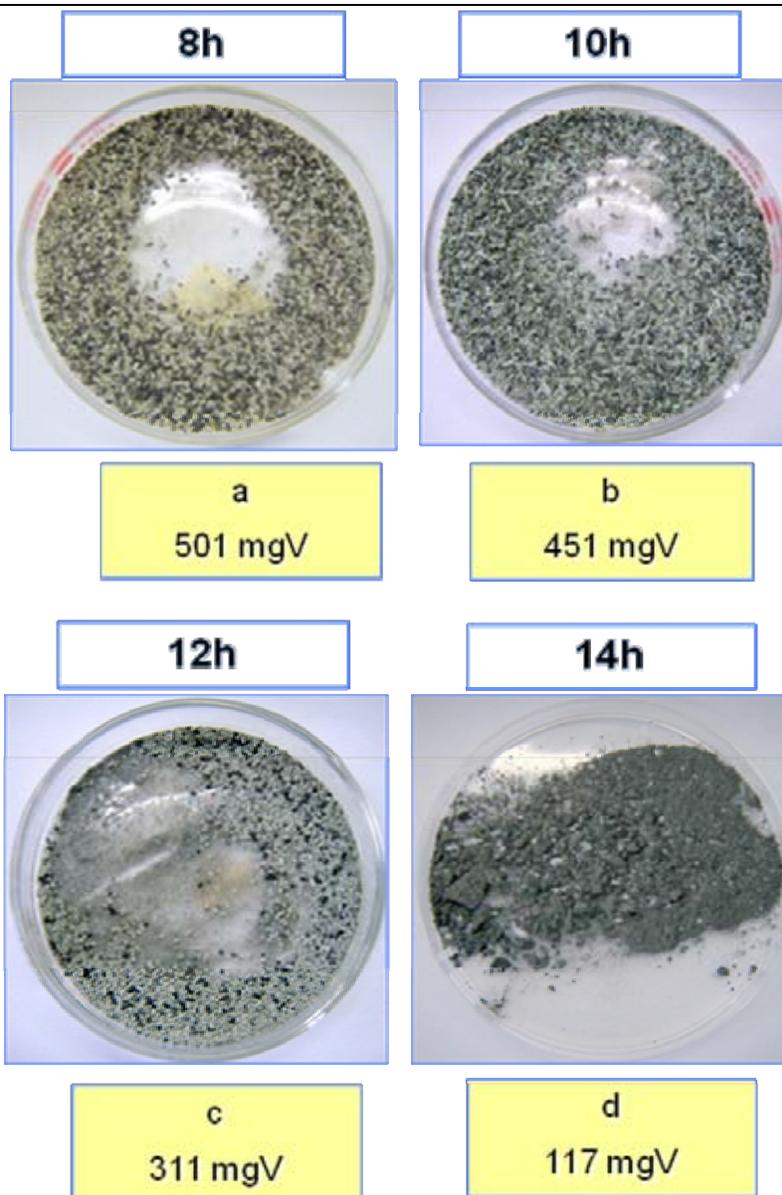
PRODUCTO Tiempo (h)	Vanadio (mg)			
	8	10	12	14
Producto 1	501	451	311	117
Producto 2	402	187	299	498
<b>Total</b>	<b>903</b>	<b>628</b>	<b>610</b>	<b>614</b>

En esta tabla se observa, que con mayor tiempo de reacción la suma de la cantidad de vanadio, en estos productos va disminuyendo. Entre 8 y 12 horas disminuye casi una tercera parte. Pero, entre 12 y 14 horas, la diferencia es poco significativa. Por lo tanto, el tiempo seleccionado fue de **12 horas**.

En la figura 4.10 se presentan las imágenes de los productos 1 de las reacciones A a D.

En el producto a, los *pellets* tienen un color amarillo, que indica una alta concentración de compuestos de vanadio. Esta tonalidad disminuye, conforme aumenta el tiempo de reacción, hasta que en el producto d ya no se nota.

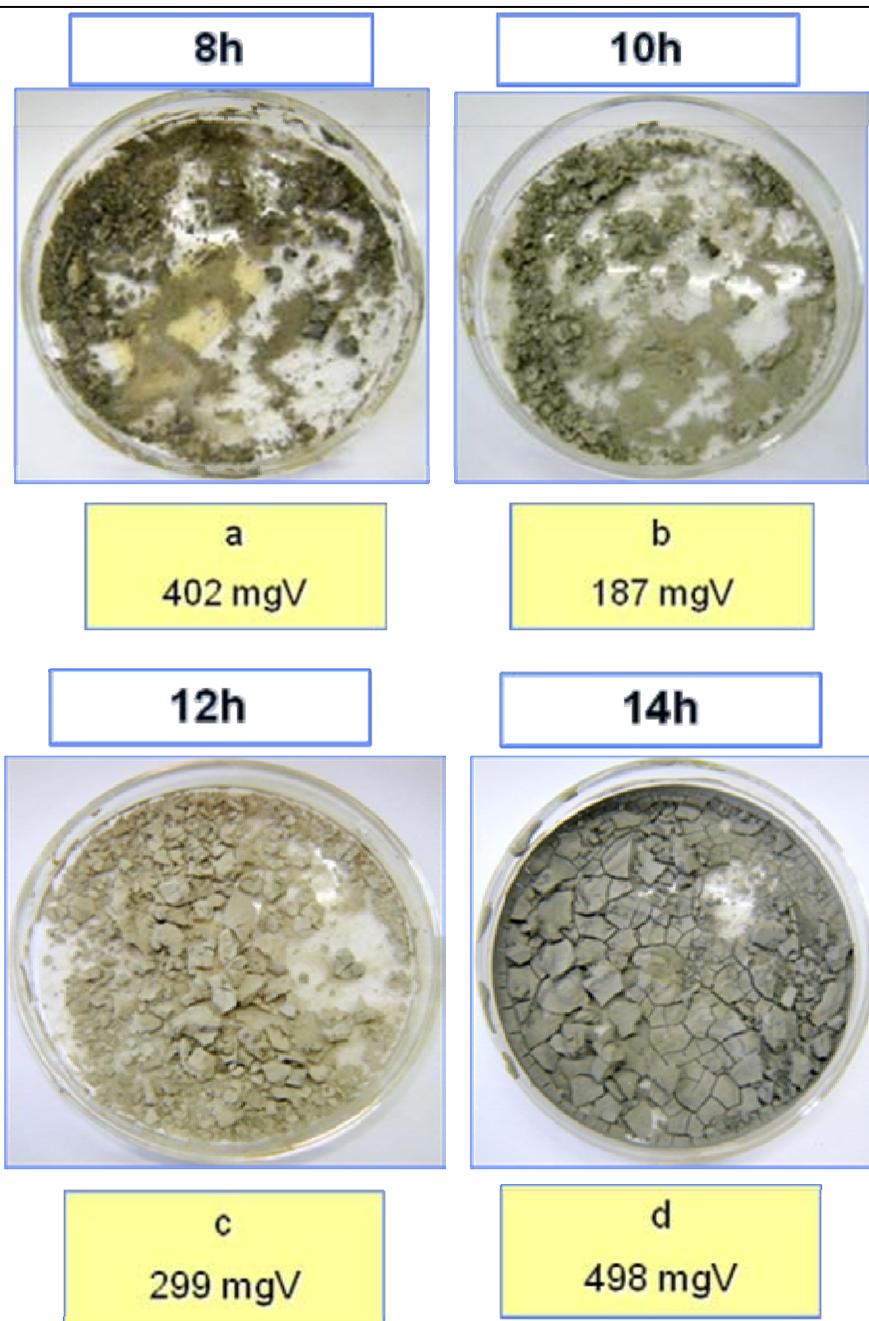
Además conforme aumenta el tiempo, los *pellets* disminuyen de tamaño hasta deshacerse casi por completo.



---

**Figura 4.10** Imágenes del producto 1 de las reacciones A a D.

En la figura 4.11 se muestran las imágenes de los productos 2.

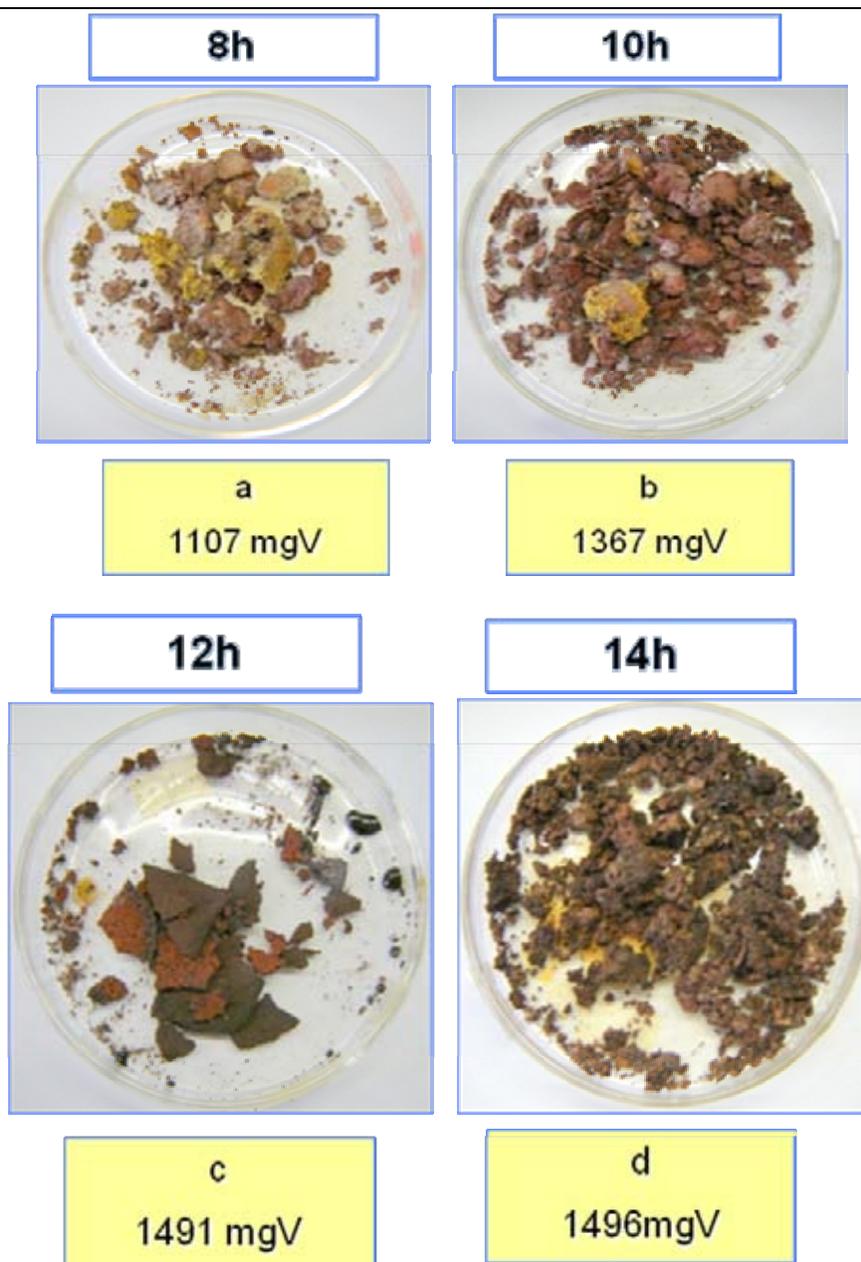


---

**Figura 4.11** Imágenes del producto 2 de las reacciones A a D.

Los productos (a) y (b), tienen una coloración verde que indica la presencia de compuestos de níquel. Los productos (c) y (d) tienen tonos más oscuros, por lo que se infiere que además de níquel se tiene el carburo de aluminio.

En la figura 4.12 se presentan las imágenes de los productos 3 obtenidos para estas reacciones.



**Figura 4.12** Imágenes del producto 3 de las reacciones A a D.

Todos los productos tienen un color rojizo característico del pentóxido de vanadio. Pero también presentan algunas “manchas” amarillas, que indica la presencia de iones<sup>12</sup>  $\text{VO}_2^{2+}$ . Pero el producto (c) no presenta esta coloración

amarilla, por lo que se infiere que todo el vanadio presente tiene la forma de  $V_2O_5$ . Estos productos ya no tienen níquel.

Ya que se determinó el tiempo de reacción de la solución alcalina, la siguiente variable fue la concentración de NaOH; para esto se realizaron las reacciones E a la G. Las masas obtenidas para estos productos se puede observar en la tabla 4.12.

**Tabla 4.12** Masa de productos obtenidos con la metodología A.1 E a G.

PRODUCTO p/p NaOH	Masa (g)		
	2	4	5
Producto 1	7.898	3.416	-
Producto 2	4.558	6.535	9.603
Total	12.456	9.951	9.603

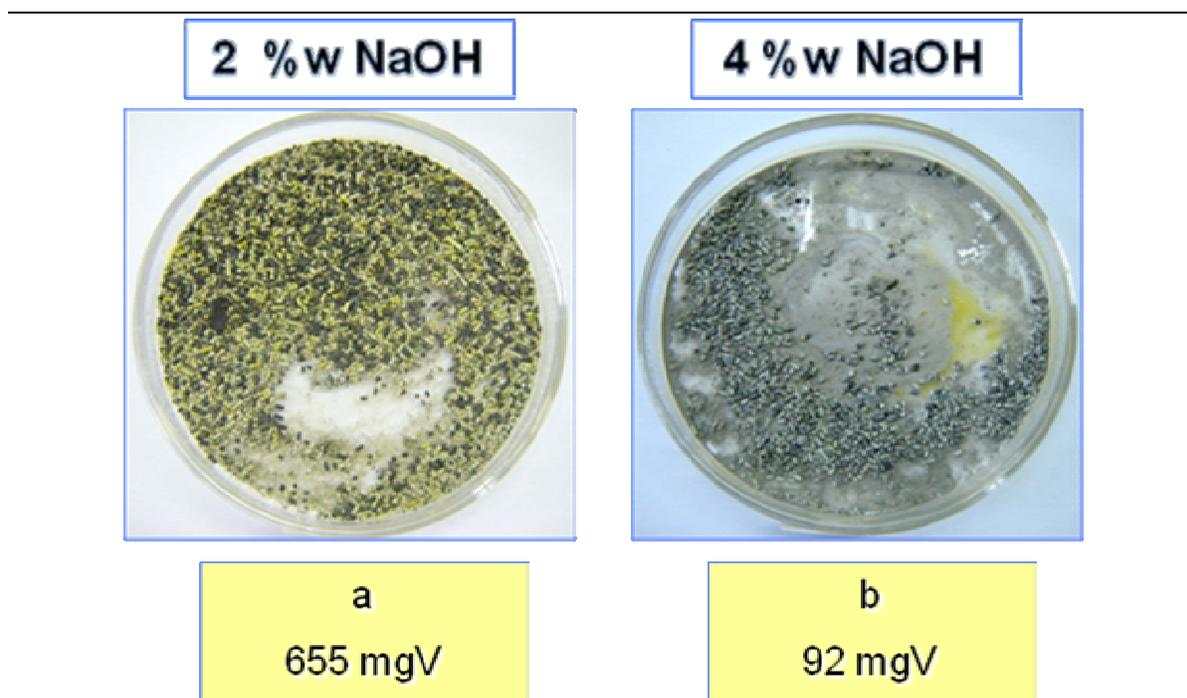
De acuerdo a la tabla 4.12, a mayor concentración de NaOH, se solubiliza una proporción mayor de la muestra. También es importante señalar, que con una concentración de 5 p/p de hidróxido de sodio ya no se tiene producto 1, sólo se tienen sólidos suspendidos. En la tabla 4.13 se presenta la cantidad de vanadio en cada producto

**Tabla 4.13** Vanadio presente en los productos obtenidos con la metodología A.1 E a G.

PRODUCTO p/p NaOH	Vanadio (mg)		
	2	4	5
Producto 1	655	92	-
Producto 2	409	223	350
Total	1064	361	350

Conforme aumenta la concentración de NaOH la cantidad de vanadio presente en estos productos disminuye. Con una concentración del 5 p/p sólo se obtiene el producto 2, además, la cantidad de vanadio remanente es la menor.

En la figura 4.13 se presentan las imágenes de los productos 1 de las reacciones E y F, ya que con la reacción G no se obtuvo.



---

**Figura 4.13** Imágenes del producto 1 de las reacciones E y F.

Para la reacción E, el producto 1 (a) tiene una coloración amarilla por la presencia de vanadio. El producto (b), aún tiene vanadio pero en una proporción menor.

En la figura 4.14, se muestran las imágenes del producto 2 de estas reacciones.

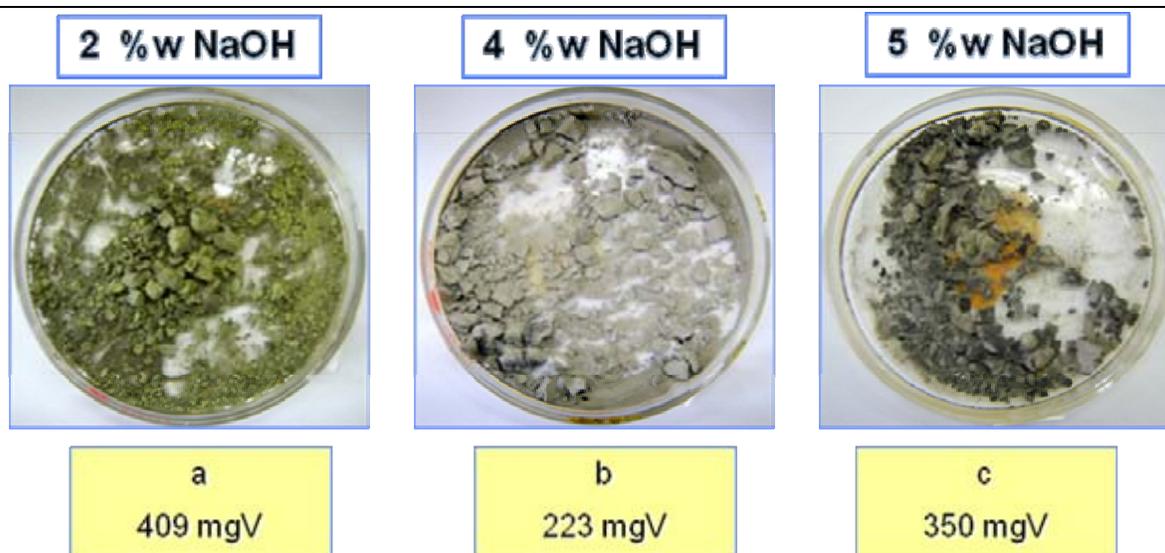


Figura 4.14 Imágenes del producto 2 de las reacciones E a G.

La figura (a), tiene una fuerte coloración verde lo que indica que tiene alta concentración de níquel. Pero, los productos (b) y (c) adquieren coloraciones más oscuras<sup>46, 53</sup> por la presencia del compuesto  $Al_4C_3$ .

En la figura 4.15 se observan los productos 3, de esta determinación.

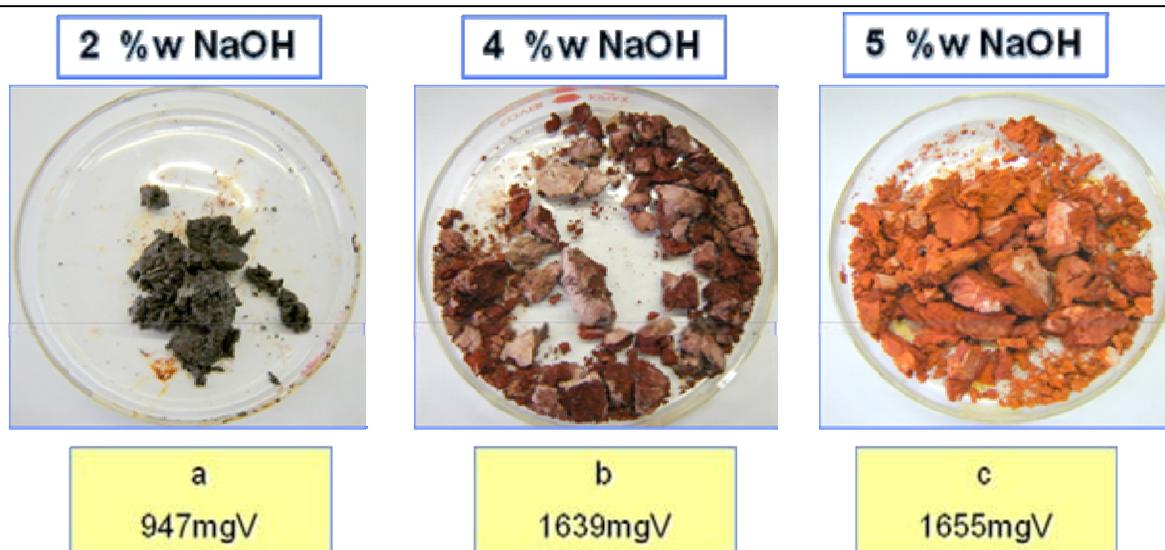


Figura 4.15 Imágenes del producto 3 de las reacciones E a G.

En la figura 4.15 es evidente que a mayor concentración de hidróxido de sodio se tiene una mayor concentración de vanadio en el producto 3. Incluso la coloración se torna más rojiza, que como ya se había mencionado corresponde a la presencia de  $V_2O_5$ .

La siguiente fase consistió en determinar la temperatura de reacción de la etapa alcalina. En la tabla 4.14 se presentan las masas de los productos 1 y 2, para las reacciones realizadas en esta determinación (H - I).

**Tabla 4.14** Masa de productos obtenidos con la metodología A.1 H - I.

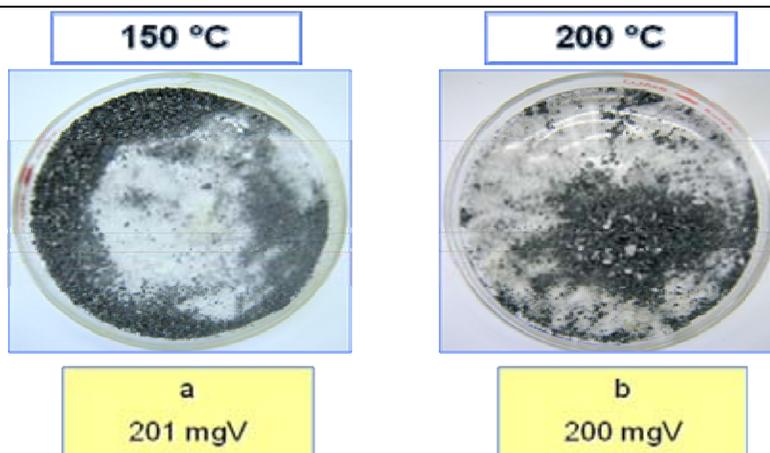
PRODUCTO	Masa (g)	
	150	200
Producto 1	-	-
Producto 2	8.523	8.302
Total	8.523	8.302

De acuerdo a la tabla 4.15, no se tiene una diferencia significativa en la cantidad de insolubilidades que se tienen para ambos casos; pero si es una cantidad menor si se comparan con los resultados que se obtienen a 95 °C. En cuanto a la cantidad de vanadio presente esta se resume en la tabla 4.15; donde se observa que la cantidad de vanadio es prácticamente la misma. Por lo tanto, la temperatura seleccionada fue de 150 °C.

**Tabla 4.15** Vanadio presente en los productos obtenidos con la metodología a A.1 H - I.

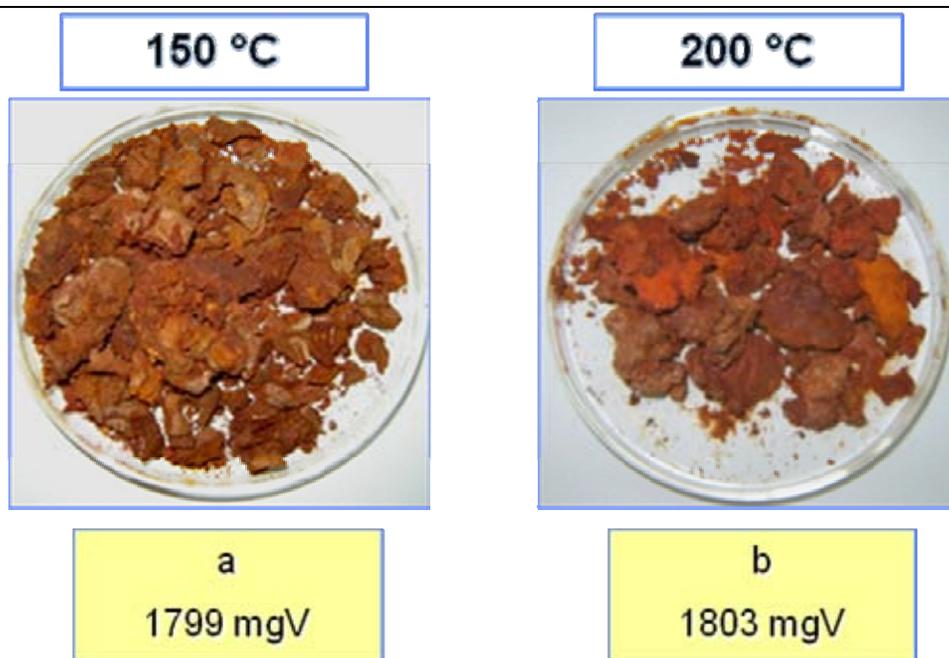
PRODUCTO	Vanadio (mg)	
	150	200
Temperatura °C		
Producto 1	-	-
Producto 2	201	200
Total	201	200

En la figura 4.16 se muestran los productos insolubles obtenidos de estas reacciones; dónde se observa que ambos tienen la misma coloración y la misma concentración de vanadio



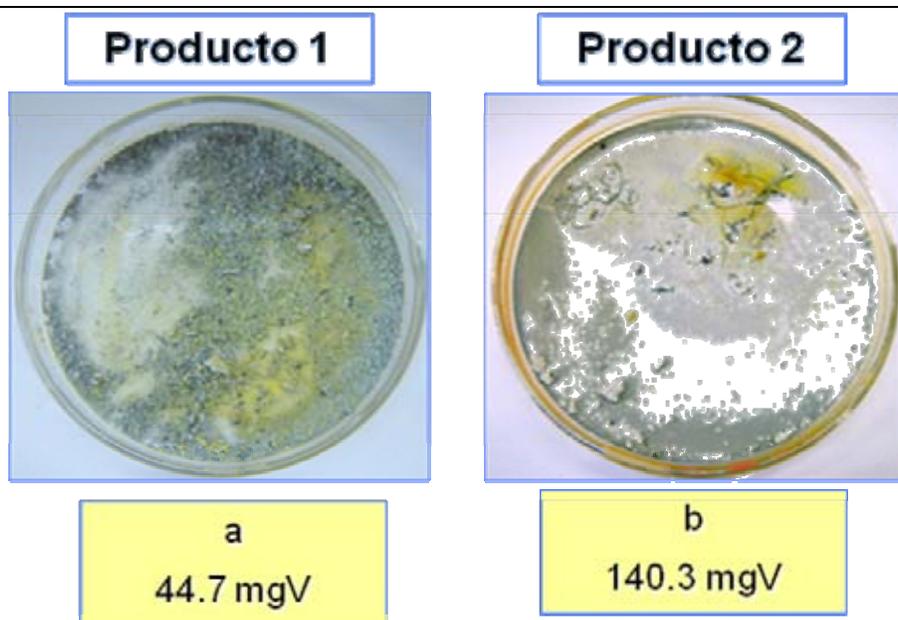
**Figura 4.16** Imágenes del producto 2 de las reacciones H - I.

En la figura 4.17 se observan los productos 3; estas son prácticamente iguales, ya que muestran la misma coloración rojiza y similar cantidad de vanadio.



**Figura 4.17** Imágenes del producto 3 de las reacciones H - I.

Uno de los principales subproductos de esta metodología es agua con pH ácido. Es por esto, que se determinó la influencia del volumen en la etapa alcalina. Por esto se realizó una prueba donde se redujo a la mitad el volumen que se había estado usando. En la figura 4.18 se tienen los resultados de concentración de vanadio para los compuestos insolubles. Este producto 1 tiene una masa de 4.820 g, y el producto 2 pesó 3.704 g.



**Figura 4.18** Imagen de los productos 1 y 2 de las reacción J.

En la figura 4.19 se muestra el producto 3, que es muy similar en cuanto a la concentración de vanadio y a la apariencia, a los presentados en la figura 4.15.



**Figura 4.19** Imagen del producto 3 de las reacción J.

De acuerdo a la composición del catalizador, se tiene aproximadamente 53% de productos insolubles, que, para 14 g de carga corresponde a  $\approx 7.4$  g. De los resultados anteriores se ha obtenido  $\approx 8.5$  g, en promedio, de insolubilidades. Además, el rango de temperaturas entre 95 °C y 150 °C es muy amplio. Por lo que se realizaron experimentos adicionales con la metodología A.1 (ver tabla 4.16). Los resultados se presentan en la tabla 4.16.

**Tabla 4.16** Experimentos adicionales para la metodología A.1.

<b>Variable</b>	<b>Condiciones</b>			
<b>Tiempo (h)</b>	12	12	12	12
<b>Concentración de NaOH (p/p)</b>	5	5	6	7
<b>Temperatura (°C)</b>	120	140	150	150
<b>Volumen (mL)</b>	200	200	200	200

Con las temperaturas de 120 y 140 °C, se obtuvieron 3 productos, es decir, 2 fases insolubles.

Cuando se cambió la concentración de NaOH al 6 p/p, no se obtiene producto 1. El producto 2 pesó 7.423 g y contiene el 99.9% del níquel total en la muestra; esto es 657 mg. En cuanto al contenido de vanadio, permanece el  $\approx 10\%$  del total, es decir 201 mg. Los resultados para 7 p/p, fueron similares.

En resumen, las condiciones para obtener las sales solubles de aluminio, a partir de 14 g de muestra calcinada son:

- Tiempo: 12 h
- Concentración de NaOH: 6 p/p
- Temperatura: 150 °C
- Volumen: 100 mL

## Metodología A.2: Precipitación selectiva por acidificación

En esta sección, se tienen los resultados que se presentaron al buscar precipitar el  $V_2O_5$  y  $MoO_3$ . Bajo esta metodología se logró precipitar el pentóxido de vanadio, pero sólo se recuperó alrededor del 30% del total del vanadio.

En la figura 4.20 se presentan los productos obtenidos con la metodología A.2.

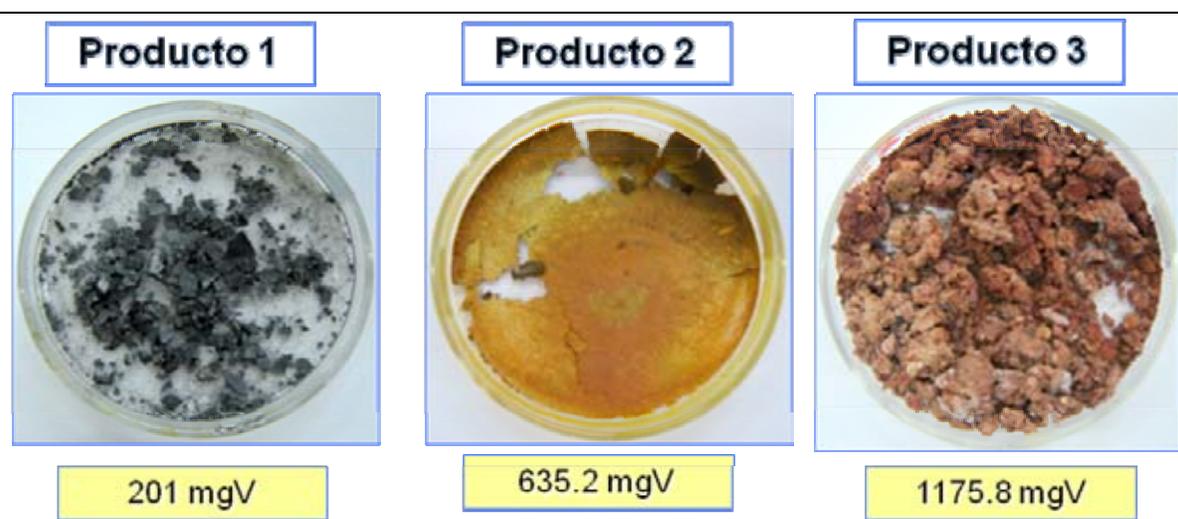


Figura 4.20 Imagen de los productos obtenidos bajo la metodología A.2.

El producto 2, tiene  $\approx 70\%$  de pureza en cuanto al contenido de  $V_2O_5$ , pero la masa de este producto fue de 1.619 g, es decir sólo se obtuvieron 1.14 g de los 3.7 g esperados. Es por esto, que el producto 3 tiene una alta concentración de vanadio y una coloración rojiza. Como propuesta alterna, al producto 3, se le sometió de nuevo a un tratamiento con NaOH, para solubilizarlo y se acidificó para precipitar vanadio. Sin embargo, no se tuvo éxito ya que no se obtuvo precipitado alguno; esto se atribuye a que, la concentración de vanadio ha disminuido y por esto el  $V_2O_5$  no precipita.

Con la experiencia obtenida con esta metodología se pudo inferir que sí es posible la precipitación selectiva a partir de las sales de vanadio y molibdeno.

### **Metodología A.3: Precipitación selectiva por adición de BaCl<sub>2</sub>**

Con esta metodología se esperaba obtener vanadatos insolubles, para que precipitaran, y así mantener en solución el aluminato y el molibdato. Sin embargo, los resultados obtenidos no correspondieron con esta premisa. Esto se explica en las siguientes imágenes (ver tabla 4.17).

De esta tabla se observa que el producto 2, donde se esperaba que tuviera una coloración amarilla<sup>82</sup>, se obtuvo un precipitado blanco, lo que indica que también hubo precipitación de alúmina. En el producto 3, donde se esperaba una alta concentración de alúmina, cloruro de sodio y nitrato de sodio y con una coloración blanca, se obtuvieron precipitados con coloraciones que cambian entre amarillo y blanco, de acuerdo a la concentración de BaCl<sub>2</sub>.

Otra complicación que se tuvo en esta metodología, fue que no se pudo determinar la concentración de vanadio en los productos presentados en la tabla 4.17. Esto se debió a que el cloruro de bario, tiene trazas de titanio que provoca interferencias en la determinación de vanadio<sup>72</sup>.

**Tabla 4.17** Resultados para la metodología A.3.

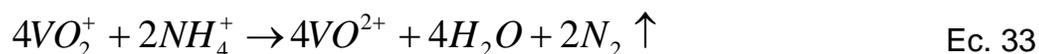
<b>BaCl<sub>2</sub> (g)</b>	<b>Producto 2</b>	<b>Producto 3</b>
20.8		
25.8		
30.8		

Debido a que no se tienen parámetros de comparación, salvo la coloración, se descartó esta metodología, probando ahora con cloruro de amonio.

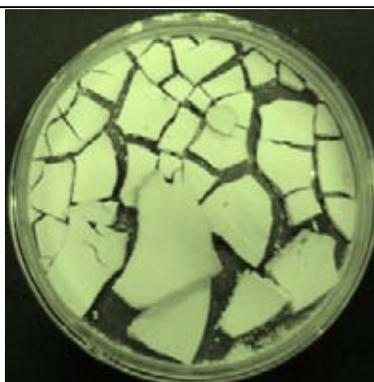
#### **Metodología A.4: Precipitación selectiva por adición de NH<sub>4</sub>Cl**

En esta metodología se buscó precipitar el vanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) y el metavanadato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>) en forma de cristales incoloros<sup>82</sup>. Para esto, se adicionó NH<sub>4</sub>Cl en distintas cantidades

Sin embargo, cuando se hizo está adición no se obtuvo precipitado alguno. La variación que se tuvo fue, un cambio en la coloración del producto de la acidificación. Esta variación se atribuye a un cambio en el estado de oxidación en el vanadio. Con las siguientes reacciones:



En la figura 4.21, se muestran el precipitado obtenido después de acidificar y secar.



---

**Figura 4.21** Imagen de los productos obtenidos bajo la metodología A.4.

Es importante aclarar que el color verde<sup>79</sup>, significa que existe una mezcla de compuestos de vanadio en estado de oxidación 5+ (amarillo) y 4+ (azul). Aunque, el color verde también es característico de los compuestos de níquel, se descarta la presencia de este ya que no se detecta con FRX.

A pesar de que se varió la cantidad de cloruro de amonio añadido, no se obtuvo precipitado y al acidificar se obtienen productos similares, en apariencia, al mostrado en la figura 4.21.

Ya que no se logró precipitar de manera selectiva los compuestos de interés, se cambió la estrategia. Ahora, se obtuvieron las sales de los metales de interés por separado.

Los resultados de esta propuesta, se describen a continuación.

### **Metodología B. Extracción de óxidos mediante dos etapas alcalinas**

Con la metodología B, se buscó producir en una primera etapa, las sales solubles de vanadio y molibdeno; y en una segunda el aluminato. Como se mencionó con anterioridad, el óxido de aluminio reacciona en medio alcalino en un intervalo de temperaturas de entre 150 – 200 °C.

Es por esto que la primera etapa se realizó a temperatura ambiente, con una solución de hidróxido de sodio y un volumen de 50 mL; para el tiempo de reacción se tomó el mismo valor obtenido para la determinación de la solución básica, es decir, 1 hora. La variable que se modificó, fue la concentración de sosa, desde la cantidad estequiométrica necesaria hasta un 50% de exceso (ver anexo G).

Para evaluar qué concentración de sosa era la más adecuada, se usaron 2 criterios. El primero fue, que a un pH de  $\approx 10$  no se tuviese precipitado; esto se debe a que si el medio es demasiado alcalino ( $\text{pH} \geq 13$ )<sup>12</sup>, se solubiliza parte de la alúmina. El segundo criterio fue la masa de muestra solubilizada, es decir, de acuerdo a la composición del catalizador 5.7 g (40%) corresponden a  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$  y  $\text{MoO}_3$ ; esta masa es la que se espera sea solubilizada. Los resultados de las reacciones de la primera etapa alcalina se muestran en la tabla 4.18.

**Tabla 4.18** Resultados de la 1ª etapa alcalina de la metodología B.

<b>NaOH p/p</b>	<b>%NaOH exceso</b>	<b>% solubilizado</b>	<b>Precipitado a pH = 10</b>
<b>7</b>	<b>0</b>	1.2	NO
<b>9</b>	<b>30</b>	29.7	NO
<b>10</b>	<b>50</b>	32.3	SÍ

En la tabla 4.18, se observa que con la concentración de NaOH que corresponde a la estequiométricamente necesaria, sólo se solubiliza una pequeña porción del total esperado. Para el 30 % de exceso, se solubiliza alrededor del 30%, del total esperado. Para el 50% de exceso se solubiliza el 32% de la muestra; sin embargo, cuando se alcanza un valor de pH de 10, se presenta precipitado.

Por lo que, los parámetros para llevar a cabo esta primera etapa son:

- Concentración NaOH: 9 p/p
- Volumen: 50 mL
- Temperatura: Ambiente
- Tiempo: 1 hora

Para la segunda etapa alcalina, se tomaron los valores de las variables ya obtenidos con la metodología A.1. Sin embargo, para la etapa 1, se tiene una concentración de NaOH distinta, por lo que se probó usar esta misma concentración pero cambiando el volumen. Esto, con el fin de que la solución agregada tuviera el mismo número de moles que la concentración obtenida en A.1.

Haciendo este cambio de volumen y concentración, (pero conservando la cantidad de NaOH requerida), resultó que se tuvo la misma masa de compuestos insolubles. Por lo tanto, las condiciones para la segunda etapa alcalina son:

- Concentración de NaOH: 9 p/p
- Volumen: 135 mL
- Temperatura: 150 °C
- Tiempo: 12 h

La solución obtenida de la 2ª etapa alcalina, se acidificó hasta alcanzar un pH = 5 – 5.5, y al mismo tiempo, la muestra se lleva a ebullición. De esta forma, se garantiza que la mayor parte de los vanadatos presentes no precipiten. Con este método, se obtiene el producto 2, que es esencialmente alúmina.

Finalmente, la solución que permanece se acidifica hasta pH = 1.5 – 2 y se lleva a sequedad. Este último producto es cloruro de sodio y el pentóxido de vanadio remanente.

Los productos obtenidos mediante la metodología B, se muestran en la figura 4.22.

**Producto 1**



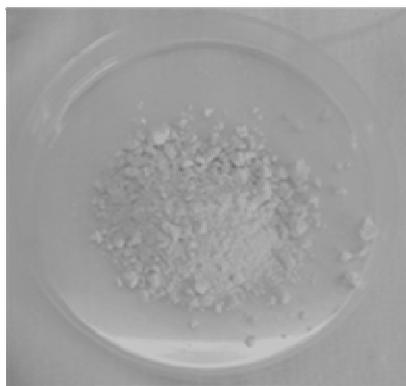
1553 mgV

**Producto 2**



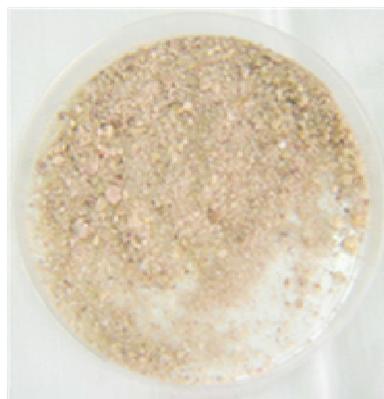
201 mgV.

**Producto 3**



N. D.

**Producto 4**



300 mgV.

N.D.: No detectado

**Figura 4.22** Imagen de los productos obtenidos bajo la metodología B.

El producto 1 es esencialmente  $V_2O_5$  y  $MoO_3$ ; se extrajo el 73 % del contenido total de vanadio presente en la muestra. Este producto es rojizo, que

corresponde a los óxidos mencionados, los tonos amarillos corresponden al NaCl con impurezas de vanadio.

El producto 2, contiene  $\approx 10\%$  del vanadio total, y contiene carburo de aluminio y aluminato de níquel.

En el Producto 3, no se detectó la presencia de vanadio, pero por balance de materia, se estima que contiene, alrededor de 51 mg, es decir 2 %. Finalmente, en el producto 4 se tiene el 15 %, del vanadio inicial en la muestra.

Estos resultados se obtuvieron por análisis de colorimetría; la curva de calibración se encuentra en el Anexo B.

Esta propuesta, la *B Extracción con 2 etapas alcalinas* resulto ser la más adecuada para los fines de este proyecto.

#### **4.5 DIAGRAMA DE BLOQUES Y BALANCE DE MATERIA DE LA METODOLOGÍA DESARROLLADA**

Con la metodología B se obtuvieron los resultados óptimos para la separación de los componentes del catalizador gastado. Por esto, se presenta el diagrama de bloques y el balance de materia resultante (ver figura 4.23 y tabla 4.19). El balance de materia está realizado para tratar una carga de 100 g de catalizador gastado de hidrodesulfuración.

Los cálculos que se realizaron para obtener el balance de material se presentan en el Anexo I.

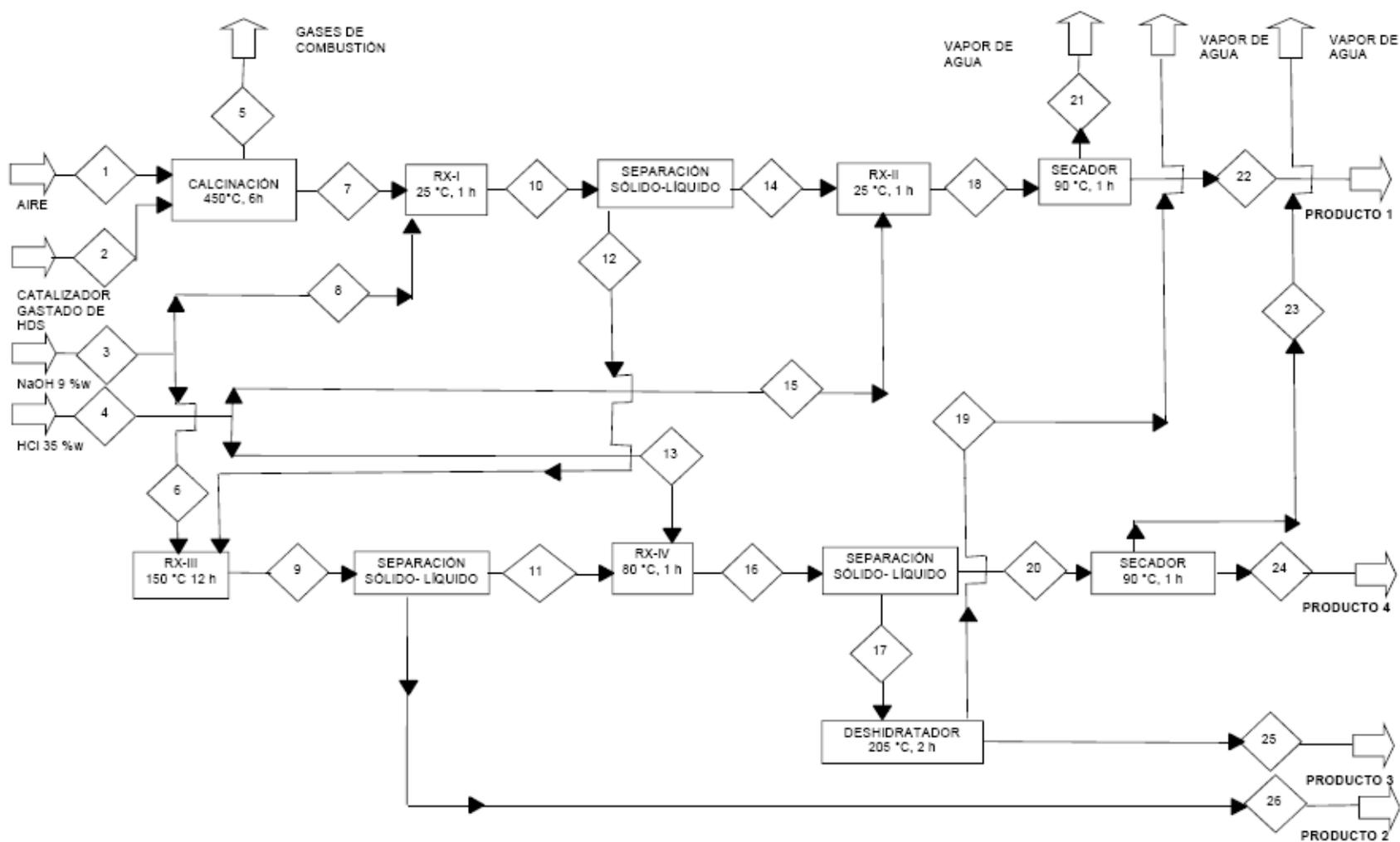


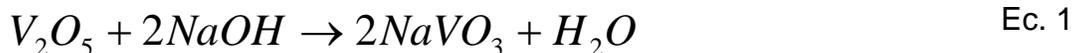
Tabla 4.19 Balance de materia del la figura 4.23.

Tabla 4.18 Balance de materia de la figura 4.23.

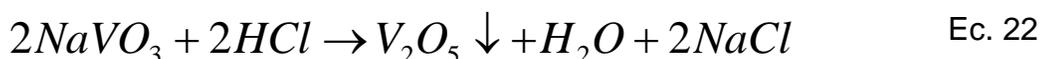
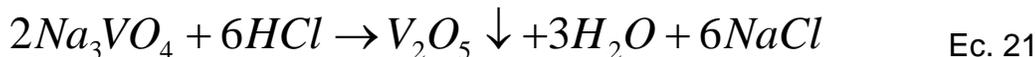
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
H <sub>2</sub> O		-	874.93	147.41	0.58	666.67		208.27	668.17	211.10	668.17		116.05	211.10	31.36	832.81		246.57	0.58	811.21	246.57		811.21				
HC		20.73																									
S		9.64																									
Aire	163.18				115.98																						
CO <sub>2</sub>					15.04																						
SO <sub>2</sub>					53.84																						
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		15.48					15.48		0.41	4.10		4.10					0.37	13.75		4.09		13.75		4.09	0.37	0.41	
MoO <sub>3</sub>		8.45					8.45		0.22	2.24		2.24					0.17	6.21		1.85		6.21		1.85	0.17	0.22	
NiAlO <sub>4</sub>		8.35					8.35		8.35	8.35		8.35															8.35
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>		28.44					28.44		28.44	28.44		28.44															28.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3.28					3.28			3.28		3.28															4.28
Otros metales		1.00					1.00		1.00	1.00		1.00								0.50					0.50		0.50
(VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							4.64		0.12	1.23		1.23															0.12
NaOH			74.42			60.00		14.42	53.83	3.33	53.83			3.33													
NaVO <sub>3</sub>									4.95	15.25	4.95			15.25	4.95												
Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>									1.55	4.79	1.55			4.79	1.55												
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>									2.88	8.88	2.88			8.88	2.88												
NaAlO <sub>2</sub>									5.27		5.27																
HCl				79.38										62.49		16.89						4.82		10.41			
NaCl																											87.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O																4.86	4.86										
V <sub>2</sub> S <sub>5</sub>		4.64																									
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>									0.60	1.85	0.60			1.85		0.60				0.60		1.85					
TOTAL (g)	163.18	100.00	949.35	226.79	185.44	726.67	69.64	222.68	775.80	293.85	737.26	48.63	178.54	245.21	48.25	930.15	5.40	288.32	0.58	905.61	251.39	43.60	821.63	93.60	4.82	38.04	

Las reacciones que se llevan a cabo en los bloques son:

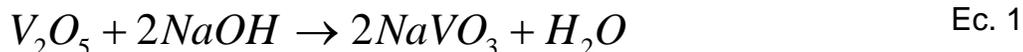
RX-I



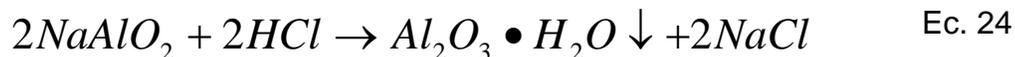
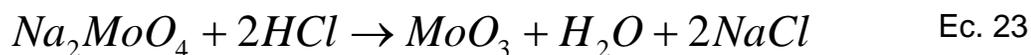
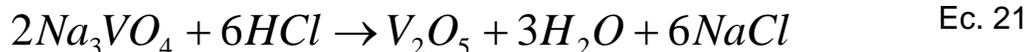
RX-II



RX-III



RX-IV



A continuación se describen las corrientes de entrada de la figura 4.23. Los números entre paréntesis indican el número de la corriente.

La corriente (1), es el catalizador gastado a tratar; la corriente (2) corresponde al aire usado para realizar la oxidación de los compuestos (Hc's, S y V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) en el catalizador. Esta oxidación se ha denominado calcinación, y de esta sale la corriente (5), que son gases de combustión (SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) y el exceso de aire.

Una vez que se tiene el catalizador calcinado (7), este es llevado a la primera etapa alcalina (RX-I) donde se le adiciona NaOHsol (8), para obtener vanadato, metavanadato y molibdato de sodio (ecuaciones 1, 2 y 3). De este proceso se obtiene una suspensión, que se lleva a un separador de fases, para obtener una corriente sólida (12) y una líquida (14).

La corriente (14), se acidifica (RX-II) con HCl al 35% (15), hasta llegar a un pH 3.0 – 3.5 (un exceso del 40%), para obtener los óxidos de vanadio y molibdeno, además de NaCl como subproducto (reacciones 21, 22, 23 y 20). De esta etapa, se obtiene una solución coloidal que se seca, para obtener, por un lado agua con el exceso de ácido clorhídrico (21) y por otro, los óxidos que se han llamado producto 2 (22).

La corriente 7, se lleva a la segunda etapa alcalina (ecuaciones 1, 2, 3 y 4), para extraer el resto de vanadio y molibdeno remanentes, además de obtener el aluminato de sodio, a partir del óxido de aluminio. De esta etapa, se obtiene una suspensión (9), que se separa en sus fases, la líquida (11) y la sólida (26). Esta última (26), corresponde al producto 2, con alta concentración en carburo de aluminio y aluminato de níquel.

A la corriente (11), se le adiciona HCl al 35% con un exceso del 20% (13), para alcanzar un pH de 5.0 – 5.5 (ecuaciones 20, 21, 22, 23 y 24) y así precipitar el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De esta etapa, también se obtiene una suspensión (16), que es separada. La fase sólida (17), es alúmina hidratada ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), por lo que se deshidrata y se obtiene la corriente (19), que es agua y la corriente (25). Esta última, es el producto 3, es decir  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La corriente (20), procedente de la separación de fases de la corriente (16), se seca, para así obtener, el  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$ , además de NaCl. De este secado se obtiene agua con el exceso de HCl (23) y la corriente (24), que se le denominó producto 4 y corresponde principalmente a cloruro de sodio.

De la tabla 4.19 se puede decir que, los productos de interés quedan distribuidos como se pueden observar en la tabla 4.20.

**Tabla 4.20** Distribución de los productos de interés.

COMPUESTOS	TOTAL(g)	CORRIENTE			
		22	26	24	25
$\text{V}_2\text{O}_5$	18.62	73.8%	2.2%	22.0%	2.0%
$\text{MoO}_3$	8.45	73.5%	2.7%	21.8%	2.1%
$\text{NiAlO}_4$	8.35	-	100.0%	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.28		-	-	100.0%

Es decir, se logra concentrar el 73% de los óxidos de vanadio y molibdeno del catalizador. En la corriente (26), se encuentra todo el níquel que contiene la muestra; dentro de esta misma se tiene  $\approx 2.5\%$  de compuestos de vanadio y

molibdeno. Dentro de la corriente (24), se tiene el vanadio y molibdeno que no se pudo extraer en la primera etapa alcalina. Mientras que, en la corriente (25) se obtiene alúmina, con trazas de  $V_2O_5$  y  $MoO_3$ .

También se observa que, el molibdeno reacciona en grado similar al vanadio.

En total se producen  $\approx 100$  g de cloruro de sodio en el proceso. En el producto 1 es el 52% de éste. El  $V_2O_5$  es el 33% y el  $MoO_3$  es el 15% restante. La corriente 24 (producto 4), tiene 94% de NaCl, con el resto de óxidos de vanadio (4%) y molibdeno (2%) que no se extrajeron en la primera etapa alcalina.

La corriente (26), es decir, el producto 2 contiene principalmente  $Al_3C_4$  (74%) y  $NiAlO_4$  (22%) que son los compuestos insolubles en medio alcalino, además de trazas de pentóxido de vanadio (1%), trióxido de molibdeno (1%) y sulfuro de vanadilo (0.3%).

En la corriente (25), se recupera el 100% del óxido de aluminio; que viene acompañado con impurezas de vanadio (8%) y molibdeno (4%).

#### **4.6 DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE VANADIO EN OTRAS MUESTRAS PROCEDENTES DEL PROCESO DE HDS**

En esta etapa del proyecto se determinó la concentración de vanadio de distintas muestras del proceso de hidrodesulfuración de unidades pertenecientes al Sistema Nacional de Refinerías. Esta determinación se hizo con las técnicas de absorción atómica y fluorescencia de rayos X. Los resultados se muestran a continuación:

## Refinería “Francisco I. Madero”, Cd. Madero, Tamaulipas

Los catalizadores que se analizaron proceden de las siguientes unidades:

- U-300.- Hidrodesulfuradora de Naftas
- U-501.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios

Los resultados obtenidos con FRX, se presentan en tabla 4.21. Cabe mencionar que en la tabla 4.1, sólo se presentan los porcentajes relativos de los principales metales presentes en la muestra.

**Tabla 4.21** Metales contenidos en las muestras procedentes de la refinería “Francisco I. Madero”.

<b>Especie</b>	<b>U-300</b>	<b>U-501</b>
<b>Mo</b>	82.84	81.36
<b>Ni</b>	13.05	13.24
<b>V</b>	0.30	0.25
<b>Otros (Pd, Zr, Nb, Bi, Cr, Ti)</b>	3.10	5.15

De la tabla 4.21, se observa que la concentración de vanadio es mínima. Esto se atribuye a que son mezclas de hidrocarburos intermedios y no contienen vanadio, al contrario de los HC's más pesados.

Bajo la técnica de AA no se obtuvieron resultados, ya que el límite de detección de concentración de vanadio es 2 ppm. Sin embargo, si se supone que la concentración de vanadio es de 1 ppm en cada una de las muestras, entonces para la muestra procedente de la planta U – 300 se tiene una concentración menor al 1 p/p de metales; esto sin contemplar la concentración del soporte.

Mientras que, para el catalizador gastado de la planta U- 501, haciendo la misma consideración sobre el contenido de vanadio, la concentración de metales también es menor al 1 por ciento en peso.

## Refinería “Gral. Lázaro Cárdenas” Minatitlán, Veracruz

Para este caso se analizaron muestras procedentes de las siguientes unidades:

- U-100.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (Gasolina)
- HDD.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (Diesel)

El contenido relativo de metales en el catalizador, se muestra en la tabla 4.22.

**Tabla 4.22** Metales contenidos en las muestras procedentes de la refinería “Gral. Lázaro Cárdenas”.

<b>Especie</b>	<b>U-100</b>	<b>HDD</b>
<b>Mo</b>	75.76	76.43
<b>Ni</b>	10.36	0.30
<b>Co</b>	1.96	10.50
<b>V</b>	1.14	0.14
<b>Otros (Pd, Zr, Nb, Bi, Cr, Ti)</b>	10.78	12.63

De los resultados de AA, la muestra de la U-100 sólo contiene vanadio en una concentración de 1 p/p. El catalizador gastado de la unidad HDD, tiene una mayor concentración de cobalto que níquel, por lo que se supone que tiene como promotor un óxido de cobalto y como fase activa al molibdeno. En este caso, la concentración de vanadio fue de 0.04 p/p, aún menor que la muestra anterior. Ya que la concentración de vanadio es mínima no se trató bajo la metodología establecida.

Cuando se realizó la visita a esta refinería, para recolectar las muestras se obtuvieron los siguientes datos:

- Los catalizadores gastados de los distintos procesos de hidrodesulfuración se almacenan en contenedores con capacidad de hasta 170 kg.
- Estas muestras se mantienen en la refinería hasta por 5 años.

Este último dato es interesante, ya que, la razón por la cual se almacenan los catalizadores gastados de destilados intermedios es que estos pueden ser reciclados. Con esto se quiere decir que, el catalizador que ya fue agotado para el proceso de hidrodesulfuración de diesel es usado como carga fresca para la HDS de gasolinas o kerosenos. Este reciclaje no sólo se realiza entre las unidades de una misma refinería, este se hace a nivel del SNR.

Debido a este reciclaje y a la baja concentración de vanadio en los catalizadores gastados de hidrodesulfuración de destilados intermedios, no es necesario tratarlos.

### **Refinería “Miguel Hidalgo”, Tula, Hidalgo**

De esta refinería se recolectaron muestras de catalizador gastado de las siguientes unidades:

- U-700-2.- Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios (Diesel y turbosina)
- HDGV .- Hidrodesulfuradora de Gasóleos de alto vacío (HDS de residuos) (Fresco y *gastado*)

Es importante mencionar que la muestra de *catalizador gastado* recolectada, aún se encontraba en el área de proceso. Es decir, este aún no era desechado por estar agotado, encontrándose entre el 50 – 75% de su vida útil.

Los resultados de FRX, se presentan en la tabla 4.23.

**Tabla 4.23** Metales contenidos en las muestras procedentes de la refinería “Miguel Hidalgo”.

<b>Especie</b>	<b>U-700-2</b>	<b>HDGV nuevo</b>	<b>HDGV gastado</b>
<b>Mo</b>	76.70	76.70	22.58
<b>Ni</b>	1.28	1.28	19.41
<b>Co</b>	9.08	9.95	0.28
<b>V</b>	0.06	0.06	53.46
<b>Otros (Pd, Zr, Nb, Bi, Cr, Ti)</b>	12.88	21.95	4.27

Para la muestra proveniente de la unidad U-700-2, no se cuantificó la concentración exacta de vanadio, porque está fuera de los límites de detección de la técnica de absorción atómica. Es decir, la concentración de vanadio es mínima.

Cuando se visitó esta refinería, se confirmó la información acerca del reciclaje de catalizador gastado de hidrosulfuración de destilados intermedios. En este caso, se hace entre las unidades de HDS de diesel, turbosina y naftas. La forma de almacenamiento es similar a la mencionada anteriormente.

La muestra de catalizador nuevo, prácticamente, no contiene vanadio esto se observa en la tabla 4.23, dónde su contenido respecto al total de metales es <1%; y por AA, no fue detectado. Sin embargo, una vez que se ha agotado la concentración de vanadio aumenta considerablemente, teniendo 10 p/p.

Esta concentración es similar a la obtenida para la muestra proveniente de la refinería de Salamanca, que fue con la que se estableció la técnica de extracción. Además, el catalizador que se usa en el proceso es el mismo.

Por lo tanto, la muestra de catalizador gastado proveniente de la unidad HDGV de la refinería "Miguel Hidalgo" es seleccionada para tratarlo bajo la técnica obtenida; ya que, tiene características similares a la muestra con la que se desarrolló la misma; es decir, al catalizador de la unidad H-Oil de Salamanca.

#### **4.7 APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA OBTENIDA EN UNA MUESTRA DE CATALIZADOR GASTADO PROCEDENTE DE UNA REFINERÍA DISTINTA**

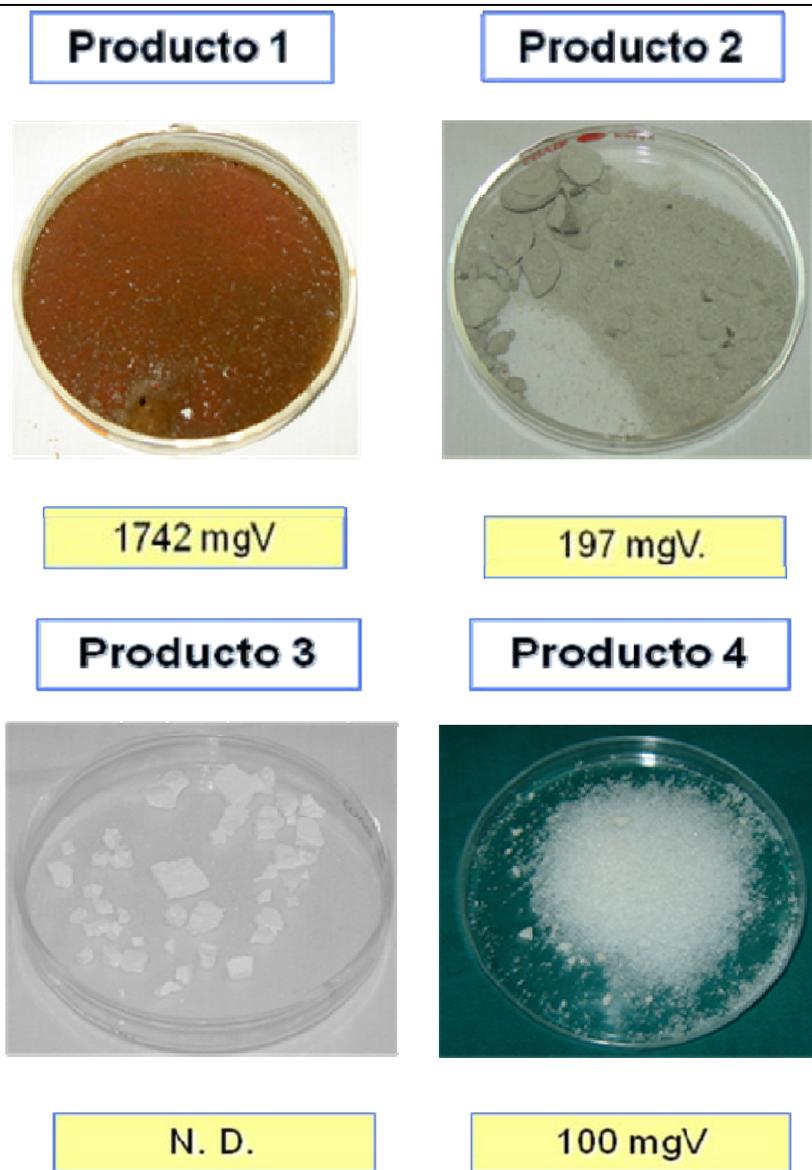
Para realizar esta última etapa se seleccionó la muestra de un catalizador procedente de la hidrodesulfuradora de gasóleos de alto vacío, para ser la muestra a tratar bajo la metodología desarrollada.

El primer paso de la metodología consiste en someterla a un calcinado a 450 °C, durante 6 horas. Para esto, se tomaron 20 g de la muestra y se llevaron a estas condiciones. La masa final obtenida fue de 10.452 g. Esto significa, que alrededor del 50 p/p corresponde a volátiles (hidrocarburos y azufre).

La muestra, ya calcinada se llevó a la primera etapa alcalina. De esta etapa se obtuvo el producto 1. A la corriente sólida obtenida de la etapa alcalina 1, se trató para extraer el soporte y el resto del pentóxido de vanadio. Después de este tratamiento se obtuvieron los productos 2, 3 y 4.

Una vez que se obtuvieron los productos, se analizaron mediante fluorescencia de rayos X y espectrofotometría. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.24.

El producto 1, contiene el 84% del vanadio total de la muestra, el producto 2 contiene  $\approx 10\%$  de este metal. En el producto 3, no se detecta este metal, pero por balance este producto contiene  $\approx 1.5\%$  del vanadio total. Finalmente, en el producto 4 se tiene el vanadio restante, es decir, 4.5 %. Con esta muestra se recuperaron 3.12 g de alúmina.



**Figura 4.24** Imagen de los productos obtenidos para el catalizador procedente de Tula.

Es importante mencionar que la muestra obtenida de Tula, es un catalizador que aún no se desechaba por estar agotado. Probablemente, los compuestos de carbono-aluminio y níquel-aluminio, aún no se han formado por completo.

## 4.8 APLICACIONES DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

A continuación se presentan algunas propuestas para la aplicación de los productos obtenidos bajo la metodología desarrollada.

El producto 1, contiene 31.5% de  $V_2O_5$  y 14.2% de  $MoO_3$ , el resto corresponde a  $NaCl$  y  $Na_2SO_4$ . Estos compuestos se deben separar para poder utilizarlos.

El pentóxido de vanadio se utiliza en cerámica y como catalizador en la fabricación de ácido sulfúrico. Se ha empleado en la fabricación de imanes superconductores. También se puede reducir  $V_2O_5$ , para obtener vanadio metálico, esto a través del proceso desarrollado por McKechnie y Seybolt<sup>65</sup>. El vanadio se utiliza en la producción de aceros de gran tenacidad para herramientas resistentes a la corrosión. Para ello, se obtiene una aleación con vanadio (86%), hierro (2%) y carbono (12%) denominada *ferrovanadio*; para obtenerlo se reduce óxido de vanadio (V) con aluminio en presencia de hierro. El ferrovanadio se añade a hierro fundido y carbono, y se obtiene el acero al vanadio deseado. Esta aleación es un estabilizador de carburos en la fabricación de aceros<sup>78</sup>.

El trióxido de molibdeno se usa como aleante, ya que proporciona dureza, a los aceros templados al impedir la separación de laminillas de grafito. También proporciona resistencia al acero a altas temperaturas. En este caso se emplea como *ferromolibdeno* (50 – 85% de Mo) obtenido por reducción en un horno eléctrico de una mezcla de  $MoO_3$  y  $Fe_2O_3$  con carbón.

El producto 2, contiene carburo de aluminio y aluminato de níquel. Como primer paso se debe separar estos compuestos, ya que tienen propiedades y aplicaciones distintas.

El aluminato es usado en la preparación de catalizadores, para obtener compuestos con estructura del tipo *espinela*<sup>11</sup>. Las espinelas son óxidos complejos de fórmula  $M^{2+}M_2^{3+}O_4$ , donde  $M^{2+}$  puede ser Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; y  $M_2^{3+}$  corresponde a Al, Cr, Fe, Mn, Co. La estructura regular de las espinelas consiste en una red de iones óxido, en la que 1/3 de los iones metálicos ocupan posiciones tetraédricas, y el resto octaédricas<sup>45</sup>. Se caracterizan por tener grandes áreas superficiales con valores entre 150-300 m<sup>2</sup>/g, son muy útiles para captura de especies metálicas. Otras aplicaciones de las espinelas son como aditivo para la captura de vanadio y óxido de azufre en el rompimiento catalítico; obtención de cordierita\* ; y como retardante de flama<sup>69</sup>.

Si el aluminato se impregna con calcio se obtiene un catalizador usado en el proceso de reformación de HC's gaseosos<sup>10</sup>.

El producto 3 es alúmina, en general, es un excelente compuesto mediante el cual se puede controlar el brillo o la matización de los esmaltes; además de incrementar la opacidad, la resistencia al ataque químico y endurecer los esmaltes resistentes al impacto y al rayado. También es usado en la fabricación de cementos<sup>43</sup>.

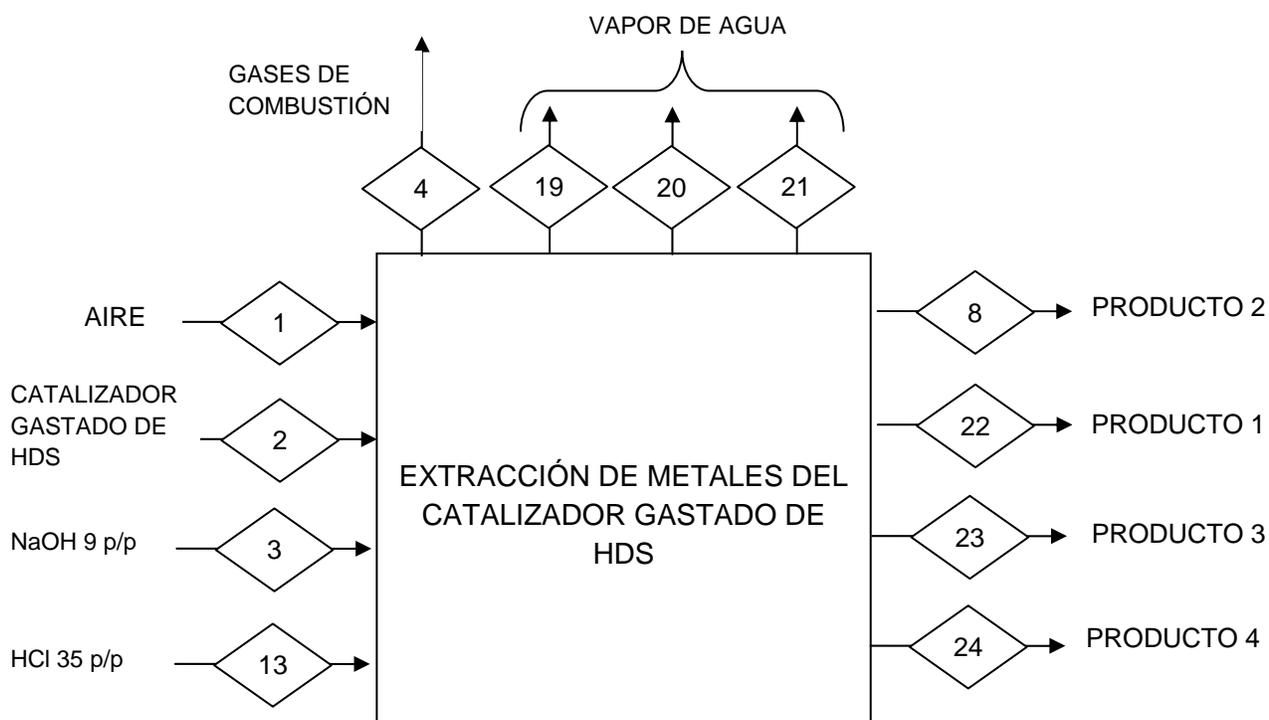
Finalmente, el producto 4 es cloruro de sodio, con trazas de vanadio y molibdeno. Esta sal puede ser usada como aditivo en bases granulares, ya que aumenta la resistencia a la compresión<sup>67</sup>. Una base granular, es la mezcla constituida por minerales áridos cuya estabilización se consigue por medios mecánicos.

---

\*  $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18} \cdot nH_2O$ . Gema conocida comúnmente como *zafiro de agua*.

## 4.9 EFLUENTES

En la figura 4.25, se presentan las entradas y salidas que se tiene en el proceso desarrollado. Los números de las corrientes, corresponden a los presentados en la figura 4.23.



**Figura 4.25** Diagrama de entradas y salidas para el proceso desarrollado.

La corriente 4, es un efluente gaseoso. El catalizador gastado contiene 9 % de azufre elemental, y 4 % de sulfuro de vanadilo; al llevarse a cabo la etapa de calcinación, este azufre se oxida y produce SO<sub>x</sub>. Los SO<sub>x</sub> son principalmente SO<sub>2</sub> y SO<sub>3</sub>. Debido a la presencia de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, se favorece la formación de SO<sub>3</sub><sup>24</sup>.

El  $SO_3$ , al entrar en contacto con el vapor de agua presente en la atmósfera forma ácido sulfúrico, que produce lluvia ácida. Por otro lado, los aerosoles absorben este compuesto, obteniendo un carácter ácido que puede ocasionar problemas ambientales y de salud pública.

Controlar la concentración de oxígeno en la calcinación, es una de las técnicas usadas para mitigar la emisión de  $SO_3$  a la atmósfera. Otras tecnologías son, agregar aditivos alcalinos ya sea, dentro del horno o en el flujo de gases de combustión, y el uso de amoníaco junto con un precipitador electrostático<sup>73</sup>.

Los aditivos se pueden encontrar en base acuosa, base aceite o bien, en polvo. Uno de los agentes activos más utilizado es el hidróxido de magnesio. Las ventajas de usar aditivos a base de  $Mg(OH)_2$ , es su bajo costo, y no genera residuos peligrosos<sup>26</sup>. La reacción de neutralización se muestra en la ecuación 25.



El sistema absorbedor se puede colocar en la chimenea del calcinador<sup>16</sup>.

La corriente 19 es vapor de agua, que se produce al deshidratar la alúmina hidratada; por cada 100 g de catalizador tratado, sólo se obtiene 0.58 g de agua retirada. Este efluente, tiene un  $pH \approx 5$ , por lo que no involucra un peligro ambiental.

Los corrientes 20 y 21, también son vapor de agua; por cada 100 g de catalizador tratado se generan 1057 g de agua. Con vistas a reutilizar este subproducto, se han condensado estas salidas, y se corroboró que tienen un  $pH$  ácido (1 – 2). Para re – utilizarlas, se puede hacer un tratamiento de concentración. También se puede disponer de esta agua, sin embargo, se debe hacer una neutralización.

Un método de neutralización es el propuesto por Gehm<sup>20</sup>; para corrientes con más de 10,000 ppm de acidez; este tratamiento consta de una cama de piedra caliza. Por otra parte, también se tiene el tratamiento *Lime-Slurry*, que consiste en mezclar los desechos ácidos con una mezcla acuosa de cal. El resultado es similar a la del método de lechos calizos. Si bien la cal actúa lentamente, esta posee un alto poder neutralizante y su acción puede ser acelerada por calentamiento u oxigenación de la mezcla. Es un proceso relativamente barato<sup>77</sup>.

De la metodología no se tienen residuos sólidos peligrosos, el único subproducto es cloruro de sodio, del cual ya se han presentado propuestas para su destino final.

## 5. CONCLUSIONES

En el capítulo anterior se presentaron los resultados de las diferentes metodologías desarrolladas para realizar el presente trabajo. Ahora, se presentarán las conclusiones obtenidas, y más adelante las áreas de oportunidad.

### 5.1 CONCLUSIONES

- La composición del catalizador gastado del proceso de hidrodesulfuración, de la unidad H-Oil, de la refinería “Antonio M. Amor”, es:
  - 30% corresponde a compuestos volátiles: hidrocarburos (21 %) y azufre (9 %);
  - el compuesto que se encuentra en mayor abundancia es el carburo de aluminio con el 29 %, que junto con el aluminato de níquel (8 %) forman los compuestos insolubles;
  - el  $V_2S_5$  y  $V_2O_5$  suman una quinta parte de la composición;
  - 8.5% corresponde a  $MoO_3$ ;
  - 3% de alúmina.
- Las etapas críticas en el proceso de recuperación de metales del catalizador gastado del proceso de HDS, son:
  - Remoción de hidrocarburos,
  - Extracción de los compuestos de molibdeno, vanadio y níquel,
  - Acondicionamiento del soporte.

- La mejor técnica para eliminar los hidrocarburos y el azufre elemental presente en el catalizador gastado, es la calcinación; las condiciones para realizarla son: 450 °C durante 6 horas.
- La solución básica más adecuada para realizar el tratamiento es el hidróxido de sodio, ya que con este, se obtiene el mayor grado de conversión de pentóxido de vanadio en metavanadato.
- Con 2 etapas alcalinas, y la posterior acidificación –por separado- de cada una de ellas, con HCl (35 p/p), se obtiene una recuperación de pentóxido de vanadio y trióxido de molibdeno (etapa I). En la segunda etapa (etapa II) se obtiene el óxido de aluminio. Las condiciones para la etapa I son:
  - Concentración NaOH: 9 %w. (30% en exceso)
  - Volumen: 50 mL
  - Temperatura: Ambiente
  - Tiempo: 1 hora

Las condiciones para la segunda etapa alcalina son:

- Concentración de NaOH: 9 %w
  - Volumen: 135 mL
  - Temperatura: 150 °C
  - Tiempo: 12 h
- Con la metodología desarrollada se concentró el 73% de los óxidos de vanadio y molibdeno del catalizador. En el producto 2, se encuentra todo el níquel en forma de  $\text{NiAlO}_4$  además de  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Mientras que, en el producto 3 se obtiene toda la alúmina, con trazas de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$ . Dentro del producto 4, se tiene el vanadio y molibdeno que no se pudo extraer en la primera etapa alcalina.

- No se obtuvieron vanadatos insolubles, ni en medio alcalino, ni en medio ácido.
- El principal subproducto de esta técnica, es el cloruro de sodio. Produciéndose  $\approx 100$  g de este, por cada 100 g de carga de catalizador gastado.
- De las muestras analizadas de catalizador gastado de hidrodesulfuración de destilados intermedios, se concluye que, estos contienen una mínima concentración de vanadio, por lo que no fueron tratados bajo la metodología desarrollada.
- Los catalizadores gastados de hidrodesulfuración de destilados intermedios, son reciclados dentro del mismo SNR, para usarse en otros procesos de HDS. Por lo tanto, no son susceptibles de recibir el tratamiento propuesto.
- El catalizador gastado de la unidad HDGV de la refinería de Tula, contiene la misma concentración de vanadio que el catalizador proveniente de la H-Oil de Salamanca.
- El agotamiento de un catalizador del proceso de HDS de gasóleo no sólo se debe a la deposición de vanadio en los sitios activos, sino también, a que el mismo catalizador reacciona con las corrientes de proceso y con él mismo.

## 5.2 ÁREAS DE OPORTUNIDAD

A continuación, se presentan las áreas de oportunidad que se tienen para este trabajo.

- Para los catalizadores gastados que provienen del proceso de HDS de destilados intermedios y que ya no pueden ser reciclados se propone realizar una investigación para:
  - tratarlos para recuperar la actividad de estos, o bien,
  - extraer el molibdeno mediante un tratamiento similar al desarrollado y extraer níquel con agua regia.
- Para tratar 100 g de catalizador gastado se usan 850 mL de agua. Esta agua proviene de las soluciones que se usan. Una propuesta para disminuir el volumen de agua usado, consiste en hacer pruebas con soluciones ácidas más concentradas.
- Los productos obtenidos se caracterizaron mediante absorción atómica y colorimetría; sin embargo, si en las muestras se tiene titanio, este elemento causa interferencias con la señal de vanadio. Por lo que, se sugiere usar otras técnicas cuantitativas como microscopía electrónica de barrido.

## 6. REFERENCIAS

1. *Algunos aspectos de la química del vanadio*. Instituto de Educación Superior "Gabriel Alonso Herrera" (<http://www.iesgaherrera.com/fiqui/vanadio.pdf>)
2. *Aluminum hydroxide* Chemicalland2 (<http://chemicalland21.com/industrialchem/inorganic/aloh3.htm>)
3. *Aplicaciones de microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de fractura de una aleación de Cu – 10 Al*. Ciencia abierta. Grágeda Zegarra, A., Montesinos, S. (<http://cabierta.uchile.cl/revista/28/articulos/pdf/edu3.pdf>)
4. *Apuntes Termodinámica Química*. Dr. Bazua Rueda
5. Bailar J.C. et al. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press. USA 1973. Vol 3. 908 pp.
6. Barin I. *Thermochemical Data of pure substances* VCH Alemania 1993. 1739 pp
7. *Bases de diseño unidad H – Oil. Sistema de adición y extracción del catalizador sección 3300*. Refinería Miguel Hidalgo Complejo HDR.
8. Becerra Hernández, J.S. *Estudio catalítico del sistema V y Mo soportado en alúmina para la desulfuración oxidativa de compuestos organoazufrados del diesel* TESIS UNAM 2006 74 pp.
9. Bidaye A.C., Sharna I.G.(2002), *Recovery of reactive and refractory metals from their respective scrap*, BARC newsletter, 190-192.
10. Billings, W, US Patent 3748280 1973
11. Burba III, John. US Patent 4594335. 1986
12. Burriel M.T. *Química Analítica Cualitativa*. 18 va Edición. Thomson. España 2003. 1050 pp.
13. *Carcinogénesis por óxido de níquel en 2 líneas de ratones consanguíneas*. Revista Cubana de Oncología 1995 ([http://bvs.sld.cu/revistas/onc/vol11\\_1\\_95/onc08195.htm](http://bvs.sld.cu/revistas/onc/vol11_1_95/onc08195.htm))

14. *Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación*  
Facultad de Química 2003
15. *Colorimetric determination of traces of metals* 3th edition Interscience  
Publishers USA 1930 673 pp.
16. *Control of sulfur dioxide and sulfur trioxide using magnesium-enhanced lime.*  
(<http://www.carmeusena.com/page.asp?id=68&langue=EN>)
17. *Desarrollo Sustentable y Descentralización (Obstáculos, necesidades, avances y desafíos).* Secretaria del Medio Ambiente del Distrito Federal.  
([http://www.sma.df.gob.mx/diplomadomaygp/contenido/Sesiones/Transv\\_Pol\\_Publicas\\_Cesar\\_Reyna\\_CAM.pdf](http://www.sma.df.gob.mx/diplomadomaygp/contenido/Sesiones/Transv_Pol_Publicas_Cesar_Reyna_CAM.pdf))
18. *Dictionary of Inorganic Compounds* Macintyre, J.  
(<http://books.google.com/books?id=XwrxX4sDr0AC&hl=es>)
19. Dirección de Emisiones a la atmósfera de la SEMARNAT. Físico Carlos Moreno.
20. *Environmental Management Services* (<http://www.gehm.com>)
21. *Estudio de catalizadores del sistema ni-cu soportado en arcilla y alúmina en la reacción de hidrogenación del aceite girasol.* Universidad Nacional Mayor de San Carlos  
([http://sisbib.unmsm.edu.pe/Bibvirtual/Tesis/Ingenie/Paredes\\_M\\_L/contenido.htm](http://sisbib.unmsm.edu.pe/Bibvirtual/Tesis/Ingenie/Paredes_M_L/contenido.htm))
22. *Extractive Metallurgy of Molybdenum* Gupta, K.  
([http://books.google.com/books?id=6V7oPjy\\_0lwC](http://books.google.com/books?id=6V7oPjy_0lwC))
23. Fernández V., *Estudio de sistemas de evaluación a nivel microrreacción y planta piloto de catalizadores de hidrodésintegración de residuales empleando cargas reales.* Tesis UNAM 2001.
24. Flores – Moreno R., *Estudio del diseño y el comportamiento de equipos para la medición de SO<sub>3</sub> en gases de combustión.* Tesis UAEM 1991
25. Furimsky E., *Spent refinery catalysts: environment, safety and utilization.* *Catalysis today.* 30 (1996) 223-286.
26. García A., *Neutralización de trióxido de azufre con hidróxido de magnesio en la combustión de hidrocarburos.* Tesis UNAM 2008

27. George A., *Hydrocarbon chemistry*. John Wiley & Sons. USA 1995.
28. Gerencia Corporativa de Comunicación Social PEMEX
29. Goddard, J. US Patent 4640823. 1987.
30. *Guidance for hazard determination* Occupational Safety & Health Administration (<http://www.osha.gov/dsg/hazcom/ghd053107.html>)
31. *Handbook of Chemical Risk Assessment: Health Hazards to Humans, Plants, and Animals*. Ronald, E.  
([http://books.google.com.mx/books?id=cl1Kry\\_k6ZUC](http://books.google.com.mx/books?id=cl1Kry_k6ZUC))
32. *Información relacionada con los residuos peligrosos* SEMARNAT  
(<http://www.semarnat.gob.mx/GESTIONAMBIENTAL/MATERIALESYACTIVIDADESRIESGOSAS/Pages/residuos peligrosos.aspx>)
33. *International Chemical Safety Cards (WHO/IPCS/ILO)*. Ministerio de trabajo e investigación de España  
(<http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspnsyna.htm> )
34. *Interpretation of infrared spectra, a practical approach* John Coates  
Encyclopedia of analytical chemistry John Wiley & sons 200
35. Kirk – Othmer, *Encyclopedia of chemical technology* Vol. 18 Wiley Interscience USA 1996.
36. Klaus H. *Composition and analysis of heavy petroleum fraction*. Marcer Dekker Inc. USA 1996
37. Knet J., *Riegel's handbook of industrial chemistry* Van Nostrand Reinhold company USA 1974
38. *La contaminación ambiental en México: Causas, efectos y tecnología apropiada* Jiménez, B.  
(<http://books.google.com.mx/books?id=8MVxlyJGokIC>)
39. *La Importancia de los Combustibles de Ultra Bajo Azufre para México* Centro Mexicano de Derecho Ambiental, A.C.  
([http://www.cemda.org.mx/artman/uploads/pcf\\_v\\_molina\\_mena.ppt](http://www.cemda.org.mx/artman/uploads/pcf_v_molina_mena.ppt))
40. *Licitación pública GAS – LP – 009/2007 Plan de manejo integral y valorización de los catalizadores agotados del proceso HDR en la refinación del petróleo*. Versión 090707 PEMEX – Refinación 2007

41. López S. *Separación y cuantificación de familia de compuestos del gasóleo pesado de carga antes y después de un proceso de hidrotreamiento* Tesis UNAM 1999.
43. *Manual tecnológico del cemento*. Duda, W.  
(<http://books.google.com/books?id=pt20-8Ey56YC&hl=es>)
44. Márquez Martínez, M., *Combustión y quemadores* Boixareu Editores España 1989.160 pp
45. Masaguer F. *Introducción a la química de los metales de transición*.  
(<http://books.google.com/books?id=Peqtg-hKuQYC&hl=es>)
46. *Materiales compuestos de matriz metálica: procesado y control interfacial*.  
Universidad Rey Juan Carlos.  
([http://www.materiales.escet.urjc.es/html\\_es/lineasInv.php#metalica](http://www.materiales.escet.urjc.es/html_es/lineasInv.php#metalica))
47. Melcher, G. US Patent 5223234. 1993.
48. *Metallurg Vanadium* (<http://www.metallurgvanadium.com/vanadium.html>)
49. *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*  
APHA, AWWA, WPCF España 1992
50. Morgan, K. US Patent 4061712. 1977.
51. *MSDS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* INMATEC  
([http://www.inmatec-gmbh.com/download/Al2O3\\_MSDS\\_e.pdf](http://www.inmatec-gmbh.com/download/Al2O3_MSDS_e.pdf))
52. *MSDS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory Oxford University ([http://msds.chem.ox.ac.uk/AL/aluminium\\_oxide.html](http://msds.chem.ox.ac.uk/AL/aluminium_oxide.html))
53. *MSDS Aluminium carbide*. The official website for the state of New Jersey  
(<http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0056sp.pdf>)
54. *MSDS MoO<sub>3</sub>* Fisher Scientific  
(<http://fscimage.fishersci.com/msds/01023.htm> )
55. *Nature's Building Blocks*. Emsley, J.  
([http://www.lenntech.com/espanol/referencias\\_tabla%20\\_peri%C3%B3dica.htm](http://www.lenntech.com/espanol/referencias_tabla%20_peri%C3%B3dica.htm))
56. *Nickel* Stimola, A.  
(<http://books.google.com.mx/books?id=TC7sDZBu0DUC>)

57. NOM-052-ECOL-1993. *Que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.*
58. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, *Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.*
59. PEMEX (www.pemex.com)
60. PEMEX *Informe Anual SSPA, Desarrollo Sustentable.* 2006
61. PEMEX *Informe Anual SSPA, Desarrollo Sustentable.* 2007
62. PEMEX-REFINACIÓN. *Diccionario de Términos de PEMEX-Refinación,* México.
63. *Properties of Aluminium Gallium Arsenide* Adachi, S. ([http://books.google.com/books?id=s7icD\\_5b67oC&dq=ALUMINIUM&as\\_brr=3&hl=es&source=gbs\\_summary\\_s&cad=0](http://books.google.com/books?id=s7icD_5b67oC&dq=ALUMINIUM&as_brr=3&hl=es&source=gbs_summary_s&cad=0))
64. Quintanar Ruiz, G. *Establecimiento de las condiciones para la recuperación de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> del catalizador gastado del proceso de hidrodesulfuración de gasóleo.* TESIS UNAM 2006 85 pp.
65. McKechnie and Seybolt, J. *Electrochem. Soc.* 97(10) (1950) 311
66. Reséndiz, J. *Nuevos catalizadores de HDS con base en HPMo y HPW soportados en SBA-15.* TESIS, UNAM 2005. 100 pp.
67. Reyes O., *Uso de cloruro de sodio en bases granulares.* Ciencia e Ingeniería Neogranadina 16 (1) 2006.
68. Rojas, A. *Análisis de riesgos y efecto dominó en una planta hidrodesulfuradora de gasóleos.* TESIS, UNAM 2003. 124 pp.
69. Rouffignac, E *Propiedades estructurales de sólidos catalíticos,* Revista Instituto Mexicano del Petróleo, 12, (4): 58-71.
70. Sarowha S. *Characterization of Petroleum Heavy Distillates Using HPLC and Spectroscopic Methods* Energy and Fuels 11 (3) 1997
71. *Simultaneous Recovery of Nickel and Aluminium from Spent Reformer Catalyst* Dipak J. Garole and A. D. Sawant June 2005 (<http://www.eco-web.com/editorial/050623.html>)

72. Skoog *Principios de análisis Instrumental* Mc Graw Hil España 2001. 1028 pp.
73. Srivastava, R. *Emissions of sulfur trioxide from coal – fired power plants.* Journal of the air and waste management association 54 (6) 750 – 762.
74. *Standard Practice for nitric acid digestion of solid waste* ASTM D 5198-92 (2003).
75. *The gravimetric determination of sulfate.* Western Kentucky University. (<http://www.wku.edu/~charles.henrickson/sulfate.pdf>)
76. *Toxicología industrial e intoxicaciones profesionales* Lauwerys, R. (<http://books.google.com.mx/books?id=u5-qOuAAS9YC>)
77. *Tratamiento de vertidos industriales y peligrosos* Nemerow, N. (<http://books.google.com.mx/books?id=KDmjTWMEuaoC>)
78. *Vanadio.* UAM (<http://www.uam.es/docencia/museovir/web/Museovirtual/tperiodica/elementos2/v.htm>)
79. *VANADIUM* Chemguide (<http://www.chemguide.co.uk/inorganic/transition/vanadium.html>)
80. *Vanadium sesquisulfide and its properties.* Buchanevich et al 1965 (<http://www.springerlink.com/content/q458583rp027g442/fulltext.pdf?page=1>)
81. Villarreal Marín, et al *Recovery of Vanadium and Molybdenum from Spent Catalysts.* Ind. Eng. Chem. Res. 38(12), 4624-4628.
82. *Vogel's Qualitative inorganic analysis* Prentice Hall UK 1996. 347 pp.
83. *Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis* Prentice Hall UK 2000. 806 pp.
84. Wiewiorowski, Edward I.. US Patent 4666685. 1987.
85. Wright et al *The peroxide method for vanadium a spectrophotometric study* Ind. Eng. Chem, 9 375-376 (1937).

## ANEXO A. ABSORCIÓN ATÓMICA<sup>52</sup>

Para solubilizar la muestra se realizó bajo la norma *ASTM 2-5198 – 92 Standard Practice for Nitric Acid Digestion of Solid Waste*. Que describe la digestión de desechos sólidos usando ácido nítrico para la subsecuente determinación de constituyentes inorgánicos vía espectroscopia de absorción atómica.

A continuación se muestra el procedimiento seguido:

1. Se pesaron 2.5 g de la muestra dentro de un matraz Erlenmeyer.
2. Se agregaron lentamente, 13 mL de una solución 1:1 de ácido nítrico. Se agitó el matraz para humedecer totalmente la muestra.
3. Adicionalmente, se hizo un blanco añadiendo 13 mL de una solución 1:1 de ácido nítrico en un matraz Erlenmeyer, al que se le aplicó el mismo procedimiento.
4. Se colocaron los matraces en una parrilla eléctrica, se cubrió la boca de cada uno con un vidrio de reloj. Se fijó la temperatura de la parrilla, para que las soluciones mantengan una temperatura entre 90 y 95 °C.
5. Se calentaron los matraces y su contenido durante 2 horas, agitándolos ocasionalmente, para quitar cualquier muestra que se haya adherido a las paredes. También se revisó la temperatura y se ajustó, si fuera necesario.
6. Después de 2 horas se retiraron los matraces de la parrilla y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Se añadieron 25 mL de agua destilada a cada matraz de tal manera que esta resbalara por las paredes lavándolas. Posteriormente se agitó el matraz.
7. El contenido del matraz se filtró mediante un embudo y papel filtro; el filtrado se recibió en un matraz aforado de 100 mL. Se hicieron varios lavados al matraz Erlenmeyer con agua destilada, recibiendo estos en el mismo matraz aforado.

8. Finalmente, se aforó el matraz con agua destilada.

Es importante mencionar, que para cada producto caracterizado por esta técnica, se realizó la digestión de cada muestra por duplicado.

Los resultados que se entregaron, por parte del USAI, del análisis de absorción atómica se reportaron en ppm de vanadio.

## ANEXO B. COLORIMETRÍA<sup>13, 32, 59, 61</sup>

Para realizar la curva patrón se usó la metodología propuesta en *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales* (APHA, AWWA, WPCF, España 1992).

El método seguido se describe a continuación:

1. Se tomaron 178 mg de  $V_2O_5$  y se hace la digestión, bajo la metodología descrita en el anexo A, pero se afora hasta 1 L. Esta disolución es llamada A (solución madre). En esta disolución se tiene la siguiente relación de concentración:

$$1 \text{ mL} = 100 \text{ } \mu\text{gV}$$

2. De la solución A, se toman 10 mL y se lleva a un matraz aforado de 1000 mL. Y se afora con agua destilada. La concentración de vanadio es:

$$1 \text{ mL} = 0.010 \text{ } \mu\text{gV}$$

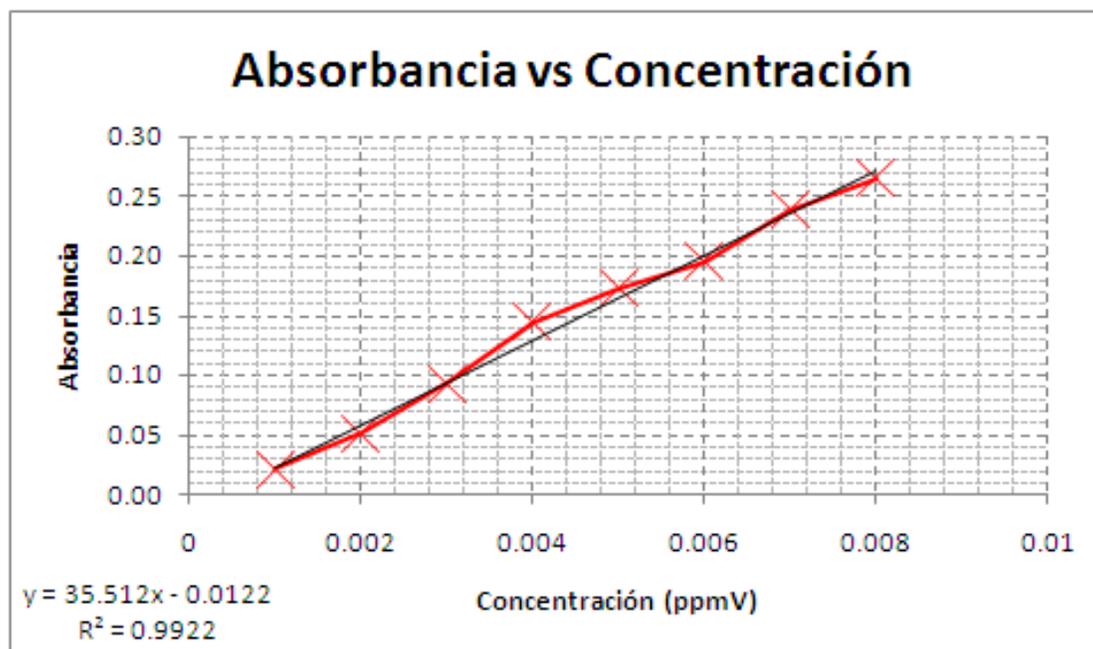
3. Esta disolución será llamada B (solución patrón), que contiene 0.010  $\mu\text{gV}$  por mL
4. De la solución B, tomar de 0 hasta 8 mL (0 – 0.08  $\mu\text{gV}$ ), llevarlos a un matraz aforado de 10 mL, después se colorea la disolución y posteriormente se afora con agua destilada. Estas disoluciones se denominaron  $C_i$  (estándar). Estas concentraciones se grafican en ppmV.

Para colorear la muestra se tomó como base la metodología propuesta en *Colorimetric determination of traces of metals* (Interscience Publishers, 1930). Esta se describe a continuación.

1. Preparar las siguientes soluciones:
  - a. 20 p/p  $H_3PO_4$
  - b. 1 N  $H_2SO_4$
  - c. 3 p/p  $H_2O_2$
2. Solubilizar la muestra de acuerdo a la norma ASTM D 5198, descrita en el Anexo A; a esta disolución se le denominó  $D_i$ .

3. De las muestras Di, se tomó 1 mL y se llevó a un matraz volumétrico de 100 mL, que se aforó con agua destilada (soluciones Ei).
4. De las muestras Ei, se tomó 1 mL y se llevó a un matraz volumétrico de 100 mL, que se aforó con agua destilada (soluciones Fi).
5. De las soluciones F, se tomó 1 mL y se llevó a un matraz aforado de 10 mL. Se le agregó 0.1 mL de la solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1 mL de la solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0.25 mL de la solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Posteriormente se aforó con agua destilada.

Una vez coloreada la muestra coloca en el espectrofotómetro, que debe estar con una longitud de onda de 450 nm, y a 0% de absorbancia. Para trazar la curva patrón se prepararon 2 soluciones estándares para cada concentración, desde 0 hasta 0.0008 ppmV. Cada lectura se realizó por duplicado. También se leyó un blanco cuya señal fue restada de las lecturas realizadas. De las lecturas obtenidas se obtuvo un promedio, y se realizó la gráfica mostrada en la figura B.1.



**Figura B.1** Curva patrón para la determinación de concentración de vanadio por colorimetría.

## ANEXO C. DIFRACTÓGRAMAS OBTENIDOS DE LA MUESTRA DE CATALIZADOR GASTADO DE HDS DE GASÓLEO

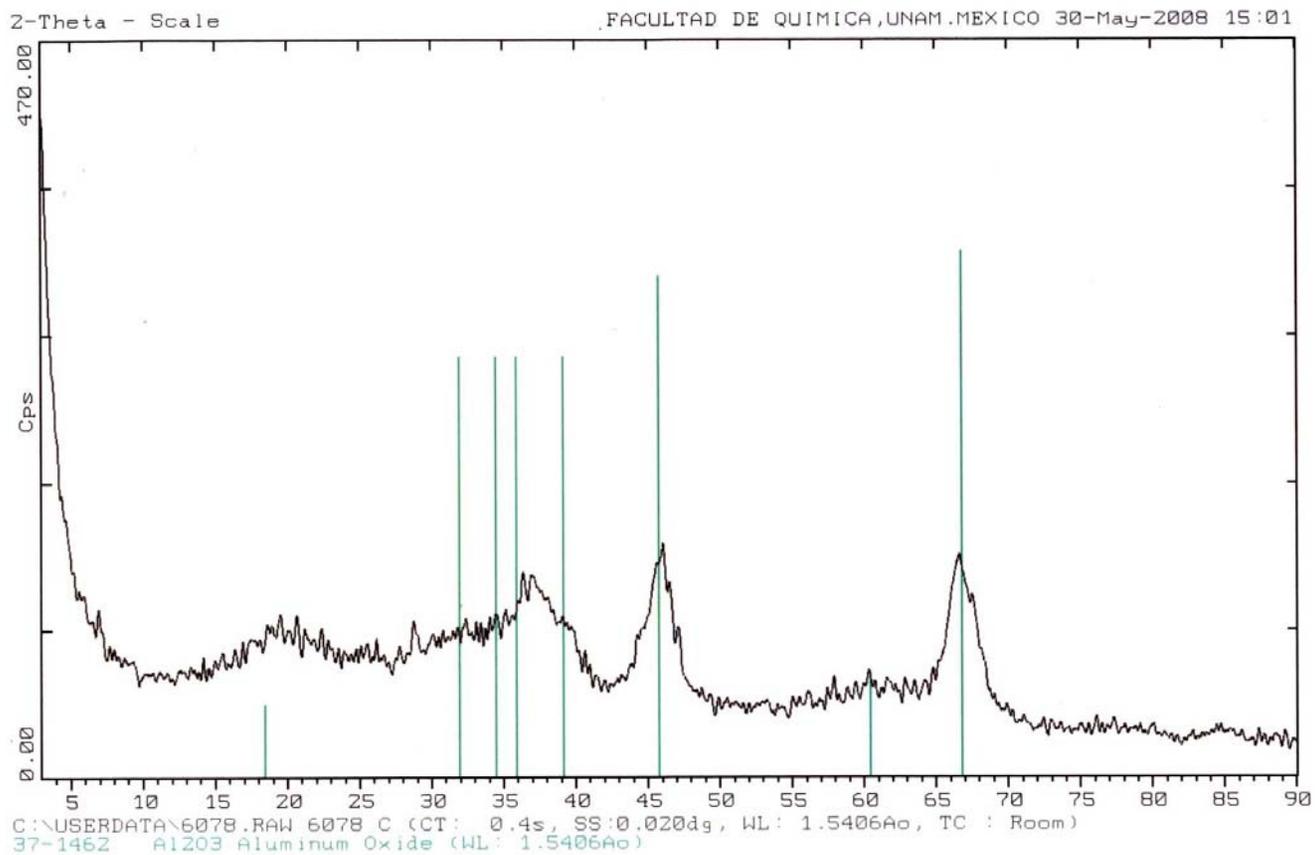


Figura C.1 Difractograma correspondiente al catalizador de HDS nuevo.

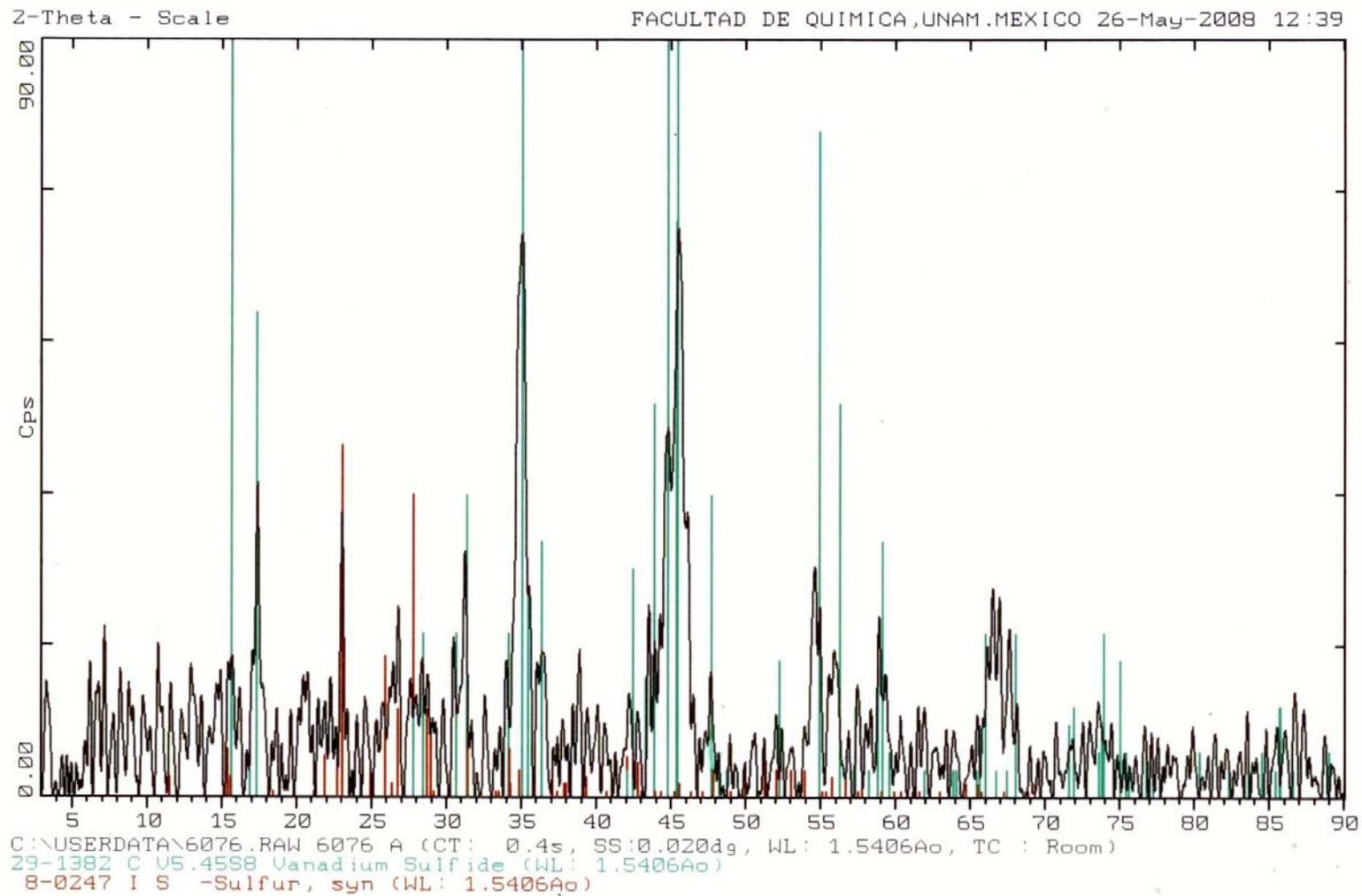
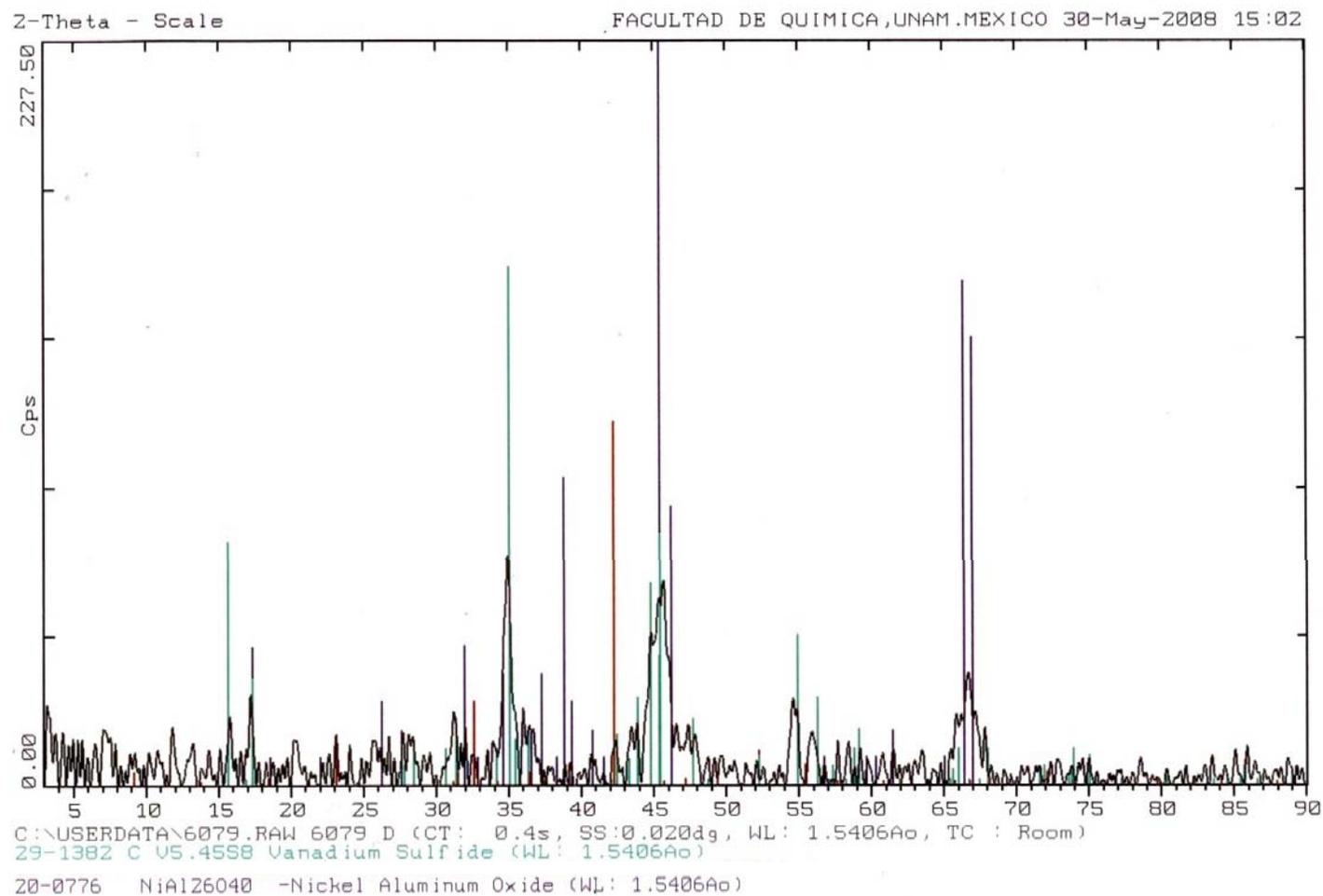


Figura C.2 Difractograma correspondiente al catalizador de HDS gastado (1).



**Figura C.3** Difractograma correspondiente al catalizador de HDS gastado (2).

## ANEXO D. DETERMINACIÓN GRAVIMÉTRICA DE AZUFRE<sup>53</sup>

Para esta determinación de azufre elemental, se realizó el siguiente procedimiento:

Reactivos:

430 mL de  $\text{BaCl}_2$  0.05 M (0.1 N), HCl al 35%.

Procedimiento:

1. Secar la muestra problema durante 1 a 2 horas a  $110^\circ\text{C}$  y enfriar en un desecador.
  2. Pesar 4 muestras entre 0.5 - 0.7g. Pesar las muestras en recipientes de 400 mL, etiquetados, disolver cada uno en 200 mL de agua desionizada.
  3. Agregar 2 mL de HCl concentrado a cada uno.
  4. Calentar las 4 soluciones y la solución de  $\text{BaCl}_2$ , hasta una temperatura cercana al punto de ebullición.
  5. Agregar 100 mL de  $\text{BaCl}_2$  caliente a las muestras mientras se agita vigorosamente.
  6. Digerir el precipitado durante 2 horas a una temperatura cercana al punto de ebullición, cubriendo cada recipiente con un vidrio de reloj para evitar la evaporación.
- Nota. Si al agregar el  $\text{BaCl}_2$ , se presenta un precipitado, esto indica la presencia de azufre.**
7. Colocar un crisol en un triángulo colocado en un tripie, encienda el crisol al rojo por 30 minutos utilizando un mechero de Fisher.
  8. Enfriar en un desecador durante 45 min. No recaliente para obtener una masa constante, un calentamiento es suficiente.

9. Pesar los crisoles enfriados; no es necesario almacenarlos en el desecador.
10. Una vez que la digestión este completa, filtrar el contenido con papel Whatman #42 o #44.1. Compruebe periódicamente el líquido filtrado para saber si hay precipitado. Si no observa nada, descarte el filtrado. Si observa precipitado en el filtrado debe refiltrar.
11. Después de que el líquido es filtrado, lavar el precipitado en el recipiente con un volumen pequeño de agua caliente desionizada,
12. Verter el líquido de enjuague a través del papel filtro, repetir el lavado tres veces más y con una corriente de agua caliente lavar el precipitado en papel filtro. Remueva los residuos en las paredes y fondo del recipiente, usar la menor cantidad de agua posible.
13. Doble cada círculo de papel filtro húmedo en un cono pequeño y empuje cada uno en el crisol correspondiente; secar en un horno durante 30 o 40 minutos, no coloque los crisoles que contienen los papeles filtro en el desecador.
12. Coloque el crisol por encima de la flama. Si el papel se quema (brillo intenso y humo es normal), alejar la llama momentáneamente colocando la tapa del crisol. Después de que el papel se queme ligeramente, encienda el crisol destapado en la llama completa por 30 minutos. Es necesario rotar el crisol para calentar todos los lados.
13. Una vez que la combustión esta completa, apague el mechero, esperar un minuto y luego transferir al desecador. Enfríe por lo menos durante 45 minutos, entonces pese.

## ANEXO E. COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR GASTADO DE HIDRODESULFURACIÓN DE GASÓLEOS<sup>59</sup>

En este Anexo, se presentan los cálculos realizados para obtener la composición del catalizador gastado de hidrodesulfuración.

Para comenzar se tomaron como base los resultados obtenidos por MEB, que se muestran en la tabla A.1

**Tabla E.1** Principales elementos contenidos en la muestra antes y después de ser calcinada.

Especie	Catalizador gastado (p/p)	Catalizador calcinado (p/p)
C	27.848	11.004
O	15.024	22.602
Al	21.372	31.027
S	14.165	4.297
V	11.541	16.980
Ni	3.642	5.248
Mo	6.409	8.842

Se tomó como base inicial 100 g de catalizador gastado.

Por cada, 20 g de catalizador que se calcinaron permanecen en promedio, 14 g entonces, para 100 g se tiene que:

$$\frac{14g_{\text{novolátiles}}}{20g_{\text{catalizador}}} \times 100g_{\text{catalizador}} = 70g$$

El carbono que permanece en la muestra después de ser calcinada:

$$70g_{cc} \times \frac{11.004_{\text{carbonoenc}}}{100_{cc}} = 7.7028g_{\text{carbono}}$$

Ahora se calcula los moles de carbono que sí se calcinan:

$$\frac{(27.848 - 7.7028)g}{12g / gmol} = 16.679 gmol \text{ carbono que sí se calcinan.}$$

Suponiendo una relación 3:1 entre metilos y metilenos, se calculan que número de moles de carbono para cada uno de estos:

$$\text{Moles de C con CH}_3 = 1.679 gmolC \times 0.25 = 0.420 gmolC$$

$$\text{Moles de C con CH}_2 = 1.679 gmolC \times 0.75 = 1.259 gmolC$$

Con estos valores se calculan los gramos de hidrógeno:

$$gH = 0.420 gmolC \times \frac{3 gmolH}{1 gmolC} \times \frac{1 molH}{1 gmolH} + 1.259 gmolC \times \frac{2 gmolH}{1 gmolC} \times \frac{1 molH}{1 gmolH} = 3.777 gH$$

Ya que la tabla E.1, no incluye la masa de hidrógeno, esta se suma a los 100 g iniciales:

$$100 + 3.777 = 103.777g \text{ de muestra}$$

Con esta masa se calcula el porcentaje de los elementos presentes de la siguiente forma:

$$\frac{3.777 g_H}{103.777 g_{catalizador}} \times 100 = 3.640\%$$

De este modo se hace para cada elemento quedando la composición mostrada en la tabla E.2

**Tabla E.2** Composición obtenida al incorporar H.

<b>Especie</b>	<b>Catalizador gastado (p/p)</b>
H	3.640
C	26.834
O	14.477
Al	20.594
S	13.649
V	11.121
Ni	3.509
Mo	6.176

Pero, por FRx, se determinó que se tienen otros elementos presentes, esto se muestra en la tabla E.3.

**Tabla E.3** Metales contenidos y su porcentaje relativo.

<b>Especie</b>	<b>Catalizador gastado</b>
<b>Mo</b>	32.88
<b>Ni</b>	17.84
<b>V</b>	44.87
<b>Otros (Pd, Zr, Nb, Bi, Cr, Ti)</b>	4.41

Tomando como base la tabla E.2, por cada 100 g de muestra se tienen 11.121 g de vanadio, pero, de acuerdo a la tabla E.3 estos 11.121 g corresponde al 44.87% de los metales contenidos; entonces:

$$11.121g \times \frac{4.41\%}{44.87\%} = 1.091g_{metales}$$

Ahora se suma esta masa de minerales, a la obtenida incorporando el hidrógeno:

$$103.777gmuestra + 1.093g = 104.871gmuestra$$

Con esta masa, y los datos de la tabla E.2, se re-calcula la composición por elemento de la siguiente forma:

$$\frac{3.640g_H}{104.871g_{catalizador}} \times 100 = 3.602\%$$

De igual forma se hace para cada elemento quedando la composición mostrada en la tabla E.4

**Tabla E.4** Composición obtenida incorporando resultados de FRx.

<b>Especie</b>	<b>Catalizador gastado (p/p)</b>
H	3.602
C	26.554
O	14.326
Al	20.379
S	13.507
V	11.005
Ni	3.473
Mo	6.111
Otros	1.042

Ahora, falta incorporar este dato de metales, a los resultados para el catalizador calcinado. Tomado como base la tabla E.1 y recordando que, por cada 100 g de muestra 70 g permanecen después de calcinar se realiza el siguiente cálculo:

$$70g \times \frac{11.004\% C}{100\%} = 7.703gC$$

De este mismo modo se obtuvieron los datos presentados en la tabla E.5.

**Tabla E.5** Composición en 70 g de catalizador calcinado.

<b>Especie</b>	<b>Masa (g)</b>
C	7.703
O	15.821
Al	21.720
S	3.008
V	11.886
Ni	3.674
Mo	6.188

Ahora, se incorpora la masa que corresponde a los otros minerales:

$$70g + 1.093g = 71.093g$$

Con esta masa, y los datos de la tabla E.5, se re-calcula la composición por elemento de la siguiente forma:

$$\frac{7.703g_C}{71.093g} \times 100 = 10.835\%$$

De igual forma se hace para cada elemento quedando la composición mostrada en la tabla E.6.

**Tabla E.6** Composición obtenida incorporando resultados de FRx.

<b>Especie</b>	<b>Catalizador calcinado (p/p)</b>
C	10.835
O	22.254
Al	30.55
S	4.231
V	16.720
Ni	5.167
Mo	6.188
Otros	1.538

El último paso para obtener el porcentaje en peso de los elementos presentes fue, obtener un promedio entre las tablas E.4 y E.6, que corresponden a la composición del catalizador antes y después de ser calcinado. El resultado se presenta en la tabla E.7.

**Tabla E.7** Masa de los elementos presentes en el catalizador gastado de HDS.

<b>Especie</b>	<b>Muestra sin tratar (g)</b>	<b>Muestra calcinada (g)</b>
C	26.154	7.585
Al	20.520	20.520
O	14.727	14.952
S	13.303	3.024
V	11.184	11.184
Mo	6.010	6.010
H	3.547	--
Ni	3.491	3.491
Otros	1.064	1.064
Total	100.00	70.00

Ya que se determinó, la concentración de los elementos se determinó el porcentaje en peso de los compuestos que contiene. Para esto se tomaron como base los resultados obtenidos de MEB, que indicaron los compuestos presentes en la muestra; estos fueron:

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$        $\gamma$  – alúmina
- $\text{V}_2\text{O}_5$           pentóxido de vanadio
- $\text{V}_2\text{S}_5$           sulfuro de vanadio
- $\text{NiAlO}_4$         aluminato de níquel
- $\text{Al}_4\text{C}_3$          carburo de aluminio
- S                  azufre elemental

Para realizar esta determinación se usó la tabla E.8, que contiene los pesos moleculares de distintas especies.

**Tabla E.8** Pesos moleculares de especies presentes en la muestra.

Especie	Peso molecular (g/gmol)
V	102
S	32
Mo	96
Ni	58.7
Al	27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	182
V <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	262
NiAlO <sub>4</sub>	149.7
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	144
MoO <sub>3</sub>	144

A continuación se presentan los cálculos realizados para obtener las composiciones:

**V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:**

$$3.024gS \times \frac{262gV_2S_5}{160gS} = 4.952gV_2S_5$$

**V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:**

a) Vanadio en forma de V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>

$$3.024gS \times \frac{102gV}{160gS} = 1.928gV$$

b) Vanadio en forma de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

$$11.184g - 1.928g = 9.256g$$

c) Finalmente la masa de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

$$1.928gV \times \frac{182gV_2O_5}{102gV} = 16.516gV_2O_5$$

**MoO<sub>3</sub>:**

$$6.010gMo \times \frac{144gMoO_3}{96gMo} = 9.015gMoO_3$$

**NiAlO<sub>4</sub>:**

$$3.491gNi \times \frac{149.7gNiAlO_4}{58.7gNi} = 8.903gNiAlO_4$$

**Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>:**

$$7.585gC \times \frac{144gAl_4C_3}{36gC} = 30.340gAl_4C_3$$

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**

a) Masa de aluminio en forma de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$20.520gAl - \left[ 3.491gNi \times \frac{27gAl}{58.7gNi} + 7.585gC \times \frac{81gAl}{36gC} \right] = 20.520 - [1.606 + 17.066] = 18.48gAl$$

b) Masa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$1.848gAl \times \frac{102gAl_2O_3}{54gAl} = 3.500gAl_2O_3$$

Una vez que se obtuvieron estos valores, se normalizaron y así se obtuvo la tabla E.9, donde se muestra la composición del catalizador gastado de HDS.

**Tabla E.9** Composición del catalizador gastado de HDS.

Especie	p/p $\pm$ 1.21%
<b>Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub></b>	28.438
<b>HC's</b>	20.730
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	15.481
<b>S</b>	9.635
<b>MoO<sub>3</sub></b>	8.450
<b>NiAlO<sub>4</sub></b>	8.345
<b>V<sub>2</sub>S<sub>5</sub></b>	4.641
<b><math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.280
<b>Otros</b>	1.000

HC's = hidrocarburos

Para obtener el valor de incertidumbre, se usó como criterio los compuestos que se volatilizan durante el calcinado:

$$\begin{array}{r}
 \text{HC's:} \quad 20.730\text{g} \\
 \text{S} \quad \quad \quad \underline{9.635\text{g}} \quad + \\
 \quad \quad \quad \quad \quad 30.365\text{g}
 \end{array}$$

Sin embargo, el valor experimental que se midió fueron 30 g; entonces:

$$\left| \frac{\text{Experimental} - \text{Calculado}}{\text{Experimental}} \right| \times 100 = \left| \frac{30.000 - 30.365}{30.000} \right| \times 100 = 1.21\% \quad \text{Que es el valor de la}$$

incertidumbre.

Para determinar la composición del catalizador gastado calcinado, se tomó como base la tabla E.7 y la suma de los compuestos no-volátiles; realizando el siguiente cálculo:

$$8.345 \text{ g NiAlO}_4 \times \frac{100}{69.635} = 11.984\% \text{ NiAlO}_4$$

Esto mismo se realizó para los demás compuestos obteniendo la tabla E.10, que presenta el p/p de los compuestos presentes en la muestra calcinada.

**Tabla E.10** Composición del catalizador gastado calcinado.

<b>Especie</b>	<b>p/p ± 1.21%</b>
Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	40.839
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22.232
MoO <sub>3</sub>	12.135
NiAlO <sub>4</sub>	11.984
(VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.665
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.710
Otros	1.436

## ANEXO F. MEMORIA DE CÁLCULO PARA OBTENER LA CONCENTRACIÓN DE VANADIO A PARTIR DE LOS RESULTADOS DE ABSORCIÓN ATÓMICA

A continuación, se presenta un ejemplo de cálculo de concentración de vanadio y de molibdeno en las muestras analizadas.

1. Para comenzar se tomó como base la tabla F.1.

**Tabla F.1** Información usada para calcular concentración de V.

PRODUCTO 1					
Masa del producto 1 (P1)	Muestra	Descripción	Masa (g)	Volumen (L)	ppm V
7.396 g	A1	TA.2	2.500	0.1	683
	A2	TA.2	2.501	0.1	677

Con esta información se calcula la masa de vanadio en cada muestra:

$$MuestraA1 = 683 \frac{mgV}{L} \times 0.1L = 68.3mgV$$

$$MuestraA2 = 677 \frac{mgV}{L} \times 0.1L = 67.7mgV$$

2. Ahora se calcula el vanadio total presente en el producto 1:

$$68.3mgV \times \frac{7.396g_{P1}}{2.500g_{A1}} = 202.0mgV$$

$$67.7mgV \times \frac{7.396g_{P1}}{2.501g_{A1}} = 200.2mgV$$

$$Pr omedio = 201.1mgV$$

3. Ya que se tiene la masa de vanadio presente en el producto 1, se hace el cálculo para obtener la masa de los otros metales. Para esto se usa la Tabla F.2, que corresponde a los resultados obtenidos a través de fluorescencia de rayos X.

**Tabla F.2** Resultados de FRx para el producto 1.

<b>Metal</b>	<b>%relativo</b>
<b>Mo</b>	10.30
<b>Ni</b>	60.01
<b>V</b>	18.32
<b>Otros</b>	11.37

Con estos valores se calcula el contenido de los otros metales:

$$201mgV \times \frac{100\%_{Total}}{18.32\%_{Vanadio}} = 1097mg_{Total}$$

$$201mgV \times \frac{60.01\%_{Niquel}}{18.32\%_{Vanadio}} = 0.658mg_{Niquel}$$

$$201mgV \times \frac{100\%_{Total}}{10.30\%_{Vanadio}} = 0.113mg_{Molibdeno}$$

De esta forma se determinó la masa que corresponde a los metales (excepto el aluminio), en los productos obtenidos.

## ANEXO G. CONTENIDO DE VANADIO EN LA MUESTRA Y EQUIVALENCIA EN $V_2O_5$

Se tomó como base la tabla E.10 (composición del catalizador gastado calcinado), con los compuestos de vanadio, se determinó el contenido de este para 14 g de catalizador calcinado:

$$14gmuestra * \frac{6.665g(VO_2)SO_4}{100gmuestra} = 0.931g(VO_2)SO_4$$

$$14gmuestra * \frac{22.232gV_2O_5}{100gmuestra} = 3.113gV_2O_5$$

Después se calculó el vanadio que contienen estos compuestos:

$$0.931g(VO_2)SO_4 * \frac{102gV}{262g(VO_2)SO_4} = 0.362gV$$

$$3.113gV_2O_5 * \frac{102gV}{182gV_2O_5} = 1.745gV$$

Sumando estos valores se obtiene en total 2.107 g de vanadio por cada 14 g de muestra calcinada. Ahora se calcula la equivalencia en pentóxido de vanadio:

$$2.107gV * \frac{182gV_2O_5}{182gV} = 3.76gV_2O_5$$

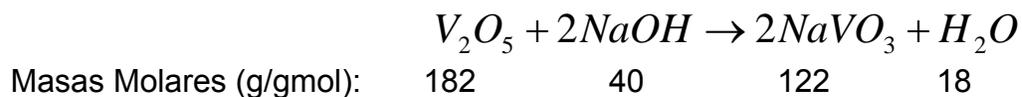
## ANEXO H. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA COMPUESTOS DE VANADIO EN EL CATALIZADOR GASTADO DE HDS

Se tomó como base los datos presentados en la tabla E.10

**Tabla H.1** Masa de compuestos seleccionados presentes en 14g de muestra.

Especie	Masa (g)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.113
MoO <sub>3</sub>	1.700
(VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.931

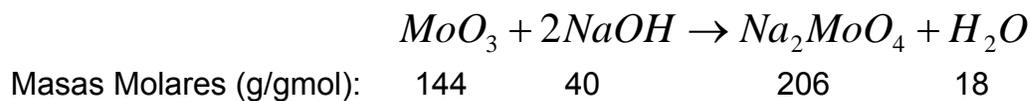
Para el pentóxido de vanadio se tiene:



Ahora se realiza el cálculo, para obtener la masa de NaOH, requerida:

$$3.113gV_2O_5 \times \frac{1gmolV_2O_5}{182gV_2O_5} \times \frac{2gmolNaOH}{1gmolV_2O_5} \times \frac{40gNaOH}{1gmolNaOH}$$

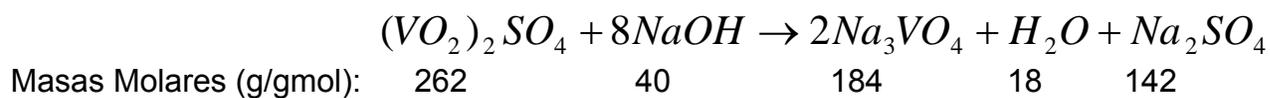
Para el trióxido de molibdeno se tiene:



La sosa requerida es:

$$1.700gMoO_3 \times \frac{1gmolMoO_3}{144gMoO_3} \times \frac{2gmolNaOH}{1gmolMoO_3} \times \frac{40gNaOH}{1gmolNaOH} = 0.950g$$

Para el sulfato de vanadilo se tiene:



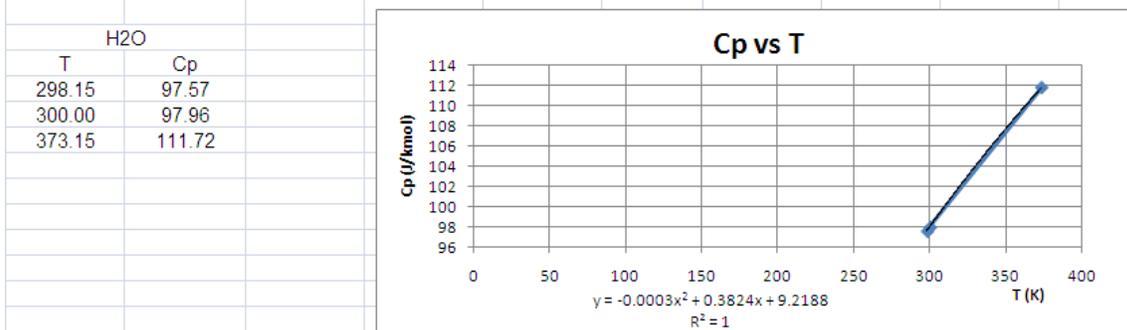
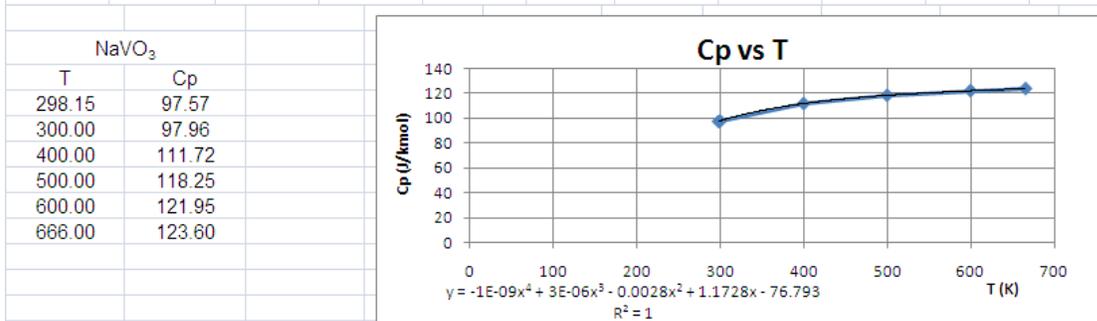
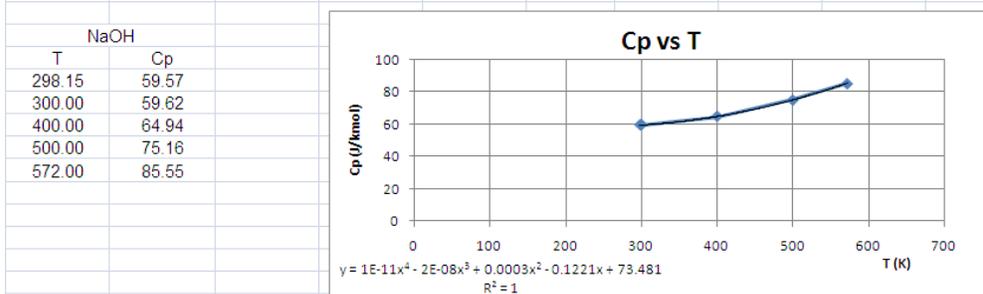
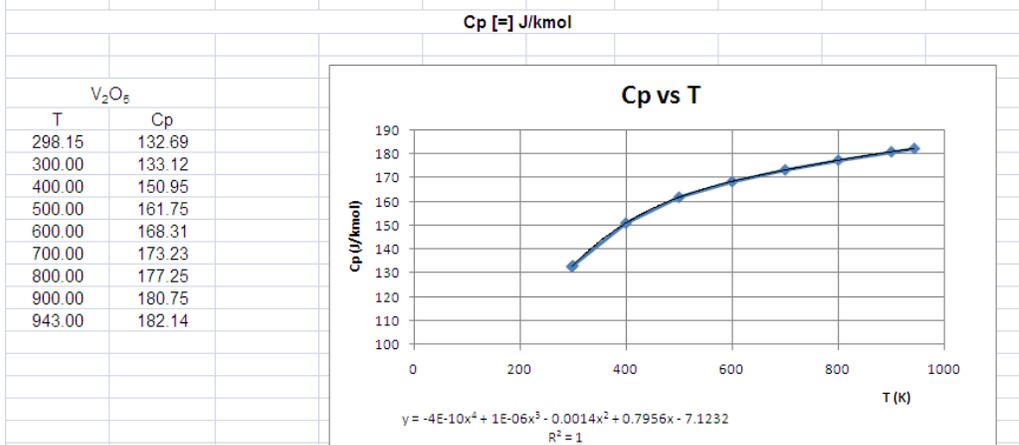
La sosa requerida es:

$$0.931g(VO_2)_2SO_4 \times \frac{1gmol(VO_2)_2SO_4}{262g(VO_2)_2SO_4} \times \frac{8gmolNaOH}{1gmol(VO_2)_2SO_4} \times \frac{40gNaOH}{1gmolNaOH} = 1.137g$$

En total, se requieren 3.455 g de NaOH.

# ANEXO I. CÁLCULO DE LA CURVA DE EQUILIBRIO PARA LA REACCIÓN DE $V_2O_5$ CON $NaOH^{4,6}$

## 1. PROPIEDADES TERMODINAMICAS ESTANDAR (298.15 K Y 1 ATM)



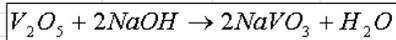
$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 [=] J/K \cdot mol$$

	A	B	C	D	E
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-7.1232	0.7956	-0.0014	1.00E-06	-4.00E-10
NaOH	73.481	-0.1221	0.0003	-2.00E-08	1.00E-11
NaVO <sub>3</sub>	76.793	1.1728	-0.0028	3.00E-06	-1.00E-09
H <sub>2</sub> O	9.22E+00	3.28E-01	-0.0003	0.00E+00	0.00E+00

	$\Delta H_f^\circ$ kJ/mol	$\Delta G_f^\circ$ kJ/mol	$\Delta H_f^\circ$ J/mol	$\Delta G_f^\circ$ J/mol	v	$\Delta H^\circ_{Rxn}$ J/mol	$\Delta G^\circ_{Rxn}$ J/mol	R J/mol K	To K
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-1550.59	-1419.36	-1550590	-1419359	-2	-178678	-189978	8.31	298.15
NaOH	-425.93	-379.74	-425931	-379737	2				
NaVO <sub>3</sub>	-1147.65	-1065.84	-1147650	-1065835	1				
H <sub>2</sub> O	-285.83	-237.14	-285830	-237141					

CALCULO DE  $\Delta G_R$  A TRAVES DE K  $\Delta G_R^T = \Delta G_R^\circ + RT \ln K$  1

a) Planteamiento de número de moles a partir de la ecuación química



$$\begin{aligned} N_{V_2O_5} &= N_{V_2O_5}^0 - \varepsilon \\ N_{NaOH} &= N_{NaOH}^0 - 2\varepsilon \\ N_{NaVO_3} &= N_{NaVO_3}^0 + 2\varepsilon \\ N_{H_2O} &= N_{H_2O}^0 + \varepsilon \end{aligned}$$

b) Planteamiento de K

$$K = \prod (N_i^v) = \frac{4\varepsilon^2 (N_{H_2O}^0 + \varepsilon)}{(N_{V_2O_5}^0 - \varepsilon) (N_{NaOH}^0 - 2\varepsilon)^2}$$

CALCULO DE  $\Delta G_R$  A TRAVES DE LA ECUACIÓN DE ESTADO

$$\Delta G_R^T = \Delta G_R^\circ \left(\frac{T}{T_0}\right) + \Delta H_R^\circ \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) + \sum_{i=1}^4 v_i \left[ I_{Hi}^\circ - T \left( I_{Si}^\circ \right) \right]$$
 2

	I <sup>o</sup> <sub>Hi</sub>	I <sup>o</sup> <sub>Si</sub>	N <sup>iii</sup>			
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.34E+02	7.83E-01	1.0000			
NaOH	1.15E+02	3.84E-01	2.0000			
NaVO <sub>3</sub>	4.52E+02	1.51E+00	0	295.467537		
H <sub>2</sub> O	1.46E+02	4.88E-01	0.000	-189978	-178678	

$\varepsilon$	T	RT	lnK	$\Delta G_1$	$\Sigma$	$\Delta G_2$	$\Delta G_1 - \Delta G_2$	
0.1	26.812	299.962	2492.68495	0.00137174	-189974.6	-1.54E+00	-190048.22	0.00
0.2	39.941	313.091	2601.78956	0.015625	-189937.3	-2.59E+01	-190544.28	0.00
0.3	43.980	317.130	2635.34781	0.0787172	-189770.6	-3.60E+01	-190697.34	0.00
0.4	44.910	318.060	2643.08071	0.2962963	-189194.9	-4.06E+01	-190732.61	0.00
0.5	45.320	318.470	2646.4857	1	-187331.5	-4.44E+01	-190748.14	0.00
0.6		273.150	2269.8765	3.375	-182317.2	6.30E+01	-189030.49	
0.7		273.150	2269.8765	12.7037037	-161142.2	6.68E+01	-189030.49	
0.8		273.150	2269.8765	64	-44705.9	7.07E+01	-189030.49	
0.9		273.150	2269.8765	729	1464762	7.45E+01	-189030.49	

No hubo convergencia

## ANEXO J. BALANCE DE MATERIA<sup>29</sup>

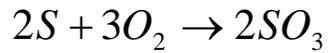
A continuación se presentan las hojas de cálculo que se usaron para obtener el balance de materia.

### ► CALCULO DE LA CORRIENTE DE AIRE.

Aire requerido para incinerar los hidrocarburos

AIRE DE INCINERACIÓN REQUERIDO PARA LOS VOLÁTILES					
Para 1 Kg de volátiles					
Para el cálculo del oxígeno requerido se utiliza la relación siguiente:					
$O_2 = \frac{4(m + m_2)}{12m + m_2}$				Donde: C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	
Relación C/H	m	n	O <sub>2</sub> Requerido	Aire mínimo	Aire con exceso
-	-	-	kg	kg	kg
5.33	1	5.334	2.75	13.08382109	15.70058531
Para el flujo requerido					
Flujo volátiles	O <sub>2</sub> Requerido	Aire mínimo	Aire con exceso		
kg/h	kg	kg	kg		
4.17E-03	0.01	0.05	0.07		
Flujo volátiles	O <sub>2</sub> Requerido	Aire mínimo	Aire con exceso		
g/h	g	g	g		
4.17	11.45	54.52	65.42		

Aire requerido para oxidar el azufre elemental



$$\frac{36gO_2}{32gS} \times 9.635gS = 10.84gO_2$$

$$10.84gO_2 \times 4.76 \frac{g_{aire}}{gO_2} = 51.5g_{aire}$$

$$51.5g_{aire} \times 1.2_{exceso} = 61.92g_{aireexceso}$$

Aire requerido para oxidar el sulfuro de vanadio



$$\frac{320gO_2}{262gV_2S_5} \times 4.641gV_2S_5 = 5.67gO_2$$

$$5.67gO_2 \times 4.76 \frac{g_{aire}}{gO_2} = 27g_{aire}$$

$$27g_{aire} \times 1.2_{exceso} = 32.37g_{aireexceso}$$

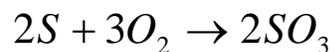
► CÁLCULO DE LA CORRIENTE DE GASES DE COMBUSTIÓN

Gases de combustión de los hidrocarburos

Productos de la combustión						
Para obtener la cantidad de los productos de la combustión se utilizan las siguientes relaciones:						
$CO_2 = \frac{44n}{12n + m}$		(Ec. 11)	$H_2O = \frac{9m}{12n + m}$		(Ec. 12)	Donde: $C_nH_m$
<b>Para 1 kg de catalizador</b>						
Relación C/H	m	n	O <sub>2</sub> Requerido	Aire mínimo	Aire con exceso	
-	-	-	kg/h	kg/h	kg/h	
5.33	1	5.33	2.74870191	13.08382109	15.70058531	
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O					
kg/h	kg/h					
3.610267437	0.138434472					
Flujo catalizador	O <sub>2</sub> Requerido	Aire mínimo	Aire con exceso	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Aire
kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	g/h	g/h	g/h
0.004	0.011	0.055	0.065	15.043	0.577	26.603

Trióxido de azufre producido

SO<sub>3</sub> producido al oxidar el azufre elemental



$$\frac{160gSO_3}{32gS} \times 9.635gS = 48.175gSO_3$$

SO<sub>3</sub> producido al oxidar el sulfuro de vanadio



$$\frac{320gSO_3}{262gV_2S_5} \times 4.641gV_2S_5 = 5.668gSO_3$$

► CÁLCULO REACCIONES QUÍMICAS

$(VO_2)_2SO_4 + 8NaOH \rightarrow 2Na_3VO_4 + H_2O$				Ec. 1					
$V_2O_5 + 2NaOH \rightarrow 2NaVO_3 + H_2O$				Ec. 2					
$MoO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2MoO_4 + H_2O$				Ec. 3					
<b>REACTIVOS</b> PM (g/gmol)				<b>PRODUCTOS</b>		<b>PM</b>			
$(VO_2)_2SO_4$	262			$Na_3VO_4$	184		% QUE REACCIONA	74%	
$V_2O_5$	182			$H_2O$	18				
$MoO_3$	144			$NaVO_3$	122				
$NaOH$	40			$Na_2Mo_4$	206				
Ec. 1		Ec. 2		Ec. 3					
Especie	masa (g)	Especie	masa (g)	Especie	masa (g)				
$(VO_2)_2SO_4$	3.411	$V_2O_5$	11.379	$MoO_3$	6.211				
$Na_3VO_4$	4.791	$NaVO_3$	15.255	$Na_2Mo_4$	8.885				
$H_2O$	0.937	$H_2O$	1.125	$H_2O$	0.776				
$NaOH$	4.166	$NaOH$	3.474	$NaOH$	3.450				

Rx2							
$2Na_3VO_4 + 6HCl \rightarrow V_2O_5 + 3H_2O + 6NaCl$				Ec. 4			
$2NaVO_3 + 2HCl \rightarrow V_2O_5 + H_2O + 2NaCl$				Ec. 5			
$Na_2MoO_4 + 2HCl \rightarrow MoO_3 + H_2O + 2NaCl$				Ec. 6			
$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$				Ec. 7			
REACTIVOS PM (g/gmol)				PRODUCTOS PM (g/gmol)			
Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	184			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	182		
NaVO <sub>3</sub>	122			H <sub>2</sub> O	18		
Na <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub>	206			NaCl	58.5		
NaOH	40			MoO <sub>3</sub>	144		
HCl	36.5						
Ec. 4		Ec. 5		Ec. 6		Ec. 7	
Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	4.791	NaVO <sub>3</sub>	15.255	Na <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub>	8.885	NaOH	3.327
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.370	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11.379	MoO <sub>3</sub>	6.211		
H <sub>2</sub> O	0.703	H <sub>2</sub> O	1.125	H <sub>2</sub> O	0.776	H <sub>2</sub> O	1.497
NaCl	4.570	NaCl	7.315	NaCl	5.046	NaCl	4.866
HCl	2.851	HCl	3.026	HCl	3.149	HCl	3.036

Rx-3							
$V_2O_5 + 2NaOH \rightarrow 2NaVO_3 + H_2O$				Ec. 1			
$(VO_2)_2SO_4 + 8NaOH \rightarrow 2Na_3VO_4 + H_2O$				Ec. 2			
$MoO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2MoO_4 + H_2O$				Ec. 3			
$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O$				Ec. 8			
REACTIVOS PM (g/gmol)				PRODUCTOS PM (g/gmol)			
(VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	262			Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	184	% QUE REACCIONA	90%
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	182			H <sub>2</sub> O	18		
MoO <sub>3</sub>	144			NaVO <sub>3</sub>	122		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102			Na <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub>	206		
NaOH	40			NaAlO <sub>2</sub>	82		
Ec. 1		Ec. 2		Ec. 3		Ec. 8	
(VO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.107	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.692	MoO <sub>3</sub>	2.015	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.280
Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	1.555	NaVO <sub>3</sub>	4.950	Na <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub>	2.883	NaAlO <sub>2</sub>	5.274
H <sub>2</sub> O	0.304	H <sub>2</sub> O	0.365	H <sub>2</sub> O	0.252	H <sub>2</sub> O	0.579
NaOH	1.352	NaOH	1.127	NaOH	1.120	NaOH	2.573

Rx-4									
$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$			Ec. 7						
$2NaAlO_2 + 2HCl \rightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O + 2NaCl$			Ec. 9						
$2Na_3VO_4 + 6HCl \rightarrow V_2O_5 + 3H_2O + 6NaCl$			Ec. 4						
$2NaVO_3 + 2HCl \rightarrow V_2O_5 + H_2O + 2NaCl$			Ec. 5						
$Na_2MoO_4 + 2HCl \rightarrow MoO_3 + H_2O + 2NaCl$			Ec. 6						
<b>REACTIVOS PM (g/gmol)</b>				<b>PRODUCTOS PM (g/gmol)</b>					
NaAlO <sub>2</sub>	82			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	120				
HCl	36.5			NaCl	58.5				
NaOH	40			H <sub>2</sub> O	18				
Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	184			V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	182				
NaVO <sub>3</sub>	122			MoO <sub>3</sub>	144				
Na <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub>	206								
Ec. 7		Ec. 9		Ec. 4		Ec. 5		Ec. 6	
NaOH	53.829	NaAlO <sub>2</sub>	5.274	Na <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	0.376	NaVO <sub>3</sub>	0.250	Na <sub>2</sub> Mo <sub>4</sub>	0.242
HCl	49.119	HCl	2.347	HCl	0.448	HCl	0.075	HCl	0.086
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	3.859	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.186	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.186	MoO <sub>3</sub>	0.169
H <sub>2</sub> O	24.223			H <sub>2</sub> O	0.110	H <sub>2</sub> O	0.018	H <sub>2</sub> O	0.021
NaCl	78.724	NaCl	3.762	NaCl	0.718	NaCl	0.120	NaCl	0.137