



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LAS ETAPAS DEL PROCESO DE
RECUPERACIÓN DE VANADIO Y MOLIBDENO
PRESENTES EN EL CATALIZADOR GASTADO DEL
PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN DE GASÓLEOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ORLANDO FLORES FAJARDO



MÉXICO, D.F.

2009.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. M. Javier Cruz Gómez.
Vocal: Dr. Víctor Manuel Luna Pabello.
Secretario: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez.
1° Suplente: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre.
2° Suplente: Dr. José Agustín García Reynoso.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio E-212
Departamento de Ingeniería Química
Conjunto E, Facultad de Química
Ciudad Universitaria.

Asesor de tema:


Dr. M. Javier Cruz Gómez.

Supervisor técnico:


Dr. Nestor Noé López Castillo.

Sustentante:


Orlando Flores Fajardo.

A mi familia

4

a la entidad o entidades

que llamamos Dios.

Agradecimientos:

A mis padres, Alfonso y Argelia.

Por su amor, su apoyo, por cada enseñanza, son mi fortaleza y mi mayor orgullo, es una bendición que sean mis padres, los amo.

A mi hermano, Alejandro Allain.

Mi mejor compañero, mi maestro, por todo lo que nos falta aprender, gracias por creer en mí.

A Sabina Santos.

Por apoyarme siempre, por tus cuidados y amor, gracias abuelita te quiero mucho.

A Marilú Fuentes.

Por cuidarme, porque sin verte nunca a los ojos supe que estabas conmigo.

A la familia Fajardo Trejo.

Por abrirme las puertas de su hogar y ser mi familia, por su paciencia y comprensión: Alex, Said, Yuli y muy especialmente a Fabián, por toda su ayuda, siempre estaré agradecido con ustedes.

A la familia Basaldua Fajardo.

Ericka, Ruly, Kevin y Kenia, por su apoyo, motivación, cariño, su espacio, sus cuidados, sonrisas y compañía.

A mi familia.

Por cada palabra, por su apoyo, cuidados, consejos y cariño, por permitirme aprender de ustedes, por significar tanto para mí y ser mis hermanos y padres, gracias a todos y cada uno de ustedes: Nereo, Ana Fajardo, Lilí, Oswaldo, Oscar, Roberto Luna, Yadira, Mauricio, Martha, Eeileen, Jonathan, Carlitos, R. Ramsés, Naomi, Eder Yael, Leimmy, Vale, Rafael Flores, Toño, Amelia, Ismael y Manuel Flores. Soy muy afortunado por tener una familia como ustedes.

A mis amigos de la Facultad de Química.

Por la dicha de poder compartir esta etapa con ustedes, por su confianza, su amistad, por los agradables momentos y sonrisas que compartimos, gracias amigos: Viridiana Alatorre, Saraí Bata, Aneli Chávez, Diana Díaz, Perla Estañol, Arturo Jacobo, Elías Mtz., Moisés Juárez, Iván Patiño, Francisco Palacios y Pilar Vivanco.

A Lucero Paola Chávez.

Mi mejor amiga, aprendí tanto con tu amistad, por tu cariño, y claro, tu valiosa ayuda en este trabajo.

Gracias a todos los compañeros que tuve a lo largo de la carrera.

A mis amigos de Veracruz.

Siempre sentí su apoyo, gracias por sus palabras, su motivación y tantas anécdotas: Alejandro Ferioli, Rodolfo Avalos, Ramón Mejía, Raúl Mtz., Juan Carlos, Raymundo Bautista, Yeni, Ivonne, Laura Olarte, Gisela, Manuel Palomino, Fernando Reyes, Hyudith, Yolanda Fuentes, René, Amanda, Carmen Bertrand, Inés Garcés, Iván Larios, Lizbeth Sánchez, Yazmín Alfaro, Aira Solís y Martha Velásquez.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Por permitirme tener el honor de ser parte de su comunidad, y sobre todo, gracias a la Facultad de Química por permitirme estudiar en sus aulas.

Al Dr. Javier Cruz.

Por esta gran oportunidad.

Al Dr. Néstor López.

Por sus consejos, su ayuda y su invaluable amistad, gracias.

A mis amigos del laboratorio E-212.

Juan Manuel Monrroy, Héctor Pacheco, Maribel Torres, Ignacio, Armando Mata, Olga Benítez, Fabiola Alcántar, Valeria y especialmente a Alma Delia Rojas mi amiga y colega a lo largo de esta investigación.

A la Dra. Aida Gutiérrez.

Una gran persona, por facilitarme su equipo para preparar las muestras de SEM.

A Dios.

Por permitirme ser quien soy, por permitirme seguir este camino, porque estás todo el tiempo.

A Orlando Flores

Por tu entrega, paciencia y perseverancia, por cada momento difícil que afrontaste.



ÍNDICE

	Página
ÍNDICE	i
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	iv
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Objetivo	6
1.1.2 Objetivos particulares	6
1.2 Hipótesis	7
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1 Refinación del petróleo	9
2.1.1 Gasóleo	10
2.2 Azufre en el petróleo	12
2.3 Hidrotratamiento	13
2.4 Hidrodesulfuración	14
2.4.1 Proceso de hidrodesulfuración	14
2.5 Catalizadores de HDS	19
2.6 Residuos peligrosos	22
2.6.1 Catalizadores gastados	23
2.7 Recuperación de metales a partir de catalizadores gastados	26
2.8 Vanadio	28
2.8.1 Pentóxido de vanadio	28
2.8.2 Comportamiento ácido-base de compuestos de vanadio	30
2.9 Molibdeno	31
2.9.1 Trióxido de molibdeno	32
2.9.2 Comportamiento ácido-base de compuestos de molibdeno	33



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
3.1 Metodología	36
3.2 Determinación de las condiciones óptimas de calcinación	39
3.2.1 Caracterización del catalizador gastado	39
3.2.2 Determinación de las condiciones óptimas de calcinación. Temperatura y tiempo	39
3.2.3 Caracterización del catalizador gastado calcinado a las condiciones óptimas	40
3.3 Determinación de la solución básica	40
3.3.1 Caracterización del V ₂ O ₅ puro	42
3.4 Determinación de las condiciones óptimas de la reacción alcalina	43
3.4.1 Tiempo óptimo de la reacción alcalina	44
3.4.2 Cantidad óptima de hidróxido de sodio	45
3.4.3 Temperatura óptima de la reacción alcalina	45
3.5 Lavado del catalizador gastado con solventes	46
3.6 Tratamiento de adsorción-desorción con carbón activado	47
3.7 Técnicas de caracterización	50
3.7.1 Espectroscopia de absorción atómica	50
3.7.2 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X	51
3.7.3 Espectroscopia de infrarrojo	52
3.7.4 Microscopía electrónica de barrido	53
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1 Caracterización del catalizador gastado	56
4.2 Determinación de las condiciones óptimas de calcinación	58
4.2.1 Temperatura óptima de la calcinación	59
4.2.2 Tiempo óptimo de la calcinación	61
4.2.3 Caracterización del catalizador gastado calcinado a las condiciones óptimas de calcinación	62
4.3 Determinación del compuesto adecuado para la reacción alcalina	66



4.3.1 Caracterización del V_2O_5 puro	66
4.4 Determinación de las condiciones óptimas de la reacción alcalina	69
4.4.1 Tiempo óptimo de la reacción alcalina	69
4.4.2 Cantidad óptima de hidróxido de sodio	74
4.4.3 Temperatura óptima de la reacción alcalina	77
4.5 Balance de materia de $Rn-A_2$ y $Rn-A_5$	81
4.6 Resultados del lavado del catalizador gastado con solventes	83
4.7 Adsorción-desorción con carbón activado	85
5. CONCLUSIONES	87
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
APÉNDICE	
A.1 Contenido de elementos en 20 g de catalizador gastado	95
A.2 Contenido de elementos en 14 g de catalizador gastado calcinado	96
A.3 Cantidad estequiométrica de NaOH para la reacción con V y Mo	97



SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy (Espectroscopia de Absorción Atómica)
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
CG	Catalizador gastado
CGC	Catalizador gastado calcinado
DEA	Dietanolamina
H_2MoO_4	Ácido molíbdico
H_2S	Ácido sulfhídrico
HCl	Ácido clorhídrico
HDR	Hidrodeshidrosulfuración de residuales
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HNO_3	Ácido nítrico
IR	Infrarrojo
KBr	Bromuro de potasio
KCl	Cloruro de potasio
KOH	Hidróxido de potasio
KVO_3	Vanadato de potasio
LHSV	Velocidad espacial de líquido
M	Molaridad [mol/L]
$MgMoO_4$	Molibdato de magnesio
MoO_3	Trióxido de molibdeno
MoS_2	Sulfuro de molibdeno
Na_2CO_3	Carbonato de sodio
Na_2MoO_4	Molibdato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
$NaVO_3$	Vanadato de sodio
NH_3	Amoníaco
NH_4Cl	Cloruro de amonio
NH_4VO_3	Vanadato de amonio



NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NOM	Norma Oficial Mexicana
OCDE	Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
pH	Potencial de hidrógeno
PdMoO ₄	Molibdato de paladio
P1	Producto 1, catalizador tratado
P2	Producto 2, concentrado de vanadio y molibdeno
Rn	Reacción
s ²	Desviación estándar de la muestra
SCFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopía Electrónica de Barrido)
SEMARNAT	Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Secretaría de Energía
TLV	Threshold Limit Value (Valor Límite Umbral)
Ta	Temperatura ambiente ~ 25 °C
[V/h/V]	Flujo volumétrico por volumen de catalizador
V ₂ O ₅	Pentóxido de vanadio
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescencia de Rayos X)
% wt	Por ciento en peso
γ-Al ₂ O ₃	Gamma alúmina, óxido de aluminio
Δm	Diferencia de masa =g _{Entrada} -g _{Salida}
θ	Tiempo

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron las etapas del proceso de recuperación de vanadio y molibdeno presentes en el catalizador gastado procedente del proceso de hidrodesulfuración de gasóleos para mejorar la recuperación de estos elementos.

La importancia de este proyecto radica en que los catalizadores agotados están clasificados como residuos peligrosos y representan un serio problema ambiental, por lo que surge la necesidad de ser tratados para extraer los elementos contenidos en el mismo para reducir su peligrosidad, además este tipo de materiales poseen un valor agregado.

Con la metodología utilizada se logró obtener un catalizador tratado libre de hidrocarburos, con un alto contenido de níquel y aluminio, también se obtuvo un producto concentrado de vanadio, molibdeno y cloruro de sodio.

Se lograron determinar las condiciones a las cuales se elimina la mayor cantidad de hidrocarburos del catalizador gastado mediante un proceso de calcinación y las condiciones de reacción para recuperar la mayor cantidad de elementos de interés, con ello se consiguió extraer el 97% de vanadio y 95% de molibdeno del catalizador.

Además se estudió la técnica de adsorción- desorción con carbón activado como alternativa de extracción selectiva de vanadio y molibdeno, también se evaluó la viabilidad de lavar el catalizador gastado con solventes para extraer hidrocarburos y reducir las emisiones de gases contaminantes.

1. INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

En la industria petrolera se generan grandes cantidades de desechos provenientes de las operaciones de refinación del petróleo, parte de estos desechos son generados por procesos catalíticos en los que catalizadores sólidos son empleados para aumentar la eficiencia de los procesos y optimizar las características de los productos obtenidos.

El petróleo crudo se compone de hidrocarburos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno, además de trazas de compuestos de sodio, hierro, níquel, vanadio, plomo, etc., estos compuestos al no ser completamente eliminados en el proceso de refinación envenenan los catalizadores utilizados en los procesos catalíticos posteriores.

La creciente demanda de combustibles con un bajo contenido de azufre hace necesaria su eliminación para evitar daños ambientales, el proceso de hidrodesulfuración es el paso más importante para remover el azufre que acompaña a las moléculas que componen el petróleo, en este proceso catalítico el hidrocarburo se hace reaccionar en presencia de hidrógeno y un catalizador para acelerar la reacción bajo condiciones altas de presión y temperatura, en este proceso se forma ácido sulfhídrico que en tratamientos posteriores es convertido en azufre elemental. Son usualmente utilizados catalizadores sólidos cuya sustancia activa es el molibdeno, promovido por níquel o cobalto y soportados en alúmina y/o sílice.

Con el tiempo de operación la actividad de los catalizadores tiende a disminuir, esta variación decreciente y continua se denomina desactivación, cuando la desactivación se realiza lentamente se denomina envejecimiento, debida generalmente a la quimisorción de reactantes, productos e impurezas o a una prolongada exposición a temperaturas elevadas en la atmósfera reaccionante,



si la desactivación se lleva a cabo bruscamente el fenómeno se denomina envenenamiento, originado por la deposición física de una sustancia que bloquea los centros activos del catalizador.

La cantidad total de catalizadores gastados de hidrotratamiento generados a nivel mundial se encuentran en el rango de 150 mil a 170 mil toneladas por año ^[13], la generación de estos desechos representa un serio problema industrial debido a la producción de enormes cantidades de catalizador desactivado, lo cual representa un peligro para la salud, este peligro radica en su gran contenido de metales pesados los cuales pueden ser tóxicos para los seres vivos. Si estos desechos no son dispuestos o tratados de manera adecuada pueden lixiviarse y generar problemas de contaminación ambiental en el suelo y el agua.

La importancia del presente trabajo radica en el auge que en años recientes ha tenido la recuperación de metales como vanadio, níquel, rodio, platino y molibdeno contenidos en catalizadores gastados, lo cual implica un prometedor negocio que ha sido aprovechado en diversos países como China, Estados Unidos, Japón, Corea, Rusia y Singapur, en donde se les recupera como materia prima para después venderse a diversas industrias como la del acero, petroquímica y electroquímica.

Desafortunadamente México no cuenta con empresas que tengan la tecnología adecuada para llevar a cabo los procesos de reutilización de estos desechos, siendo las únicas opciones exportarlos o almacenarlos en algún sitio adecuado para tal efecto, por ejemplo Rimsa cuyas instalaciones están ubicadas en Mina, Nuevo León; sin embargo el convenio de Basilea prohíbe a nuestro país exportar residuos peligrosos a países que no son miembros de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), por lo que si esta industria no es desarrollada se estarán perdiendo grandes oportunidades de negocio y la competitividad que el país requiere.



Por su parte, Petróleos Mexicanos no cuenta con la tecnología para tratar catalizadores gastados, tan solo en 1998 la Procuraduría Federal de Protección al ambiente (PROFEPA) firmó un convenio con PEMEX refinación y la empresa Ecología Laboratorios y Consultores de México S. A. de C. V., Ecolab, la cual obtuvo un contrato que incumplió, para la recolección, transporte, manejo de metales y disposición final de una cantidad de 24,192.982 toneladas de catalizadores gastados procedentes de las refinerías “Ing. Antonio M. Amor” y “Miguel Hidalgo” con un costo total para PEMEX de \$ 26, 121, 239.15 ^[11].

El desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la recuperación de sustancias de alto valor contenidas en materiales que son considerados desechos, no solamente tiene alcances positivos a nivel económico, sino también implicaciones favorables para el medio ambiente, ya que la recuperación de metales contenidos en residuos peligrosos y su tratamiento para una disposición adecuada son una buena propuesta para resolver un problema de contaminación que no puede ignorarse, desarrollando información necesaria para atacar un problema que sigue sin resolverse.

Por lo tanto este trabajo se orienta en determinar las condiciones más favorables para la recuperación de algunos de esos metales pesados presentes en el catalizador gastado de la hidrodesulfuración de gasóleo, el vanadio, el cual se ha depositado y ha envenenado el catalizador, y el molibdeno que es el metal activo del catalizador, estos metales se extraerán mediante reacciones que producen sales (vanadatos y molibdatos) solubles en fase acuosa para entonces poder ser removidas y posteriormente recuperadas.

El catalizador gastado $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, del proceso de hidrodesulfuración del gasóleo proveniente de la refinería “Antonio M. Amor” en Salamanca, Guanajuato, es el objeto de este estudio.



1.1 Objetivo

Estudiar las condiciones de las etapas del proceso de recuperación de vanadio y molibdeno presentes en el catalizador gastado del proceso de hidrodesulfuración de gasóleo, además de obtener otros metales y un residuo que pueda tener una disposición final adecuada.

1.1.2 Objetivos particulares

- Con base a una metodología establecida determinar las condiciones adecuadas de temperatura y tiempo de la etapa de calcinación del catalizador gastado para la eliminación de hidrocarburos.
- Determinar el compuesto alcalino adecuado para la extracción de vanadio y molibdeno contenido en el catalizador gastado.
- Encontrar las condiciones óptimas de tiempo, concentración y temperatura, en la etapa de reacción alcalina de la cual se extraen los compuestos de interés para mejorar la recuperación de vanadio y molibdeno.
- Evaluar la viabilidad de aplicar la técnica de adsorción-desorción con carbón activado para la recuperación selectiva de vanadio y molibdeno.
- Evaluar la viabilidad de lavar el catalizador gastado con solventes orgánicos no polares para la extracción de hidrocarburos.
- Adecuar los productos obtenidos para su disposición final de manera segura para el ambiente.



1.2 Hipótesis

Ya que el catalizador gastado contiene hidrocarburos que dificultan la recuperación de vanadio y molibdeno, puede llevarse a cabo su eliminación por calcinación, si se encuentran las condiciones adecuadas de temperatura y tiempo en esta etapa se pueden eliminar la mayor cantidad de hidrocarburos y maximizar la cantidad de elementos de interés recuperados.

Si se modifican las variables principales de la metodología propuesta, entonces se encontrarán las condiciones óptimas en las etapas críticas del proceso para mejorar la recuperación de vanadio y molibdeno.

2. MARCO TEÓRICO



2. MARCO TEÓRICO

2.1 Refinación del petróleo

La refinación del petróleo es la separación física mediante procedimientos térmicos y químicos del petróleo crudo en sus principales fracciones de destilados, los cuales son posteriormente procesados en una serie de etapas de separación y conversión que dan como resultado los productos derivados del petróleo.

Una refinería es un conjunto de unidades de proceso y operaciones unitarias utilizadas para refinar el petróleo y obtener productos de valor, las operaciones utilizadas en ella dependen de las características de petróleo crudo a ser procesado y de los productos deseados ^[14]. Los procesos típicos de un sistema de refinación son los siguientes:

- Desalación.
- Destilación atmosférica.
- Destilación al vacío.
- Desintegración térmica.
- Desintegración catalítica.
- Hidrotratamiento.
- Alquilación.
- Isomerización.
- Reformación catalítica.

Un esquema simple de una refinería típica de petróleo se muestra en la Figura 2.1.

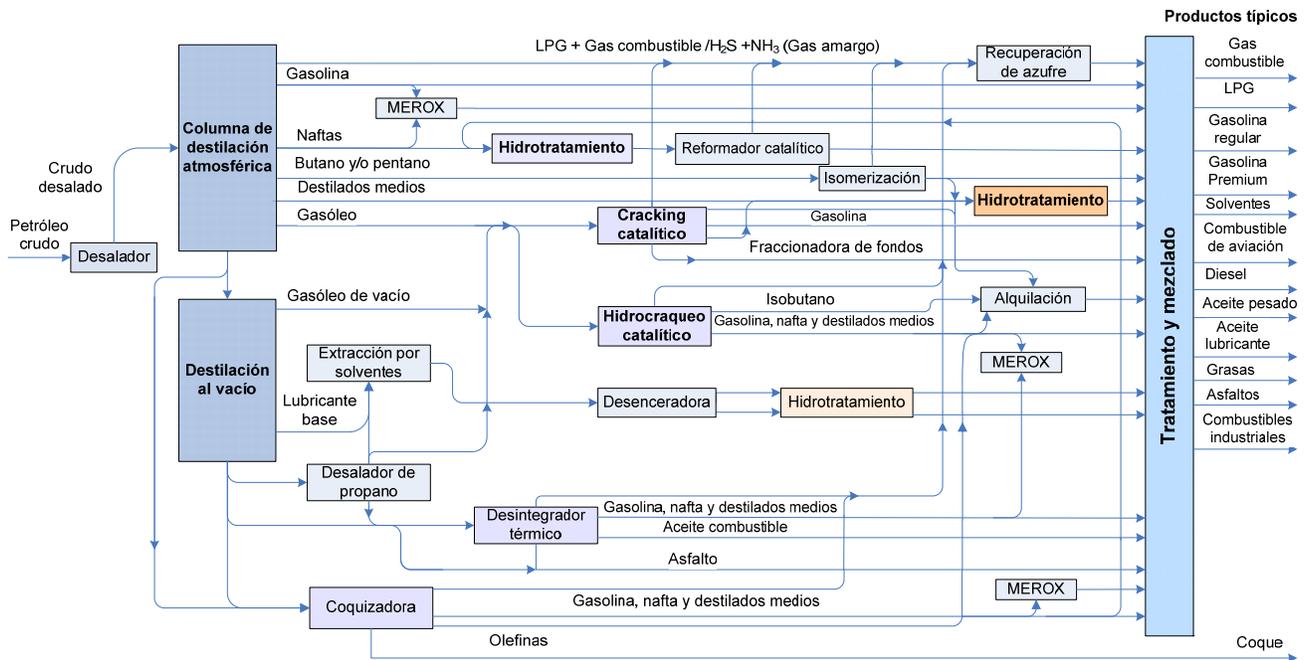


Figura 2.1. Diagrama de flujo simplificado del proceso de una refinería típica.

2.1.1 Gasóleo

En la destilación atmosférica el petróleo crudo es separado en fracciones debido a sus diferentes rangos de temperatura de ebullición. En esta etapa se obtiene el gasóleo además de otros productos como queroseno, gases incondensables (C1-C4), gasolina y el residuo atmosférico.

El gasóleo es un producto proveniente de la refinación del petróleo cuya densidad es mayor que las de las gasolinas y querosinas pero menor que la de los residuos, generalmente comprende los hidrocarburos obtenidos entre 190 y 370 °C durante la destilación atmosférica, su composición varía entre los 15 y los 23 átomos de carbono, su modelo estructural se muestra en la Figura 2.2.

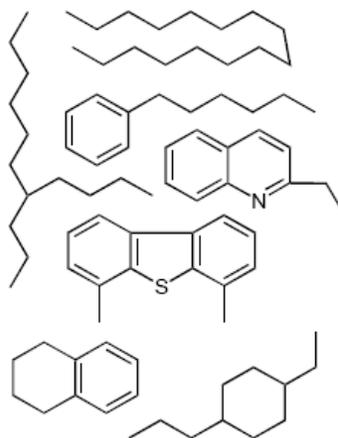


Figura 2.2. Modelo estructural del gasóleo ^[10].

En la Tabla 2.1 se presentan los rangos de temperatura de ebullición de los productos obtenidos durante la refinación del petróleo crudo.

Tabla 2.1. Rangos de temperatura de ebullición de las fracciones de los destilados de petróleo.

Fracción	Temperatura de ebullición [°C]
Nafta ligera	-1 – 150
Gasolina	-1 – 180
Nafta pesada	150 – 205
Queroseno	205 – 260
Gasóleo ligero	260 – 315
Gasóleo pesado	315 – 425
Aceite lubricante	> 400
Gasóleo de vacío	425 – 600
Residuos	> 600

La fracción de gasóleo ligero (que destila en promedio a 260 °C) es usado para la mezcla de aceite de calentamiento ligero y el diesel, mientras que la fracción de gasóleo pesado (que destila en promedio a 343 °C) es alimentada a la unidad hidrodesulfuradora donde es tratada para la producción de combustible diesel y aceite de calentamiento ligero.

2.2 Azufre en el petróleo ^[25]

El petróleo crudo contiene una variedad de compuestos orgánicos de azufre, nitrógeno y oxígeno, pero también compuestos organometálicos que contienen níquel, vanadio y en ocasiones hierro y arsénico, de estos compuestos los de azufre son generalmente los que más preocupación causan en el proceso de refinación.

El contenido de azufre en el petróleo crudo está en el rango desde una mínima cantidad 0.05 hasta 7 u 8 por ciento en peso en casos extremos dependiendo de la fuente del crudo. No solo varía la cantidad de azufre contenido de un crudo a otro, sino también los diversos tipos de compuestos de azufre.

Varias estructuras típicas de los compuestos de azufre presentes en el petróleo pueden observarse en la Figura 2.3.

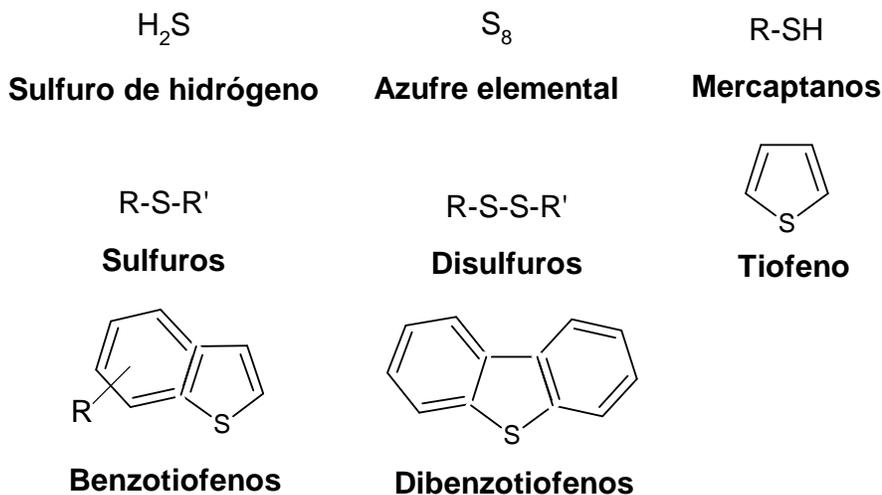


Figura 2.3. Compuestos típicos de azufre contenidos en el petróleo.



El sulfuro de hidrógeno y el azufre elemental son encontrados disueltos en el petróleo crudo en una minúscula cantidad, estos materiales pueden ser los responsables de problemas de corrosión en las unidades de procesamiento del crudo. El azufre elemental, cuando está presente en el petróleo crudo, se encuentra en bajas concentraciones debido a que su punto de ebullición es similar al de las fracciones pesadas de la destilación.

El azufre se separa a través de las fracciones de petróleo, sin embargo la mayor cantidad (60% en peso o más) está presente en los componentes de mayor peso molecular.

2.3 Hidrotratamiento

La importancia de los diversos métodos de desulfuración ha cambiado significativamente a través de los años desde el comienzo de la industria del petróleo, alrededor de los años 50 el tratamiento cáustico, con aminas, arcillas y ácidos fueron los principales métodos de desulfuración para corrientes de hidrocarburos ligeros. Sin embargo, el advenimiento de la reformación catalítica en 1940 y 1950 hizo al hidrógeno más económico y disponible, desde entonces el uso del hidrotratamiento catalítico se ha incrementado continuamente hasta ahora.

Los procesos de hidrotratamiento dan como resultado un mejoramiento del color, olor, propiedades de corrosión y estabilidad térmica de los productos obtenidos del petróleo, las unidades de hidrotratamiento pueden ser encontradas en cada refinería del mundo, es uno de los procesos de refinación más versátiles y usados en la industria petrolera.

Diversos factores han impulsado el desarrollo de varios procesos de hidrotratamiento, entre ellos:



- El incremento en la producción de petróleo crudo con un alto contenido de azufre.
- Especificaciones de producción más estrictas debido a los requerimientos ambientales.
- El incremento en la producción de material de menor peso molecular procedentes del proceso de desintegración catalítica.

2.4 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso a través del cual se elimina el azufre de los hidrocarburos tales como gasolina, gasóleo, turbosina, diesel, lubricantes y residuales, este proceso se lleva a cabo en un reactor bajo condiciones altas de presión y temperatura en presencia de hidrógeno y de un catalizador que hace más rápida la reacción para eliminar el azufre de los hidrocarburos que entran al reactor.

2.4.1 Proceso de hidrodesulfuración

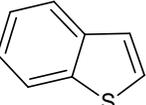
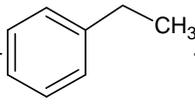
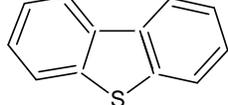
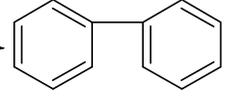
La alimentación fresca de hidrocarburo, generalmente proveniente de las plantas de destilación atmosférica, destilación al vacío y coquizadora, es precalentada en un intercambiador de calor hasta una temperatura de 205 °C y mezclada con hidrógeno fresco e hidrógeno reciclado que llegan a temperaturas cercanas a 212 °C, posteriormente la mezcla es calentada en un horno hasta la temperatura del reactor.

La mezcla de hidrocarburo e hidrógeno es alimentada al reactor y pasa a través del catalizador, el cual se distribuye en tres lechos con el objetivo de limitar el incremento de la temperatura, ya que conforme desciende la corriente esta comienza a elevar su temperatura debido a que las reacciones son exotérmicas.

Las reacciones de hidrodesulfuración se llevan a cabo en este reactor utilizando un catalizador TEX-2720 PEM CY (1.0), fabricado por Criterion Catalysts & Technologies ^[31], el cual ha sido presulfurado y cuyo principio activo es el molibdeno promovido por níquel, los cuales están soportados en alúmina.

Las principales reacciones que se llevan a cabo en el proceso de hidrodesulfuración para los compuestos de azufre son las mostradas en la Tabla 2.2 ^[25].

Tabla 2.2. Reacciones de hidrodesulfuración.

Tipo de compuesto sulfurado	Reacción de hidrodesulfuración
H ₂ S	Ninguna, es removido en unidades de separación.
1. Mercaptanos:	1. $R-SH + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
2. Sulfuros:	2. $R-S-R' + 2H_2 \rightarrow R-H + R'-H + H_2S$
3. Disulfuros:	3. $R-S-S-R' + 3H_2 \rightarrow R-H + R'-H + 2H_2S$
4. Sulfuros cíclicos:	4.  + 2H ₂ → C ₅ H ₁₂ + H ₂ S
5. Tiofenos:	5.  + 4H ₂ → n-C ₄ H ₁₀ + H ₂ S
6. Benzotiofenos:	6.  + 3H ₂ →  + H ₂ S
7. Dibenzotiofenos:	7.  + 2H ₂ →  + H ₂ S

En el reactor la alimentación fresca es hidrotratada y una limitada cantidad de reacciones de hidrogenación, isomerización y craqueo ocurren para producir una pequeña cantidad de parafinas (C₁-C₅). Además, los compuestos orgánicos sulfurados contenidos en la alimentación líquida reaccionan con el hidrógeno para



formar sulfuro de hidrógeno y los compuestos nitrogenados son convertidos en amoniaco, este tipo de reacciones son exotérmicas.

Generalmente las condiciones a las que opera el reactor de hidrodesulfuración son 373 °C y 137 kg/cm² de presión, sin embargo, en la Tabla 2.3 se muestran los rangos típicos de las condiciones de operación del reactor.

Tabla 2.3. Condiciones de operación típicas del reactor de HDS.

	Gasóleo ligero y Queroseno	Gasóleo pesado y aceites lubricantes
Presión total [lb/in ²]	100 - 1000	500 - 1500
Temperatura del reactor [°C]	232 - 427	343 - 427
Espacio velocidad LHSV [V/h/V]	2 - 10	1 - 3

El efluente del reactor, que sale a 378 °C, es enfriado en un intercambiador de calor hasta 310 °C y llevado a otro intercambiador donde sale a 290 °C y posteriormente enviado a un separador que opera a alta presión donde el hidrocarburo es separado del sulfuro de hidrógeno y del gas hidrógeno sin reaccionar.

El hidrógeno y el sulfuro de hidrógeno se llevan a un absorbedor, que consiste en una columna con dos lechos empacados (pall rings), donde es lavado con una solución a contracorriente de dietanolamina (DEA) al 35%, de aquí se separa una corriente de amina rica la cual entra a un tanque flash en el que se separan los hidrocarburos ligeros disueltos en esta corriente.

La amina rica se envía a un regenerador donde se separa la DEA pobre libre del gas ácido en el fondo y H₂S por el domo.



La corriente de hidrógeno proveniente del absorbedor es reciclado; esta corriente de hidrógeno reciclado también contiene H_2S producto de la reacción, el cual debe ser removido antes de que reaccione en el reactor de HDS, donde reduciría la actividad del catalizador.

El líquido proveniente del separador a alta presión es pasado a través de un separador que opera a baja presión, para separar agua amarga, hidrocarburos líquidos y el hidrógeno.

El fraccionamiento de los productos líquidos en ocasiones es empleado especialmente en cargas de hidrocarburos pesados, en esta sección se obtienen los gases incondensables e hidrocarburos ligeros, gasóleo pesado desulfurado, nafta pesada la cual se envía a la planta hidrodeshulfuradora de naftas, gas combustible y diesel desulfurado.

El diagrama de flujo simplificado de una unidad convencional de HDS se muestra en la Figura 2.4.

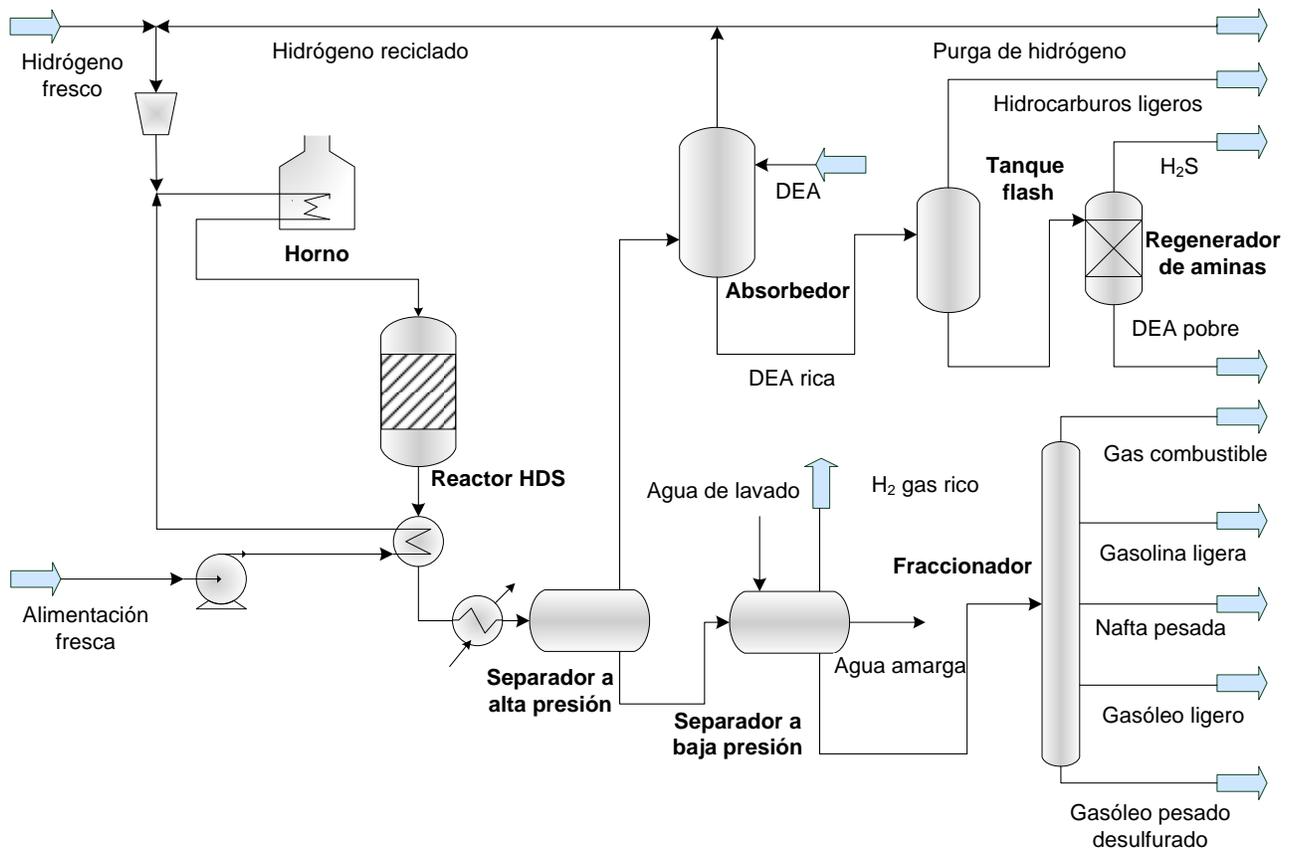


Figura 2.4. Diagrama de flujo de una unidad convencional de hidrodesulfuración.

Los factores más importantes que determinan las condiciones de operación necesarias de una unidad de hidrodesulfuración son las propiedades de la alimentación y las propiedades del producto deseado, aunque otras condiciones (como tipo de catalizador, calentamiento, limitaciones de la presión o pureza del hidrógeno disponible) tienen relación en las condiciones reales que son utilizadas. Las principales variables que afectan las condiciones y el desempeño del proceso son las siguientes:

- *Presión parcial de hidrógeno:* su efecto es minimizar las reacciones de coquización, al aumentar la presión parcial se incrementa el índice de la hidrodesulfuración, si es muy baja para lo que se requiere puede observarse un prematuro envejecimiento del catalizador. El efecto de esta variable cambia con el rango de puntos de ebullición de la alimentación.



- *Espacio velocidad*: Es el flujo volumétrico de líquido por volumen de catalizador; si este se incrementa la desulfuración disminuye, sin embargo el incremento de la presión parcial y/o la temperatura del reactor pueden compensar el perjudicial efecto de esta variable.
- *Temperatura de reacción*: Altas temperaturas aumentan el índice de la desulfuración. Temperaturas superiores a 416 °C resultan excesivas para las reacciones de coquización y elevadas para catalizadores convencionales, lo que provoca un prematuro envejecimiento de los mismos.
- *Propiedades de la alimentación*: Si la concentración de azufre, oxígeno y/o nitrógeno se incrementa, condiciones más rígidas son necesarias para bajar las concentraciones a niveles más bajos.
- *Envejecimiento y ciclo de vida de catalizadores*: Conforme un catalizador envejece, la desulfuración se ve disminuida. La vida útil de un catalizador depende de las propiedades del hidrocarburo a tratar y el grado de desulfuración deseada, los únicos venenos permanentes son los metales incluidos en la alimentación, los cuales se depositan en el catalizador causando una permanente desactivación al acumularse. Ciclos de 1 año o más pueden esperarse.

2.5 Catalizadores de HDS

Los catalizadores comúnmente usados en el proceso de HDS consisten en molibdeno soportado en un componente de gran área superficial ($\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$) y un tamaño de poro promedio entre 75 y 300 Å, comúnmente alúmina o sílice-alúmina, promovido por cobalto o níquel los cuales tienen la función de mejorar las cualidades del catalizador ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).



Los catalizadores de HDS son fabricados con los metales en forma de óxido, en su forma activa estos metales pasan a su forma sulfurada, esencialmente como placas de monocapas o grupos de placas de MoS_2 cubriendo parcialmente la superficie de alúmina y cuyo objetivo es efectuar la reacción con el elemento indeseable.

Algunas propiedades de los catalizadores utilizados en HDS son mostrados en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Rangos típicos de las propiedades de catalizadores de hidrotratamiento.

Diámetro nominal del catalizador [in]	1/8 – 1/20
Largo promedio [in]	~1/4
Densidad de catalizador empacado [Lb/ft ³]	30 – 50
Área superficial [m ² /g]	200 – 300
% wt níquel	0 – 6
% wt cobalto	0 – 6
% wt molibdeno	5 – 15

En un sistema de refinación una gran cantidad de procesos utilizan catalizadores en su operación, por ello los catalizadores influyen de manera importante en el total de los costos de refinación, actualmente algunas refinerías gastan entre 50 a 90% de su flujo de efectivo en el implemento de mejoras para reducir daños ecológicos y cumplir con regulaciones ambientales ^[26]. El desarrollo de la refinación está estrechamente relacionado con el crecimiento del uso de catalizadores.

La cantidad de catalizadores gastados descargados por diferentes unidades en el proceso de refinación depende en gran medida de la cantidad de catalizador fresco utilizado ^[23], el tiempo de vida útil y la cantidad de depósitos formados en ellos durante su uso en el proceso. En años recientes el volumen de catalizadores



gastados de la hidrodesulfuración se ha incrementado significativamente debido a las siguientes razones ^[24]:

- Rápido crecimiento en la capacidad de hidrotreatmento para satisfacer la creciente demanda de combustibles de ultra bajo azufre.
- Reducciones de los ciclos debido a operaciones severamente más altas en unidades de hidrotreatmento.
- Un constante incremento en el procesamiento de material pesado con un alto contenido de azufre y metales.
- Rápida desactivación e indisponibilidad de procesos de reactivación de catalizadores residuales de hidrotreatmento.

En toda operación catalítica la actividad del catalizador decrece gradualmente, este decrecimiento puede ser compensado cambiando algunos parámetros operativos como presión y temperatura, sin embargo se puede tener la certeza de que el reemplazo de un catalizador es inevitable.

La demanda de catalizadores de hidrotreatmento tendrá un incremento anual calculado del 4.4% a nivel mundial ^[38]. Y se estima que a partir de 2009 el uso de catalizadores de hidrodesulfuración por Petróleos Mexicanos cuando menos se triplicará debido a que normas como la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, *Especificaciones de los Combustibles Fósiles para la Protección Ambiental*, exigen a nuestro país una mejor calidad en combustibles, siendo en promedio de 30 ppm de azufre y máximo de 80 ppm para las gasolinas magna y premium y 15 ppm como máximo para el diesel ^[29], esto implica un aumento en el uso de catalizadores y la consecuente generación de residuos de este tipo.



2.6 Residuos peligrosos

De acuerdo a la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente^[35] se define como un residuo peligroso a:

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

Los residuos peligrosos generados por PEMEX como resultado de la operación y mantenimiento de sus plantas industriales son: lodos aceitosos, residuos químicos y catalizadores gastados entre otros, los recortes de perforación y aceites gastados son considerados residuos de manejo especial.

Durante el periodo 2001-2006, se presentó un incremento en la generación de residuos totales al pasar de 278.5 mil toneladas en 2001 a 582.2 mil toneladas en 2006, lo que representa un aumento del promedio anual de 34%, de este total en el mismo periodo, se presentó un incremento promedio anual del 43% en la generación de residuos peligrosos al pasar de 78.4 mil toneladas a 143.8 mil toneladas en 2006, tan solo en ese año la contribución de PEMEX refinación en la generación de residuos peligrosos fue de 58.7%, y en 2007 de 42.02% en contraste con los residuos generados por el mismo departamento en 2003 que fue del 17.3%^[32, 33].

La tendencia a la generación de residuos peligrosos sigue siendo muy alta, lo que representa un gran riesgo a pesar de los esfuerzos de confinamiento y reciclaje para minimizar daños ecológicos. La Figura 2.5 muestra la cantidad de residuos generados por PEMEX durante el periodo 2001-2006^[33].

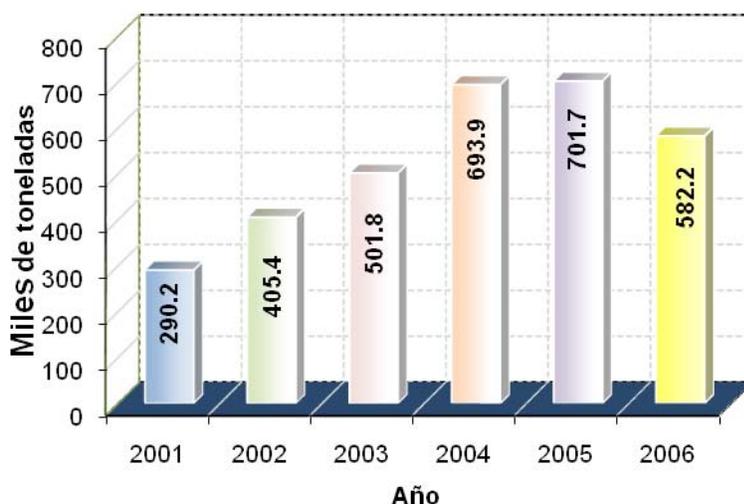


Figura 2.5. Cantidad de residuos generados por PEMEX durante el periodo 2001-2006.

2.6.1 Catalizadores gastados

Los catalizadores gastados son sustancias que se utilizaron para hacer más rápidas las reacciones químicas y que en un momento de su vida su actividad esta disminuida. El catalizador gastado del proceso de hidrodesulfuración de gasóleo contiene algunos metales depositados, tales como estaño y vanadio entre otros, además de hidrocarburos, los cuales se adsorben al catalizador durante las operaciones y como consecuencia pierden sus propiedades catalíticas y se convierten en desechos.

Los catalizadores gastados figuran en la clasificación de residuos peligrosos generados en la industria petroquímica de acuerdo a la NOM-052-SEMARNAT-2005, *Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos*, en la que se establece como desecho peligroso en su listado 3 debido a su contenido de pentóxido de vanadio considerado como un tóxico agudo, además de aparecer en el listado 5 de esta norma como un residuo sujeto a condiciones particulares de manejo y poseer las

características CRETIB de ser corrosivo y tóxico, debido a esto es necesario que estos desechos sean transportados y almacenados en paquetes sólidos y comprimidos como tambores metálicos.

Los metales contenidos en este tipo de desechos pueden lixiviarse con agua y contaminar el medio ambiente, con la formación de lixiviados los catalizadores gastados al entrar en contacto con el agua puede liberar gases tóxicos, como el ácido cianhídrico proveniente del coque depositado en el catalizador que contiene nitrógeno.

Para el año 2006, PEMEX reporta una cantidad de 143.8 mil toneladas de residuos peligrosos, sin considerar los recortes de perforación, de los cuales 10.06 mil toneladas corresponden a catalizadores gastados, la Figura 2.6 muestra la contribución en la generación de residuos peligrosos en la paraestatatal según el tipo de residuo para este año.

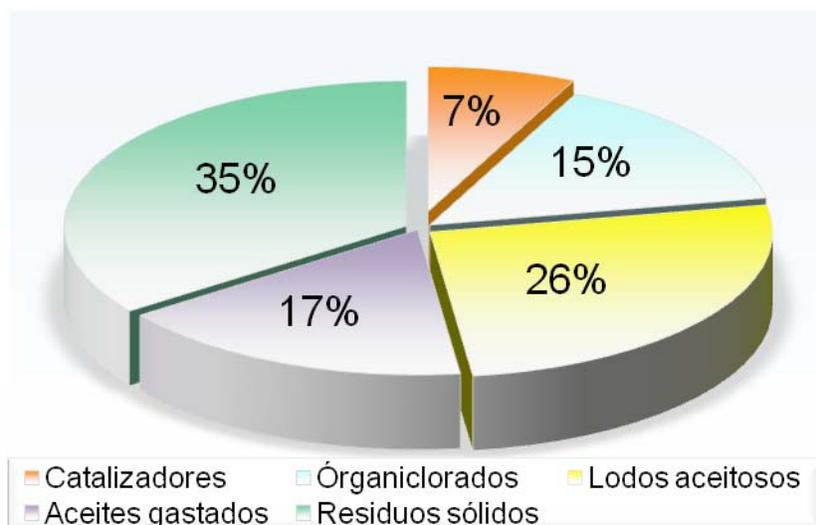


Figura 2.6. Generación de residuos peligrosos por tipo en PEMEX en 2006^[33].

Jocker J. S. M. sugiere que entre 15 mil y 25 mil toneladas de catalizadores gastados de hidrotreamiento están almacenados en diversos lugares alrededor



del mundo ^[19]. Varias opciones están disponibles para atacar el problema de los catalizadores gastados, entre ellas ^[24]:

- Minimizar la generación de desechos como los catalizadores gastados, la cual puede ser llevada a cabo mediante los siguientes medios:
 - Regeneración/Rejuvenecimiento de catalizadores gastados y su reutilización.
 - Reducir el consumo de catalizadores mediante el uso de catalizadores con una mayor vida útil.
 - Uso de catalizadores agotados en procesos de hidrot ratamiento menos exigentes o en otros procesos.
- Utilización de catalizadores gastados para producir nuevos catalizadores y otros materiales útiles.
- Tratamiento de catalizadores gastados para su disposición segura.
- Reciclaje de catalizadores a través de la recuperación de metales contenidos en ellos.

Actualmente PEMEX cuenta con un plan integral para valorizar los catalizadores gastados con la finalidad de maximizar su aprovechamiento mediante la recuperación de metales, sin embargo esto lo hace mediante la transmisión de la propiedad de los mismos, a título oneroso a través de licitaciones.

Dicho plan cuenta con una propuesta de tecnología tomada como línea base para la recuperación de metales contenidos en los catalizadores gastados, consistente en calcinación, lixiviación, molienda, disolución, producción de compuestos de Mo/Ni/V y tratamiento de aguas residuales, sin embargo esta metodología no es empleada por la paraestatal ^[31].

2.7 Recuperación de metales a partir de catalizadores gastados

En general existen dos métodos de recuperación de metales: hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos. En los hidrometalúrgicos los metales de interés se disuelven lixiviando el catalizador con ácidos o bases manteniendo la disolución del soporte al mínimo. Otras alternativas utilizan la disolución total del catalizador en solución ácida de donde los metales de interés son removidos mediante extracción con solventes dejando el soporte en la solución^[16].

Los métodos pirometalúrgicos usan un tratamiento de calentamiento como calcinación o fundición para separar los metales. Esto derrite el catalizador gastado a altas temperaturas, los metales descienden al fondo y entonces pueden ser recuperados y vendidos mientras que el soporte del catalizador flota en la superficie como una capa que también puede ser recuperada y vendida^[23].

En la literatura existen estudios para la recuperación de materiales de valor a partir de catalizadores agotados, entre algunos de ellos se encuentran los siguientes:

Torres Martínez y colaboradores^[42] estudiaron un tratamiento preliminar del catalizador gastado con solventes orgánicos para una recuperación previa de azufre, posteriormente la lixiviación con soluciones acuosas de NH_3 e NaOH .

Por su parte Chen Yun et al.^[9] proponen recuperar vanadio y molibdeno de catalizadores gastados cuya base es alúmina, mediante calcinación a $750\text{ }^\circ\text{C}$ en presencia de compuestos alcalinos para la posterior lixiviación de alúmina, los metales se recuperan por precipitación con hidróxido de sodio y aluminato de bario.



La calcinación del catalizador gastado a 600 °C en presencia de carbonato de sodio con la finalidad de convertir el molibdeno en un componente soluble en agua, para su posterior reacción con HCl, NH₄OH y calcinación, es un método sugerido por B.B. Kar et al ^[21], sin embargo este procedimiento no considera la presencia de vanadio en el catalizador por ser mínima.

En otra publicación presentada por B. B. Kar y colaboradores ^[20], se propone la conversión de molibdeno a molibdato de sodio mediante la calcinación del catalizador a 900 °C con cloruro de sodio para su lixiviación, ajuste del pH con la adición de hidróxido de amonio y calcinación para la obtención de trióxido de molibdeno.

En el trabajo de Kiang Ho Park y colaboradores ^[17] se extrajo molibdeno con alta pureza a partir de la lixiviación del catalizador agotado con carbonato de sodio y peróxido de hidrógeno, también usaron la técnica de adsorción con carbón activado y desorción con hidróxido de amonio.

R. K. Biswas et tal. ^[6] estudiaron el pretratamiento para remover carbón a temperaturas de 630 °C durante 18 h, y para la lixiviación de vanadio y molibdeno calcinaron el catalizador con cloruro de sodio y vapor de agua, extrayéndolos posteriormente mediante la adición de sulfato de amonio hasta un pH básico.

Numerosos estudios se han desarrollado para recuperar metales contenidos en catalizadores gastados, existe una variación significativa en las técnicas utilizadas debido a que el método depende del catalizador gastado, del proceso del cual proviene y del contenido de materiales, sin embargo todos y cada uno de ellos puede ser útil para un tipo particular de catalizador gastado pero no el más factible para algún otro.



2.8 Vanadio

El vanadio es un elemento químico de símbolo V, número atómico 23 y peso atómico de 50.942. Es un metal que se utilizó inicialmente en aleaciones con hierro y acero. Varios de los compuestos de vanadio se emplean en la industria química, sobre todo en la fabricación de catalizadores de oxidación y en la industria cerámica como agentes colorantes.

Su abundancia en la corteza terrestre es del orden del 0.02%, en su estado puro es muy raro porque es muy reactivo frente al oxígeno, nitrógeno y carbono a temperaturas elevadas que se emplean en los procesos termometalúrgicos convencionales^[12].

En su forma pura es blando y dúctil, puede trabajarse en caliente y frío fácilmente, pero debe calentarse en una atmósfera inerte o al vacío a causa de que se oxida rápidamente a temperaturas por encima del punto de fusión de su óxido. La resistencia del vanadio a los ácidos clorhídrico y sulfúrico es notable y soporta el ataque del agua salada aireada mejor que la mayor parte de los aceros inoxidable. Sin embargo el vanadio no resiste al ácido nítrico.

2.8.1 Pentóxido de vanadio

El pentóxido de vanadio es el estado más común en el cual el vanadio se encuentra, es un polvo rojo amarillento, poco soluble en agua 0.08 g/mL^{20°C}, tiene un punto de fusión 690 °C y un punto de ebullición de 1750 °C, este compuesto en estado puro puede observarse en la Figura 2.7. Es obtenido como producto final en la combustión del vanadio metálico, de sulfuros o nitratos; el método más usado para su obtención es mediante el calentamiento del metavanadato de amonio.



Figura 2.7. Pentóxido de vanadio puro.

Es un importante catalizador para diversas reacciones, entre las que se incluyen: dióxido de azufre a trióxido de azufre, la sulfonación de hidrocarburos aromáticos o de piridina, la reducción de olefinas, oxidación de ácido yodhídrico por ácido bromhídrico o por peróxido de hidrógeno, reducción de hidrocarburos aromáticos por hidrógeno, etc. Las conductividades eléctricas de ambos cristales simples y fundidos de V_2O_5 indican que el compuesto es un semiconductor^[6].

El pentóxido de vanadio irrita las membranas mucosas de la zona respiratoria, los bronquios, los pulmones, los ojos y la piel expuesta al polvo, la intoxicación aguda puede causar síntomas sistemáticos y la exposición repetida puede provocar una bronquitis crónica^[26].

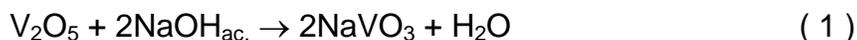
El límite legal permisible de exposición en el aire del polvo de pentóxido de vanadio determinados por la OSHA son de 0.5 mg/m^3 , mientras que el Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH, por sus siglas en inglés), determina una exposición límite máxima de 0.05 mg/m^3 durante un tiempo de 15 minutos. Por su parte, la Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales (ACGIH) ha asignado al pentóxido de vanadio respirable como su valor límite de umbral (TLV) de 0.05 mg/m^3 en un tiempo promedio de ocho horas.



Los límites de OSHA y de ACGIH se basan en los riesgos de irritación pulmonar y efectos sistemáticos asociados con la exposición al polvo de pentóxido de vanadio, el límite NIOSH está basado en los riesgos a los ojos, piel y pulmones asociados a la exposición de esta sustancia.

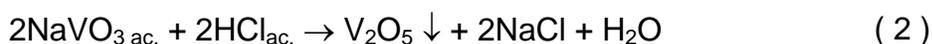
2.8.2 Comportamiento ácido-base de compuestos de vanadio

El pentóxido de vanadio reacciona con bases formando vanadatos, los cuales son solubles en agua, la reacción de formación de vanadato de sodio (solubilidad en agua 0.388 g/mL ^{75°C}) a partir de la reacción de pentóxido de vanadio con hidróxido de sodio, es la siguiente:



El pentóxido de vanadio se disuelve en hidróxido de sodio y en la región altamente alcalina, pH > 13, el ión principal es el $[\text{VO}_4]^{3-}$ y en pH intermedio se forman isopolivanadatos. Los vanadatos son las únicas sales solubles en agua, excepto el NH_4VO_3 , poco soluble (0.0062 g/mL).

Las diversas especies de vanadio se muestran en la Figura 2.8, en esta figura se observa el logaritmo de la concentración de vanadio en función del pH, el pentóxido de vanadio se hace presente a condiciones de alta concentración de vanadio y pH ácido en el intervalo de 0.5 – 1.5, en este rango el pentóxido de vanadio puede recuperarse mediante acidificación con ácido clorhídrico y precipitarse de acuerdo a la reacción siguiente:



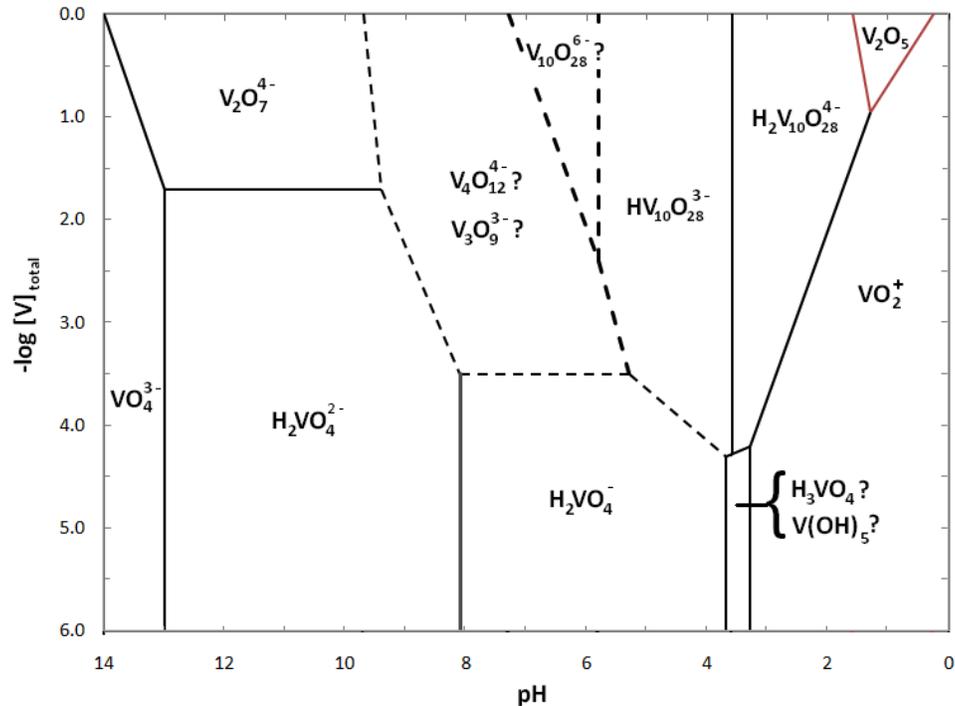


Figura 2.8. Diagrama concentración-pH para especies de vanadio [4].

2.9 Molibdeno

Su nombre proviene del griego “molybdos” que significa plomo, este elemento no se encuentra libre en la naturaleza; fue aislado hasta 1781 por el químico sueco P. J. Hjelm, quien lo obtuvo reduciendo el ácido molíbdico con carbón; el molibdeno se usó muy poco y sólo dentro del laboratorio hasta finales del siglo XIX, cuando una empresa lo utilizó como agente aleante y observó las buenas propiedades de las aleaciones con molibdeno.

Es un metal de color blanco grisáceo, duro, denso ($10,280 \text{ kg/m}^3$), quebradizo y difícilmente fusible ($2610 \text{ }^\circ\text{C}$), el metal puro prácticamente no se altera al aire, al calentarlo se vuelve de color rojo oscuro y a partir de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ se oxida dando trióxido de molibdeno; es un metal de transición y se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica de los elementos con número atómico 42 y una masa atómica de 95.94, presenta los grados de oxidación desde 2^- a 6^+ .

El molibdeno es usado en una variedad de catalizadores, especialmente combinado con cobalto o níquel en la desulfuración del petróleo. La abundancia de este elemento es cerca del $10^{-4}\%$, el principal mineral de este elemento es la molibdenita (MoS_2), pero también se le encuentra formando molibdatos como PbMoO_4 y MgMoO_4 .

2.9.1 Trióxido de molibdeno

El MoO_3 (Figura 2.9) es el producto final de la oxidación de los compuestos de molibdeno, es un sólido blanco a temperatura ambiente pero adquiere un color amarillo por calentamiento, también se presenta de una coloración verde, es muy poco soluble en agua ($0.5 \text{ g/L}^{20^\circ\text{C}}$), forma cristales ortorrómbicos y es fotosensible, su densidad es de 4.692 g/cm^3 $^{20^\circ\text{C}}$, su punto de ebullición es de 1150°C y el de fusión de 795°C , es producido por la calcinación del disulfuro de molibdeno en aire a 600°C , su estructura comprende capas enlazadas y la morfología cristalina depende del método de preparación.

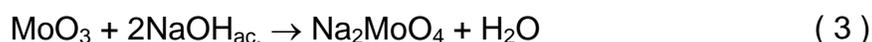


Figura 2.9. Trióxido de molibdeno.



2.9.2 Comportamiento ácido-base de compuestos de molibdeno

En medio ácido predomina el precipitado de MoO_3 que puede encontrarse coexistiendo con la forma soluble H_2MoO_4 , este óxido es soluble en medios alcalinos originando molibdato MoO_4^{2-} de forma tetraédrica y también cationes MoO_2^{2+} , MoO^{4+} y HMoO_6^+ , posiblemente estabilizados con el anión del ácido, la formación de molibdato a partir de la reacción de trióxido de molibdeno con sosa se muestra en la reacción 3:



El catión Mo^{3+} es inestable y reductor, en acidez clorhídrica comprendida entre 2.5 a 4 M, presenta un color verde oscuro, se oxida lentamente al aire dando compuestos rojos o pardos rojizos que terminan precipitando en MoO_2 , de igual modo al acidificar soluciones de molibdatos se forman aniones poliméricos, pero a partir de soluciones fuertemente ácidas pueden obtenerse sustancias que se denominan como ácidos molíbdicos, así a temperatura ambiente cristalizan productos amarillos $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[12].

En la Figura 2.10 se presenta el diagrama del logaritmo de la concentración de molibdeno (VI) realizado con las escasas constantes termodinámicas que se conocen para esta especie, siendo un indicativo del comportamiento ácido-base de este elemento.

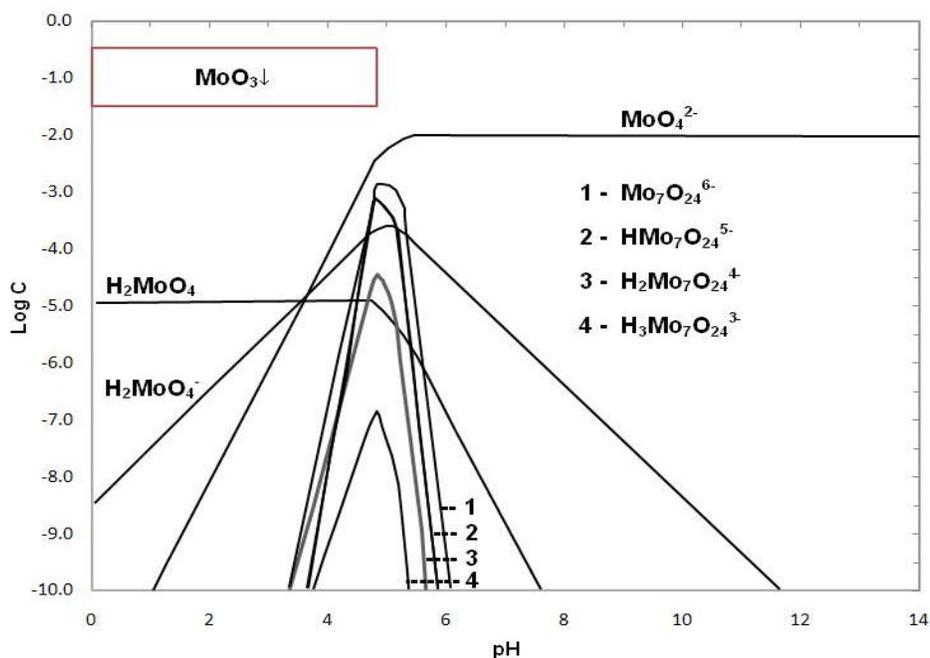
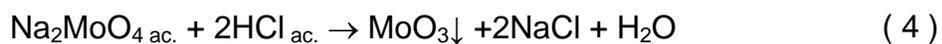


Figura 2.10. Diagrama del log de la concentración-pH para Mo (VI) 10^{-2} M^[4].

De acuerdo al diagrama anterior, se puede precipitar el MoO_3 a partir de soluciones de molibdatos, de acuerdo a la reacción siguiente:



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los procedimientos para determinar las condiciones óptimas para la recuperación de vanadio y molibdeno presentes en el catalizador gastado proveniente del proceso de la hidrodesulfuración del gasóleo, para ello se efectuaron las pruebas necesarias en tres fases principales:

- La determinación de las condiciones adecuadas de calcinación, dónde también se realizará la caracterización del catalizador gastado y la del catalizador gastado calcinado a condiciones óptimas.
- La elección del sistema adecuado para extraer el vanadio y el molibdeno.
- La determinación de las condiciones óptimas de la reacción alcalina, que se lleva a cabo con el sistema elegido en la etapa anterior.

Se propone realizar una extracción de los hidrocarburos presentes en el catalizador gastado mediante el lavado del mismo con solventes orgánicos no polares, para recuperar hidrocarburos y reducir la emisión de gases que se generan en el proceso de calcinación.

También se aplicará la técnica de adsorción y desorción con carbón activado al catalizador gastado calcinado, con la finalidad de separar el vanadio y molibdeno contenido en el mismo.

3.1 Metodología

Las etapas críticas del proceso de recuperación de vanadio y molibdeno son las de calcinación del catalizador gastado y la reacción alcalina. Para



encontrar las variables más adecuadas del proceso, la metodología seguida es la siguiente:

Etapa I: Calcinación

1. Se analiza una muestra de catalizador gastado por fluorescencia de rayos X (XRF) y microscopia electrónica de barrido (SEM).
2. Una cantidad inicial de 20.0 g de catalizador gastado se calcina en un horno Lindberg-blue box furnace, en esta etapa se estudian las variables de tiempo y temperatura.
3. El catalizador calcinado se analiza por XRF y SEM para cuantificar el contenido de los elementos aún presentes en la muestra.

Etapa II: Reacción alcalina

4. Se hace reaccionar el catalizador gastado calcinado, a condiciones óptimas, con una solución básica, en esta etapa se estudian las variables: tiempo de reacción, concentración de la solución básica y temperatura de reacción.
5. De la reacción se obtiene una suspensión, la cual se separa por centrifugación a 1,500 rpm para obtener el catalizador gastado tratado (P1), que posteriormente es secado para eliminar la humedad, y la fase acuosa del reactor (AR), rica en vanadatos, molibdatos e NaOH sin reaccionar.

Etapa III: Acidificación

6. El efluente del reactor reacciona con HCl 37% wt en cantidad suficiente para obtener condiciones de pH de 1.5 y precipitar V_2O_5 y MoO_3 de acuerdo a las ecuaciones 2 y 4.

7. El agua ácida y el precipitado de compuestos de V y Mo se separan por rotavaporación, el precipitado (P2) se seca en un horno a 100 °C durante 24 h. Este producto se analiza por XRF y SEM.

La metodología descrita puede observarse en el diagrama de bloques de la Figura 3.1.

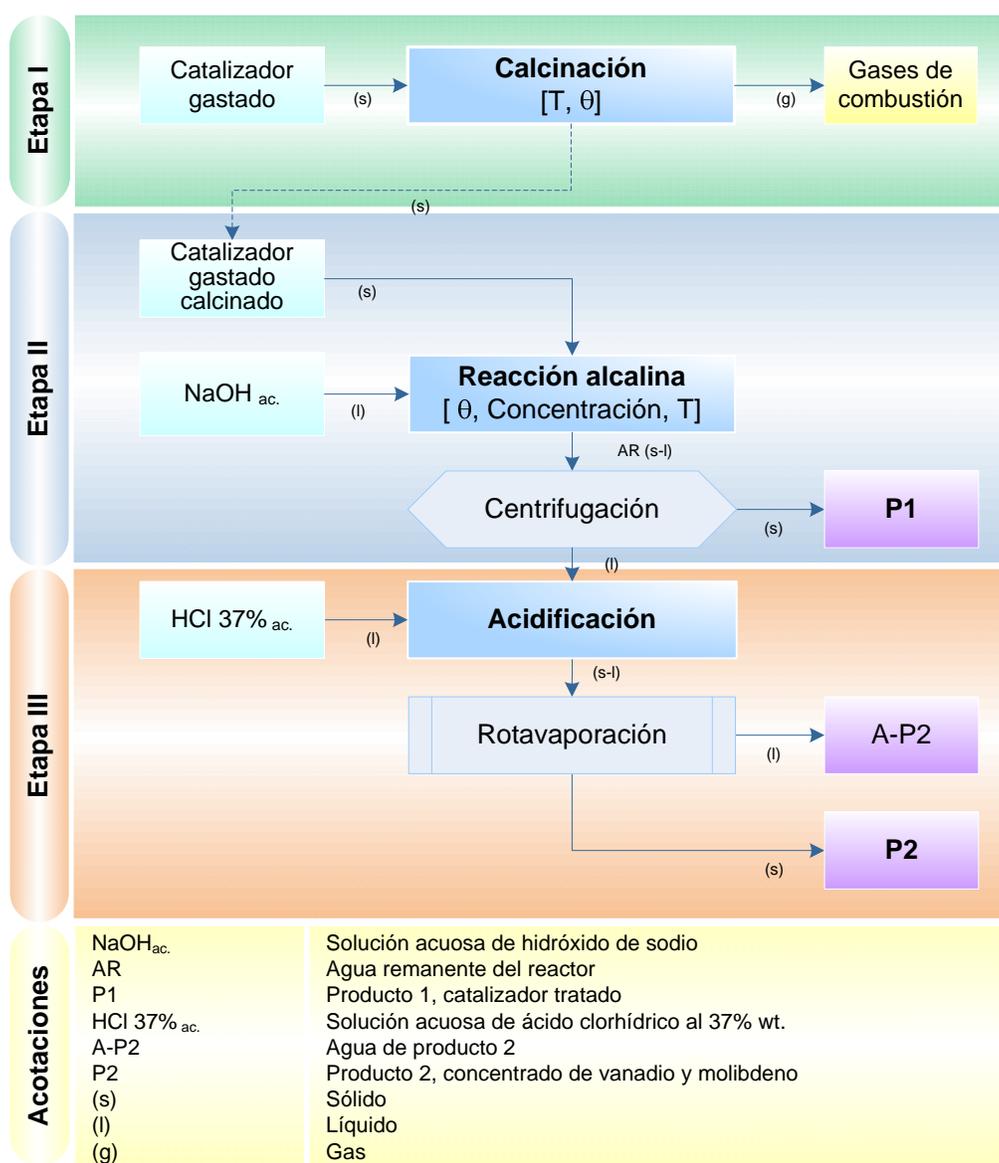


Figura 3.1. Diagrama de bloques para la determinación de las condiciones óptimas de la reacción alcalina.



3.2 Determinación de las condiciones óptimas de calcinación

La etapa de calcinación es una etapa crítica del proceso porque es donde se eliminan los hidrocarburos depositados en la superficie del catalizador que dificultan la recuperación de metales valiosos, las variables a determinar en esta etapa son la temperatura y el tiempo de calcinación, para determinar estas condiciones es conveniente en primera instancia caracterizar el catalizador gastado.

3.2.1 Caracterización del catalizador gastado

Para conocer el contenido de vanadio, molibdeno y otros elementos presentes en el catalizador gastado, se toma una muestra del mismo y se analiza por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X como lectura preliminar y para obtener una lectura más precisa se realiza una microscopía electrónica de barrido (SEM) que muestra los elementos no detectados por XRF.

Otra técnica empleada para caracterizar el catalizador gastado es la espectroscopia de infrarrojo que se emplea para determinar la presencia de hidrocarburos presentes en la muestra.

3.2.2 Determinación de las condiciones óptimas de calcinación. Temperatura y tiempo

Para la determinación de las condiciones óptimas de temperatura de calcinación se toman lotes con una masa inicial de 20 g, se calcinan variando la temperatura en un rango de 300, 400, 450, 500, 600 y 650 °C durante 12 h, se elige como límite esa temperatura para evitar pérdidas de pentóxido de vanadio que se volatiliza a 690 °C.



Una vez obtenida la temperatura de calcinación, para determinar el tiempo óptimo, se calcinó una muestra de 20 g de catalizador gastado realizando un seguimiento de la pérdida de su peso cada hora de tratamiento.

Cada experimento de calcinación es realizado con el catalizador colocado en un crisol en un horno Lindberg-blue box furnace.

Cada muestra obtenida en este estudio es analizada por medio de la técnica de fluorescencia de rayos X, para conocer el contenido relativo de metales presentes en las muestras, posteriormente una fracción de la muestra es preparada y llevada a analizar por medio de espectroscopia de absorción atómica para determinar el contenido de vanadio presente, con base a estos dos estudios se determina el contenido de metales en el catalizador gastado calcinado, una vez encontradas las condiciones óptimas de calcinación se procede a caracterizar el catalizador gastado calcinado.

3.2.3 Caracterización del catalizador gastado calcinado a las condiciones óptimas

Una muestra de catalizador gastado calcinado, a condiciones óptimas de temperatura y tiempo, se pulveriza, se forma una pastilla y entonces es analizada por medio de la técnica de XRF y SEM para observar los elementos presentes, para descartar o confirmar la presencia de hidrocarburos presentes en la muestra también es analizada por espectroscopia de infrarrojo.

3.3 Determinación de la solución básica

Para determinar la solución básica adecuada para recuperar V y Mo se realizaron pruebas con distintos compuestos: NH_4OH , NaOH , Na_2CO_3 e KOH que se encuentran en el laboratorio, se utiliza para esta prueba pentóxido de vanadio puro debido que está contenido en gran cantidad en el catalizador calcinado.

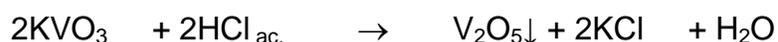
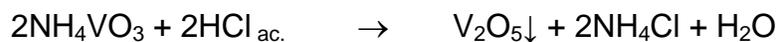
Para estos experimentos 1.0 g de V_2O_5 se hace reaccionar con la cantidad estequiométrica necesaria de la base en un vaso de precipitados, en un volumen de 50 mL, a temperatura ambiente, durante dos horas y agitación constante, para después comparar la conversión del óxido de vanadio, la pureza del producto obtenido (Pv2) y la del V_2O_5 que queda sin reaccionar (Pv1), con ello se elige cuál compuesto es el adecuado para la extracción.

La etapa I, correspondiente a la solubilización del óxido de vanadio, se basó en las reacciones del esquema 3.1 donde se muestran las reacciones que se llevaron a cabo con cada compuesto.



Esquema 3.1. Reacciones ácido-base para la solubilización del V_2O_5 .

La metodología se muestra en el diagrama de bloques presentado en la Figura 3.2, en la etapa II la acidificación se lleva hasta un pH aproximado de 2 de acuerdo a las reacciones del esquema 3.2.



Esquema 3.2. Reacciones ácido-base para la precipitación del V_2O_5 .

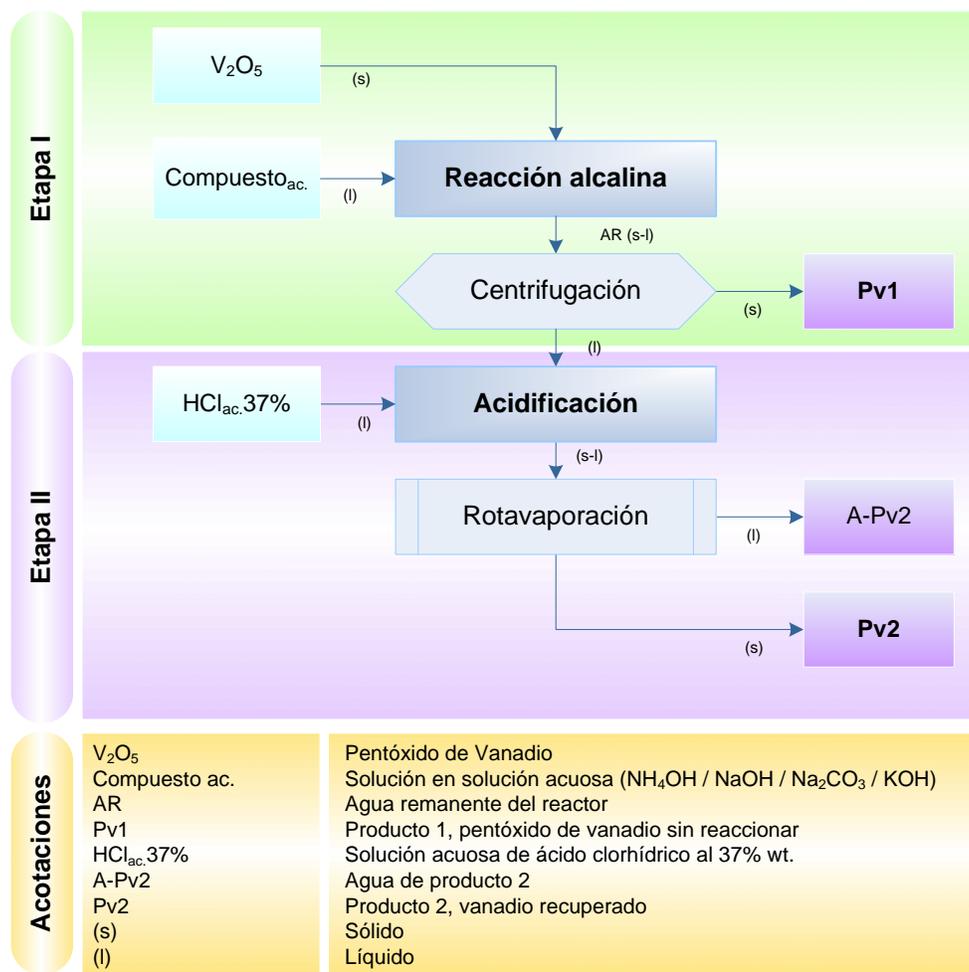


Figura 3.2. Diagrama de bloques para la determinación de la solución básica.

3.3.1 Caracterización del V_2O_5 puro

Se caracteriza por la técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) una muestra de V_2O_5 en polvo, de Fermont S. A., con la finalidad de tener un parámetro de comparación entre el contenido de vanadio de este reactivo y los productos Pv1 y Pv2 obtenidos en las reacciones en las que se utilizan diferentes compuestos para la solubilización del vanadio.



3.4 Determinación de las condiciones óptimas de la reacción alcalina

La etapa de reacción alcalina es de gran importancia ya que aquí se solubilizan los compuestos de interés y entonces se extraen del catalizador gastado.

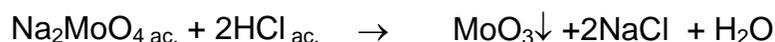
Para la determinación de las condiciones óptimas de la reacción alcalina se considera el tiempo, la concentración de NaOH y la temperatura de la reacción, variando una y permaneciendo constante el resto de ellas, cada reacción se realiza con catalizador gastado calcinado a condiciones óptimas, las reacciones se llevan a cabo en un reactor por lotes donde se mezclan los reactivos de acuerdo a la metodología descrita y mostrada en el diagrama de bloques de la Figura 3.1.

En la etapa II se consideran las reacciones que son mostradas en el Esquema 3.3.



Esquema 3.3. Reacciones ácido-base para solubilizar los óxidos de V y Mo.

Mientras que para la etapa III, la acidificación se realiza considerando las reacciones mostradas en el Esquema 3.4.



Esquema 3.4. Reacciones ácido-base para precipitar los óxidos de V y Mo.



Cada producto obtenido es caracterizado por la técnica de XRF para obtener un resultado preliminar y relativo del porcentaje de metales presentes en cada muestra, de igual modo los productos más representativos son analizados por SEM para una determinación más precisa del contenido de elementos presentes en los productos.

Con base en el conjunto de resultados se analizan las cantidades de productos obtenidos, el contenido de los elementos encontrados y porcentaje de recuperación de vanadio y molibdeno como criterios para discernir sobre las condiciones más adecuadas de esta etapa.

3.4.1 Tiempo óptimo de la reacción alcalina

Para determinar las condiciones óptimas del tiempo de la reacción alcalina, se mantiene fija la cantidad inicial del catalizador gastado calcinado que es de 14 g, la cantidad de 3.0 g de NaOH, que corresponde a la cantidad estequiométrica necesaria para extraer el vanadio y el molibdeno (este cálculo puede observarse con detalle en el apéndice A.3), en un volumen de 50 mL de agua (1.5 M); la reacción se efectúa mezclando los reactivos en un vaso de precipitados a temperatura ambiente con agitación constante, se realizan cinco reacciones, denominadas Rn-A_i, de aquí en adelante, en las cuales se varía el tiempo de la reacción desde 1 hasta 8 horas.

El procedimiento realizado se muestra en el diagrama de bloques de la Figura 3.1, cada producto P2 (concentrado de vanadio y molibdeno) obtenido por la variación del tiempo de la reacción se analiza por XRF y SEM para determinar los elementos y la cantidad presente de los mismos en este producto, con el análisis de estos resultados se elige el tiempo óptimo de la reacción para maximizar la recuperación de vanadio y molibdeno.



3.4.2 Cantidad óptima de hidróxido de sodio

Para encontrar la concentración óptima de hidróxido de sodio se realizan cuatro reacciones designadas como Rn-B_i, en las que se varía la cantidad de sosa desde la cantidad estequiométrica de 3.0 g hasta un exceso de 10.0 g, en un volumen de 50 mL, con una masa inicial de 14 g de catalizador gastado calcinado; la reacción se realiza a temperatura ambiente, en un vaso de precipitados con agitación constante durante 2 h.

De esta variación de la cantidad del compuesto alcalino se observan los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido para el producto 2, con ello se determina bajo qué concentración se obtienen las mayores cantidades de compuestos de vanadio y molibdeno. En estos experimentos se realiza la metodología mostrada en la Figura 3.1.

3.4.3 Temperatura óptima de la reacción alcalina

Para la determinación de la temperatura óptima de la reacción se llevan a cabo tres reacciones, nombradas Rn-C_i, a 25, 100 y 150 °C, manteniendo constante la cantidad inicial de 14 g de catalizador gastado, la concentración de la solución básica, que es de 4.0 g de NaOH en un volumen de 200 mL de agua; este estudio se realiza en un reactor por lotes tipo PARR con control de temperatura y agitación constante.

El procedimiento y análisis de productos es análogo a los experimentos anteriores.

3.5 Lavado del catalizador gastado con solventes

Debido a la generación de gases durante el proceso de calcinación, en el cuál los hidrocarburos contenidos en el catalizador gastado son eliminados en forma de óxidos de azufre, dióxido de carbono y agua, se propone lavar el catalizador gastado con solventes no polares para extraer los hidrocarburos contenidos y reducir la emisión de gases dañinos para el medio ambiente.

Se elige un solvente no polar por su afinidad con los hidrocarburos y así poder realizar su extracción, los solventes seleccionados son hexano y tolueno al 99.7 y 99.9% respectivamente, en esta parte se propone variar el volumen del solvente a 20, 30, 40 y 60 mL por cada 2 g de catalizador gastado, en un sistema de lavado con reflujo, cómo el mostrado en la Figura 3.3, donde la mezcla se mantiene en agitación y se calienta a la temperatura de ebullición del solvente durante una hora.

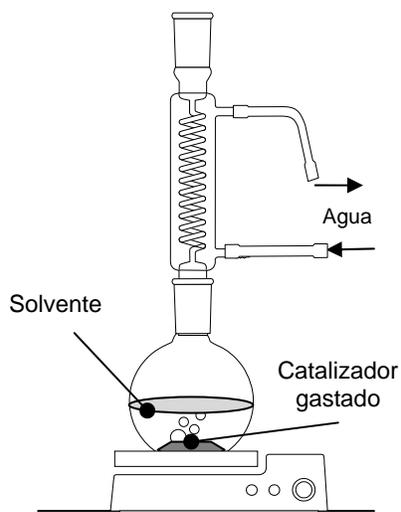


Figura 3.3. Sistema para el lavado del catalizador gastado.

Después de este tratamiento, la mezcla del catalizador lavado y el solvente se filtra al vacío y se lava con el mismo solvente para separar el catalizador lavado del solvente y así cuantificar la cantidad de hidrocarburos extraídos.



3.6 Tratamiento de adsorción-desorción con carbón activado

En la literatura se ha reportado un tratamiento para obtener un producto concentrado de molibdeno que consiste en la lixiviación de este elemento y su adsorción a través del contacto con carbón activado ^[20, 21], posterior a este proceso, dónde las impurezas quedan en solución y el molibdeno es adsorbido en el carbón activado, el molibdeno se desorbe con la adición de hidróxido de amonio para la formación del polimolibdato de amonio y la posterior calcinación para descomponer esta sal en trióxido de molibdeno.

Esta técnica es adicionada al procedimiento propuesto en la presente investigación, con la finalidad de adsorber el molibdeno y mantener las sales de vanadio en solución y con ello evaluar la viabilidad de su aplicación con este tipo de catalizador.

Se realizaron tres reacciones ($Rn-\alpha$, $Rn-\beta$ y $Rn-\gamma$) bajo las mismas condiciones de cantidad de reactivos, temperatura y tiempo de reacción; una vez obtenida la fase acuosa, concentrada en vanadatos y molibdatos, se varió el pH de la solución con valores de 8, 4 y 2 mediante la adición de HCl para entonces realizar la adsorción con carbón activado; el procedimiento realizado se describe a continuación:

1. Una cantidad de 14 g de catalizador gastado calcinado a condiciones óptimas, reacciona con 3.0 g de NaOH en un volumen de 50 mL de agua (1.5 M), la reacción se efectúa en un vaso de precipitados durante dos horas, con agitación constante y a temperatura ambiente.
2. Posterior a la reacción alcalina, la suspensión es separada por centrifugación a 1,500 rpm dónde se obtiene el catalizador tratado (P1') y la fase acuosa.



3. El catalizador tratado es secado en un horno y analizado por XRF, mientras que la fase acuosa es acidificada con HCl 37% wt hasta el pH mostrado en la Tabla 3.1 para entonces realizar la adsorción.

Tabla 3.1. Experimentos de adsorción-desorción con carbón activado.

Reacción	CGC ₀ [g]	NaOH [g]	Carbón Activado [g]	pH de Adsorción
<i>Rn-α</i>	14.0	3.0	2.0	8.0
<i>Rn-β</i>	14.0	3.0	2.0	4.0
<i>Rn-γ</i>	14.0	3.0	2.0	2.0

4. La fase acuosa se mezcla con 2.0 g de carbón activado, el proceso de adsorción se lleva a cabo en un vaso de precipitados durante 2 horas con agitación constante.
5. El remanente de este tratamiento es separado en una centrifuga a 1,500 rpm, donde se obtiene el carbón activado de adsorción y un líquido, el cual es acidificado con HCl 37 % wt hasta pH entre 1.5 y 2.0 para precipitar el pentóxido de vanadio (P2').
6. Al carbón activado de adsorción se le agregan 50 mL de NH₄OH al 15% para desorber el molibdeno depositado en él, este proceso se realiza en un vaso de precipitados, con agitación constante durante dos horas, después de esto se separa por centrifugación a 1,500 rpm para recuperar el carbón activado desorbido y el agua de desorción.
7. La fase líquida es calentada durante 30 min hasta 90 °C, luego se deja enfriar a temperatura ambiente y se acidifica a pH cercano a 2 para la precipitación del molibdeno (P3').

La metodología descrita se muestra en el diagrama de bloques de la Figura

3.4.

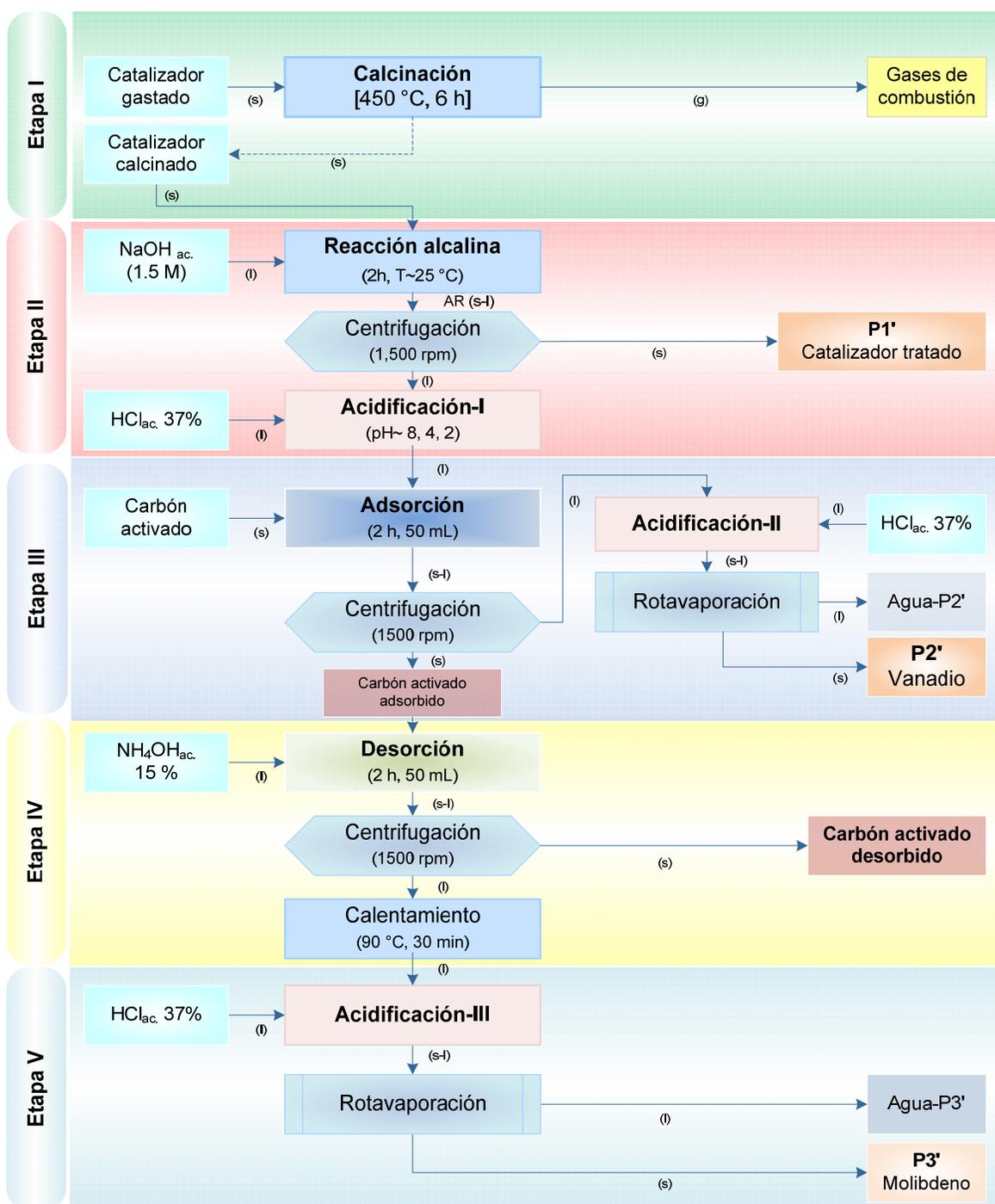


Figura 3.4. Diagrama de bloques de la técnica de adsorción-desorción.



Los productos obtenidos en cada reacción (P1' catalizador tratado, P2' concentrado de vanadio y P3' concentrado de molibdeno') se caracterizan por fluorescencia de rayos X para conocer el contenido relativo de vanadio, níquel y molibdeno en los mismos.

3.7 Técnicas de caracterización

En este apartado se describen brevemente las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización de los productos que se obtuvieron y el tratamiento que se realizó a las muestras que fueron sometidas a dichas técnicas.

3.7.1 Espectroscopia de absorción atómica^[39]

La absorción de la luz por medio de átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos. La espectroscopia de absorción atómica (AAS) se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. La AAS es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y del medio ambiente.

En esta técnica la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con gas combustible y se transporta a una llama en donde se produce la atomización. La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco que consiste en un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno de neón o argón a una presión de 1 a 5 Torr, el cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener.



Para esta técnica las muestras habitualmente se introducen en forma de disoluciones o menos frecuente en forma de una suspensión, la preparación de las muestras que se obtuvieron consiste en el siguiente procedimiento ^[2]:

1. A una muestra de 2.5 g de catalizador gastado se le agregan 12.5 mL de HNO_3 1:1 en un matraz Erlenmeyer y se mezcla.
2. La mezcla se calienta cerca del punto de ebullición con agitación constante y la boca del matraz se cubre con un vidrio de reloj, la digestión se realiza durante dos horas.
3. Después del tratamiento se enfría a temperatura ambiente y se filtra en un embudo, lavando el papel filtro con agua destilada.
4. El líquido obtenido se afora hasta 100 mL en un matraz y se analiza por espectroscopia de absorción atómica, las digestiones se realizaron por triplicado para cada muestra de catalizador calcinado.

3.7.2 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X

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

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



La fluorescencia de rayos X es adecuada para determinar los elementos más ligeros, las dificultades de la detección aumentan progresivamente conforme los números atómicos se hacen menores de 23 (vanadio).

Se utilizó el equipo Alloy Analyzer NITON XLi-800 Series Version 3.7, que cuenta con una fuente radiactiva de isótopos de Americio 241 que emite fluorescencia de rayos X (XRF). La muestra libre de humedad es colocada en una cabina y es radiada con el equipo durante aproximadamente 20 segundos, para la determinación de la cantidad relativa de los metales presentes, cada lectura se debe realizar por triplicado.

3.7.3 Espectroscopia de infrarrojo ^[7]

La espectroscopia infrarroja estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia, esta región del espectro electromagnético abarca la radiación con números de onda entre 12,800 y 100 cm^{-1} , se divide en tres regiones: infrarrojo cercano (12,800-4,000 cm^{-1}), medio (4,000-200 cm^{-1}) y lejano (200-100 cm^{-1}).

Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, esto depende de los átomos involucrados y de la fuerza de cada unión, lo cual causa que los enlaces se estiren, se tuerzan y ocurran otros tipos de vibraciones.

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una unión química, la energía es absorbida por las mismas provocando que continúen vibrando a la misma frecuencia y a una mayor amplitud, pero a niveles cuánticos superiores. Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación.



Un espectro de infrarrojo es un grafico donde en las abscisas se presenta la radiación infrarroja absorbida por las uniones químicas en términos de números de onda de la radiación (de 4000 a 200 cm^{-1}) y en las ordenadas la absorbancia de las mismas.

Por medio de esta técnica es posible determinar los compuestos que se encuentran presentes en una muestra, en esta técnica es necesario mezclar homogéneamente una pequeña fracción de la muestra con KBr y pulverizarla, después de esto con la ayuda de una prensa se hacen pastillas, las cuales son analizadas en un espectrofotómetro Varian 800 FT-IR Scimitar series.

3.7.4 Microscopía electrónica de barrido

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.).

La técnica consiste en enviar un haz de electrones de alta energía sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla.

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en Ciencia de Materiales, como en Ciencia Biomédica. Dentro de la Ciencia de Materiales destacan las aplicaciones en metalurgia, petrología y mineralogía, materiales de construcción, materiales cerámicos tradicionales y avanzados, electrónica y estudio de superficies y composición elemental de sólidos en general.



Esta técnica requiere una preparación previa que consiste en la pulverización de la muestra y formación de pastillas de 18 mm de diámetro con una prensa a una presión aproximada de 5,800 kg/cm² y que la pastilla formada esté libre de humedad, se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900 LV.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos del estudio de las condiciones del proceso de recuperación de vanadio y molibdeno contenidos en el catalizador gastado del proceso de hidrodesulfuración de gasóleos, así como de la caracterización de los productos obtenidos.

4.1 Caracterización del catalizador gastado

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 como se muestra en la Figura 4.1, una muestra pulverizada de catalizador es analizada por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido, con este estudio se detecta el porcentaje de elementos presentes en la misma, de estos resultados se obtiene la cantidad presente en 20 g de catalizador gastado como se muestran en la Tabla 4.1; la memoria de cálculo se observa con detalle en el apéndice A.1.



Figura 4.1. Catalizador gastado de la HDS de gasóleo.

Con los resultados de SEM, se observa un contenido de 4.4% de Ni y 6.64% de Mo, siendo en cantidad mayoritaria el contenido de carbono, oxígeno, azufre y el soporte consistente en aluminio, alrededor del 12.7% corresponde al vanadio.

Tabla 4.1. Cantidad de elementos presentes en 20 g de catalizador gastado.

Elemento	Masa [g]
H	0.513
C	3.675
O	4.638
Al	3.938
Si	0.021
S	2.474
V	2.540
Ni	0.880
Mo	1.327

El espectro de infrarrojo de una muestra de catalizador gastado es presentado en la Figura 4.2.

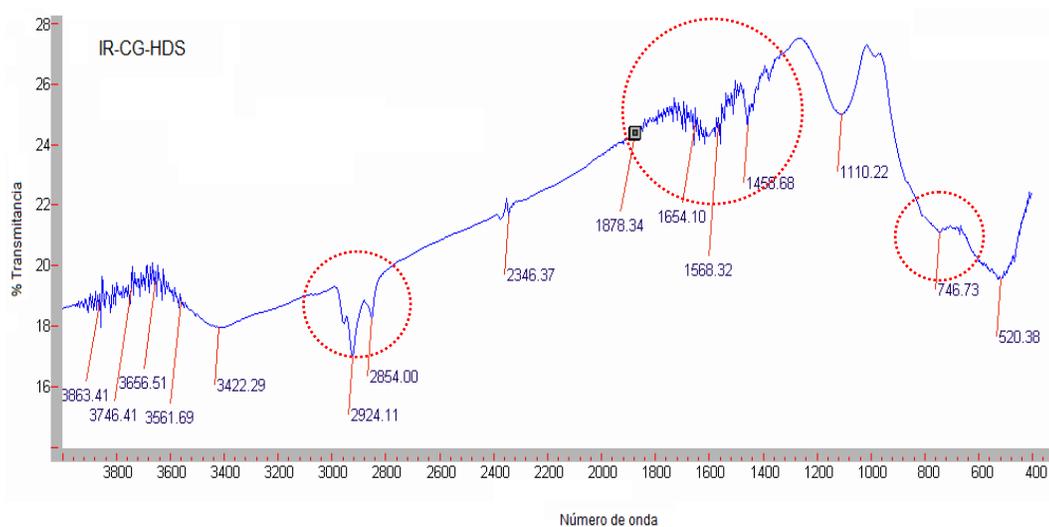


Figura 4.2. Espectro IR del catalizador gastado de la HDS de gasóleo.

Las observaciones del espectro de infrarrojo pueden verse con detalle en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Análisis del espectro de IR del catalizador gastado.

Grupo funcional	Tipo de vibración	Frecuencia característica	Frecuencia observada
Metilos (-CH ₃)	Estiramiento asimétrico	2960	2954.4
	Torsión asimétrica	1460	1458.68
	Torsión simétrica	1380	1377.17
Metilenos (-CH ₂ -)	Estiramiento asimétrico	2925	2924.08
	Estiramiento simétrico	2850	2854
Aromáticos 	Vibración C-H	Sobretonos	Si
		2000-1600	
	Vibraciones C=C estiramiento	1600	1602
		1580	1577.77
1500	1498.69		
Aril tioéter ϕ -S	670	669.3

De la Figura 4.2 y la Tabla 4.2 se puede observar que en el catalizador gastado hay presencia de metilos, metilenos, compuestos aromáticos y azufre enlazado dentro de un hidrocarburo cíclico (representado en la tabla como ϕ), también se confirma la presencia de hidrocarburos mayores a diez carbonos, esto es visible en el número de onda de 750 cm^{-1} .

4.2 Determinación de las condiciones óptimas de calcinación

Los resultados de la variación de la temperatura de calcinación desde 300 hasta $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h, los resultados obtenidos por espectroscopia de absorción atómica y los resultados obtenidos al registrar la pérdida del peso del catalizador gastado durante la etapa de calcinación conforme avanza el tiempo, se analizan en las secciones siguientes.

4.2.1 Temperatura óptima de la calcinación

Los resultados obtenidos de la cantidad final de catalizador después de calcinarlo durante 12 horas a partir de 20 g a distintas temperaturas pueden observarse en la Figura 4.3; en la que se aprecia que la mayor reducción del peso del catalizador gastado inicial se efectúa a temperaturas de 600 y 650 °C.

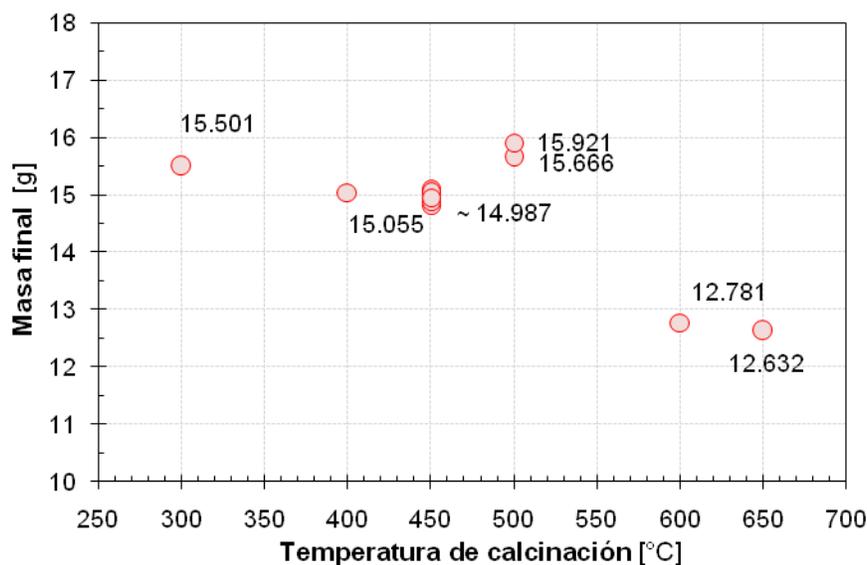


Figura 4.3. Cantidad de catalizador gastado calcinado a diferentes temperaturas de calcinación.

Se observa que conforme aumenta la temperatura de calcinación a 300, 400 y 450 °C, la cantidad de hidrocarburos eliminados va en aumento siendo eliminado el 22.5, 24.7 y 25.1% del peso inicial respectivamente, esta tendencia no se observa a 500 °C donde el porcentaje de eliminación se reduce hasta 21 %, el comportamiento continua para temperaturas de 600 y 650 °C, donde la cantidad final de catalizador calcinado es de 12.78 y 12.63 g, lo que en términos de porcentaje de eliminación constituye 36.1 y 36.9% respectivamente.

El comportamiento fuera de tendencia observado a 500 °C de calcinación, puede atribuirse a que a temperaturas cercanas a 500 °C se presenta la formación de carburos y/o sulfuros de aluminio, níquel y/o molibdeno que tienen puntos de ebullición mayores e impiden la eliminación eficiente de estos elementos.

El contenido de vanadio en el catalizador calcinado al variar la temperatura de calcinación se cuantificó mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica, en la Figura 4.4 se observan los mg de vanadio por gramo de catalizador en función de la temperatura de calcinación.

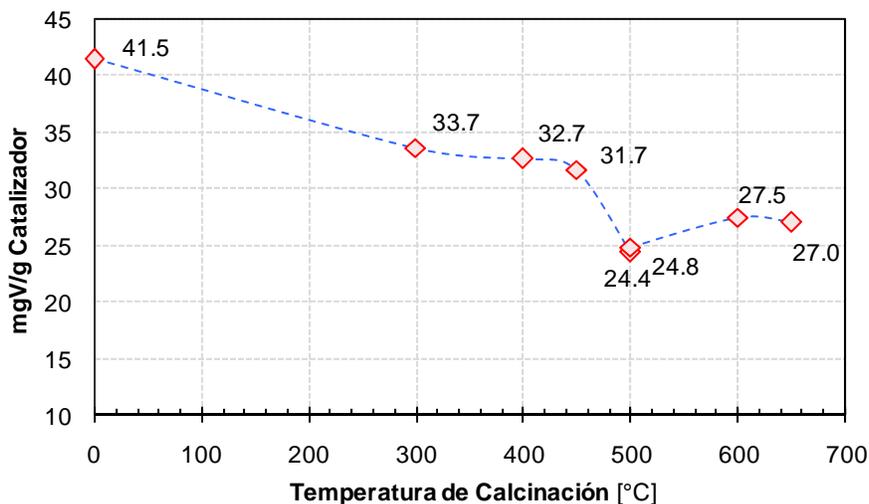


Figura 4.4. Cantidad de vanadio por gramo de catalizador con la temperatura de calcinación variable.

Para estos resultados se observa que el contenido de vanadio se ve reducido conforme aumenta la temperatura desde 41.5 mg en el catalizador gastado sin calcinar hasta 31.7 mg a 450 °C, a 500 °C se alcanza una pérdida máxima del contenido de vanadio siendo de 34.9%, la tendencia en la disminución del contenido de vanadio se reanuda a temperaturas de 600 y 650 °C.



Debido a estas observaciones se recomienda realizar la calcinación a condiciones más bajas de temperatura, por ejemplo 450 °C donde se tiene una pérdida de hidrocarburos del 25% y el contenido de vanadio perdido no es significativo en comparación con temperaturas más altas de 650 °C, donde a pesar de tener una mayor pérdida de hidrocarburos de igual modo se tiene una disminución significativa del contenido de vanadio en el catalizador.

4.2.2 Tiempo óptimo de la calcinación

Con base en los resultados de la cantidad final de catalizador gastado calcinado y del contenido de vanadio contenido en el mismo al variar la temperatura, se eligió operar a 450 °C para determinar a qué tiempo es necesaria la calcinación.

Los resultados de la cantidad resultante de catalizador después cada hora de calcinación se observan en la Figura 4.5, en la cual es visible una pérdida del peso del catalizador de un 22% en la primera hora de tratamiento, la cantidad de hidrocarburos eliminados aumenta conforme el tiempo de calcinación avanza, para dos y tres horas las pérdidas del peso del catalizador son de 23.76 y 24.23% respectivamente, permaneciendo constante a partir de las 4 horas con una pérdida del 25.15 % de la cantidad inicial del catalizador gastado.

Con estas observaciones se determina que con cuatro horas de calcinación es suficiente para que se obtenga la máxima eliminación de hidrocarburos.

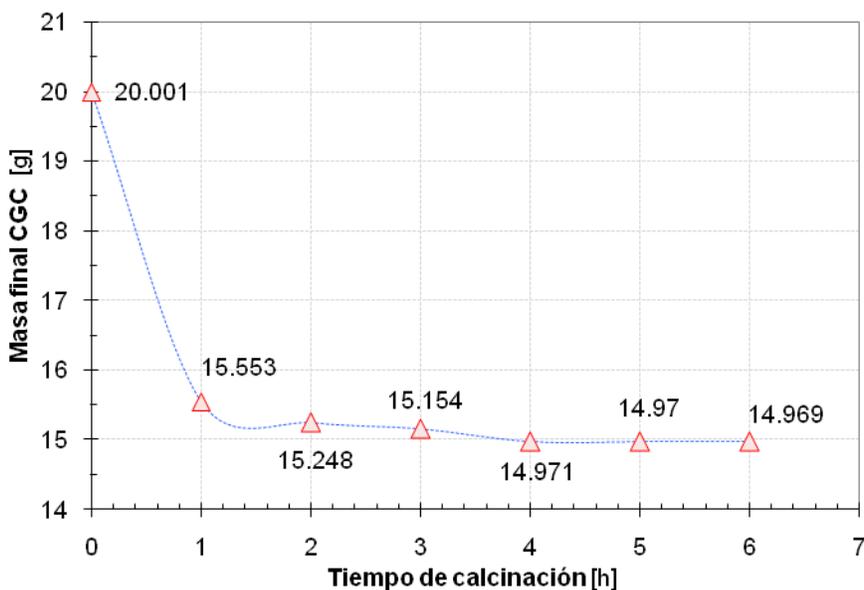


Figura 4.5. Cantidad de catalizador gastado calcinado a diferentes tiempos de calcinación.

4.2.3 Caracterización del catalizador gastado calcinado a las condiciones óptimas de calcinación

Determinadas las condiciones de temperatura y tiempo 450 °C y 4 h como las óptimas, se caracteriza el catalizador calcinado por medio de microscopía electrónica de barrido para comparar las cantidades y elementos presentes antes y después de la calcinación.

El catalizador gastado durante la calcinación puede observarse en la Figura 4.6 (a), mientras que una vez calcinado a condiciones óptimas puede verse en la Figura 4.6 (b), de la cual se observa la pérdida de la coloración negra característica de los hidrocarburos depositados en el catalizador, siendo ahora una coloración verde la que predomina.



(a)



(b)

Figura 4.6. (a) Catalizador gastado durante la etapa de calcinación.
(b) Catalizador gastado calcinado a condiciones óptimas de temperatura y tiempo.

Bajo condiciones adecuadas de calcinación la cantidad promedio obtenida de catalizador es de 14.987 g, sin embargo para encontrar las mejores condiciones de la reacción alcalina se toman como base únicamente 14 g de catalizador gastado calcinado para tener una base común en todas las reacciones. De acuerdo a los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido aplicada a una muestra se presentan en la Tabla 4.3 la cantidad de elementos presentes 14 g de catalizador gastado calcinado.

En la Figura 4.7 se muestra la comparación de la cantidad de elementos contenidos inicialmente en 20 g de catalizador gastado y la cantidad presente de cada elemento después de la calcinación a condiciones óptimas.

Tabla 4.3. Cantidad de elementos presentes en 14 g de catalizador gastado calcinado.

Elemento	Masa [g]
H	0.000
C	1.088
O	3.991
Al	3.688
Si	0.019
S	0.864
V	2.314
Ni	0.840
Mo	1.197

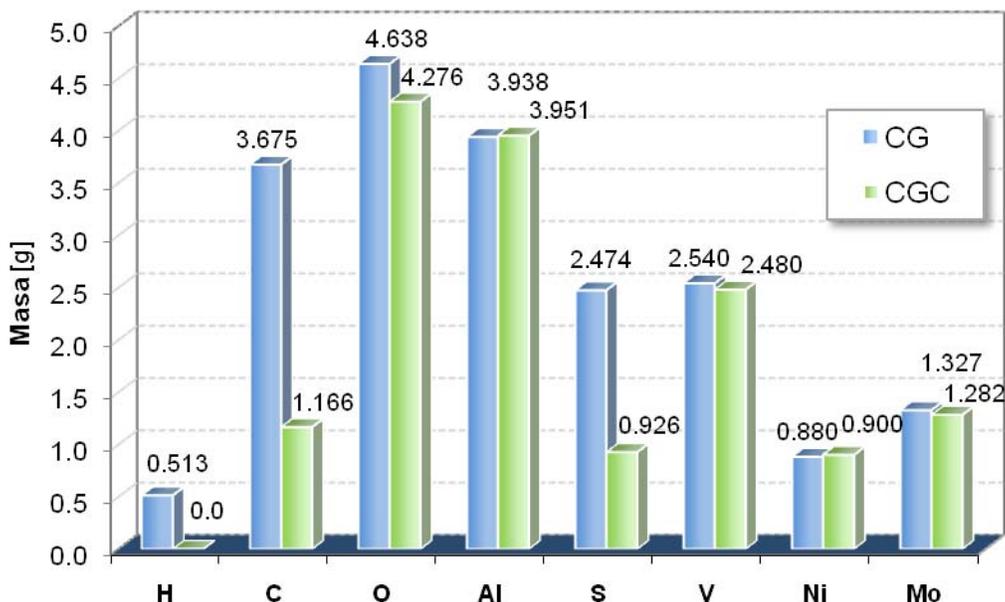


Figura 4.7. Comparación de la cantidad de elementos antes y después de la calcinación.

De esta comparación es importante resaltar la eliminación de hidrógeno debido a las altas temperaturas a las que es sometido el catalizador, con lo cual se observa que una gran cantidad de hidrocarburos han sido eliminados.



De igual modo se observa una pérdida del 68.3 % del contenido de carbono lo que sugiere una considerable eliminación de este elemento, sin embargo una cantidad queda remanente en el catalizador debido posiblemente a la presencia de carburos de vanadio, molibdeno y níquel. La cantidad de azufre es igualmente reducida en un 62.6% siendo una pequeña cantidad la que queda aún en el catalizador debido muy posiblemente por la presencia de sulfuros, una disminución en el contenido de oxígeno también es evidente al pasar de 4.638 a 4.276 g.

El vanadio depositado en el catalizador no sufre una variación significativa al presentar una reducción mínima de 2.4% con respecto a la cantidad inicial de este elemento, en el caso de los componentes del catalizador la disminución de la cantidad de molibdeno también es pequeña siendo de 3.4%, lo cual indica que las cantidades de estos dos metales permanecen prácticamente constantes antes y después de la calcinación a condiciones óptimas, únicamente decreciendo en valores mínimos.

En el caso del aluminio, el cual forma parte del soporte del catalizador, se presenta una cantidad mayor después de la calcinación que corresponde a un 0.32%, sin embargo un aumento de la cantidad de aluminio no es posible lo que sugiere un error sistemático en las lecturas SEM ya que en esta técnica se miden promedios. El níquel, el cual es el promotor del catalizador, presenta un comportamiento similar al observarse una variación de 2.23%, en ambos casos no son significativas estas variaciones por lo que las cantidades antes y después del tratamiento de calcinación pueden ser consideradas constantes.

A una muestra del catalizador gastado calcinado se le realizó un análisis por espectroscopia de infrarrojo, cuyo espectro se muestra en la Figura 4.8. En este espectro es visible una desaparición de los picos característicos de hidrocarburos en la región de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, los picos mostrados en la Tabla 4.2

no son observables en este nuevo espectro, lo que indica la remoción de hidrocarburos debido al proceso de calcinación.

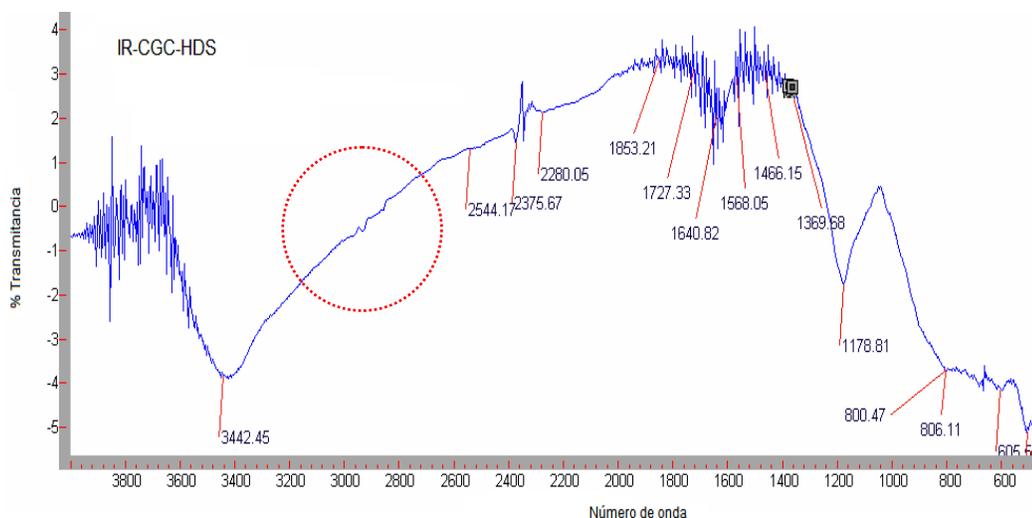


Figura 4.8. Espectro IR del catalizador gastado calcinado a condiciones óptimas.

4.3 Determinación del compuesto adecuado para la reacción alcalina

En esta sección se presentan los resultados de conversión y pureza de productos obtenidos al realizar pruebas con distintas soluciones acuosas para encontrar el sistema adecuado para la extracción de vanadio.

4.3.1 Caracterización del V_2O_5 puro

Una muestra de V_2O_5 en polvo, de Fermont S. A., se caracterizó por XRF con la finalidad de conocer la pureza de tal reactivo, en la Tabla 4.4 se observan los porcentajes en masa de los elementos detectados.

Tabla 4.4. Metales contenidos en el V_2O_5 puro por XRF.

Especie	% wt
Mo	0.093
Nb	0.180
Cr	0.597
V	96.985
Otros ¹	1.93

Los experimentos realizados para determinar el mejor sistema se observan en la Tabla 4.5, en estos experimentos se siguió la metodología de la Figura 3.2, descrita en el desarrollo experimental.

Tabla 4.5. Experimentos para determinar el compuesto alcalino adecuado.

Compuesto	Masa [g]	M [mol/L]	θ [h]	T [° C]
NaOH	0.440	0.222	2	~25
NH ₄ OH	0.385	0.221	2	~25
KOH	0.617	0.219	2	~25
Na ₂ CO ₃	0.583	0.110	2	~25

De acuerdo a las pruebas mostradas en la Tabla 4.5, se obtuvieron los resultados de conversión del V_2O_5 presentados en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Conversión del V_2O_5 con distintos compuestos.

Solución	Pv1 [g]	Pv2 [g]	V_2O_5 Reacciona	% Conversión
NaOH	0.070	1.557	0.932	93.014
NH ₄ OH	0.866	0.680	0.134	13.400
KOH	0.099	1.519	0.946	90.526
Na ₂ CO ₃	0.086	1.565	0.916	91.417

¹ Paladio, Zirconio y Bismuto.

De los resultados mostrados en la Tabla 4.6 se observa que la reacción con solución de hidróxido de sodio presenta la mayor conversión, que es de 93.0%, para la reacción ácido-base del pentóxido de vanadio; La de hidróxido de amonio la menor conversión, en el resto de ellas se ubica por encima del 90%.

Un análisis de fluorescencia de rayos X aplicado al pentóxido de vanadio recuperado por precipitación (Pv2) y el producto que no reaccionó (Pv1) es mostrado en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Pureza de los productos Pv1 y Pv2 con distintos compuestos.

Solución	Pv1	Pv2
	% wt V	% wt V
NaOH	97.263	95.560
NH ₄ OH	96.593	94.497
KOH	93.360	95.140
Na ₂ CO ₃	96.920	95.377
V ₂ O ₅	96.985	

De la Tabla 4.7 se observa que el pentóxido de vanadio contiene cerca del 97% en peso de vanadio y que los productos obtenidos cuando se usa hidróxido de sodio en la reacción, presentan una pureza ligeramente mayor que el resto de los productos obtenidos y más cercana a la pureza del pentóxido de vanadio usado como referencia, lo que es un indicio de la alta conversión alcanzada y bajo contenido de impurezas.

Por lo tanto, entre el hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, hidróxido de potasio y carbonato de sodio se elige el NaOH por su alta conversión, bajo costo y disponibilidad.

4.4 Determinación de las condiciones óptimas de la reacción alcalina

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la cantidad de catalizador tratado (P1) y producto concentrado de vanadio y molibdeno (P2), así como la cantidad de elementos presentes en este último, también se muestran los experimentos realizados para determinar las condiciones óptimas de tiempo, concentración y temperatura de la reacción alcalina, utilizando soluciones de hidróxido de sodio.

4.4.1 Tiempo óptimo de la reacción alcalina

Los experimentos realizados y las condiciones a las cuales se efectuaron para determinar el tiempo óptimo de la reacción, son mostrados en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Experimentos para determinar el tiempo óptimo de la reacción alcalina.

Reacción	Masa CGC₀ [g]	θ [h]	NaOH [g]	T [° C]
<i>Rn-A₁</i>	14.022	1.0	3.023	~25 °C
<i>Rn-A₂</i>	14.018	2.0	3.027	~25 °C
<i>Rn-A₃</i>	14.005	4.0	3.136	~25 °C
<i>Rn-A₄</i>	14.007	5.0	3.058	~25 °C
<i>Rn-A₅</i>	14.004	8.0	3.037	~25 °C

La cantidad obtenida de catalizador tratado (P1) y del producto concentrado de metales recuperados (P2) son mostrados en la Tabla 4.9, donde también se muestra el pH inicial de la solución remanente del reactor y el pH alcanzado después del proceso de acidificación para observar la cantidad de HCl necesario para alcanzar un pH entre 1.5 y 2.0.

Tabla 4.9. Resultados de la variación del tiempo de la reacción alcalina.

Reacción	θ [h]	P1 [g]	P2 [g]	HCl [mL]	pH _{inicial}	pH _{final}
<i>Rn-A₁</i>	1.0	13.022	5.090	2.4	11.061	1.842
<i>Rn-A₂</i>	2.0	13.142	4.077	1.3	9.711	2.113
<i>Rn-A₃</i>	4.0	14.045	4.000	1.0	8.64	1.706
<i>Rn-A₄</i>	5.0	12.598	4.179	1.0	7.755	1.971
<i>Rn-A₅</i>	8.0	13.868	4.237	0.8	6.858	1.873

De la Tabla 4.9 se observa que a solo una hora de reacción se obtiene una mayor cantidad del producto concentrado de vanadio y molibdeno (P2), y dónde también se requiere mayor volumen de HCl para alcanzar las condiciones necesarias de pH para precipitar los óxidos de vanadio y molibdeno.

La cantidad en gramos de cada elemento presente en el producto 2 al variar el tiempo de reacción, de acuerdo a los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido, se muestra en la Tabla 4.10.

De los resultados de la Tabla 4.10 se observa que en promedio se encuentran 0.31 g de carbono en cada tratamiento no observándose una variación significativa de este elemento a lo largo de los distintos tratamientos, las mayores cantidades obtenidas de cloro y sodio son observadas a 1 y 2 horas de tratamiento en las cuales los niveles de NaCl formado son más altos.

En el caso del aluminio no hay una cantidad significativa en el producto de interés debido a que no se solubiliza, para el azufre no existe una tendencia clara con respecto al tiempo de la reacción, únicamente un máximo a una hora de reacción que corresponde al 0.435 g.

Tabla 4.10. Elementos presentes en el producto 2 a distintos tiempos de reacción.

Elementos presentes [g]					
	Rn A ₁	Rn A ₂	Rn A ₃	Rn A ₄	Rn A ₅
θ [h]	1 h	2 h	4 h	5 h	8 h
C	0.336	0.356	0.259	0.280	0.320
O	1.495	0.764	0.877	1.059	1.064
Na	0.554	0.442	0.265	0.311	0.445
Al	0.078	0.004	0.003	0.000	0.003
S	0.435	0.140	0.155	0.168	0.312
Cl	0.553	0.582	0.073	0.084	0.130
V	1.109	1.198	1.558	1.380	1.191
Fe	0.102	0.089	0.119	0.112	0.068
Ni	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000
Mo	0.432	0.502	0.691	0.786	0.705
Masa P2	5.090	4.077	4.000	4.179	4.237

En el caso de los elementos de interés, la presencia de vanadio en el producto 2 se observa que va aumentando hasta las cuatro horas de reacción donde la cantidad máxima es de 1.558 g, al aumentar el tiempo la cantidad disminuye hasta 1.191 g a ocho horas de reacción; en el caso del molibdeno un máximo de 0.786 g se observa a las cinco horas de reacción mientras que a las ocho horas se tiene la presencia de solo 0.705 g de molibdeno.

Para observar una tendencia más clara de la recuperación de estos metales de interés, se calcula el porcentaje de recuperación de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{g Elemento en P2}}{\text{g Elemento en CGC}} * 100 \% \quad (5)$$

Los porcentajes de recuperación de vanadio y molibdeno a cada tiempo de reacción se muestran en la Figura 4.9.

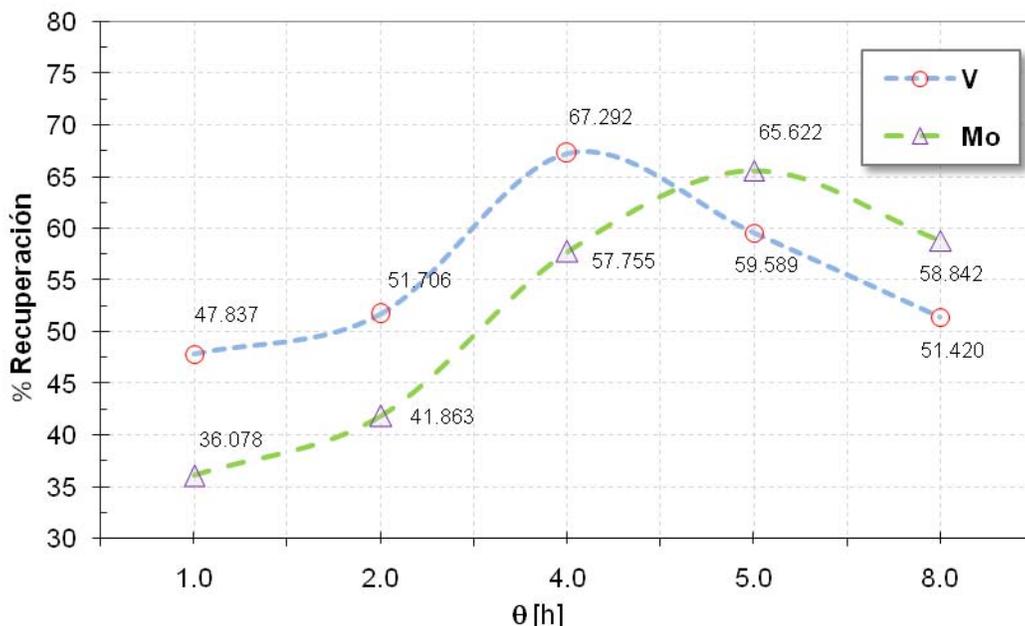


Figura 4.9. % de recuperación de V y Mo con variación del tiempo de reacción.

Ambas curvas presentan un comportamiento similar salvo por el desplazamiento de la curva de porcentajes de recuperación de molibdeno que se presenta desplazada hacia la derecha.

De la Figura 4.9 es evidente que la mayor recuperación de vanadio se lleva a cabo a condiciones de cuatro horas de reacción dónde se recupera el 67.3%, es decir 1.558 g de vanadio en el producto 2 de los 2.315 g presentes inicialmente en el catalizador gastado calcinado.

Un comportamiento análogo es observable para el molibdeno dónde la recuperación asciende hasta un máximo de 65.6% a las cinco horas de reacción, que corresponden a 0.786 g del producto P2, para después reducirse a las 8 horas hasta 58.8 %.

A mayor tiempo de reacción la recuperación de vanadio y molibdeno desciende debido posiblemente a un desplazamiento del equilibrio hacía la formación de pentóxido de vanadio y trióxido de molibdeno de acuerdo a las ecuaciones 1 y 3.

Obtenidos estos resultados se hace evidente una intersección en las tendencias de recuperación de ambos elementos ya que los máximos se presentan a distintas condiciones, esta intersección se presenta aproximadamente a 4.5 horas de reacción dónde la recuperación para ambos elementos es de alrededor a 63%.

Los productos obtenidos se muestran en la Figura 4.10, dónde se observa que presentan una coloración naranja ladrillo característica del pentóxido de vanadio, excepto a 5 y 8 horas dónde la cantidad de molibdeno presente es mayor y por ende la tonalidad se torna más oscura.

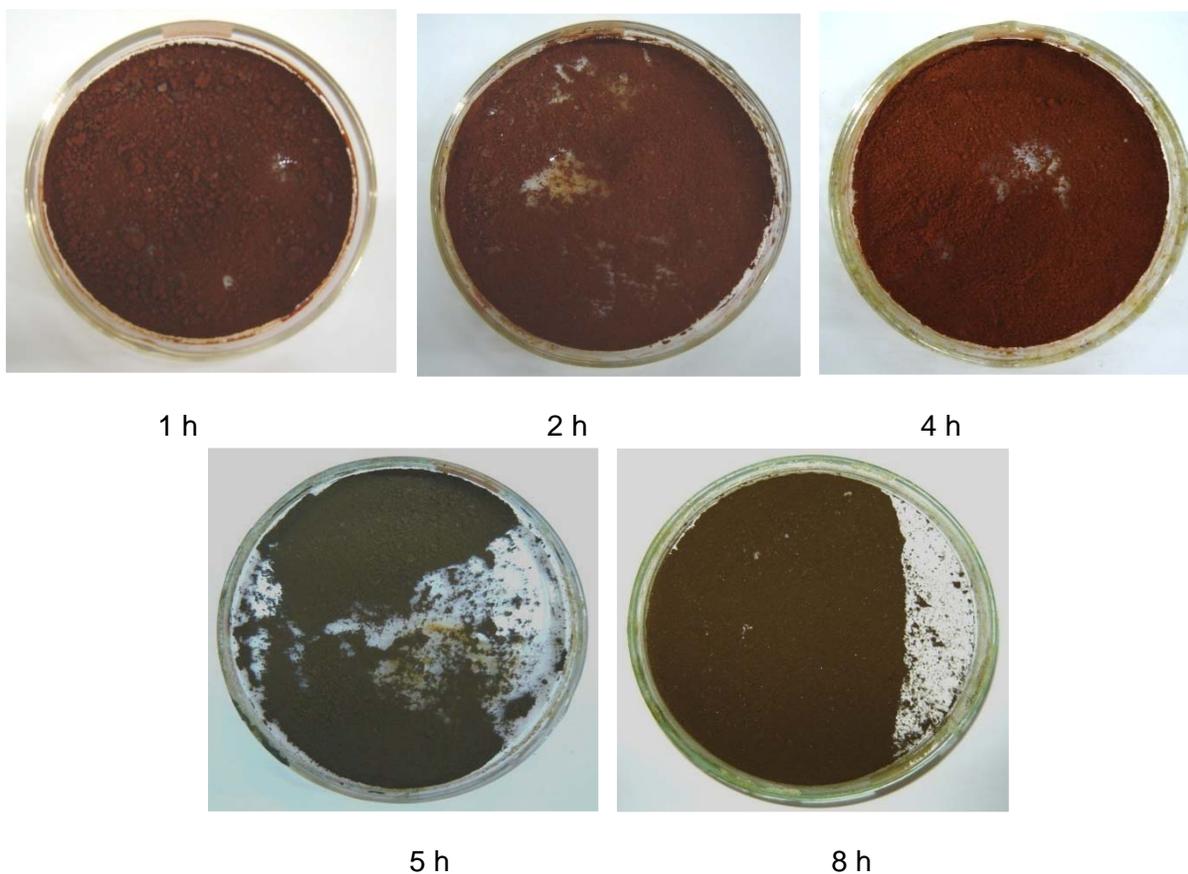


Figura 4.10. Productos concentrados de V y Mo (P2). Variación del tiempo de la reacción.

4.4.2 Cantidad óptima de hidróxido de sodio

Los experimentos llevados a cabo al variar la concentración de hidróxido de sodio desde la cantidad estequiométrica para extraer vanadio y molibdeno, que es de 3 g de NaOH, hasta 10 g, se observan en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Experimentos para determinar la cantidad óptima de NaOH.

Reacción	Masa CGC ₀ [g]	θ [h]	NaOH [g]	T [° C]
<i>Rn-B₁</i>	14.018	2.0	3.027	~25 °C
<i>Rn-B₂</i>	14.070	2.0	4.039	~25 °C
<i>Rn-B₃</i>	14.006	2.0	5.020	~25 °C
<i>Rn-B₄</i>	14.058	2.0	10.024	~25 °C

Los resultados en gramos de producto concentrado de vanadio y molibdeno (P2) se muestran en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Resultados de la variación de la cantidad de NaOH.

Reacción	NaOH [g]	P1 [g]	P2 [g]	HCl [mL]	pH _{inicial}	pH _{final}
<i>Rn-B₁</i>	3.027	13.142	4.077	1.3	9.711	2.113
<i>Rn-B₂</i>	4.039	13.343	6.713	4.1	11.495	1.443
<i>Rn-B₃</i>	5.020	12.603	8.732	5.7	11.859	1.558
<i>Rn-B₄</i>	10.024	11.198	15.721	16.1	13.66	1.331

La Tabla 4.12 muestra que las cantidades más altas del producto de interés (P2) se obtienen a mayores concentraciones de NaOH debido al alto contenido de NaCl formado en la etapa de acidificación, análogamente las mayores cantidades de HCl necesario para reducir el pH se presentan también a altas concentraciones de sosa debido a la gran cantidad de NaOH que queda sin reaccionar presente en el agua remanente del reactor.

Los elementos presentes en el producto final son mostrados en la Figura 4.11.

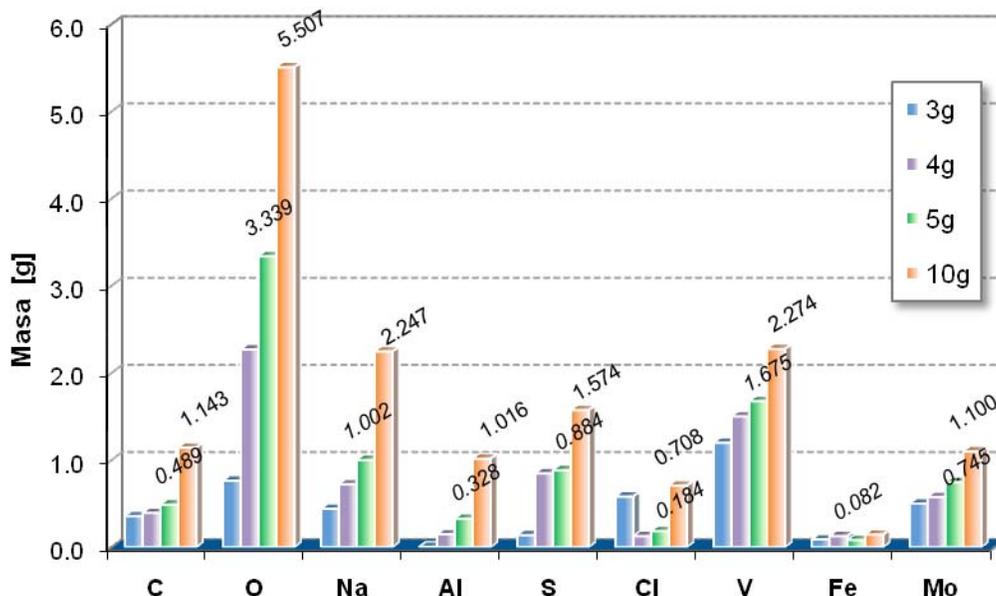


Figura 4.11. Elementos presentes en el producto 2 a distintas cantidades de NaOH.

En la Figura 4.11 se observa que los niveles de vanadio y molibdeno presente en el producto final se muestran proporcionales a la cantidad de hidróxido de sodio usado para la extracción, también el carbono, oxígeno, aluminio y azufre, lo que indica que a mayores cantidades de este compuesto estos elementos están siendo extraídos también, el sodio presenta este mismo comportamiento debido a que queda una gran cantidad de sosa sin reaccionar.

El hierro también se encuentra presente en el producto de interés, oscila en una cantidad promedio de 0.11 g sin presentar variaciones significativas, en la Figura 4.12 se muestra los porcentajes de recuperación de vanadio, molibdeno y aluminio.

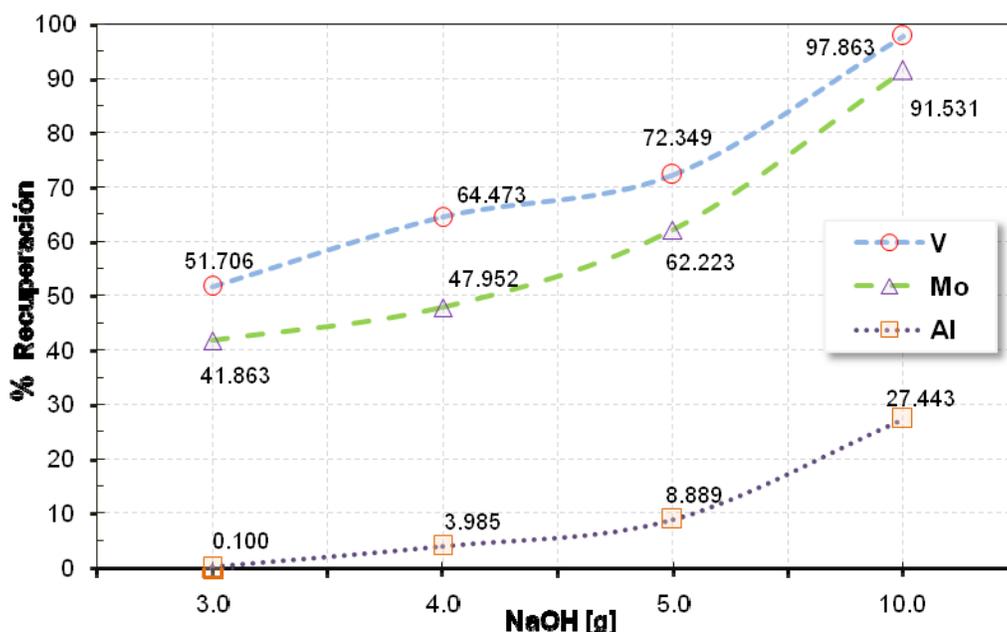


Figura 4.12. % de recuperación de V, Mo y Al con la variación de NaOH.

Estos resultados muestran que el soporte conformado por $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se solubiliza y extrae en forma proporcional a la cantidad de hidróxido de sodio usado para extraer vanadio y molibdeno desde 0.1% con 3 g de NaOH hasta 27.4% con 10 g.

Los materiales de interés muestran una recuperación ascendente conforme aumenta la cantidad de NaOH hasta 10 g, teniendo recuperaciones del 97.9% y 91.5% para vanadio y molibdeno respectivamente, lo que sugiere la conveniencia de utilizar concentraciones por encima de la cantidad estequiométrica.

Los productos 2 obtenidos durante cada tratamiento con la variación de NaOH se muestran en la Figura 4.13, observándose de igual modo que en los productos de la Rn-A_i la coloración característica del pentóxido de vanadio que predomina en el sólido.

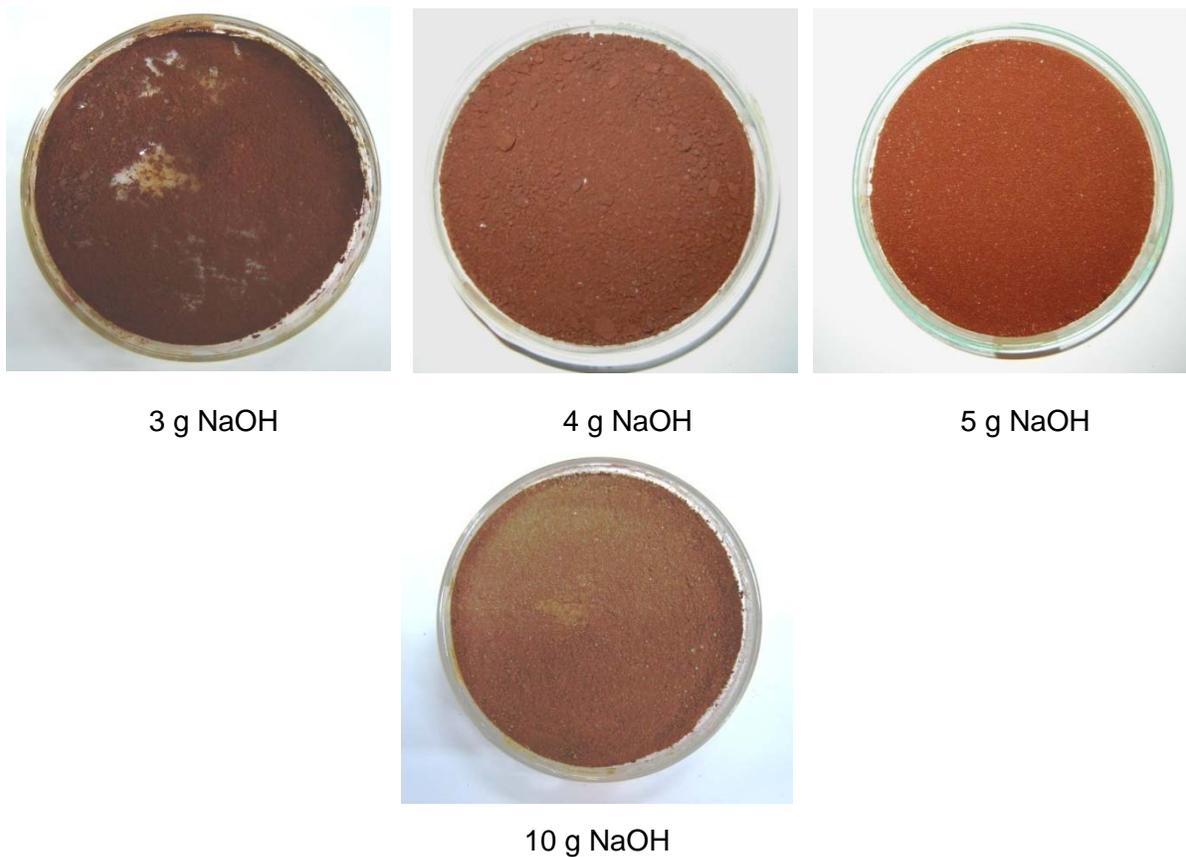


Figura 4.13. Productos concentrados de V y Mo (P2). Variación de la concentración de NaOH.

4.4.3 Temperatura óptima de la reacción alcalina

Los experimentos realizados al variar la temperatura de la reacción manteniendo el resto de las condiciones constantes se pueden observar en la Tabla 4.13, al realizar estos experimentos se obtienen los resultados de la cantidad de catalizador tratado (P1) y cantidad de producto concentrado de vanadio y molibdeno (P2) presentados en la Tabla 4.14.

Tabla 4.13. Experimentos para determinar la temperatura óptima de la reacción alcalina.

Reacción	Masa CGC ₀ [g]	θ [h]	NaOH [g]	T [° C]
<i>Rn-C₁</i>	14.070	2.0	4.039	~25
<i>Rn-C₂</i>	14.006	2.0	4.000	100
<i>Rn-C₃</i>	14.004	2.0	4.013	150

Tabla 4.14. Resultados de la variación de la temperatura de la reacción.

Reacción	T [°C]	P1 [g]	P2 [g]	HCl [mL]	pH _{inicial}	pH _{final}
<i>Rn-C₁</i>	~25	13.343	6.713	4.100	11.495	1.443
<i>Rn-C₂</i>	100	11.028	6.909	3.200	9.487	1.540
<i>Rn-C₃</i>	150	11.367	6.422	3.200	9.705	1.591

De la Tabla 4.14 se observa que la mayor cantidad de producto dos es obtenida a 100 °C, esto implica que al mantenerse constante la concentración de NaOH parte de lo obtenido en el concentrado de metales corresponde a lo extraído al catalizador tratado, por ello se observa que a esta temperatura hay una menor cantidad de catalizador tratado.

La cantidad de elementos presente en cada producto se muestran en la Figura 4.14, estos fueron calculados a partir de los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido.

En este gráfico se observa una ligera tendencia a obtener una mayor cantidad de vanadio, molibdeno y también hierro presentes a condiciones de 100 °C al ser de 2.211, 1.139 y 0.314 gramos los que están contenidos respectivamente, para los compuestos de interés esta tendencia se corrobora al observar los porcentajes de recuperación de la Figura 4.15.

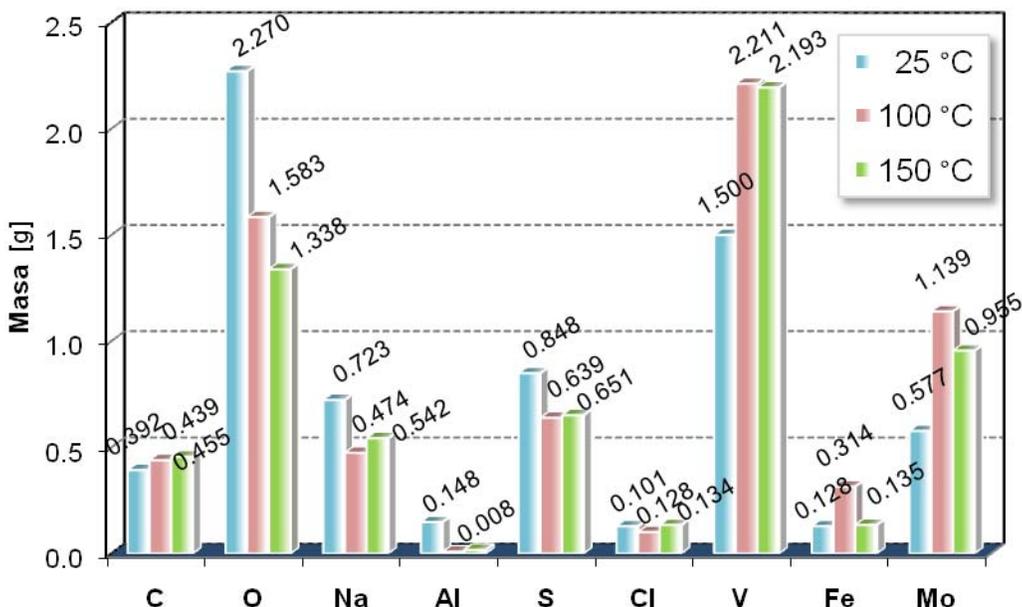


Figura 4.14. Elementos presentes en el producto 2 a distintas temperaturas de reacción.

De acuerdo a la Figura 4.14 también se observa que no se presenta una variación significativa en la cantidad de carbono y cloro presente en las distintas temperaturas a las que se lleva a cabo la reacción.

Los porcentajes de recuperación de vanadio y de molibdeno son mostrados en la Figura 4.15, de la cual se tienen las siguientes observaciones:

Los valores máximos de recuperación son visiblemente para ambos elementos a condiciones de 100 °C dónde se presentan recuperaciones por encima del 95%, esto se debe a que los vanadatos y molibdatos formados en la reacción alcalina son mayoritariamente solubles a temperaturas cercanas al punto de ebullición del agua, a condiciones mayores de temperatura puede ocurrir un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de pentóxido de vanadio y trióxido de molibdeno ya que los porcentajes de recuperación descienden a esta temperatura, las tendencias son análogas para ambos elementos.

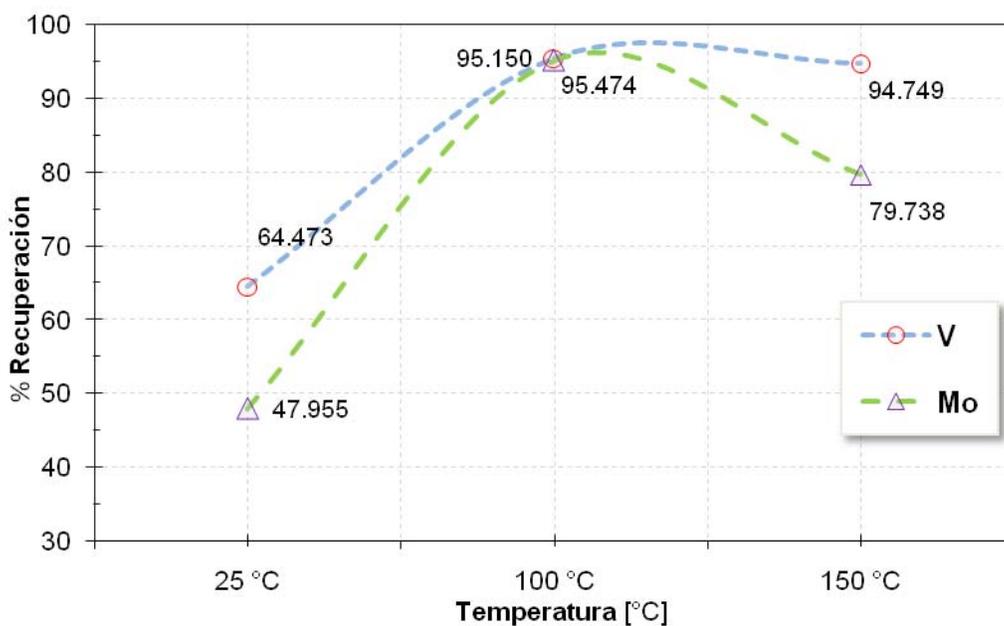


Figura 4.15. % de recuperación de V y Mo con la variación de la temperatura.

Los productos obtenidos para el conjunto de reacciones Rn-C_i son mostrados en la Figura 4.16.

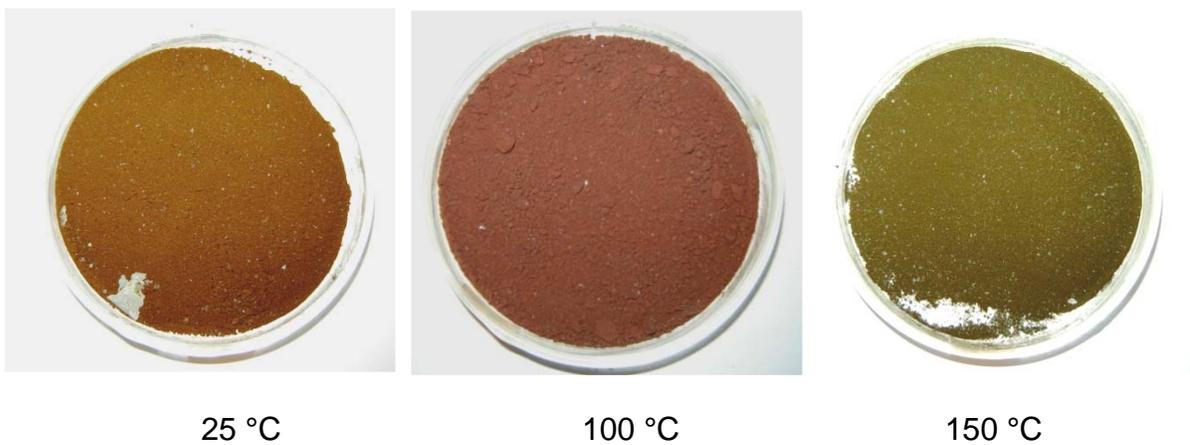


Figura 4.16. Productos concentrados de V y Mo (P2). Variación de la temperatura de reacción.

4.5 Balance de materia de Rn-A₂ y Rn-A₅

Con un análisis por microscopía electrónica de barrido aplicado a los productos P1 para las reacciones Rn-A₂ y Rn-A₅ se calculó el balance de materia mostrado en las Tablas 4.15 y 4.16 de acuerdo al diagrama de bloques de la Figura 4.17.

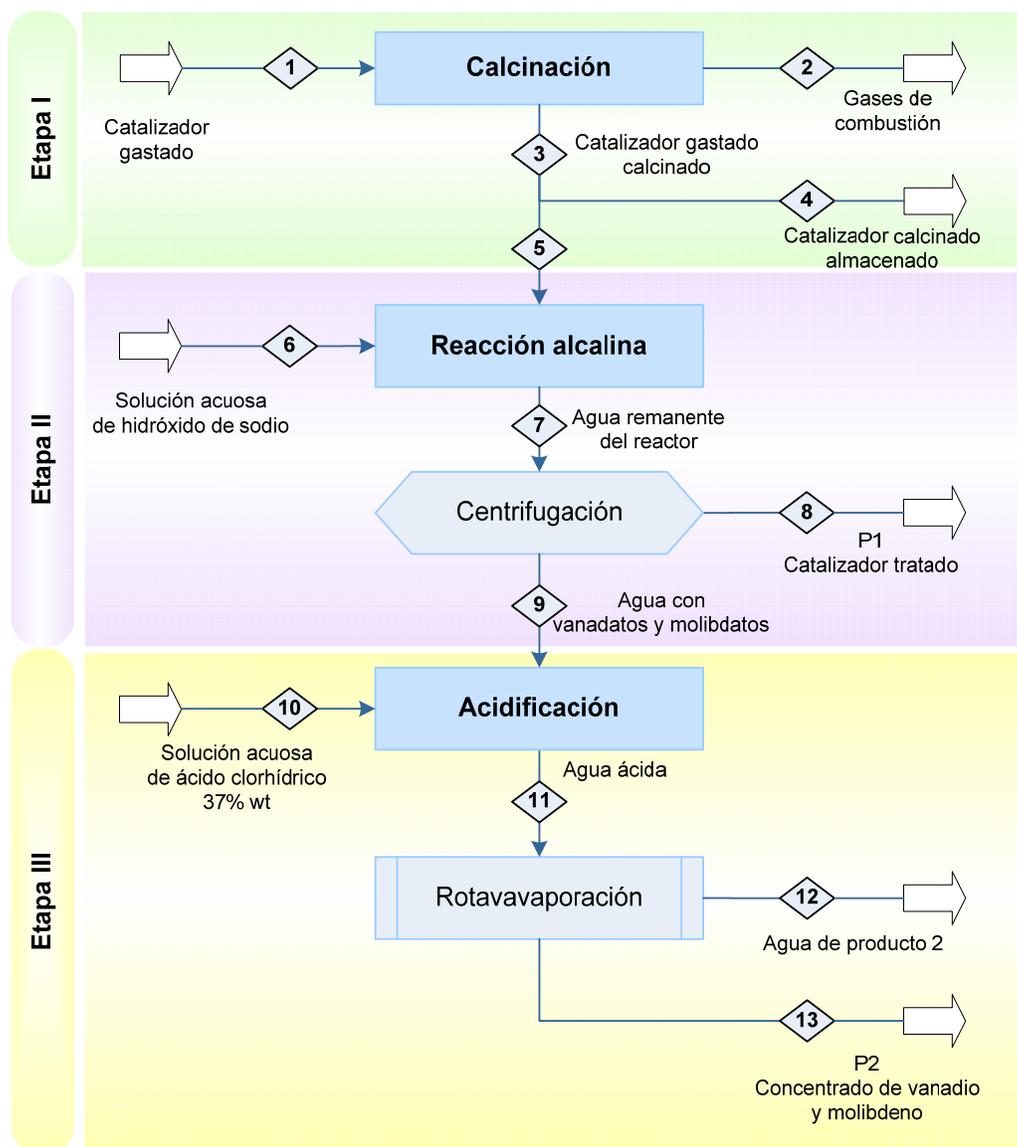


Figura 4.17. Diagrama de bloques para el cálculo del balance de materia.



Tabla 4.15. Balance de materia de Rn-A₂.

Elemento	Corriente [g]													Entrada [g]	Salida [g]	Δm [g]
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13			
H	0.513	0.513	--	--	--	5.578	5.578	--	5.578	0.125	5.703	4.034	--	6.215	4.547	1.668
C	3.675	2.510	1.166	0.076	1.089	0.000	1.089	1.090	--	--	--	--	0.356	3.675	4.032	-0.357
O	4.638	0.361	4.276	0.280	3.996	44.877	48.873	3.621	45.252	0.866	46.118	32.020	0.764	50.380	37.046	13.334
Al	3.938	--	3.938	0.246	3.692	--	3.692	3.692	--	--	--	--	0.004	3.938	3.942	-0.003
Si	0.021	0.001	0.020	0.001	0.019	--	0.019	0.016	0.003	--	0.003	--	0.003	0.021	0.021	--
S	2.474	1.548	0.926	0.061	0.865	--	0.865	0.651	0.214	--	0.214	0.074	0.140	2.474	2.474	--
V	2.540	0.060	2.480	0.162	2.317	--	2.317	1.462	0.855	--	0.855	--	1.198	2.540	2.882	-0.343
Ni	0.880	--	0.880	0.039	0.841	--	0.841	0.841	--	--	--	--	--	0.880	0.880	--
Mo	1.327	0.045	1.282	0.084	1.198	--	1.198	0.717	0.481	--	0.481	--	0.502	1.327	1.347	-0.020
Cl	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.557	0.557	1.104	0.582	0.557	1.686	-1.129
Na	--	--	--	--	--	1.740	1.740	0.927	0.813	--	0.813	0.371	0.442	1.740	1.740	--
Fe	--	--	--	--	--	--	--	0.126	--	--	--	--	0.089	--	0.215	-0.215
Masa total	20.006	5.038	14.968	0.949	14.019	52.195	66.213	13.142	53.197	1.547	54.744	36.054	4.078	73.747	60.812	12.935

Tabla 4.16. Balance de materia de Rn-A₅.

Elemento	Corriente [g]													Entrada [g]	Salida [g]	Δm [g]
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13			
H	0.513	0.513	--	--	--	5.538	5.538	--	5.538	0.077	5.615	4.838	--	6.127	5.350	0.777
C	3.675	2.510	1.166	0.077	1.088	--	1.088	1.088	--	--	--	--	0.320	3.675	3.995	-0.320
O	4.638	0.361	4.276	0.284	3.992	44.548	48.540	4.342	44.198	0.532	44.730	38.395	1.064	49.718	44.446	5.271
Al	3.938	--	3.938	0.249	3.689	--	3.689	4.137	--	--	--	--	0.003	3.938	4.390	-0.451
Si	0.021	0.001	0.020	0.001	0.019	--	0.019	0.025	--	--	--	--	--	0.021	0.027	-0.006
S	2.474	1.548	0.926	0.061	0.864	--	0.864	0.409	0.455	--	0.455	0.143	0.312	2.474	2.474	--
V	2.540	0.060	2.480	0.165	2.315	--	2.315	1.486	0.829	--	0.829	--	1.191	2.540	2.901	-0.362
Ni	0.880	--	0.880	0.040	0.840	--	0.840	0.837	0.003	--	0.003	0.003	--	0.880	0.880	--
Mo	1.327	0.045	1.282	0.085	1.197	--	1.197	0.861	0.337	--	0.337	--	0.705	1.327	1.695	-0.368
Cl	--	--	--	--	--	--	--	--	--	0.343	0.343	0.213	0.130	0.343	0.343	--
Na	--	--	--	--	--	1.746	1.746	0.601	1.145	--	1.145	0.700	0.445	1.746	1.746	--
Fe	--	--	--	--	--	--	--	0.082	--	--	--	--	0.068	--	0.150	-0.150
Masa total	20.006	5.038	14.968	0.963	14.005	51.831	65.836	13.868	52.505	0.952	53.457	44.145	4.169	72.789	68.398	4.391

De los balances de materia de las reacciones Rn-A₂ y Rn-A₅ se observa que los elementos que son perdidos en mayor cantidad son el oxígeno y el hidrógeno, esto se debe a que el agua es la que más sufre pérdidas por manejo durante la experimentación, mientras que los elementos de interés, vanadio y molibdeno se encuentran en mayor cantidad al finalizar el proceso, esto puede deberse a un error sistemático de las lecturas de SEM.

4.6 Resultados del lavado del catalizador gastado con solventes

De acuerdo al tratamiento descrito en el desarrollo experimental, la Tabla 4.17 muestra los resultados obtenidos en los lavados de 2 g de catalizador gastado con volumen variable de hexano y tolueno.

Tabla 4.17. Resultados del lavado del catalizador gastado.

	[mL]	Catalizador gastado [g]	Catalizador lavado [g]	Hidrocarburos extraídos [g]
Hexano	20	2.007	1.791	0.115
	30	2.005	1.838	0.061
	40	2.008	1.861	0.100
	60	2.014	1.845	0.112
Tolueno	20	2.028	1.743	0.048
	30	2.008	1.848	0.157
	40	2.008	1.619	0.196
	60	2.008	1.740	0.124

De estos resultados se observa que al lavar el catalizador con hexano y tolueno se presenta una disminución en la cantidad de catalizador gastado después del lavado, lo que indica que se están extrayendo hidrocarburos, no hay un comportamiento definido de la cantidad de catalizador lavado obtenido y la cantidad de hidrocarburos extraídos al aumentar el volumen de los solventes, en la Figura 4.18 se muestran los porcentajes de hidrocarburos extraídos.

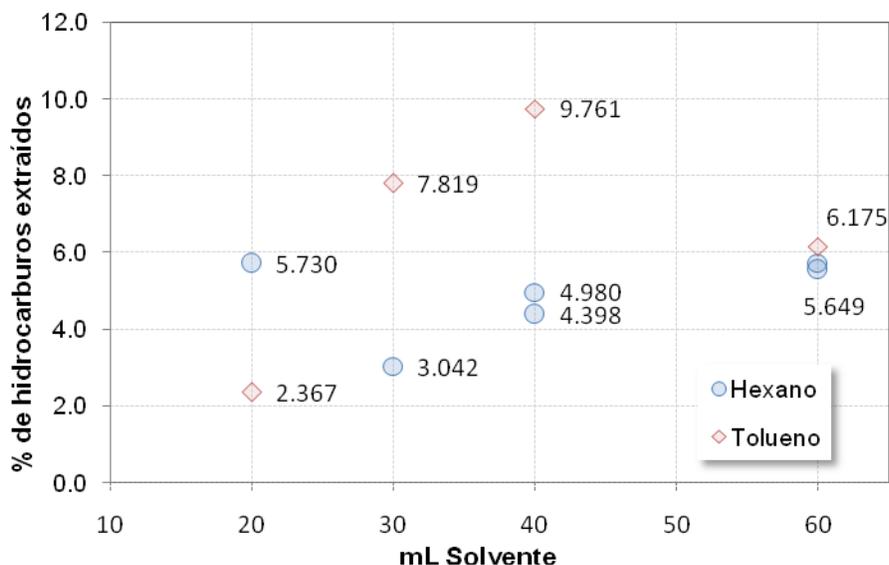


Figura 4.18. % de extracción de hidrocarburos con solventes no polares.

De la Figura 4.18 se determina que con tolueno se extraen la mayor cantidad de hidrocarburos, 9.761% con 40 mL de solvente, mientras que con hexano la mayor es de 5.73% con 20 mL, en ninguno de los casos hay una tendencia clara de la cantidad de hidrocarburos extraídos al aumentar el volumen del solvente.

Los solventes usados se analizaron con un cromatógrafo de gases HP 6890 Series GC System para conocer los hidrocarburos extraídos, con tolueno se encontró que se extrajo en mayor cantidad compuestos aromáticos como naftalenos, fenantreno, difenilos y 3-metildibenzotiofeno, entre otros; además se detectaron hidrocarburos de cadena larga, como tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano y heptadecano.

Con hexano se logró extraer en mayor cantidad hidrocarburos lineales de cadena larga, aparte de los encontrados en el tolueno se encontró tetradeceno, octadecano, nonadecano e icosano; compuestos aromáticos como naftalenos, antraceno y fenantreno también fueron extraídos.

Con ello se observa que es posible reducir la cantidad de hidrocarburos presentes en el catalizador gastado, sin embargo la eliminación de hidrocarburos por calcinación sigue siendo considerablemente más viable al eliminarse el 25% del catalizador mientras que lavando el catalizador la mayor pérdida se efectúa en un 9.7%.

4.7 Adsorción-desorción con carbón activado

Las pruebas realizadas implementando esta técnica al variar el pH de la adsorción se muestran en la Tabla 4.20 y la cantidad de catalizador tratado (P1'), producto concentrado de vanadio (P2') y el producto concentrado de molibdeno (P3') se observan en la Tabla 4.21.

Tabla 4.20. Experimentos de adsorción-desorción con carbón activado.

Reacción	CGC ₀ [g]	NaOH [g]	Carbón activado [g]	pH de adsorción
<i>Rn-α</i>	14.004	3.016	2.008	8.472
<i>Rn-β</i>	14.016	3.018	2.022	3.757
<i>Rn-γ</i>	14.961	3.008	1.502	1.959

Tabla 4.21. Resultados de la técnica de adsorción-desorción.

Reacción	P1' [g]	P2' [g]	P3' [g]
<i>Rn-α</i>	14.046	3.514	0.765
<i>Rn-β</i>	13.997	3.762	0.565
<i>Rn-γ</i>	13.732	3.099	0.074

De dónde se observa que cuando las pruebas de adsorción se llevan a cabo a pH ácido se reduce la obtención del producto P2' y P3', esto debido a la formación de óxidos de vanadio y molibdeno no solubles en fase acuosa, lo que

implica la poca adsorción de las sales en el carbón activado. Los análisis por fluorescencia de rayos X muestran el % en peso relativo de metales presentes en cada producto obtenido, estos resultados se muestran en la Tabla 4.22.

Tabla 4.22. XRF de productos de adsorción-desorción.

Elemento	Rn- α			Rn- β			Rn- γ		
	P1'	P2'	P3'	P1'	P2'	P3'	P1'	P2'	P3'
V	49.56	59.41	54.71	49.87	63.74	54.62	48.74	68.85	24.31
Mo	21.99	36.72	36.81	21.96	31.43	41.68	18.72	23.91	72.96
Ni	24.44	0.06	0.08	24.11	0.11	0.04	28.22	0.193	0.10
Otros	4.02	3.81	8.40	4.06	4.72	3.67	4.33	7.13	2.64

Se observa que bajo estas condiciones no es significativa la recuperación selectiva de ambos elementos, para los productos P2' de todas las reacciones se presenta un mayor contenido de vanadio que de molibdeno a excepción del producto P3' de la reacción Rn- γ se presenta una mayor cantidad de molibdeno que de vanadio, para esta reacción la cantidad obtenida de P3' es mínima, como se comprueba en los resultados de la Tabla 4.21, lo que sugiere que los elementos no están siendo separados del modo más adecuado.

El alto contenido de vanadio aún presente en el producto de desorción (P3') para las reacciones α y β puede deberse a que este elemento se deposita en el carbón activado como un sólido y no se está adsorbiendo, lo que representa una gran dificultad para la separación selectiva de estos compuestos.

5. CONCLUSIONES



5. CONCLUSIONES

En concordancia con los estudios realizados y los resultados obtenidos se obtuvo una metodología adecuada y eficiente que consta de tres etapas principales: calcinación, reacción alcalina y acidificación, de estas etapas se obtuvieron las condiciones óptimas para el proceso de calcinación siendo la temperatura y tiempo de:

- 450 °C
- 4 h

Bajo estas condiciones se obtiene la mayor eliminación de hidrocarburos que es del 25% de la cantidad inicial de catalizador gastado sin tener pérdidas significativas de vanadio y molibdeno.

Se determinó que con la solución acuosa de hidróxido de sodio se obtiene la mayor extracción de vanadio al obtenerse conversiones superiores al 90%, en comparación con hidróxido de amonio, hidróxido de potasio y carbonato de sodio.

Se obtuvieron las condiciones óptimas del tiempo de la reacción, concentración de NaOH y temperatura de la reacción alcalina, determinando las condiciones de:

- 4.5 h
- 10 g NaOH en 50 mL de agua (5 M)
- 100 °C

En cuyas condiciones la extracción es superior a 95% para ambos elementos, y se obtiene un catalizador tratado libre en su mayoría de compuestos de vanadio y molibdeno lo que implica un producto que puede ser dispuesto de



manera más sencilla o llevar a un postratamiento que implique la remoción del níquel contenido en este material.

También se consiguió obtener un concentrado de pentóxido de vanadio y trióxido de molibdeno el cual es necesario purificar mediante el lavado con agua para remover el cloruro de sodio e impurezas contenidas en la misma.

La propuesta de lavar el catalizador gastado con solventes no polares, para reducir la emisión de gases contaminantes, presenta una extracción máxima de 9.7% de la cantidad inicial de catalizador con 40 mL tolueno y 5.73% con 20 mL de hexano; debido a que el tolueno extrae mayor cantidad de hidrocarburos aromáticos y el hexano los lineales, se recomienda que para extraer el máximo de hidrocarburos se utilice una mezcla de ambos solventes.

Ya que mediante calcinación se elimina la mayor cantidad del peso del catalizador, se recomienda la combinación del lavado y calcinación para eliminar los hidrocarburos.

La técnica de adsorción-desorción con carbón activado aplicada a este tipo de catalizador no resulta viable para la extracción selectiva de vanadio y molibdeno por la interferencia que causa las gran cantidad de vanadio presente, y solo es aplicable en catalizadores cuyo contenido es mayoritariamente el molibdeno.



6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Angelidis T. N., Tourasanidis E., Marinou E. and Stalidis G. A. (1995). *Selective dissolution of critical metals from diesel and naphtha spent hydrodesulphurization catalyst*. Resources, conservation and recycling, 13, 269-282.

[2] American Section of the International Association for Testing Materials, (2003). *Standard practice for nitric acid digestion of solid waste*. ASTM International, D 5198-92.

[3] Augustine R. L. (1996). *Heterogeneous catalysis or the Synthetic Chemist*. USA, Marcel Dekker, Inc.

[4] Bailar, J. C. and Emeleus H. J. (1983). *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, Vol 3.

[5] Bidaye A.C., Sharna I.G., (2002). *Recovery of reactive and refractory metals from their respective scrap*. BARC newsletter, pp 190-192.

[6] Biswas R.K., Wakihara M. and Taniguchi M. (1985). *Recovery of vanadium and molybdenum from heavy oil desulphurization waste catalyst*. Hydrometallurgy, 14, 219-230.

[7] Cervera Flores E. (2003). *Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación*. UNAM.

[8] Chávez Salgado Lucero Paola (2009). *Estudio de efecto de la carga de heteropolíácido en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores NiMoP/SiO₂/Al₂O₃*. Tesis de Licenciatura, UNAM.



- [9] Chen Y., Qiming F., Yanhai S., Guofan Z., Leming Ou and Yiping Lu. (2006). *Investigations on the extraction of molybdenum and vanadium from ammonia leaching residue of spent catalyst*. International Journal of mineral processing, 79, 42-48.
- [10] Clark P. (2000). *New Catalysts for Hydroprocessing: Molybdenum and Tungsten Phosphide*, USA.
- [11] Convenio administrativo Profepa, Pemex refinación, Ecología Laboratorios y Consultores de México S.A. de C.V., (Octubre 2005),
<http://www.profepa.gob.mx/NR/rdonlyres /3E1FB7E2-E6DF-41C0-B41B-98F3931E6A18/1304/CONVENIOECOLAB.PDF>
- [12] Cotton-Wilkinson, (1973). *Química Inorgánica Avanzada*, Limusa-Wiley S.A., México, 963-993.
- [13] Dufresne P. (2007). *Hydroprocessing catalyst regeneration and recycling*. Applied catalysis, 322, 67-75.
- [14] Environmental Protection Agency, Sector Notebook Project (1995). *Profile of the Petroleum Refining Industry*, Chapter III.
- [15] Furimsky E. and Massoth Franklin. E. (1999). *Deactivation of hydroprocessing catalys*, Catalysis Today, pp. 223-251.
- [16] Furimsky E. (1996). *Spent refinery catalyst: environment, safety and utilization*. Catalysis Today, 52, 381-495.
- [17] Ho Park K., Ramachandra R. B., Mohapatra D. and Chul-Woo N. (2006). *Hydrometallurgical processing and recovery of molybdenum trioxide from spent catalyst*. International Journal of mineral processing, 80, 261-265.



- [18] Ho Park K., Mohapatra D. and Ramachandra R. B. (2006). *Selective recovery of molybdenum from spent HDS catalyst using oxidative soda ash leach/carbon adsorption method*, Journal of hazardous materials, pp 311-316.
- [19] Jocker J. S. M., (1993). *American Chemistry Society, Division of Petroleum. Chemistry Prepr.*, 38 (1), 74.
- [20] Kar B.B., Murthy B.V.R. and Misra V.N. (2005). *Extraction of molybdenum from spent catalyst by salt-roasting*. International journal of mineral processing, 76, 143-147.
- [21] Kar B.B., Datta P. and Misra V.N. (2004). *Spent catalyst, secondary source for molybdenum recovery*. Hidrometallurgy 72, 87-92.
- [22] Kirk-Othmer (1996). *Encyclopedia of chemical technology*, fourth edition, vol. 18, 353-369.
- [23] Marafi M. and Stanislaus A. (2003). *Options and processes for spent catalyst handling and utilization*. Journal of hazardous materials B101, 123-132.
- [24] Marafi M. and Stanislaus A. (2008). *Spent catalyst waste management: A review Part I-Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use*. Resources, conservation and recycling. 52, 859-873.
- [25] Mcketta J. J., Cunningham William A., (1982). *Encyclopedia of chemical processing and design*. Marcel Dekker, Inc. USA. Vol. 15, 216.
- [26] Mellor J.W. A. (1952). *Comprehensive Treatise on Inorganic & Theoretical Chemistry*. Longmans, Green & Co. USA. Vol 9.



- [27] Moskalyk R.R. and Alfantazi A.M. (2003). *Processing of vanadium: a review*. Minerals engineering, 16, 793-805.
- [28] NOM-052-SEMARNAT-2005. *Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos*. Diario Oficial de la Federación, 23 de julio de 2006.
- [29] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. *Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*. Diario Oficial de la Federación, 30 de enero de 2006.
- [30] Oliver J. and D.B. Anthony (1994). NAPRA Annual Meeting, 20-22 March, San Antonio, TX, presentation.
- [31] Plan de manejo integral y valorización de los catalizadores agotados del proceso HDR en la refinación de petróleo, Anexo 12, Licitación pública GAS-LP-009/2007. PEMEX Refinación. <http://www.ref.pemex.com/files/content/ANEXO%2013.pdf>
- [32] PEMEX (2001). *Informe Anual SSPA, Desarrollo Sustentable, pp 20*.
- [33] PEMEX (2006). *Informe Anual SSPA, Desarrollo Sustentable, pp 74*.
- [34] Quintanar Ruiz G. (2006). *Establecimiento de las condiciones para la recuperación de V_2O_5 del catalizador gastado del proceso de hidrosulfuración de gasóleo*. Tesis de licenciatura, UNAM.
- [35] Reglamento de la ley general del equilibrio ecológico y la protección al ambiente. Diario Oficial de la Federación, 28 de enero de 1988.



- [36] Rojas Rodríguez A. D. (2009). *Desarrollo de una metodología para la recuperación de metales del catalizador gastado del proceso de hidrosulfuración (HDS) y disposición segura del soporte*. Tesis de maestría, UNAM.
- [37] Sebenik, R. F., Lavalle P. P., Laferty J. M. and May W. A. (1985). *Recovery of metal values from spent hydrodesulfurization catalysts*. US Patent 4,495,157.
- [38] Silvy Prada R. (2004). *Future trends in the refining catalyst market*. Applied catalysis. 261, 247-252.
- [39] Skoog Douglas A., Holler F. James, Nieman Timoty A. *Principios de análisis instrumental* (2001). 5ª edición, USA cap. 2,3.
- [40] Smith J. M., (1991). *Ingeniería de la cinética química*, CECSA, pp 413-416.
- [41] Szymczycha-Madeja A., Mulak W. and Lesniewicz A. (2007). *Physicochemical study of spent hydrodesulphurization catalyst*. Physicochemical problems of mineral processing. 41, 125-132.
- [42] Torres L.M., Kharisov y Elizondo N.V. (2001). *Recuperación de V y Mo de catalizadores gastados de la industria petroquímica*. Parte 1 y 2. Ciencia UANL, Vol. 4, No. 2 y 3.
- [43] Villarreal Marín, S., Kharisov, B.I., Torres-Martínez, L.M. y Elizondo, N.V. (1999). *Recovery of Vanadium and Molybdenum from Spent Catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res. 38(12), 4624-4628.



APÉNDICE

A.1 Contenido de elementos en 20 g de catalizador gastado

Los resultados obtenidos en por ciento en peso por SEM se muestran en la Tabla A.1:

Tabla A.1. Por ciento en peso de elementos en catalizador gastado por SEM.

Elemento	Min	Max	Media	s ²
H	---	---	2.563	---
C	12.200	24.230	18.377	3.472
O	18.920	28.820	23.188	2.728
Al	15.620	25.590	19.692	2.708
Si	0.000	0.640	0.105	0.082
S	7.410	19.360	12.368	2.638
V	8.800	19.600	12.698	3.318
Ni	3.030	5.970	4.401	0.755
Mo	5.930	7.870	6.635	0.658

De acuerdo a estos resultados se calcula la masa para cada elemento presente en 20 g de catalizador gastado que se toma como masa inicial de cada proceso de calcinación.

$$\begin{aligned} \text{H:} & \quad (20 \text{ g CG}) \left(\frac{2.563 \text{ g H}}{100 \text{ g CG}} \right) = 0.513 \text{ g H} \\ \text{C:} & \quad (20 \text{ g CG}) \left(\frac{18.377 \text{ g C}}{100 \text{ g CG}} \right) = 3.675 \text{ g C} \\ \text{O:} & \quad (20 \text{ g CG}) \left(\frac{23.188 \text{ g O}}{100 \text{ g CG}} \right) = 4.638 \text{ g O} \\ \text{Al:} & \quad (20 \text{ g CG}) \left(\frac{19.692 \text{ g Al}}{100 \text{ g CG}} \right) = 3.938 \text{ g Al} \\ \text{Si:} & \quad (20 \text{ g CG}) \left(\frac{0.105 \text{ g Si}}{100 \text{ g CG}} \right) = 0.021 \text{ g Si} \\ \text{S:} & \quad (20 \text{ g CG}) \left(\frac{12.368 \text{ g S}}{100 \text{ g CG}} \right) = 2.474 \text{ g S} \\ \text{V:} & \quad (20 \text{ g CG}) \left(\frac{12.698 \text{ g V}}{100 \text{ g CG}} \right) = 2.540 \text{ g V} \\ \text{Ni:} & \quad (20 \text{ g CG}) \left(\frac{4.401 \text{ g Ni}}{100 \text{ g CG}} \right) = 0.880 \text{ g Ni} \\ \text{Mo:} & \quad (20 \text{ g CG}) \left(\frac{6.635 \text{ g Mo}}{100 \text{ g CG}} \right) = 1.327 \text{ g Mo} \end{aligned}$$

A.2 Contenido de elementos en 14 g de catalizador gastado calcinado

Después del proceso de calcinación a condiciones óptimas de 450°C durante 4 h, se obtiene en promedio 15 g de catalizador gastado calcinado, una muestra se analiza por SEM, los resultados son mostrados en la tabla A.2:

Tabla A.2: % en peso de elementos en el catalizador gastado calcinado.

Elemento	Min	Max	Media	s ²
C	6.060	9.770	7.771	0.996
O	27.620	29.580	28.508	0.633
Al	22.260	29.390	26.340	2.197
Si	0.000	0.340	0.134	0.072
S	4.670	12.150	6.172	1.971
V	13.430	19.840	16.531	1.713
Ni	5.140	9.190	5.999	0.895
Mo	5.240	11.190	8.549	1.373

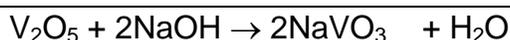
Como base para la reacción alcalina se toman 14 g, por lo tanto se calcula la masa presente de cada elemento con los datos presentados con anterioridad:

$$\begin{aligned} \text{C:} & \quad (14 \text{ g CGC}) \left(\frac{7.771 \text{ g C}}{100 \text{ g CGC}} \right) = 1.087 \text{ g C} \\ \text{O:} & \quad (14 \text{ g CGC}) \left(\frac{28.508 \text{ g O}}{100 \text{ g CGC}} \right) = 3.991 \text{ g O} \\ \text{Al:} & \quad (14 \text{ g CGC}) \left(\frac{26.34 \text{ g Al}}{100 \text{ g CGC}} \right) = 3.688 \text{ g Al} \\ \text{Si:} & \quad (14 \text{ g CGC}) \left(\frac{0.134 \text{ g Si}}{100 \text{ g CGC}} \right) = 0.019 \text{ g Si} \\ \text{S:} & \quad (14 \text{ g CGC}) \left(\frac{6.172 \text{ g S}}{100 \text{ g CGC}} \right) = 0.864 \text{ g S} \\ \text{V:} & \quad (14 \text{ g CGC}) \left(\frac{16.531 \text{ g V}}{100 \text{ g CGC}} \right) = 2.314 \text{ g V} \\ \text{Ni:} & \quad (14 \text{ g CGC}) \left(\frac{5.999 \text{ g Ni}}{100 \text{ g CGC}} \right) = 0.840 \text{ g Ni} \\ \text{Mo:} & \quad (14 \text{ g CGC}) \left(\frac{8.549 \text{ g Mo}}{100 \text{ g CGC}} \right) = 1.197 \text{ g Mo} \end{aligned}$$



A.3 Cantidad estequiométrica de NaOH para la reacción con V y Mo

Se seleccionó el hidróxido de sodio como la base adecuada para la extracción de vanadio y molibdeno, para calcular la cantidad estequiométrica se toma la cantidad de vanadio y molibdeno contenida en los 14 g de catalizador gastado calcinado que se hace reaccionar y con las reacciones del esquema A.1.



Esquema A.1. Reacciones ácido-base de óxidos de vanadio y molibdeno.

$$\text{V: } (2.326 \text{ g V}) \left(\frac{1 \text{ mol V}}{50.942 \text{ g V}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5}{2 \text{ mol V}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol V}_2\text{O}_5} \right) \left(\frac{39.99 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \right) = 1.826 \text{ g NaOH}$$

$$\text{Mo: } (1.197 \text{ g Mo}) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 \text{ g Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{39.99 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} \right) = 0.998 \text{ g NaOH}$$

De acuerdo a este cálculo se determina que la cantidad estequiométrica de NaOH necesaria extraer el vanadio y el molibdeno contenido en el catalizador es de 2.824 g.