



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y  
MECÁNICA**

**CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO  
DE INGENIERA PETROQUÍMICA**

**TEMA: RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DEL CATALIZADOR  
AGOTADO DE LA UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO (HDT) DE LA  
REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS (REE), PARA EL USO EN LA  
IMPREGNACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS.**

**AUTORA: TOAPANTA GUANOQUIZA, GERMANIA MARITZA**

**DIRECTORA: ING. DONOSO QUIMBITA, CATERINE ISABEL, MSC.**

**LATACUNGA**

**2018**



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Certifico que el proyecto de investigación, **“RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DEL CATALIZADOR AGOTADO PROCEDENTE DE LA UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS (REE), PARA USO EN LA IMPREGNACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS”**, realizado por la señorita **GERMANIA MARITZA TOAPANTA GUANOQUIZA**, ha sido revisado en su totalidad y analizado por el software anti-plagio, el mismo cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, por lo tanto me permito acreditarlo y autorizar a la señorita **GERMANIA MARITZA TOAPANTA GUANOQUIZA** para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 02 de agosto del 2018

**ING. CATERINE ISABEL DONOSO QUIMBITA. MSC.  
DIRECTORA DE TESIS**



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA  
CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD**

Yo, **GERMANIA MARITZA TOAPANTA GUANOQUIZA**, con cédula de identidad N 0503936528 declaro que el presente proyecto de investigación, **“RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DEL CATALIZADOR AGOTADO PROCEDENTE DE LA UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS (REE), PARA USO EN LA IMPREGNACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS”**, ha sido desarrollado considerando los métodos de investigación existentes, así como también se ha respetado los derechos intelectuales de terceros considerándose en las citas bibliográficas.

Consecuentemente declaro que este trabajo es de mi autoría, en virtud de ello me declaro responsable del contenido, veracidad y alcance de la investigación mencionada.

Latacunga, 02 de agosto del 2018



GERMANIA MARITZA TOAPANTA GUANOQUIZA

C.C: 050393652-8



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**AUTORIZACIÓN**

Yo, **GERMANIA MARITZA TOAPANTA GUANOQUIZA**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar en la Biblioteca Virtual de la institución el presente trabajo de titulación **“RECUPERACIÓN DE METALES PESADOS DEL CATALIZADOR AGOTADO PROCEDENTE DE LA UNIDAD DE HIDROTRATAMIENTO DE LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS (REE), PARA USO EN LA IMPREGNACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS”** cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.

Latacunga, 02 de agosto 2018

GERMANIA MARITZA TOAPANTA GUANOQUIZA

C.C: 050393652-8

**DEDICATORIA**

Con mucho amor y cariño dedico este trabajo a mi madre, abuelita, hermanas, tíos/as y primos que estuvieron ahí apoyándome incondicionalmente, quienes en mis fracasos compartieron sus palabras de aliento, sus experiencias y sabios consejos que me fortalecieron, los mismos que en mis victorias lo celebraban como una verdadera familia que Dios me dio.

A ti abuelito te dedico mi trabajo por enseñarme lo bueno de la vida, por extenderme tu mano para dar mis primeros pasos, aunque hoy no estas a mi lado, sé que desde el cielo y conjuntamente con Dios siempre me ayudaron a cumplir este sueño.

Germania M. Toapanta G.

## AGRADECIMIENTO

Agradezco primeramente a Dios por darme la salud y la vida, y porque este sueño alcance su fin y se convierta en realidad, por no dejarme perder la esperanza en momentos de obscuridad, por protegerme y cuidarme en este difícil y largo camino de mi vida, porque la Universidad no es de competencia sino de resistencia.

A mi madre Blanquita Guanoquiza por ser mujer que me dio la vida, por ser una guerrera y luchar conmigo en los peores momentos, por indicar su mejor sonrisa aunque el mundo se le acabara, por mostrarme que el amor de madre es único y verdadero, que daría la vida por sus hijas si es necesario, por enseñarme grandes valores como el respeto, amor, perseverancia, por compartir mis victorias y hacerlas únicas y a la persona que ahora le acompaña Nilo Salazar le doy gracias por ayudarme a mi mamá en toda actividad, haciendo que este sueño se haga realidad.

A mi abuelita Rosita Cando por su apoyo incondicional, por su preocupación cuando llegaba el atardecer, por ser la mujer que me enseñó que todo sacrificio tiene su recompensa, que si no fracasas no llegas al éxito, que nadie obtuvo una conquista sin haber luchado, porque demostraste que el desayuno es la comida más importante del día dedicándome tus horas al amanecer.

A mis hermanas Lina y Scarleth (Caletsita), por ser mi mayor fortaleza. Lina por enseñarme que la vida es dura pero que el tiempo no para y que hay que continuar, quien a su corta edad llegó a ser por el espejo más grande de mi mundo, enseñándome el que el amor todo lo puede, por su apoyo absoluto estando lejos o cerca; y Scarleth por ser la chiquita que me roba las sonrisas con sus chistes, sus cuentos, sus tonterías, a pesar de las tristezas del alma, por ser aun una niña tan inocente y regalarme abrazos y decirme tan dulcemente ñañita no llores más.

A mi hermoso sobrino Sebastián (Sebitas), por ser mi alegría y mi fuerza para culminar esta meta, por ser la persona que complemento nuestras vidas con su amor y cariño.

A mis chiquillos Lady (Laidica) y Luis (Nandito), por ser como hermanos quienes crecieron bajo el mismo techo, compartiendo las mismas experiencias y costumbres. Lady por ser una mujer con mucha fortaleza, por estar en los malos y buenos momentos, por escucharme, por apoyarme, por aconsejarme, por llorar y reír conmigo, por sus palabras de Mary tienes que terminar la carrera cada vez te falta menos, por sus chistes sabor a realidad y Luis por ser el ñañito que nunca tuve y por ayudarme en todo momento para que este sueño se haga realidad, por decirme ñañita esta

difícil pero tú puedes, por expresar sus sentimientos de motivación con tu eres mi ejemplo, cuando sea grande quiero estudiar como tú, porque has pasado por muchas cosas y siempre dices hay que lograr.

A mis primos por compartir momentos de relax, por sus chistes, por su motivación, en especial a los que no somos hermanos/as por padre y madre, pero sí de corazón: Diana, Marco, Wilson y Felipe, por estar en malos y buenos momentos, por los consejos, por las risas, por hacerme sentir única y decirme Ger tu puedes, nosotros somos tu ejemplo.

A mis tías y tíos propios y políticos, por la confianza que me brindad en especial a mis tías Olimpia, Olivia, Amparo y tíos Marco, Javier y Wilson, por ser como un padre y una madre para mí, por su preocupación por su motivación en todo momento, por ayudarme a sembrar en tierra fértil con sus consejos, sus experiencias, por no dejarme cargar sola con mis problemas.

En especial a mi abuelito Andrés Guanoquiza que me enseñó desde niña con amor, cariño, paciencia que la vida es hermosa, solo depende de la perspectiva que la veamos, que el dolor es pasajero y que a pesar de dolor tan grande que dejó en nuestras vidas siempre estuvo presente, porque la persona esta donde el corazón lo extraña.

A toda mi familia por creer en mí, por ser el apoyo incondicional en especial a los más cercanos gracias por ser el motivo para salir adelante, por ser personas excepcionales que me ayudaron con cada granito de apoyo y fuerza y por quienes luchare toda mi vida.

A la Universidad de las Fuerzas Armadas por abrirme las puertas a esta hermosa intuición ESPE, que me vio crecer como profesional, y que me permitió conocer nuevas personas y nuevos retos.

A la ing. Caterine Donoso, por ser una gran persona que aparte de ser mi tutora es una buena amiga, gracias por regalarme su tiempo aun estando ocupadita, por la enseñanza, por la confianza, por sus palabras de aliento, motivación, por su cariño sincero, por su amabilidad, por la paciencia, por los conocimiento compartidos, por la dedicación puesto para la realización del presente trabajo, que sin su ayuda no hubiese sido posible.

Al ing. Pablo tuza por aceptar participar en este trabajo de investigación y por el tiempo dedicado en ello.

A los profesores, licenciados, ingenieros y doctores que conocía en este difícil y largo trayecto de mi vida, quienes impartieron sus conocimientos para que cada vez crezca profesionalmente, en especial a los profesores Guadalupe, Segundo Quizanga y Adolfo Guanoquiza, a los licenciados Carlos Tapia, Monserrat Chile, a los ingenieros Carlos Orbea, Juan de Dios, Alex Cevallos, Danilo Zambrano, al Dr. Molero y Román, quienes con sus actos y palabras me motivaron a alcanzar la meta.

A una persona en especial que me demostró que las personas pueden cambiar por amor, y que amor rompe murallas, que la vida no solo se trata de trabajar y estudiar sino también de disfrutar, porque cada momento vivido se ira con nosotros y el resto será lo que sembramos, doy gracias por estar presente en los buenos y malos momentos, por la fuerza, la energía, por las palabras de motivación, por la imágenes que me envía, porque una imagen vale más que mil palabras y que me recuerda a diario que siempre estará ahí esperándome, que si tengo que llorar, llore tan fuerte como pueda, que si tengo que reír, ría a carcajadas, pero que en todo momento de gracias a Dios.

A mis amigos y compañeros, especialmente a Piedad, Daniel, Paúl, Javier, Mauricio, Kevin, Michu, Piero y quienes forman parte del equipo Rocker Diego, Alejandra, Jessenia, Kty, Williams y yo, convirtiéndose en los mejores amigos y haciendo que este tiempo en la universidad valga la pena por los momentos compartidos, quienes me acompañaron en los momentos de fracasos y victorias, y me motivaron a continuar cuando todo estaba perdido, con sus chistes, distracciones y palabras de aliento.

Al departamento del DEMEX, por abrirme las puertas para que este trabajo se lleve a cabo, dedicando un poco de su tiempo.

En fin agradezco a todas las personas que conocí en la trayectoria de mi vida, ya que las buenas personas me brindaron buenos momentos de felicidad, alegría dejándome los únicos y bonitos recuerdos, mientras que las malas personas me enseñaron a no confiar tan fácilmente y que un fracaso no es caída, que después de la tormenta el sol vuelve a salir, todo esto conlleva una experiencia ya que las buenas decisiones vienen de las malas experiencias, y las malas experiencias se obtienen de las malas decisiones.

Esto podría ser solo el final, pero la vida continúa, el tiempo no para, y los sueños son sueños, así que a continuar.....

## ÍNDICE DE CONTENIDO

### CARÁTULA

CERTIFICACIÓN .....	ii
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....	iii
AUTORIZACIÓN .....	iv
CERTIFICACIÓN .....	1
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTO .....	vi
ÍNDICE DE CONTENIDO .....	ix
ÍNDICE DE TABLAS .....	xiv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvi
ÍNDICE DE ECUACIONES .....	xviii
ÍNDICE DE ABREVIATURAS .....	xix
RESUMEN .....	xx
ABSTRACT .....	xxi

### CAPÍTULO I

#### GENERALIDADES

1.1 Introducción .....	1
1.2 Antecedentes .....	2
1.3 Planteamiento del problema .....	6
1.4 Justificación e importancia .....	7
1.5 Variables de la investigación .....	9
1.6 Objetivos .....	9
1.6.1 Objetivo general .....	9
1.6.2 Objetivos específicos .....	10

## CAPITULO II

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Catalizadores de hidrotratamiento.....	11
2.1.1 Hidrotratamiento (HDT).....	11
2.1.2 Componentes del catalizador de HDT .....	12
2.1.3 Catalizadores agotados de hidrotratamiento .....	14
2.1.4 Caracterización de catalizadores .....	15
A Caracterización física .....	15
B Caracterización química .....	16
2.1.5 Desactivación de catalizadores.....	16
A Envenenamiento .....	16
B Coquización .....	17
C Ensuciamiento. ....	17
D Pérdida de la fase activa. ....	18
2.1.6 Pretratamiento de catalizadores agotados.....	19
A Eliminación de agua de catalizadores.....	19
B Tratamiento químico.....	19
C Tratamiento térmico.....	20
2.1.7 Aplicaciones .....	20
2.2 Tierras raras.....	21
2.2.1 Aplicaciones .....	22
2.3 Lixiviación .....	23
2.3.1 Parámetros de lixiviación .....	24
A Selección del solvente .....	24
B Temperatura.....	24

C Porcentaje de sólidos .....	25
D Tiempo .....	25
E Velocidad de agitación.....	25
2.3.2 Equilibrio de lixiviación.....	25
2.4 Conservación de extracto. ....	26
2.5 Afinidad del ácido nítrico con el metal de interés.....	27
2.6 Disgregación.....	28
2.6.1 Tipos de disgregación.....	29
A Disgregación por fusión. ....	29
B Disgregación por sinterización. ....	29
C Disgregación con halógenos. ....	30
2.6.2 Métodos de Disgregación. ....	30
A Disgregación por microondas.....	30
B Métodos de combustión para la descomposición de muestras orgánicas. ....	31
2.7 Técnicas de caracterización.....	32
2.7.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	33
A Equipo .....	34
2.7.2 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA) .....	35
2.7.3 Plasma de acoplamiento inductivo (ICP) .....	38
A Equipo .....	39
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Descripción de los equipos, materiales, reactivos y materia prima.....	41
3.1.1 Equipos.....	41
3.1.2 Materia prima .....	42

3.1.3 Materiales .....	42
3.1.4 Reactivos .....	42
3.2 Caracterización de partida del catalizador agotado. ....	43
3.2.1 Caracterización Física .....	43
A Análisis Granulométrico.....	43
B Densidad Aparente .....	44
C Densidad Real.....	44
3.2.2 Caracterización Química .....	45
3.3 Pruebas experimentales .....	45
3.4 Pre-tratamiento del catalizador.....	46
3.4.1 Secado del catalizador.....	46
3.4.2 Tratamiento químico. ....	47
3.4.3 Tratamiento térmico. ....	49
3.5 Lixiviación con ácido nítrico del catalizador agotado.....	50
3.6 Conservación de extracto y torta. ....	55
3.7 Evaluación técnica, económica y ambiental .....	55
3.7.1 Aspecto Técnico.....	55
3.7.2 Aspecto Económico.....	55
3.7.3 Aspecto ambiental .....	56

## **CAPÍTULO IV**

### **ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS**

4.1 Caracterización de partida del catalizador agotado.....	57
4.1.1 Caracterización Física .....	57
A Análisis Granulométrico.....	57
B Densidad real y aparente.....	58

4.1.2 Caracterización Química .....	60
4.2 Pre-tratamiento del catalizador.....	61
4.2.1 Secado del catalizador .....	61
4.2.2 Tratamiento químico .....	62
4.2.3 Tratamiento térmico .....	65
4.3 Lixiviación con ácido nítrico del catalizador proveniente del absorbedor de la refinería de esmeraldas.....	66
4.3.1 Resultados para lantano.....	66
4.3.2 Resultados para níquel y hierro .....	71
4.3.3 Comportamiento níquel y hierro con respecto al lantano.....	73
4.4 Conservación y recolección de extracto y torta.....	76
4.5 ANÁLISIS ECONÓMICO .....	77
4.5.1 Costo fijo .....	77
4.5.2 Costo variable.....	81
4.5.3 Relación costo variable .....	85

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

5.1 CONCLUSIONES .....	89
5.2 RECOMENDACIONES .....	91

### **REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA**

### **ANEXOS**

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b>	<i>Reactividades para catalizadores de hidrotratamiento.</i>	12
<b>Tabla 2</b>	<i>Disposición final de catalizadores agotados.</i>	14
<b>Tabla 3</b>	<i>Contenido de lantánidos en sus minerales principales.</i>	21
<b>Tabla 4</b>	<i>Aplicaciones de las tierras raras.</i>	23
<b>Tabla 5</b>	<i>Temperatura máxima en °C de distintas llamas.</i>	37
<b>Tabla 6</b>	<i>Serie de tamices para el ensayo granulométrico.</i>	44
<b>Tabla 7</b>	<i>Factores y niveles.</i>	45
<b>Tabla 8</b>	<i>Matriz de diseño experimental de diseño factorial completo general</i>	46
<b>Tabla 9</b>	<i>Matriz para la recuperación de metales, específicamente el lantano.</i>	52
<b>Tabla 10</b>	<i>Granulometría del catalizador agotado.</i>	58
<b>Tabla 11</b>	<i>Propiedades físicas del catalizador agotado.</i>	60
<b>Tabla 12</b>	<i>Composición química del catalizador agotado.</i>	60
<b>Tabla 13</b>	<i>Tabla de deshidratación del agua.</i>	61
<b>Tabla 14</b>	<i>Pérdida de masa de catalizador en contacto con etanol.</i>	63
<b>Tabla 15</b>	<i>Pérdida de azufre.</i>	64
<b>Tabla 16</b>	<i>Perdida de azufre y carbón térmicamente.</i>	65
<b>Tabla 17</b>	<i>Recuperación de lantano.</i>	66
<b>Tabla 18</b>	<i>Recuperación de lantano respecto al % de sólidos.</i>	68
<b>Tabla 19</b>	<i>Resultados de acuerdo a la tabla ANOVA.</i>	70
<b>Tabla 20</b>	<i>Recuperación de hierro y níquel.</i>	72
<b>Tabla 21</b>	<i>Recuperación de lantano, níquel y hierro.</i>	74
<b>Tabla 22</b>	<i>pH para cada uno de los tratamientos.</i>	75
<b>Tabla 23</b>	<i>Recuperación de total para los tres métodos.</i>	75
<b>Tabla 24</b>	<i>Recuperación en masa de los tres métodos.</i>	76
<b>Tabla 25</b>	<i>Costo fijo de pretratamiento.</i>	77
<b>Tabla 26</b>	<i>Costo fijo de pretratamiento para cada tratamiento de lixiviación.</i>	78
<b>Tabla 27</b>	<i>Costo fijo total por tratamiento de lixiviación.</i>	79
<b>Tabla 28</b>	<i>Costo total fijo para cada tratamiento de lixiviación.</i>	80
<b>Tabla 29</b>	<i>Costo fijo por tratamiento en relación a la recuperación de metales.</i>	80
<b>Tabla 30</b>	<i>Costo de pretratamiento variable.</i>	81

<b>Tabla 31</b>	<i>Costo variable de pretratamiento para cada tratamiento de lixiviación. ....</i>	82
<b>Tabla 32</b>	<i>Costo variable total por tratamiento. ....</i>	83
<b>Tabla 33</b>	<i>Costo total variable para cada tratamiento de lixiviación. ....</i>	83
<b>Tabla 34</b>	<i>Costo total del proceso. ....</i>	84
<b>Tabla 35</b>	<i>Precios del lantano, hierro y níquel. ....</i>	85
<b>Tabla 36</b>	<i>Relación de costo fijo recuperación de metales. ....</i>	86
<b>Tabla 37</b>	<i>Recuperación en masa, porcentaje y costo de producción del tratamiento... ..</i>	87
<b>Tabla 38</b>	<i>Relación de costo total de recuperación de metales. ....</i>	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Unidad de hidrotratamiento. ....	11
<b>Figura 2</b> Preparación de soportes para catalizadores. ....	13
<b>Figura 3</b> Incorporación de la fase activa .....	13
<b>Figura 4</b> Densidad aparente.....	15
<b>Figura 5</b> Envenenamiento del catalizador. ....	17
<b>Figura 6</b> Coquización. ....	17
<b>Figura 7</b> Depósito de coque y de metales en el catalizador. ....	18
<b>Figura 8</b> Pérdida de fase activa. ....	18
<b>Figura 9</b> Operación unitaria de lixiviación.....	24
<b>Figura 10</b> Diagrama de equilibrio sólido-líquido.....	26
<b>Figura 11</b> Calentamiento tradicional y por microondas.....	31
<b>Figura 12</b> Proceso propuesto por Schoniger .....	32
<b>Figura 13</b> Espectro electromagnético.....	33
<b>Figura 14</b> Fenómeno de la XRF. ....	34
<b>Figura 15</b> Equipo de Fluorescencia de rayos X. ....	35
<b>Figura 16</b> Espectrofotómetro de absorción atómica.....	37
<b>Figura 17</b> Lectura de elementos por llama y horno y llama.....	38
<b>Figura 18</b> Zona de ionización o plasma. ....	39
<b>Figura 19</b> Funcionamiento del ICP. ....	39
<b>Figura 20</b> Muestra dentro de la mufla. ....	49
<b>Figura 21</b> Rampa para la calcinación de catalizadores agotados. ....	50
<b>Figura 22</b> Esquema del proceso de lixiviación.....	51
<b>Figura 23</b> Matraces con tapón de vidrio y tapón de caucho insertado el termómetro....	54
<b>Figura 24</b> Curva para la selección del $d_{80}$ del catalizador agotado. ....	58
<b>Figura 25</b> Pérdida de masa de agua.....	62
<b>Figura 26</b> Recuperación de lantano con ácido nítrico concentración 3M .....	69
<b>Figura 27</b> Efecto de los parámetros con ANOVA.....	69
<b>Figura 28</b> Interacción plot de la recuperación de lantano. ....	71
<b>Figura 29</b> Recuperación de níquel con ácido nítrico 3M .....	72
<b>Figura 30</b> Recuperación de hierro con ácido nítrico 3M .....	73

<i>Figura 31</i> Comportamiento de níquel y hierro con respecto al lantano. ....	74
--	----

## ÍNDICE DE ECUACIONES

<b>Ecuación 1.</b> Reacción de envenenamiento. ....	17
<b>Ecuación 2.</b> Descomposición de silicato por acción de carbonato de sodio. ....	29
<b>Ecuación 3.</b> Energía de radiación. ....	33
<b>Ecuación 4.</b> Ley de Beer-Lambert.....	36
<b>Ecuación 5.</b> Densidad aparente.....	59
<b>Ecuación 6.</b> Densidad real. ....	59

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

HDT: Hidrotratamiento

REE: Refinería Estatal de Esmeraldas

ICP: Plasma de acoplamiento Inductivo.

XRF: Fluorescencia de rayos x.

AA: Absorción atómica

T: Temperatura

T: Tiempo

C: Concentración

M: Molar

## RESUMEN

Los catalizadores agotados contienen metales que poseen un alto valor agregado, en especial el lantano. Su recuperación es importante debido a la creciente demanda en la industria de alta tecnología, por consiguiente en el presente proyecto de investigación se establecen las mejores condiciones de lixiviación para recuperar lantano a partir de catalizadores agotados de la unidad de hidrotratamiento de la Refinería Estatal de Esmeraldas. El experimento se realizó con combinaciones obtenidas del diseño factorial  $2^k$  bajo las siguientes condiciones: temperatura (20 - 60°C), concentración (3 – 6 M), tiempo (1 – 4 horas) y porcentaje de sólidos (10 - 20 %). La investigación se realiza en un proceso de dos pasos: pretratamiento del catalizador y lixiviación con ácido nítrico. Los experimentos muestran una recuperación de lantano de 99.65 % obtenido en el tiempo de una hora, concentración 3M, temperatura de 60 °C y un porcentaje de sólidos de 20 %, mientras que para el níquel y hierro la recuperación es de 64.63 % y 83.60 % respectivamente, obtenidos a las mismas condiciones que se trató el lantano. Para conocer cuantitativamente la composición de metales en el catalizador agotado se realizó la caracterización mediante la técnica analítica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y para saber el porcentaje de recuperación del lantano en el extracto, constituido por la solución fuerte y débil, y la torta se empleó la técnica analítica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).

### **PALABRAS CLAVE:**

- **CATALIZADORES**
- **ACIDO NÍTRICO**
- **LIXIVIACIÓN**
- **LANTANO**
- **DISEÑO FACTORIAL  $2^k$**

## ABSTRACT

The exhausted catalysts contain metals that have a high added value, especially lanthanum. Its recovery is important due to the growing demand in the high technology industry, therefore in this research project the best leaching conditions are established to recover lanthanum from exhausted catalysts from the hydrotreatment unit of the Esmeraldas State Refinery.

The experiment was carried out with combinations obtained from the 2k factorial design under the following conditions: temperature (20 - 60 °C), concentration (3 - 6 M), time (1 - 4 hours) and percentage of solids (10 - 20%). The research is carried out in a two-step process: pretreatment of the catalyst and leaching with nitric acid. The experiments show a recovery of lanthanum of 99.65% obtained in the time of one hour, concentration 3M, temperature of 60 ° C and a percentage of solids of 20%, while for nickel and iron the recovery is 64.63% and 83.60 % respectively, obtained at the same conditions that the lanthanum was treated. In order to quantitatively know the composition of metals in the spent catalyst, the characterization was carried out using the analytical technique of X-Ray Fluorescence (FRX) and to know the recovery percentage of lanthanum in the extract, constituted by the strong and weak solution, and the cake was used the analytical technique of Inductive Coupling Plasma (ICP).

### KEY WORDS:

- **EXHAUSTED CATALYST**
- **NITRIC ACID**
- **LEACHING**
- **LANTHANUM**
- **2K FACTORIAL DESIGN**

# CAPÍTULO I

## GENERALIDADES

### 1.1. Introducción

Los catalizadores son utilizados ampliamente en las refinerías para los diferentes procesos de tratamiento de crudo tales como hidro-tratamiento, hidro-desulfuración, craqueo catalítico, reformación catalítica; a través de los procesos mencionados se obtiene naftas, gasolina, fuel oil, diésel, aceites entre otros, que son de vital importancia en el mundo debido al uso diario que se les da a los productos.

La composición química del catalizador no suele tener actividad catalítica infinita, y las propiedades químicas y físicas del catalizador están determinadas según el método que se siguió en su elaboración. Durante su uso en las refinerías de petróleo va perdiendo su actividad catalítica, por deposición de azufre, carbón y metales que acompañan al crudo como: molibdeno, lantano, titanio, níquel y hierro entre otros, por ende a medida que pasa el tiempo, éste lentamente llega a desactivarse y deja de ser útil para la empresa.

Los catalizadores agotados pueden ser sometidos a diferentes tipos de tratamientos, uno de ellos es la lixiviación, la eficiencia de su recuperación se puede leer a través de métodos analíticos como Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Espectroscopia de Absorción Atómica (AA) y Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP). Pretendiendo a través de esta separación un beneficio económico y por otro lado un beneficio ambiental, debido a que este desecho está catalogado como peligroso por el Anexo B de Registro Oficial N° 856 del Listado Nacional de sustancias químicas peligrosas, desechos peligrosos y especiales, dentro de la categoría de la industria manufacturera ítem 19 y debe tener una disposición final adecuada (Aguñaga, 2012).

Además los catalizadores agotados contienen metales como el lantano que poseen un alto valor agregado y es necesario en la industria para diversos sectores de alta tecnología, por ejemplo en la producción de cristales de alta refracción para producción de lentes ópticos, como aditivo de

hierro fundido favoreciendo la estabilidad a la oxidación, en la elaboración de vidrio de cristal para reemplazar los compuestos de plomo más nocivos y al mismo tiempo mejora la resistencia química (United States Patent n° US 20120087849A1, 2012).

Por ende es necesario desarrollar procesos que ayuden a reducir la contaminación ambiental es decir del suelo y del agua, disminuir los desechos y recuperar los metales de alto valor económico, especialmente lantano, que es, el que se encuentra con mayor porcentaje en el catalizador que será usado como materia prima para este trabajo de titulación. En investigaciones posteriores, el lantano en forma de nitratos, podrá ser utilizado directamente en la impregnación de catalizadores soportados. (Peralta, Fernández, Ulla, & Querini, 2009).

## **1.2. Antecedentes**

Los catalizadores son importantes a nivel industrial, debido a que la mayoría de procesos químicos que se realizan son de naturaleza catalítica; por ende es necesario su utilización, debido a que contribuyen al incremento de la velocidad de reacción, además puede dar lugar a nuevas reacciones que en su ausencia no se obtendría; el catalizador permanece inestable ya que no participa en la reacción, por ende no llega a ser producto, pero al ser usado va perdiendo su vida catalítica.

Al paso del tiempo ha incrementado la generación de desechos de catalizadores, razón por la que se ha desarrollado diferentes trabajos de investigación que contribuyan a solucionar estos problemas ambientales a través de tratamientos físicos y químicos para su reutilización en caso que sea posible o bien recuperar metales pesados de alto valor agregado que posteriormente se utilicen como materia prima para los diferentes campos industriales. En los últimos años la recuperación de tierras raras (La, Ce, Y, Eu, Tb) despertó un gran interés y muchos trabajos científicos se centraron en este campo. A continuación se detallan algunos documentos relacionados a este proyecto de titulación:

En 1990, según la patente de Yan Jianping y colaboradores con número CN1043685 desarrolla un estudio acerca de “Process for extracting rare-earth from ion-type sulfuric acid inmersión of rare-earth ore by liquid ammonia deposition”; en la que realiza la lixiviación de tierras

raras o lantánidos con ácido sulfúrico de concentración 0.2 N como agente lixivante, controlando el pH a medida que avanza la velocidad de reacción, obtienen como resultado 90% de recuperación de metales pesados, por lo tanto es alto y cerciora que es válido la plena utilización de sus recursos.

(Alguacil & Rodríguez , 1997), “Procesos de separación de tierras raras”, estudian diferentes procesos como separación fotoquímica, cambio de ion, extracción supercrítica y lixiviación para poder separar tierras raras o lantánidos, con el objetivo de obtener productos con una pureza adecuada ya que muchas de las industrias modernas, necesitan estos metales en estado muy puro, en el método de lixiviación, utilizan diferentes medios acuosos como agente lixivante el ácido clorhídrico, nítrico, sulfúrico y carboxílico, seguidamente lo precipitan con ácido di-2-etilhexilfosfórico (DEHPA) diluido en queroseno alcanzando una pureza muy elevada de los metales.

(China Patente nº CN 1043685 A, 1998), “Process for extracting rare-earth from ion-type sulfuric acid immersion of rare-earth ore by liquid ammonia deposition”, en esta patente realizan la lixiviación con ácido sulfúrico 0.2 N y sulfato de amonio con el objetivo de lograr beneficios económicos, sociales y ambientales, a diferencia de cuando se utiliza el cloruro de amonio para lixiviar y ácido oxálico para precipitarlos, los parámetros que toman en cuenta, es la proporción de sólido a agente lixivante de 1:0,6 además añaden un pequeña cantidad de cal para establecer un pH de 6 a temperatura ambiente; como resultado de la lixiviación se obteniendo un rendimiento del 90%, seguidamente lo precipitan y obtienen 92% de pureza de los metales.

(United States Patente nº US 006455018 B1, 2002), “Recovery of precious metal and other values from spent compositions/materials”, en el presente trabajo se recupera metales preciosos a partir de composiciones/ materiales que componen los desechos o los catalizadores agotados, para lo cual lixivian la muestra con ácido nítrico 6 N a una temperatura de 90°C durante una hora, alcanzando como resultado 70% de rendimiento.

Posteriormente, en 2007, Fernando Alonso, Sergio Martinez, Jorge Ancheyta y Martha Mavil, en la ciudad de Mexico realizan un estudio de alternativas de la recuperación de metales a partir de catalizadores agotados de hidrocarburos pesados, realizando previamente lavado en un equipo de soxhlet y calcinación para eliminación de carbón y azufre, analizan parámetros de pH, tiempo de reacción de 8 y 12 horas y concentración de hidróxido de sodio de 7% y 10% como

agente lixiviante, en la que indica que se obtuvo mejores resultados con hidróxido de sodio al 10%, alcanzando porcentajes alrededor del 90%.

(Fernando, Ramírez, Ancheyta, & Mavil, 2008), “Alternativas de la recuperación de metales a partir de catalizadores agotados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados”, realizan lavado del catalizador en un equipo de soxhlet y calcinación para eliminación de carbón y azufre, como paso previo; luego proceden a lixiviar analizando parámetros de pH, tiempo de velocidad de reacción de 8 y 12 horas con concentración de hidróxido de sodio de 7% y 10% como agente lixiviante, obteniendo los mejores resultados con hidróxido de sodio al 10%; para Mo pH de 8,5 y 12 horas mientras que para el V pH de 9 y 8 horas.

(Washington Patente n° WO 2012174454 A1, 2012), “Methods of recovering rare earth elements”, describe el proceso para extraer los metales de catalizadores gastados de los procesos de craqueo catalítico fluidizado (FCC), del proceso de hidrotratamiento, hidrocrqueo, utilizando como agente lixiviante un ácido o una base, con el objetivo de reutilizar el catalizador y debido a que contiene metales relativamente valiosos como el de las tierras raras (Lantano, Cerio, Praseodimio y Neodimio), en el que toman en cuenta parámetros como la temperatura, concentración del ácido o base, tiempo, presión. Para lo cual recomienda como agente lixiviante ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido maleico, ácido sulfúrico, ácido acético, hidróxido de amonio, cloruro de amonio sulfato de amonio, entre otros. e intervalos de temperatura entre 45 °C y 130 °C.

(United States Patente n° US 20120087849A1, 2012), “Method for recovering lanthanum from zeolites containing lanthanum”; la patente da a conocer un proceso para extraer lantano de las zeolitas, debido a que este tiene muchas aplicaciones a nivel industrial como aditivo del hierro fundido, aditivo en la aleación debida que mejora la estabilidad en la oxidación, producción de cristales de alta refracción, entre otros; la zeolita contiene 0.5 % en moles de lantano, la cual se recupera con diferentes agentes lixiviantes acuosos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido nítrico a un pH inferior o igual a 3, obteniendo como mejor agente lixiviante el ácido clorhídrico acuoso con el que se obtuvo 94.92 % de lantano.

(United States Patente n° US 20120156116 A1, 2012), “Process for metal recovery from catalyst waste”; este trabajo tiene por objetivo la obtención de elementos como el praseodimio,

neodimio junto con el cerio, que no solo sirven para mejorar la actividad del catalizador, sino también para la termoestabilidad y ayudar a reducir la emisiones de NOx en el gas de combustión del catalizador; el método consta de dos etapas: una etapa de lixiviación con ácido y otra etapa para separar los metales mediante precipitación, obteniendo así, metales de tierras raras o lantánidos de catalizadores agotados de craqueo catalítico fluidizado, el catalizador contiene de 0,5 a 5% en peso de lantano, al lixiviación se realiza con diferentes solventes tales como: ácido nítrico, sulfúrico y clorhídrico tiene lugar a 40 °C, pH intervalos desde 0.5 a 2, en un tiempo de 3 horas, seguidamente se precipita con hidróxido sodio, dando como resultado un rendimiento de 85 % después de la lixiviación y 96, 46 luego de la precipitación.

En 2014, Abhilash y colaboradores, realizaron un estudio para la recuperación de lantano y cerio de lodo rojo, que incluye lixiviación con 3M de ácido sulfúrico a 35 °C, relación sólido líquido de 1:10, en el tiempo de una hora y con una velocidad de agitación de 200 rpm, alcanzando recuperaciones del 99% de lantano, mientras que para el cerio se mantienen las mismas condiciones, pero para alcanzar la recuperación del 99% trabaja a una temperatura de 75 °C.

En 2014, I. Kozlowskaya y V. Martsul, desarrollaron un proceso que consiste en una etapa de lixiviación con ácido nítrico y ácido clorhídrico, 4.6, 6, 7 y 14 M, tiempo de 1 y 3 horas a 25 y 90 °C, reportan en sus resultados que es aconsejable recuperar lantano de catalizadores agotados mediante el método de lixiviación, y que el grado de lixiviado depende de la naturaleza del agente lixivante.

Ferreira et al. (2015), “Assessment of metal recovery from raw spent hydrodesulfurization catalyst through bioleaching and chemical leaching”, mencionan un estudio en el que el objetivo fue extraer metales pesados de un catalizador agotado de hidro-desulfuración de diésel, sin ningún tratamiento químico, térmico o físico previo, utilizando la cepa FG-01 de *Acidithiobacillus thiooxidans*, ácido sulfúrico como agentes lixiviantes, como resultado obtuvieron que se obtiene el mismo porcentaje de metales con cepa FG-01 de *Acidithiobacillus thiooxidans* y ácido sulfúrico con concentración de 20 g/L.

(Sainz, 2016), “Estudio para la instalación de una Planta de Beneficio de tierras raras en el complejo de Monte Galiñeiro”, la investigación da a conocer el proceso de cómo obtener las tierras raras, para lo cual indica una lixiviación con ácido clorhídrico al 30 % a temperatura ambiente y

pH, seguidamente indican que se pueden utilizar otras técnicas tales como precipitación, flotación iónica para poder separar los metales.

En 2016, M. Wenzel y colaboradores, realizan la recuperación de tierras raras de catalizadores gastados en dos pasos: lixiviación con ácido nítrico a 2M y 80°C; y extracción de solventes con 0.92 M tri-n-butyl fosfato (TBP) y 0.76 M ácido fosfórico di (2-etilhexil) (D2EHPA), alcanzando recuperaciones del 93% para el lantano y 42% para el cerio.

(Hernández, González, & Gómez, 2016), “Recuperación de tierras raras a partir de baterías gastadas tipo Ni-MH”; realizan la recuperación de tierras raras mediante lixiviación en que utilizan ácido cítrico 1 M, tiempo de reacción de 5 horas, pH igual a 2; cada uno de los ensayos fueron analizados por plasma de acoplamiento inductivo (ICP), en la que observaron distintas concentraciones de lantano, cerio, praseodimio y europio, los resultados obtenidos mostraron que casi se pudo disolver completamente el lantano y el cerio, es decir se obtuvo un 99% de recuperación.

En 2016, Azadi Ave y Tehran P., propusieron un trabajo de optimización del proceso y cinética para la lixiviación de cerio, lantano y neodimio de apatita, con 18% de ácido nítrico, relación solido liquido de 0.06 en 38 min, alcanzando 66.1, 56.8 y 51.7 % de cerio, lantano y neodimio respectivamente.

Más recientemente, en 2017, Hugo Xavier Sánchez Moreno efectuó una investigación de recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC), en la cual utilizan diferentes agentes lixiviantes, ácidos: sulfúrico, clorhídrico y nítrico, con una concentración de 6 M; el trabajo indica que el ácido clorhídrico tiene mejor afinidad con este metal, alcanzando el 89 % de recuperación.

### **1.3. Planteamiento del problema**

En las refinerías durante los procesos de hidrot ratamiento y craqueo catalítico se utiliza catalizadores para acelerar la velocidad de las reacciones y/o obtener mayor cantidad de producto deseado, con el pasar de los años estos catalizadores se degradan por el envenenamiento de azufre

y/ o la deposición carbono y metales como: níquel, lantano, titanio y molibdeno entre otros. Estos metales al adherirse a la superficie del catalizador lo desactivan, de esta manera se genera grandes cantidades de catalizadores agotados; que al no tener una disposición final adecuada provoca la contaminación del medioambiente.

En Ecuador en la Refinería de Esmeraldas se desechan 480 toneladas de catalizadores agotados al año que no tienen ningún tratamiento (Sánchez Moreno, 2017), estos catalizadores contienen importantes cantidades de metales como el Lantano, Titanio, Níquel, Vanadio y Molibdeno los cuales son comercialmente valiosos y pueden ser recuperados. Cabe resaltar que la recuperación de estos metales, comparado con el resto de metales que se encuentran en el catalizador proveniente del hidrotratamiento son de alto valor económico, de ahí el interés por recuperarlos.

El lantano que es el metal de interés a recuperar es muy útil en la fabricación de catalizadores para el proceso de craqueo catalítico fluidizado, catalizadores de platino con lantano, que se utiliza para la electro-oxidación de etanol (Santoro, 2012), en la preparación de perovskita. (Tuza & Souza, 2016)

#### **1.4. Justificación e importancia**

Hoy en día, uno de los problemas ambientales más severo a nivel mundial es la acumulación de catalizadores agotados de las diferentes operaciones unitarias de las industrias encargadas de la transformación del crudo. Estos catalizadores son considerados desechos peligrosos, debido a los metales tóxicos que contienen, sin embargo algunos de esos metales poseen un alto valor económico como el Níquel, Lantano, Titanio y Molibdeno.

En el presente proyecto se realizó la recuperación del metal mayoritario, presente en el catalizador agotado proveniente de la unidad de hidrotratamiento, empleando la operación unitaria de lixiviación que permite obtener el lantano adherido a la superficie del catalizado, se puede realizar procesos posteriores de purificación de lantano de soluciones de lixiviación, que no será realizado en este trabajo; para que pueda ser utilizado como tal en la fabricación de vidrios ópticos tales como cámaras, infrarrojo, lentes, debido a la mayor resistencia que aporta al material; además

se utilizará el ácido nítrico como agente lixivante para obtener una solución de iones nitratos e iones lantano, para que en trabajos posteriores, concentren o se purifique el nitrato de lantano como tal, con el fin de utilizar directamente para la producción de catalizadores ya que los nitratos son completamente removidos mediante calentamiento. (Nieves Romero, Vargas García, & Villasana Herrera, 2015). En los últimos años ha aumentado el uso de este metal, por lo que su valor ha incrementado de 1.60 a 659 USUS\$ kg<sup>-1</sup>. (Alfa Aesar by Thermo Fisher Scientific, 2017).

Actualmente, Ecuador exporta los catalizadores agotados a las empresas de las cual son provenientes para volverlos a activar, esto constituye gastos adicionales a las refinerías, en caso de no ser posibles la re-activación de estos catalizadores son almacenados en algunos casos sin confinamiento, lo que resulta ser peligroso debido a la composición fisicoquímica y toxicológica de este material. De acuerdo al objetivo 3, artículo 14, “Mejorar la calidad de vida de la población”, del Plan Nacional de Buen Vivir (Correa, 2013), este proyecto redujo el impacto causado por el almacenamiento de catalizadores agotados en sacos a la intemperie, ya que los catalizadores agotados está catalogado como peligroso, según el Anexo B de Registro Oficial N° 856 del Listado Nacional de sustancias químicas peligrosas, ítem 19. (Aguñaga, 2012).

Varios autores de países extranjeros realizaron trabajos de recuperación de metales pesados de catalizadores agotados de las diferentes unidades de operación en las refinerías, así como también la recuperación de tierras raras o lantánidos, por lo cual se decide ayudar a disminuir este impacto con el siguiente proyecto de innovación en el que se lixivió el catalizador agotado de la unidad de hidrotatamiento con el ácido nítrico. Además ayuda a disminuir costos de disposición final de desechos ya que se está recuperando el metal de mayor valor agregado para potenciales usos en el campo de la instrumentación analítica. Siendo la recuperación de lantano económicamente rentable con base en los resultados presentados en los trabajos de investigación aplicados en la empresa Netzsch que está encargada de elaborar variedad de instrumentos analíticos poderosos. (NETZSCH, 2016)

China es uno de los países que se concentra en obtener metales de tierras raras, debido a la escases en el suministro de estos metales (United States Patente n° US 20120156116 A1, 2012). En Ecuador según (Escuela Politécnica Nacional, 2016), la recuperación de tierras raras (Cerio, Lantano, Itrio) es un tema innovador ya que considera que la explotación de recursos ya no tiene

como fuente las reservas naturales, si no en el reciclaje, y se considera importante debido a que actualmente es necesario para la fabricación de pantallas LDC, baterías recargables, focos ahorradores, además se utiliza para la fabricación de catalizadores de platino con lantano, la cual es utilizada para la electro-oxidación de etanol (Santoro, 2012), así como también en la preparación de nanocristales de perovskita. (Tuza & Souza, 2016)

Este trabajo de titulación favorece al estudio posterior de recuperación de lantano como nitrato de lantano de soluciones de lixiviación, con fin de llegar a obtener un trabajo macro de impregnación de catalizadores en el país, y de esta manera ayudar a reducir la importación e incentivar que la explotación de recursos no solo se encuentra en las reservas naturales, si no en el reciclaje.

## **1.5. Variables de la investigación.**

### **➤ Variable Independiente:**

Concentración del agente lixivante, temperatura, tiempo, relación sólido-líquido

### **➤ Variable Dependiente:**

Metal pesado (Lantano) de mayor valor agregado que se encuentra en el catalizador.

## **1.6. Objetivos**

### **1.6.1. Objetivo general**

- Recuperar metales pesados del catalizador agotado procedente de la unidad de hidrotratamiento (HDT) de la Refinería Estatal de Esmeraldas (REE), para uso en la impregnación de catalizadores.

### **1.6.2. Objetivos específicos**

- Evaluar el porcentaje de recuperación del lantano u otros metales pesados presente en el catalizador agotado procedente de la unidad de hidrotreatmento, empleando ácido nítrico.
- Determinar el incremento en el porcentaje de recuperación del lantano u otros metales pesados al trabajar con multietapas en contracorriente.
- Obtener las mejores condiciones para la recuperación de lantano u otros metales con ácido nítrico.
- Realizar un estudio de factibilidad económico para justificar la implementación de la lixiviación de catalizadores agotados con ácido nítrico.

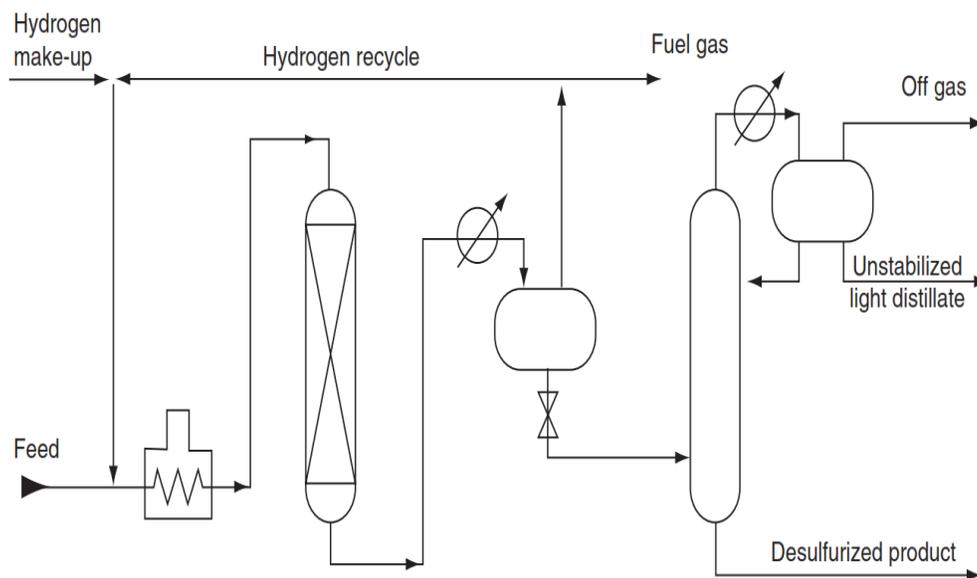
## CAPITULO II

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1. Catalizadores de hidrotratamiento

##### 2.1.1. Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento se puede definir como el tratamiento de la alimentación de hidrocarburos en presencia de una corriente de hidrogeno (Figura 1) y un catalizador, bajo condiciones de operaciones adecuadas de calor y presión, este proceso ayuda a disminuir la formación de coque y aumenta los rendimientos de los componentes con puntos de ebullición menor como son la gasolina, querosene, entre otros (Speight, 2006).



**Figura 1.** Unidad de hidrotratamiento.

Fuente: (Speight, 2006)

La operación de hidrotratamiento es uno de los procesos más significativos de la refinación, usado para la destilación del crudo, ya que tiene como finalidad la eliminación de azufre, níquel, vanadio y hierro, entre otros elementos que acompañan a las grandes moléculas de hidrocarburos que componen el crudo, los elementos son peligrosos debido a que contaminan los

catalizadores. Generalmente el proceso ayuda a reducir la corrosión, aumenta el rendimiento de los productos y reduce el contenido de heteroátomos en los combustibles a un nivel que mejore las características de combustión. (Ugylcalca, 2017)

### 2.1.2. Componentes del catalizador de HDT

En la unidad de hidrotratamiento utilizan diferentes tipos de catalizadores, dependiendo del tratamiento al que se someta el crudo en la refinería, estos tratamientos son: hidrodesulfuración, hidronitrogenación e hidrogenación aromática, como se observa en la tabla 1:

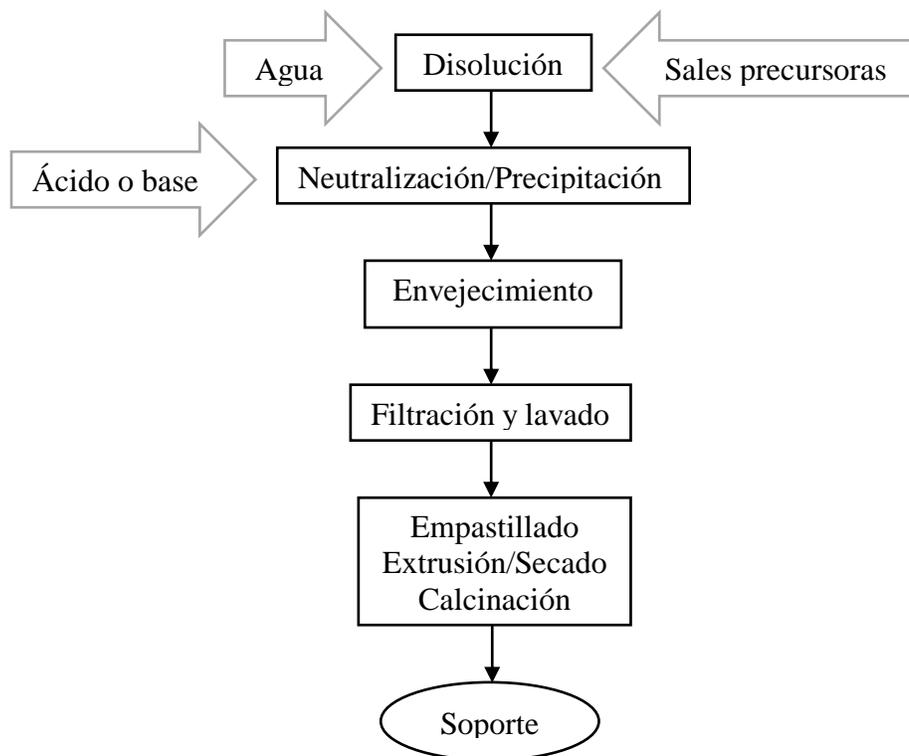
**Tabla 1**

*Reactividades para catalizadores de hidrotratamiento.*

<b>Catalizador</b>	<b>Hidro-desulfuración</b>	<b>Hidro-nitrogenación</b>	<b>Hidro-desaromatización</b>
<b>Co-Mo/ Alúmina</b>	Excelente	Bueno	Malo
<b>Ni-Co / Alúmina</b>	Muy bueno	Muy bueno	Bueno
<b>Ni-W/Alúmina</b>	Bueno	Bueno	Excelente

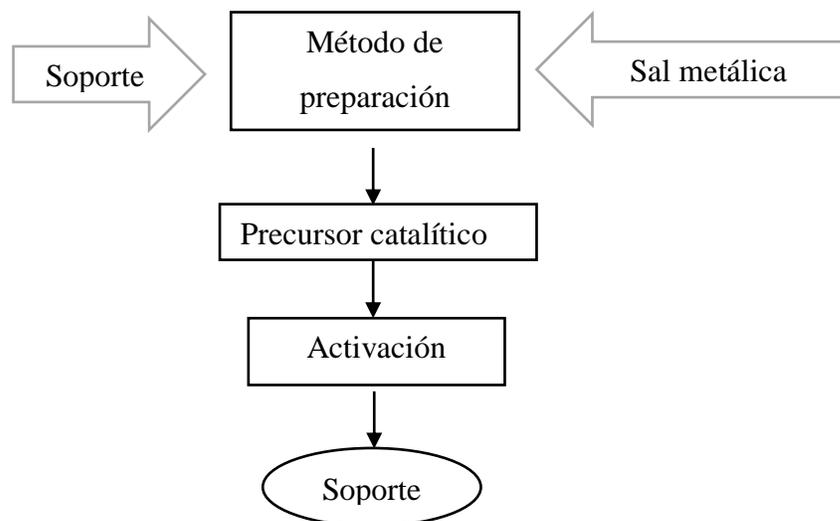
Fuente: (Vázquez Garea, 2001)

Estos catalizadores son preparados a partir de ácidos orgánicos y sales metálicas y un soporte que contiene una zeolita Y ultraestable, (Francia Patente n° W02014088388A1, Catalizadores soportados para la producción de combustibles de ultra-bajo azufre); los métodos usados son: precipitación, sol- gel, impregnación, fusión y ancla dependiendo de los factores físicos y químicos; físicos como el área superficial, tamaño y forma de la partícula, estabilidad y densidad, y químicos por la interacción entre las fases. (Cuevas, 2009). La preparación de soportes con óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de zirconio y la incorporación de la fase activa, la cual consiste en transformar la fase metálica en fase activa, se resume en la figura 2 y 3.



**Figura 2.** Preparación de soportes para catalizadores.

Fuente: (López Fonseca)



**Figura 3.** Incorporación de la fase activa

Fuente: (López Fonseca)

Basándose en la tabla 1, el catalizador Co-Mo soportado en alúmina es excelente para el proceso de hidrodesulfuración, que consiste la remoción de azufre en forma de ácido sulfhídrico, mediante la tecnología físico química, ya que sin este proceso el azufre presente en el crudo corroe, incluso si está inmerso en el combustible, Aguado Almando et al. (2018). En el momento de la combustión puede ser expulsado y contaminaría el medio ambiente; El catalizador Ni-Mo soportado en alúmina es muy bueno en el proceso de hidrogenación, ya que ayuda a remover los átomos de nitrógeno y el catalizador Ni-W soportado en alúmina es excelente en el proceso de hidrodesaromatización que consiste en la hidrogenación de los compuestos aromáticos.

### 2.1.3. Catalizadores agotados de hidrotratamiento

Los catalizadores agotados eran despachados sin ningún tratamiento físico ni químico, además muchos de ellos no se pueden reutilizar y contienen metales pesado como níquel, cobalto y metales de alto valor económico como lantano, cerio. (Barrera, Endara, De la Torre, & Manangón, 2015) De acuerdo a la tabla 2 se puede observar la disposición final que se puede dar a los catalizadores agotados, según la unidad de tratamiento de la que proceden.

#### Tabla 2

*Disposición final de catalizadores agotados.*

<b>Catalizador agotado</b>	<b>Recuperación de metales</b>	<b>Materia prima en cementeras</b>	<b>Nutrientes de fósforo</b>
<b>FCC</b>	Sí	Sí	-
<b>Reformado catalítico</b>	Sí	-	-
<b>Hidrocracking</b>	Sí	-	-
<b>Hidrotratamiento</b>	Sí	Sí	-
<b>Óxido de plomo</b>	Sí	-	-
<b>Alúmina activa en unidades de Claus</b>	Sí	-	-
<b>Cloruro de cobre</b>	Sí	-	-
<b>Conversión de cloruros</b>	-	Sí	-
<b>Reformado de vapor</b>	Sí	-	-
<b>Unidades de desulfuración</b>	Sí	-	-

Fuente: (Castells, 2012)

## 2.1.4. Caracterización de catalizadores

### A. Caracterización física

Determina propiedades del catalizador como a textura en la cual intervienen varios aspectos como: (Lomelí, 2007)

**Área superficial:** Es la superficie total del catalizado incluido las paredes del poro por gramo de catalizador. Su unidad está dada en  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

**Tamaño de poro:** Se clasifica como macroporos ( $d_p > 50\text{nm}$ ), mesoporos ( $2\text{nm} < d_p < 50\text{nm}$ ), y microporos ( $d_p < 2 \text{nm}$ ).

**Volumen específico del poro:** Es el volumen del hueco disponible por cada gramo de catalizador. Su unidad está dada en  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .

**Porosidad:** Es la relación entre el volumen poroso y el volumen total del adsorbente.

**Densidad aparente:** Se define como la relación del peso seco por unidad de volumen, incluyendo los poros y hueco que contenga el material, como se puede observar en la figura 4. Su unidad está dada en  $\text{g cm}^{-3}$ , para su cálculo se puede utilizar el método de la probeta o método de la parafina (Sáenz Peña & Rojas, 2011).



**Figura 4.** Densidad aparente.

Fuente: (Mendoza, 2009)

**Densidad real:** Es la relación entre la masa seca de una material y el volumen real, omitiendo los huecos internos y externos entre ellos. (Gutierrez).

### B. *Caracterización química*

La caracterización química son las características propias de la estructura y composición química del catalizador para identificar y cuantificar los elementos presentes.

**Estructura química:** Es el agrupamiento geométrico de los átomos cristalinos, su forma, propiedades de electrones y sus enlaces, y puede ser determinado por métodos de análisis de difracción de rayos x.

**Composición química:** Es el porcentaje en peso de cada uno de los elementos químicos que se encuentran en el catalizador y se puede determinar por espectroscopia de absorción atómica (AA), fluorescencia de rayos X, plasma de acoplamiento inductivo.

## 2.1.5. **Desactivación de catalizadores**

La desactivación de los catalizadores están sujetos a una mayor o menor disminución de la actividad catalítica a medida que se utiliza. La desactivación es un proceso físico o químico, su tiempo de vida puede variar entre pocos segundos hasta años dependiendo para que proceso se utilice, en algunos casos se puede regenerar el catalizador mientras que en otros hay que remplazarlos, (Lomelí, 2007), todo esto se debe a las siguientes causas:

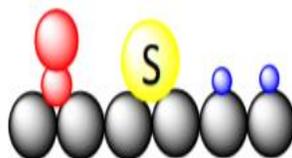
### A. *Envenenamiento*

Es consecuencia de la interacción química de una molécula de veneno (compuestos de azufre, nitrógeno, dióxido de carbono, entre otros.) con la superficie catalítica, como se observa en la figura 5, esta molécula es adsorbida fuertemente en la superficie del catalizador, dando como resultado una formación irreversible de depósitos sobre los sitios activos. Por ejemplo al reaccionar el H<sub>2</sub>S con el platino da lugar a la reacción de la ecuación 1, por ende disminuye la actividad catalítica y a su vez reduce en área de contacto metálico. (Vallejo, 2014)



### Ecuación 1. Reacción de envenenamiento.

Fuente: (Vallejo, 2014)

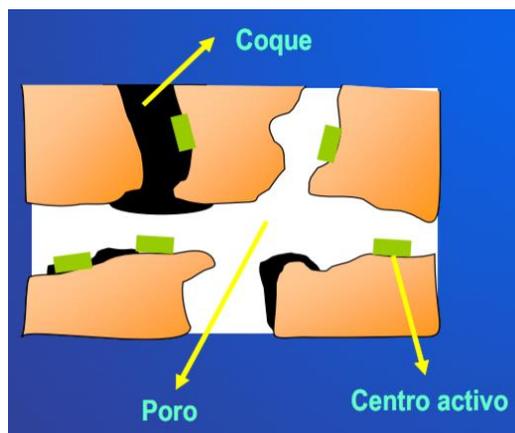


**Figura 5.** Envenenamiento del catalizador.

Fuente: (Cuevas, 2009)

### B. Coquización

La desactivación por coquización se da por la deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos (Muñoz V. , 2012), dando como resultado la formación de depósitos de carbono sobre la superficie del catalizador, (figura 6), esta desactivación es reversible por ende se puede realizar una limpieza conocida como reactivación.



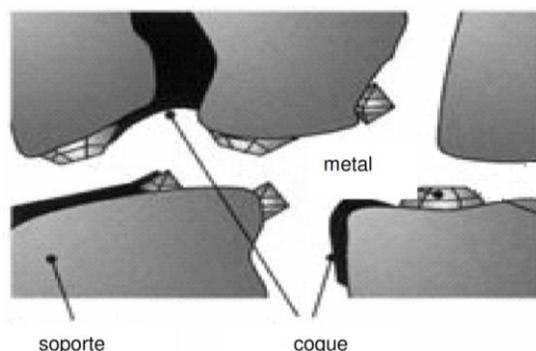
**Figura 6.** Coquización.

Fuente: (López Fonseca)

### C. Ensuciamiento.

Consiste en la que la superficie es cubierta con un depósito ya sean de coque o de metales, el coque se produce porque en muchos de los casos los procesos operan a altas temperaturas donde

las moléculas de alto peso molecular reaccionan por mecanismos de radicales libres, mientras que los sulfuros metálicos depositados sobre la superficie del catalizador no se pueden remover del mismo, por lo que con el pasar del tiempo esto se va acumulando causando la desactivación irreversible como se puede observar en la figura 7, esto bloquea la entrada de la carga hacia los poros. (Lomelí, 2007)

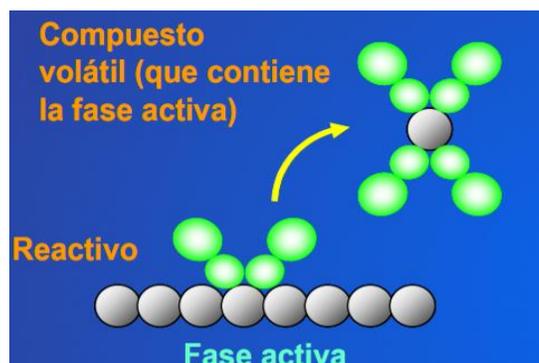


**Figura 7.** Depósito de coque y de metales en el catalizador.

Fuente: (Lomelí, 2007)

#### **D. Pérdida de la fase activa.**

La pérdida de la fase activa del catalizador, se debe por la presencia de impurezas que interaccionan fuertemente con la fase activa, dando lugar a la formación de especies volátiles, es decir en forma de gas (figura 8). (López Fonseca)



**Figura 8.** Pérdida de fase activa.

Fuente: (López Fonseca)

## 2.1.6. Pretratamiento de catalizadores agotados

### A. Eliminación de agua de catalizadores

Las moléculas de agua presentes en los catalizadores se eliminan de los carbonos adyacentes por diferentes métodos mecánicos como: centrifugación, filtración y ultrafiltración prensado; y térmicos como: ebullición y arrastre.

- **Mecánico:** Este proceso se realiza en base a la transferencia por cantidad de movimiento, pero no permite reducir la humedad más del 60%.
- **Térmico:** Toma como base la transferencia de masa y calor, dentro este método se puede eliminar el agua por punto de ebullición, llevando al producto a una temperatura que permita igualar la presión de vapor de agua del material con la presión externa o ambiental. La temperatura de ebullición del agua es a 100 °C cuando el agua es pura pero si está en solución acuosa o sólidos húmedos la temperatura de ebullición es mayor a 100 °C (CONSV POR AW);

Las temperaturas de secado van en un intervalo de 50 a 200 °C, para el secado en catalizadores se necesitan temperaturas que sobrepase los 97 °C, para alcanzar el contenido de humedad menor al 1%. En secado tiene dos etapas: primero evapora el líquido superficial y luego el líquido de los poros. (Caballos Suárez, 2002)

### B. Tratamiento químico

La refinería comprende de diferentes procesos para la transformación del crudo, uno de ellos es el hidrotreatmento (hidrodesulfuración, hidrometalización, hidronitrogenación), que tienen como objetivo la eliminación de azufre y metales contaminantes. Estos procesos requieren de catalizadores, para acelerar la velocidad de reacción o para dar lugar a nuevas reacciones, ya que sin su presencia no sería posible de obtener, al pasar el tiempo los catalizadores se van desgastando y pierden su vida útil ya sea por envenenamiento, coquización, envejecimiento y pérdida de la fase activa.

De estos catalizadores agotados se puede extraer el azufre que posteriormente se utilizará como materia prima en la producción de ácido sulfúrico, para ello Torres Martínez, Kharisov, &

Elizondo en el 2001, emplearon tres solventes diferentes: disulfuro de carbono, etanol y benceno, obteniendo las mejores recuperaciones de azufre con disulfuro de carbono seguidamente etanol.

### ***C. Tratamiento térmico***

El tratamiento térmico es un proceso que consta de tres etapas: calentamiento, permanencia y enfriamiento, en el que se calienta muestras en estado sólido a temperaturas definidas, con suficiente tiempo, el objetivo depende de la necesidad o el uso que se vaya a dar, por ejemplo al mineral de hierro se trata térmicamente para transformar en hierro metálico, además también se utiliza para cambiar diferentes propiedades como la dureza, resistencia, porcentaje de reducción de área, entre otros. Este proceso no modifica la composición química de la muestra, pero si cambia los constituyentes estructurales y la granulometría. (Escuela Colombiana de Ingeniería, 2008)

El tratamiento térmico para catalizadores, está dado por un procedimiento estándar hasta la temperatura de 450 °C, reportado en la publicación de Trinh Chan y Llado E. (Francia Patente n° FR-2608629 A1 880624, 1989), con el cual se elimina azufre y carbono en forma gaseosa como dióxido de azufre y dióxido de carbono, respectivamente, debido a su volatilización. Además las mejores recuperaciones de tierras raras de catalizadores con un tratamiento térmico previo se obtienen a una temperatura de 750 °C (Zhao, y otros, 2016).

### **2.1.7. Aplicaciones**

En la sociedad moderna es casi imposible desarrollar nuevos procesos productivos para satisfacer la enorme de demanda de consumo sin el uso de catalizadores, además se desarrollan catalizadores para conseguir procesos sin desechos y más seguros.

En el campo industrial los catalizadores tiene un sin número de aplicaciones, ya que la mayoría de procesos son de naturaleza catalítica, por ejemplo para la obtención de polímeros como es el catalizador Ziegler Natta que permite la polimerización de estéreo-específica de alquenos (Muñoz F. , 2004), catalizadores de platino con lantano para la electro-oxidación de etanol (Santoro, 2012), catalizadores tipo CoMo para la el proceso de desulfuración, tipo NiMo proceso de hidrogenación para la producción de combustibles de automóviles, aviones, motores, entre otros,

(Fernando, Ramírez, Ancheyta, & Mavil, 2008), catalizadores tipo  $\text{LaCoO}_3$  en el reformado oxidativo de combustible diésel (RUIdeRa, s.f.), catalizador tipo  $\text{K/La}_2\text{O}_3$  para la combustión de material particulado emanado de combustibles diésel y biodiesel (Peralta, Fernández, Ulla, & Querini, 2009), entre otros.

## 2.2. Tierras raras

Son elementos desconocidos, incluso por muchos investigadores, debido a su rareza, pero no por la dificultad de encontrarlos sino muchas veces por imposibilidad de separar de las materias primas de origen, ya que en la antigüedad eran sustancias sólidas muy complejas que no se podían transformar en otras más simples. Estos elementos son un grupo de compuestos de 17 elementos químicos que tienen números atómicos entre 57 y 71, son considerados también como lantánidos debido a que se localizan después del lantano. (Hernández, Martínez, & Verma, 2009)

Dentro de la tabla periódica pertenecen al grupo IIIB, estos iones forman iones estables con carga  $3^+$ , pero con excepción de cerio y europio que tienen cargas  $4^+$  y  $2^+$  adicionales respectivamente. De acuerdo a la masa atómica este grupo de tierras raras se divide en lantánidos pesados y livianos. Se considera pesado al gadolinio, terbio, erbio, tulio, iterbio, lutecio; y como liviano al lantano, cerio, prometio, samario, neodimio y europio. (Fundación tecnológica, 2015)

El comportamiento de los lantánidos es de carácter litófilo, es decir que tienen una fuerte afinidad con el oxígeno, por lo que se encuentran concentrados en materias primas como fosfatos, monacita, apatitas, bastnaesita, entre otros. (Monroy & Ureña, 2006). El contenido de lantánidos en estos minerales se encuentra a continuación en la tabla 3.

**Tabla 3**

Contenido de lantánidos en sus minerales principales.

Lantánidos	Apatita	Monacita	Bastnaesita	Xenotima
$\text{La}_2\text{O}_3$	25.1	23.7	33.2	0.5
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	14	17.2	12	2.2
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	1.5	1.5	0.17	4
$\text{Tb}_4\text{O}_7$	0.1	0.04	0.016	1
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	1	0.68	0.031	8.7

CONTINÚA



<b>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.1	0.05	0.005	2.1
<b>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.08	0.12	0.0013	6.2
<b>Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	-	0.04	0.0001	0.4

Fuente: (Monroy & Ureña, 2006)

La abundancia de las tierras raras se encuentra en la provincia de Mongolia, el cual pertenece a China, este país cuenta con el 50% de las reservas mundiales, así como el petróleo es para Arabia Saudita, estos yacimientos son para China (Uruchurtu, 2017).

Muchos científicos incluyen al lantano dentro de las tierras raras debido que tiene propiedades muy similares, con única diferencia que no completa el subnivel 4f (Shannon, 1976). Es la razón por la cual muchos trabajos se refieren a la recuperación de tierras raras, las cuales son importantes para las diferentes aplicaciones de alta tecnología.

### **2.2.1. Aplicaciones**

Las tierras raras generalmente se utilizan en la fabricación de cristales de alta refracción para producción de lentes ópticos, equipamiento tecnológico de última generación, beneficiando la estabilidad a la oxidación como un aditivo para hierro fundido, remplazando los compuestos de plomo nocivos y mejorando la resistencia química se utiliza en la elaboración de vidrio, impregnación de catalizadores soportados permitiendo trabajar a temperaturas elevadas, además aumenta la acidez lo que favorece el rompimiento de moléculas de alto peso molecular Sáez et al. (2000). En la tabla 4 se resume más a detalle el uso de cada uno de las tierras raras.

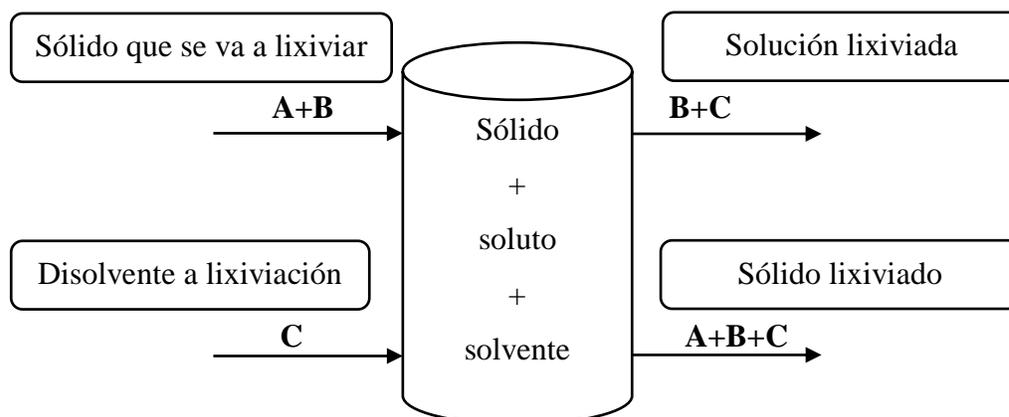
**Tabla 4***Aplicaciones de las tierras raras.*

Ejemplo de aplicaciones	Elementos en tierras raras								
	Itrio	Lantano	Cerio	Preseodimio	Neodimio	Samarario	Europio	Terbio	Disproso
Fibra optica									
Vehículos									
Turbinas Eólicas									
Lámparas Eficientes									
Teléfonos, Ipods, tablets									
Disco Duro									
Pantallas de TV									
Instrumental Médico									
Superconductores Baja Temp.									
Superconductores Alta Temp.									
Aleaciones Motores Aviación									
Reactores Nucleares									
Láseres Uso Militar									
Lentes Visión Nocturna									
Imanes de Nueva Generación									

Fuente: **(Fundación tecnológica, 2015)**

### 2.3. Lixiviación

Es una operación unitaria que consiste en la remoción o extracción de un componente soluble (soluto) contenido en un sólido mediante la aplicación de un solvente adecuado, es decir que los solutos de interés difunden hacia la solución acuosa, separándose del componente sólido original. La operación unitaria de lixiviación tiene dos corrientes de entrada y dos corrientes de salida (figura 9), entrada: sólido (A), en el que se encuentra adherido el compuesto soluble (B) y la otra corriente de solvente (C); salida: extracto (solución fuerte más el compuesto soluble (SF), solución débil más el compuesto soluble (SD)) y la torta (sólido más el compuesto soluble no lixiviado).



**Figura 9.** Operación unitaria de lixiviación.

Fuente: (Treybal, 1955)

En metalurgia se utiliza para extraer los metales como níquel, molibdeno, cobre, lantano, platino entre otros; de las sustancias que los contienen mediante procesos fisicoquímicos, con la ayuda de un solvente apropiado.

### 2.3.1. Parámetros de lixiviación

#### A. Selección del solvente

El solvente que se utiliza como agente lixivante debe ofrecer alta una alta afinidad hacia el soluto de interés, capacidad para producir el material extraído con una calidad no alterada por el disolvente, estabilidad química en las condiciones de proceso, baja viscosidad, baja toxicidad e inflamabilidad y lo más importante facilidad y economía para poder recuperar los metales de interés.

#### B. Temperatura

Esta variable debe seleccionarse de tal manera que se obtenga el mejor balance, difusividad del soluto en el solvente, selectividad del disolvente, además se debe tomar en cuenta el material con el que se desea trabajar.

### ***C. Porcentaje de sólidos***

El porcentaje de sólidos debe ser el más alto posible con el fin de lograr una concentración alta de iones metálicos en la solución enriquecida (extracto).

### ***D. Tiempo***

El tiempo debe ser el necesario para que los solutos del sólido puedan pasar a la fase líquida, produciendo así, una separación de componentes.

### ***E. Velocidad de agitación***

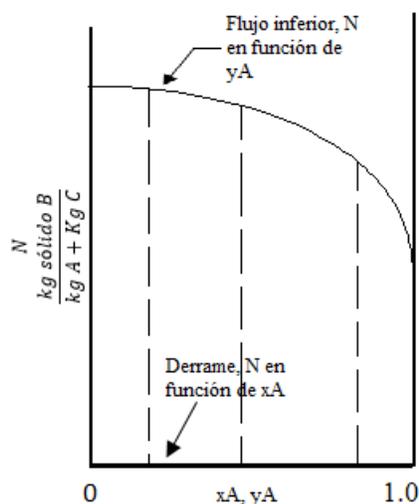
La velocidad de agitación debe ser alta para que los sólidos se mantengan en suspensión y de esa forma favorecer la cinética de la reacción.

## **2.3.2. Equilibrio de lixiviación**

Para el equilibrio de la lixiviación se consideran las siguientes suposiciones:

- La matriz sólida es completamente insoluble.
- La concentración del soluto contenida en el extracto es iguala a la concentración del soluto en la solución retenida en el sólido.
- Existe la cantidad necesaria de solvente para que todo el soluto se disuelva.
- Es sólido es insoluble al soluto.

A continuación se detalla las ecuaciones en el equilibrio:



**Figura 10.** Diagrama de equilibrio sólido-líquido.

Fuente: (Geankoplis, 1998)

*Concentración del sólido insoluble*

$$N = \frac{\text{kgB}}{\text{kgA} + \text{kgC}} = \frac{\text{kg sólido}}{\text{kg solución}}$$

*Concentraciones del soluto a extraer*

$$x_a = \frac{\text{kgA}}{\text{kgA} + \text{kgC}} = \frac{\text{kg soluto}}{\text{kg solución}} \quad \text{líquido de derrame}$$

$$y_A = \frac{\text{kgA}}{\text{kgA} + \text{kgC}} = \frac{\text{kg soluto}}{\text{kg solución}} \quad \text{líquido de suspensión}$$

## 2.4. Conservación de extracto.

Las muestras luego de la lixiviación, se deben mantener en un refrigerador para impedir precipitación de metales debido al bajo pH de la solución y así evitar errores en los análisis.

## 2.5. Afinidad del ácido nítrico con el metal de interés

Dentro de los elementos de transición de la tabla periódica, se encuentra el metal de interés, el lantano, estos elementos poseen las siguientes características físicas y químicas: (Universidad de Castilla- La Mancha)

- Físicas
  - Sólidos que poseen punto de fusión altos. Con excepción del Mercurio.
  - Forman aleaciones como facilidad.
- Químicas
  - Reaccionan con ácidos, dando como producto hidrógeno.
  - Son muy reactivos en presencia de exceso de oxígeno. Especialmente si se encuentran en forma de litófilo, es decir elementos concentrados en minerales del tipo silicato, su afinidad por el oxígeno es más fuerte.
  - Por lo general reacciona con los halógenos (Flúor, cloro).
  - Tiene buena combinación con los no metales, formando compuestos como nitruros, carburo, boruros.
  - Poseen diferentes estados de oxidación.

Además el lantano es un compuesto que pertenece al grupo de los lantánidos, grupo IIIB de la tabla periódica, presenta las siguientes características: Beltrán Castaño et al. (2010) y (Almaraz, 2011).

- En estado puro son sólidos brillantes y plateados o blanco plateado.
- El lantano es usado en la industria óptica para la fabricación de cristales ópticos.
- Poseen números atómicos desde el 57 hasta el 71.
- Reaccionan fácilmente al estar en contacto con exceso de oxígeno.

- La mayoría de estos elementos tienen valencia +3.
- Su radio atómico disminuye a medida que aumenta el número atómico.
- La mayoría de los lantánidos se separan por precipitación de oxalatos de soluciones de ácido nítrico.

Según (Mugdha, Connie K., & Gisele, 2016), realizaron un trabajo de investigación en la que comparan tres agentes lixiviantes, descartando al ácido sulfúrico debido a que no es eficaz para la recuperación de tierras raras, mientras que el ácido nítrico y el ácido clorhídrico tienen una eficiencia de lixiviación promedio del 57 y 51% de recuperación respectivamente.

(Wenzel, K., & N., 2016), estos autores desarrollaron un trabajo de lixiviación de tierras raras con tres agentes lixiviantes: ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, variando el parámetro de la temperatura, en la que encuentran que con el aumento de la temperatura la recuperación de tierras raras es favorable.

(Ferdowsi & Yoozbashizadeh, 2016), realizaron un proceso que consiste en la lixiviación de tierras raras que incluye lantano, cerio y neodimio, utilizando ácido nítrico como agente lixiviante, en la que concluyen que el aumento de la temperatura favorece la recuperación de los metales y que la concentración de solvente y el porcentaje de sólidos tienen interacción entre sí.

De acuerdo a lo antes mencionado, se observa que el ácido nítrico es afín a la recuperación de tierras raras (La, Ce, Nd, Sm), y que además depende fuertemente de la concentración del solvente y de la temperatura, ya que permite que la cantidad de transferencia de tierras raras crezca con el aumento de las dos variables.

## **2.6. Disgregación**

La disgregación es la destrucción de la matriz de la muestra sólida, la misma que es insoluble en agua y ácidos a temperatura ambiente, por lo tanto se somete a la acción muy energética ya sea bajando la temperatura o subiendo la temperatura. Una alta temperatura y una concentración alta

de los reactivos, hacen que se disuelvan las sales insolubles transformándoles en sales solubles, como se observa en la ecuación 2. (Campos Valadez, 2012)



**Ecuación 2.** Descomposición de silicato por acción de carbonato de sodio.

Fuente: (Universidad de Castilla-La mancha, 2017)

## 2.6.1. Tipos de disgregación

### A. *Disgregación por fusión.*

- **Disgregación ácida.**

Para este tipo de proceso se utiliza diferentes ácidos: como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico con concentraciones de 98%, 85%, 30-37% y 40%, respectivamente. Se pueden disgregar sustancias que incluyen mezclas orgánicas e inorgánicas, fosfatos, carbonatos y fluorsilicatos.

- **Disgregación alcalina.**

Es el rompimiento de la matriz de una sustancia sólida empleando disgregantes alcalinos como: carbonato de sodio, carbonato de potasio o mezcla entre ellos; para su procedimiento se utilizan sustancias que contienen sales insolubles entre ellos, sulfatos, silicatos, aluminatos, óxidos de carácter ácido, trabajan a la temperatura de fusión de la mezcla que es 750 °C. (Cengage learning latinoamericano)

### B. *Disgregación por sinterización.*

Disgregación por sinterización permite descomponer en su totalidad materiales dificultosos, por ejemplo el material de tierras raras. En este método se trabaja a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de la mezcla y utilizan menos reactivo que el método de disgregación por fusión. En esta técnica se debe controlar el tiempo y la temperatura, por ejemplo se utiliza carbonato

de sodio para la descomposición de aluminosilicatos que trabaja a 800 °C en un tiempo de dos horas. (Buscarons, 1986)

### ***C. Disgregación con halógenos.***

Para este método se utiliza el cloruro o bromuro a temperaturas de 250 a 300 °C, para descomponer muestras formadas por óxidos o sulfuros, para lo cual se utiliza recipientes resistente a los halógenos como el recipiente modelo IKA C6012.

## **2.6.2. Métodos de Disgregación.**

### ***A. Disgregación por microondas.***

El espectro utilizado en la disgregación por microondas está comprendida entre 300 y 300000 MHz, la cual corresponde a la energía del microondas. Los reactores empleados son construidos con materiales transparente tomando en cuenta la resistencia a las sustancias químicas, a la presión y temperatura, estos recipientes son en muchos de los casos de politetrafluoroetileno (PTFE), policarbonato y polietileno. (Cengage learning latinoamericano)

- **Ventajas**

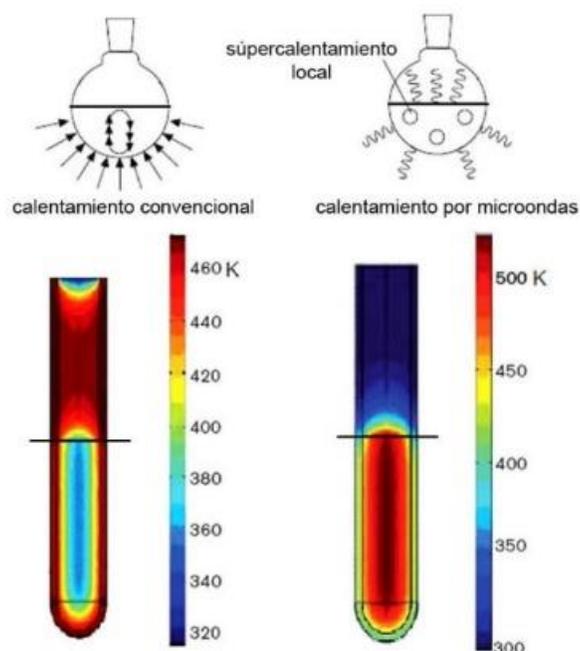
- Logran temperaturas y presiones altas en tiempos muy cortos.
- Eficientes.
- La pérdida de compuestos volátiles es muy escaso.
- Rapidez, menor riesgo de contaminación.

- **Desventajas**

- Equipamiento especial.
- Sistema peligroso por los reactivos utilizados.
- La cantidad de muestras a disgregar es muy poco.
- Personal experimentado.
- Materiales caros.

El calentamiento por microondas es un proceso en el que la radiación incide directamente hacia las moléculas del interior produciendo un calentamiento interno, y por ende el aumento de la

temperatura es rápida y la temperatura es elevada existe en centro de la solución, es decir que el calentamiento no es el tradicional, en el que se espera que el recipiente se caliente para luego calentar la disolución y que la temperatura más alta exista en las paredes del recipiente como se muestra en la figura 11.

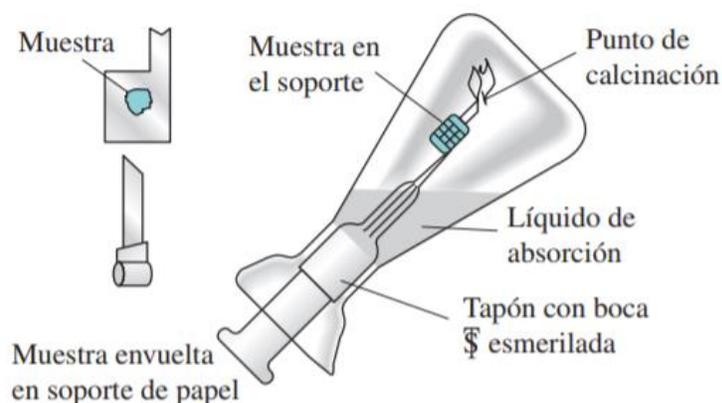


**Figura 11.** Calentamiento tradicional y por microondas.

Fuente: (Técnicas y operaciones avanzadas en el laboratorio químico (TALQ))

### ***B. Métodos de combustión para la descomposición de muestras orgánicas.***

Este método favorece directamente el rompimiento de la matriz de compuestos orgánicos, para la descomposición, incluye al oxígeno para la combustión en contenedores sellados. En la figura 12 se observa un proceso propuesto por Schoniger que consiste en un matraz con paredes gruesas, tapón de vidrio, líquido de absorción, papel filtro libre de cenizas y muestra orgánica. (Sulcek & Povondra, 1989)



**Figura 12.** Proceso propuesto por Schoniger

Fuente: (Sulcek & Povondra, 1989)

El proceso consiste en envolver de 2 a 200 mg de muestra en el papel filtro y conectar a la malla de platino, como se observa en la figura 12, luego se pone un pequeño volumen del líquido absorbente, en muchos de los casos carbonato de calcio; para la eliminación del aire que contiene el matraz se hace pasar una corriente de oxígeno, seguidamente se prende el papel y rápidamente se coloca el tapón para evitar pérdidas por oxidación.

## 2.7. Técnicas de caracterización

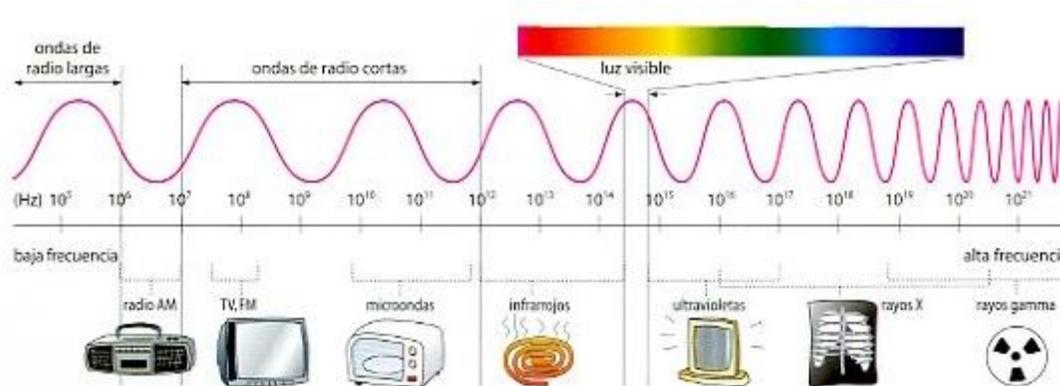
Estas técnicas, mediante procedimientos empleados ayudan a determinar la composición química de las sustancias, ya sea cuantitativa o cualitativamente:

- **Análisis cuantitativo:** Este análisis ayuda a identificar la presencia de elementos o compuestos o la fase en que se encuentra o una muestra.
- **Análisis cualitativo:** Permite obtener datos de forma numérica de elementos ligados a la muestra.

A continuación se detallará algunas técnicas para caracterizar muestras, así como también su funcionamiento y aplicación.

### 2.7.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Esta técnica fue descubierta por Wilhelm Conrad Roentgen en 1895, la energía del espectro está situada entre los rayos lejanos de ultravioleta y gamma (figura 13), esta energía se base en la ecuación 3, que indica la relación inversa entre energía y longitud de onda. La energía es medida en kiloelectronvolts (keV) y la longitud de onda va desde 0.1 a 100 amstrongs (Å). (Pizarro Meléndez & Camacho Dávila, 2009)



**Figura 13.** Espectro electromagnético.

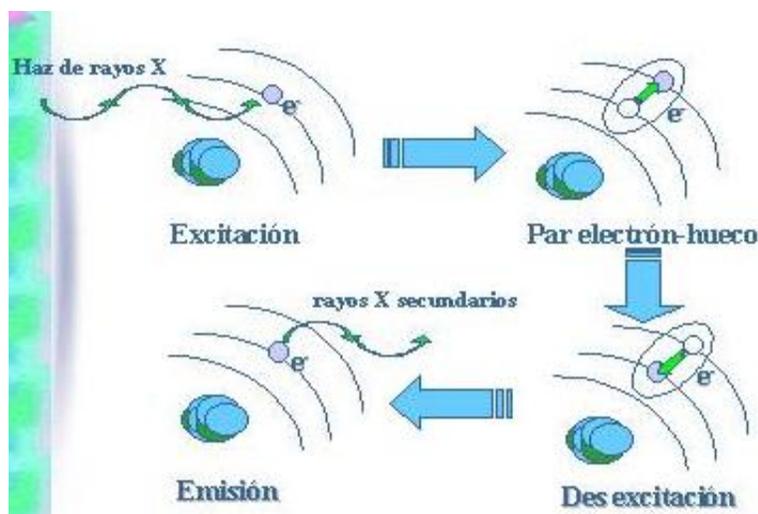
Fuente: (Espectrometría)

$$E = \frac{12.4}{l(\text{Å})}$$

**Ecuación 3.** Energía de radiación.

Fuente: (Pizarro Meléndez & Camacho Dávila, 2009)

Es el fenómeno en el cual la sustancia absorbe un fotón de alta energía, posteriormente sufre una excitación electrónica en la que la energía de excitación de rayos X es lo suficientemente grande para mover los electrones cerca del núcleo, por lo que los electrones son promovidos a orbitales moleculares de mayor energía, en este punto los electrones son muy inestables, luego de pasar por esta fase los electrones excitados se relajan hasta su estado fundamental, emitiendo la luz de la de mayor longitud de onda del proceso (figura 14), la cual es leída por equipo para mostrar los resultados del porcentaje en peso de los átomos.



**Figura 14.** Fenómeno de la XRF.

Fuente: (Espectrometría)

### A. Equipo

Existen diferentes equipos dependiendo del trabajo en que se vaya a utilizar, la precisión que se requiera y el costo; a continuación se detalla el equipo a utilizar en este trabajo.

- **Equipo Fluorescencia de rayos X, S8 Tiger**

Este equipo forma parte de la familia de productos XRF (figura 15), diseñados para el análisis elemental para diferentes campos industriales como la minería, refinería, cemento, entre otros. El tubo de rayos X que contiene es de alta intensidad por lo que permite que los electrones se exciten de una manera más eficaz. Además incluye un TuchControl, el cual ayuda a que el resultado se vea directamente en el monitor y hace su manejo más sencillo y Samplecare, protege en todo momento la contaminación de muestras, conjuntamente permiten obtener un mejor rendimiento analítico.



**Figura 15.** Equipo de Fluorescencia de rayos X.

Fuente: (Departamento de fisicoquímica y control de calidad, s.f.)

Para la lectura de los elementos en el equipo se utiliza reactivos estándares para realizar una comparación con la muestra a analizar, para la cual se realiza una curva de calibración, este equipo trabaja con 5% de metano y 95% de argón, la muestra ingresa en forma de pastilla.

Es muy utilizado para análisis elementales y químicos tanto cualitativo como cuantitativo en investigaciones de vidrio, cerámica, metales, en la elaboración de aluminosilicatos, calizas, en aceros de baja y media, en el campo de la geología para determinar las trazas de pastillas en muestras geológicas. Utiliza para la lectura muestras sólidas o líquidas. Esta técnica no lee gases nobles, excepto el argón, ni actínidos excepto el  $^{90}\text{Th}$  y  $^{92}\text{U}$ , tampoco lee elementos con número atómico menor a 9. (Universidad de Alicante, s.f.). En general con esta técnica se pueden leer muestras no conocidas.

### **2.7.2. Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)**

Esta técnica fue creada por Kirchhoff y Bunsen en el año de 1840, cuando realizaban estudios de autoabsorción, está basada en la ley de Beer-Lambert (ecuación 4), es utilizada para

determinar las concentraciones específicas de un elemento en la muestra, el equipo de Absorción Atómica puede medir hasta 70 elementos diferentes en la solución, en el rango de ug/mL o ng/mL. Además Kirchhoff establece su ley general “Cualquier material que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esta longitud de onda”, (Razmilic)

$$E = E_1 - E_0 = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

**Ecuación 4.** Ley de Beer-Lambert.

Fuente: (Razmilic)

Donde:

$E_1$ = Estado excitado.

$E_0$ = Estado fundamental.

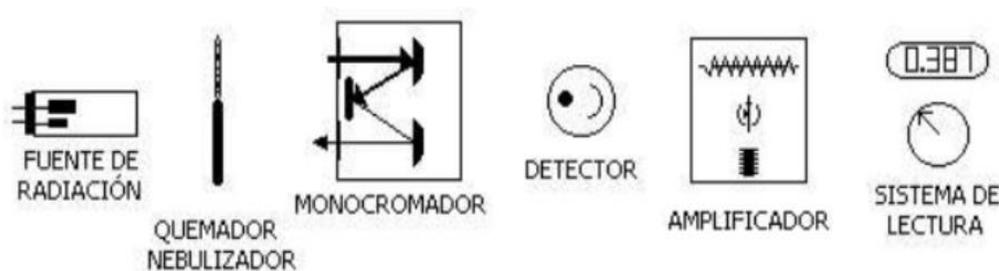
$h$ = Constante de Planck.

$v$ = frecuencia.

$c$ = velocidad de la luz.

$\Lambda$ =longitud de onda.

El método consiste en la atomización del analito, es decir que los electrones son promovidos por un instante a orbitales moleculares de mayor energía, por absorción de una cantidad de energía conocida que corresponde a un solo elemento, como en este punto el átomo es inestable, vuelve a su estado fundamental emitiendo radiación a una determinada longitud de onda, esta longitud de onda es la diferencia entre el estado fundamental y el estado excitado por lo tanto la cantidad de luz absorbida por el monocromador , esta frecuencia se amplifica para que puede ser procesada por circuitos eléctricos (figura 16) y se pueda determinar el porcentaje del elemento, (Espectrometria, 2016).



**Figura 16.** Espectrofotómetro de absorción atómica.

Fuente: (Cárdenas Amorín, 2013)

La llama empleada debe ser lo más transparente posible, para que no absorba parte de radiación que es proveniente de la lámpara, en la tabla 5 se puede observar la temperatura de llama de algunos combustibles utilizados. La temperatura de la llama es importante ya que debe ser la necesaria para producir átomos libres y evitar posibles reacciones con los gases empleados.

**Tabla 5**

*Temperatura máxima en °C de distintas llamas.*

Combustible	Aire	Oxígeno
Gas aluminado	1,700	2,700
Propano	1,930	2,800
Butano	1,900	2,900
Hidrógeno	2,100	2,780
Acetileno	2,300	3,100
Cianógeno	2,300	4,300

Fuente: (Razmilic)

Esta técnica ofrece análisis para la mayoría de los elementos de la tabla periódica y tiene una amplia variedad en muestras líquidas, mientras que en muestras sólidas depende si puede ser solubilizada. Analiza trazas de muestras biológicas (tejidos, sangre), metalúrgicas, cementos, sedimentos marinos, aguas residuales y naturales, metales. Las muestras líquidas no necesitan pretratamiento, y se lee directamente, mientras que las muestras sólidas primero hay que disolverlos siguiendo procedimientos adecuados. (Universidades Astronómicas). En la figura 17

se puede observar los elementos que utilizaran solamente llama y las que necesitan llama y horno para su lectura.

H	Flame Only																He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Flame & Furnace														Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac																			
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

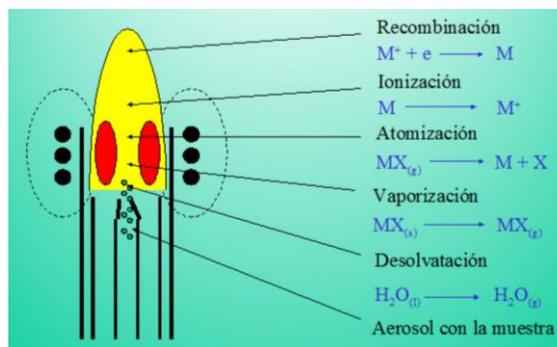
*Figura 17.* Lectura de elementos por llama y horno y llama.

Fuente: (Higuera Ardilla, 2015)

### 2.7.3. Plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

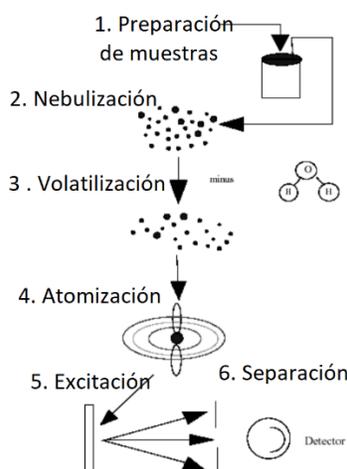
El plasma de acoplamiento inductivo también es conocido como espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES) o espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES). La ventaja de este equipo es que puede leer varios elementos a la vez y permite determinar los niveles de traza y ultratrazo de forma cuantitativa en niveles tan bajos desde 1 a 10 partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb). (Carbueros metálicos, s.f.)

La muestra líquida es llevada hasta el nebulizador mediante una bomba peristáltica, donde la muestra se inyecta y es transformada en aerosol gracias a la acción del argón, luego es llevada a la antorcha del plasma (figura 18), donde alcanza temperaturas hasta 8000 K. En estas condiciones de operación los analitos son atomizados o excitados y al volver a su estado fundamental, estos emiten una onda que es específica de cada elemento, luego esta pasa por un sistema óptico el cual permite la separación de las diferentes longitudes de onda de los elementos inmensos en la solución, posteriormente un detector mide longitud de onda relacionando con la concentración de cada elemento (Figura 19). (Servicios técnicos de investigación, s.f.)



**Figura 18.** Zona de ionización o plasma.

Fuente: (Turmero, s.f.)



**Figura 19.** Funcionamiento del ICP.

Fuente: (Sosa Ferrera & Torres Padrón)

El uso del gas especial, aumenta la precisión de los resultados, por la cual el argón requiere bajos niveles de agua y oxígeno, ya que estos tienen un efecto de sombra en la señal de algunos metales y por lo tanto afecta el resultado de la muestra.

### A. Equipo

Existe variedad de equipos de plasma de acoplamiento inductivo, que se encuentra en el mercado, los costos varían dependiendo del análisis y la precisión que se requiera, en cuanto a su

costo también varía; a continuación de detalla el equipo a utilizar en esta investigación para la lectura de lantano.

Este equipo cuenta con una tecnología FlatPlate que significa placas planas, las cuales ayudan a generar un plasma estable independientemente de la matriz que utilice, además posee un PlasmaCam que es una cámara de video en la que se puede observar cómo pasa la muestra por la antorcha del plasma. El plasma de acoplamiento inductivo se utiliza para leer elementos de la tabla periódica excepto el hierro, helio, azufre, bromo, yodo y neón. Su uso está dentro del campo geológico (tierras raras), hidrológico, farmacéutico (sangre, leche materna, tejidos), alimenticio (bebidas, alimentos), aguas residuales (metales, contaminantes). Utiliza como muestra una disolución acuosa (Fandiño, 2015).

## CAPÍTULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Descripción de los equipos, materiales, reactivos y materia prima

El presente trabajo utiliza equipos y materiales disponibles en los laboratorios de la Universidad de la Fuerzas Armadas ESPE, Campus Guillermo Rodríguez Lara, mientras que los reactivos son provenientes de diferentes distribuidoras, ácido nítrico al 69% de la empresa Sumilab, ubicada en la ciudad de Ambato y etanol grado absoluto de la empresa HR Representaciones CÍA. LTDA, ubicada en la ciudad de Quito y materia prima proveniente de la Refinería Estatal de Esmeraldas. A continuación se detalla cada uno de ellos:

##### 3.1.1. Equipos

- Balanza analítica digital, marca BOECO, modelo BPS 40 plus. Max 750 g, min 20 mg.
- Estufa, marca ESCO, modelo Isotherm OFA, Máx. Temp. 300 °C / 572 °F, volumen 115 L, serial 2015-T01887.
- Mufla, marca THERMOLYNE, modelo F48010, Máx. Temp. 1200 °C (2192 °F).
- Agitador magnético con placa calefactora, marca BOECO, rango de velocidad 60-1110 1/min, Máx. Temp. 450 °C, serial COE 8054100
- pH metro, marca BOECO, modelo BT-675, pH range 0 -14 ± 0.01, serial BOE 5196750.
- Sorbona

### 3.1.2. Materia prima

- Catalizador agotado de la unidad de hidrotratamiento de la Refinería Estatal de Esmeraldas.

### 3.1.3. Materiales

- Varilla de agitación.
- Pipetas volumétricas de 10 mL, 25mL.
- Pipetas graduadas de 0.5mL, 1m, 5mL, 10 mL.
- Micropipeta 10-100 uL.
- Agitadores.
- Crisoles.
- Matraces de 250 mL, 500 mL.
- Balón aforado de 100 mL, 250 mL, 500 mL.
- Vasos de precipitación de vidrio de 100 mL, 250 mL, 400 mL.
- Vasos de precipitación de plástico de 1000 mL.
- Probetas de 10 mL, 50 mL, 100 mL
- Embudos medianos y grandes.
- Reloj de vidrio.
- Corchos de caucho.
- Termómetros.

### 3.1.4. Reactivos

- Ácido nítrico al 69%

- Etanol al 99.9%
- Hidróxido de sodio al 95%
- Agua destilada

### **3.2. Caracterización de partida del catalizador agotado.**

Al catalizador que se utiliza para recuperar metales pesados en especial el lantano que es el de mayor porcentaje de acuerdo a los análisis realizados por Barrera 2017, se realiza la caracterización física para conocer el tamaño de las partículas del catalizador, la densidad aparente y la densidad real para cálculos posteriores; también se realiza la caracterización química para conocer el porcentaje de lantano u otros metales presentes así como su estructura.

#### **3.2.1. Caracterización Física**

##### ***A. Análisis Granulométrico***

El análisis granulométrico se efectuó mediante la siguiente norma estandarizada ASTM C136-05, usando tamices de Tyler. La granulometría del catalizador agotado se realizó mediante una separación mecánica a través de una serie de tamices de diferentes aberturas que va desde 38  $\mu\text{m}$  hasta 147  $\mu\text{m}$  (tabla 6), estos tamices están compuestos por mallas conectadas a un vibrotamiz ATM ARROW.

Los tamices se colocaron en orden descendente, uno tras otro, es decir desde un tamiz de mayor abertura hasta uno de menor abertura de esa forma dejando en el fondo el catalizador agotado de partículas más finas, luego se colocó 300 g de catalizador agotado en la parte superior, se tapó y se puso en marcha el vibrotamiz y se esperó un tiempo de 15 min. Se pesó el material que quedó atrapado en cada tamiz, se realizó los cálculos correspondientes para obtener la curva granulométrica que muestra en la figura 24 y de esa forma establecer el  $d_{80}$ . A continuación se puede observar los datos de la serie de tamices utilizados para este ensayo.

**Tabla 6**

*Serie de tamices para el ensayo granulométrico.*

Tamiz malla #	Abertura ( $\mu\text{m}$ )
100	147
150	104
200	74
270	53
325	45
400	38
Fondo	<38

### ***B. Densidad Aparente***

El ensayo de densidad aparente se realizó de acuerdo a la Norma ASTM-C29/C29M., la cual es aplicable tanto para catalizadores nuevos y agotados. Para el ensayo se utilizó una probeta de 10 mL y se pesó en una balanza analítica (marca) y se taro; luego se llenó hasta alcanzar 7 mL de muestra en la probeta, se dio tres golpes suaves sobre la probeta con el fin de lograr acodar todas la partículas, agregar muestra hasta alcanzar nuevamente 7 mL. Seguidamente se pesó y se registró el dato y se dividió para 7 mL, obteniendo así la densidad aparente. Los detalles de las repeticiones se muestran en el Anexo I.

### ***C. Densidad Real***

Este análisis se realiza de acuerdo a la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 0856:2010, la cual requiere el uso de un picnómetro. En una balanza analítica (marca), se pesó el picnómetro vacío ( $W_p$ ), se taro y se colocó un gramo de catalizador agotado y se registró su peso ( $W_{p+c}$ ), seguidamente se llenó el picnómetro agregando agua destilada hasta el borde y se anotó su peso ( $W_{p+c+w}$ ); luego se vació el picnómetro y solo se llenó con agua destilada para obtener su peso ( $W_{p+w}$ ). Con los diferentes pesos se efectúan los cálculos correspondientes y se obtiene la densidad real, el cual se muestra en el Anexo I.

### 3.2.2. Caracterización Química

Para determinar la composición de metales en el catalizador agotado se realiza la caracterización química mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX), con ayuda de la (Escuela Politécnica Nacional), fue posible conocer la composición semicuantitativa del catalizador agotado, el cual muestra que, el metal de interés con mayor composición es el lantano con un porcentaje de 3,08%.

### 3.3. Pruebas experimentales

Las combinaciones de los parámetros para la recuperación de metales, en especial el lantano, se establecen mediante un diseño factorial  $2^k$ , con la ayuda del software Minitab.

Para lo cual se establecen factores en el la recuperación de lantano, tales como: temperatura(A), concentración (B), tiempo (C) y porcentaje se sólidos (C). Los valores de cada factor se expresan como nivel inferior y superior, con los números 1 y 2 respectivamente, tal como se muestra en la tabla 7.

**Tabla 7**

*Factores y niveles.*

Variables	Valores para las variables	
	1	2
Temperatura (C)	20	60
Concentración del agente lixivante	3	6
Tiempo (horas)	1	4
Porcentaje de sólidos	10	20

Para establecer la matriz de diseño experimental factorial de  $2^k$  completo, se usó el software estadístico Minitab, que consta de un total de 16 corridas, cada línea horizontal de la tabla 8, representa la combinación de parámetros y el resultado del porcentaje de recuperación de lantano que se obtendrá posteriormente.

**Tabla 8**

*Matriz para la recuperación de metales, específicamente el lantano.*

Trat.	Variables Patrón				Variables Modificadas				Recuperación
	Temperatura (A)	Concentración (B)	Tiempo (C)	Porcentaje de sólidos (D)	Temperatura (°C)	Concentración (M de HNO3)	Tiempo (horas)	Porcentaje de sólidos(%)	
M1	1	1	1	1	20	3	1	10	Y1
M2	1	1	1	2	20	3	1	20	Y2
M3	1	1	2	1	20	3	4	10	Y3
M4	1	1	2	2	20	3	4	20	Y4
M5	1	2	1	1	20	6	1	10	Y5
M6	1	2	1	2	20	6	1	20	Y6
M7	1	2	2	1	20	6	4	10	Y7
M8	1	2	2	2	20	6	4	20	Y8
M9	2	1	1	1	60	3	1	10	Y9
M10	2	1	1	2	60	3	1	20	Y10
M11	2	1	2	1	60	3	4	10	Y11
M12	2	1	2	2	60	3	4	20	Y12
M13	2	2	1	1	60	6	1	10	Y13
M14	2	2	1	2	60	6	1	20	Y14
M15	2	2	2	1	60	6	4	10	Y15
M16	2	2	2	2	60	6	4	20	Y16

### 3.4. Pre-tratamiento del catalizador.

#### 3.4.1. Secado del catalizador.

Para secar el catalizador agotado antes del tratamiento químico, se sigue el siguiente procedimiento:

- Prender la estufa, marca ESCO, modelo Isotherm OFA, hasta alcanzar la temperatura de 140 °C.
- En un vidrio reloj pesar 26.5 gr de catalizador agotado en una balanza analítica digital, marca BOECO, modelo BPS 40 plus.
- Colocar el vidrio reloj dentro de la estufa cuando haya alcanzado a temperatura requerida.

- Al momento de introducir el vidrio reloj con la muestra, la estufa pierde calor, por tanto esperar a que el equipo marque 140 °C.
- Dejar la muestra por 2 horas y 20 minutos.
- Al finalizar las 2 horas y 20 min., el vidrio reloj fue sacado de la estufa.
- Seguidamente colocar en un desecador por 20 min.
- Se pesó el catalizador agotado secado para poder determinar mediante fórmulas el porcentaje de agua retirada.

### **3.4.2. Tratamiento químico.**

El propósito de tratamiento químico es remover azufre acumulado que se encuentra en la superficie del catalizador para evitar la considerable transformación de S a SO<sub>2</sub> en el tratamiento térmico y evitar así la contaminación. Según (Torres Martínez , Kharisov, & Elizondo, 2001), realizaron el tratamiento químico con diferentes solventes como etanol, disulfuro de carbono y benceno, el solvente con el que se recuperó mejor la cantidad de azufre fue el disulfuro de carbono seguidamente el etanol. En este proyecto se selecciona el etanol debido a costos y su fácil separación de azufre posteriormente mediante destilación. El azufre podría ser utilizado en otros procesos por ejemplo en la producción de ácido sulfúrico.

Para el tratamiento químico que se realiza con etanol se sigue el siguiente procedimiento:

- Colocar 200 mL de etanol al 99.9% en matraz erlenmeyers de 500 mL y tapar.
- Pesar en reloj de vidrio 20 gr de catalizador agotado y secado en una balanza analítica digital, marca BOECO, modelo BPS 40 plus.
- Trasvasar el catalizador agotado en el matraz erlenmeyers.
- Seguidamente colocar en el agitador magnético con placa calefactora.
- Encender la perilla para agitación.

- Dejar durante 12 horas a una velocidad de agitación constante de 300 rpm a temperatura ambiente.
- Pasado este tiempo, apagar el equipo y filtrar.
- Lavar el matraz con 10 mL de etanol puro.
- Trasvasar al matraz, agitar unos 10 segundos y colocar en el sólido que se encuentra en el embudo.
- Recoger la muestra en vasos de precipitación de 250 mL.
- Dejar el tiempo suficiente para que la solución débil se separe del sólido.
- Prender la estufa, hasta alcanzar la temperatura de 120 °C.
- El sólido filtrado poner sobre el un vidrio reloj.
- Colocar el vidrio reloj dentro de la estufa cuando haya alcanzado a temperatura requerida (120 °C).
- Al momento de introducir el vidrio reloj con la muestra, la estufa pierde calor, por lo tanto esperar a que el equipo marque nuevamente 120 °C.
- Dejar la muestra por 2 horas y 35 minutos.
- Al finalizar este tiempo, el vidrio reloj fue sacado de la estufa.
- Seguidamente colocar en un desecador por 30 min.
- Pesar el catalizador agotado realizado el tratamiento químico, para poder determinar mediante fórmulas matemáticas, el porcentaje de pérdida de azufre. También se observó que en un tiempo de 24 horas, no existe variación significativa.

### 3.4.3. Tratamiento térmico.

El catalizador se calentó a diferentes temperaturas en una mufla THERMOLYNE, modelo F48010, con el fin de eliminar residuos de carbón y restos de azufre en forma de gaseosa,  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_2$  respectivamente. Para lo cual se siguió un procedimiento estándar desde  $100\text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , a partir de esta temperatura hasta  $700\text{ }^\circ\text{C}$  se realizó una rampa propia, ya que es necesario llegar a la temperatura de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , para obtener una mejor recuperación de lantano. (Zhao, y otros, 2016).

Para la calcinación del catalizador agotado se basa en el proceso mostrado a continuación:

- Prender la mufla hasta alcanzar la temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Pesar en un crisol de 50 mL, 20 g de catalizador agotado.
- Introducir el crisol en la mufla, cuando este haya alcanzado los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . (Figura 20)

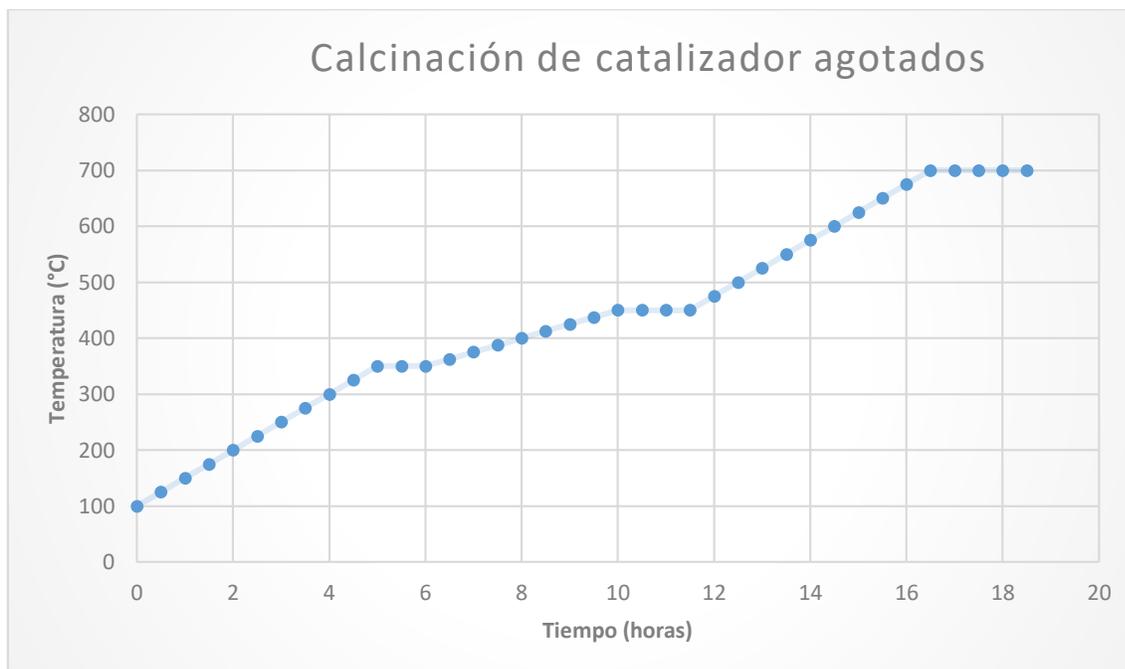


*Figura 20.* Muestra dentro de la mufla.

- Al momento de introducir el crisol con la muestra, la estufa pierde calor, por lo tanto, esperar a que el equipo marque nuevamente  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y mantener en la estufa por 20,5 horas de la siguiente manera: incrementar la temperatura desde  $100\text{ }^\circ\text{C}$

hasta 350 °C, con una rampa de 50 °C h<sup>-1</sup>, una vez alcanzado los 350 °C se mantiene la muestra durante una hora, luego se calienta a una velocidad de 25 °C h<sup>-1</sup> hasta 450 °C, se deja en esta temperatura por una hora y media, posteriormente se sube hasta 700 °C con una rampa de 50 °C h<sup>-1</sup>, y se mantiene en esa temperatura por dos horas. Finalmente se apaga el equipo y se deja enfriar por dos horas. (Figura 21 )

- Al finalizar este periodo de tiempo, el crisol es sacado de la mufla.
- Dejar enfriar por una hora al ambiente.
- Pesarse el catalizador calcinado, para poder determinar mediante ecuaciones matemáticas el porcentaje de pérdida de materia orgánica.

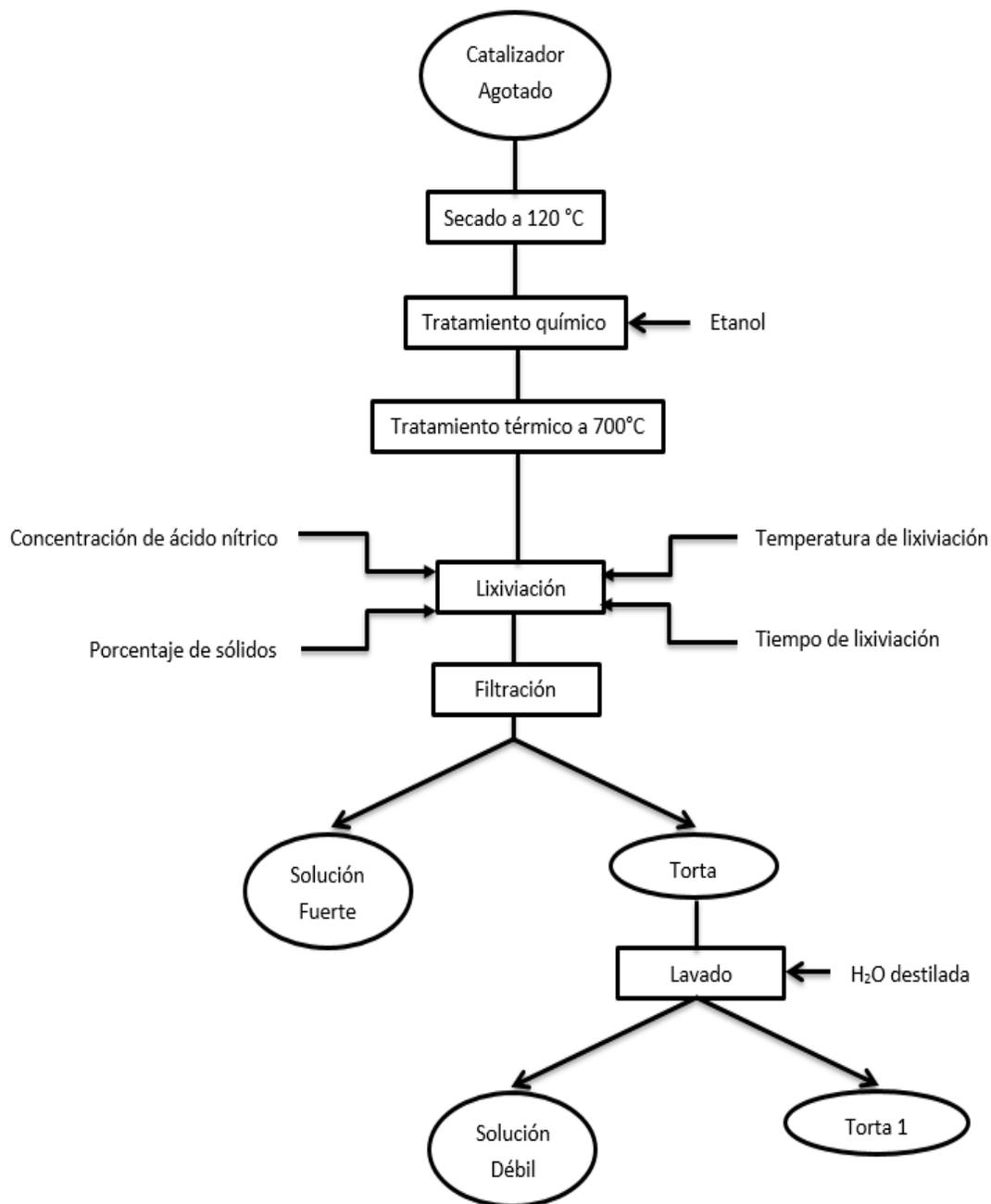


**Figura 21.** Rampa para la calcinación de catalizadores agotados.

### 3.5. Lixiviación con ácido nítrico del catalizador agotado.

Una vez realizado el pretratamiento de secado, químico y térmico al catalizador agotado, se continúa con la lixiviación de acuerdo al esquema de la figura 22, para lo cual se lleva a cabo

con los siguientes parámetros: soluciones de ácido nítrico con concentraciones de 3 y 6 M como agente lixiviante, porcentaje sólidos de 10 y 20%, tiempo de 1 y 4 horas y temperatura de 20 y 60 °C, para todas combinaciones posibles entres estos, se basó en la tabla 8, obtenida del software Minitab.



**Figura 22.** Esquema del proceso de lixiviación.

**Tabla 9**

*Matriz de diseño experimental, obtenido de Minitab.*

Trat.	Variables Modificadas				Recuperación
	Temperatura (°C)	Concentración (M de HNO <sub>3</sub> )	Tiempo (horas)	Porcentaje de sólidos (%)	
<b>M1</b>	20	3	1	10	Y1
<b>M2</b>	20	3	1	20	Y2
<b>M3</b>	20	3	4	10	Y3
<b>M4</b>	20	3	4	20	Y4
<b>M5</b>	20	6	1	10	Y5
<b>M6</b>	20	6	1	20	Y6
<b>M7</b>	20	6	4	10	Y7
<b>M8</b>	20	6	4	20	Y8
<b>M9</b>	60	3	1	10	Y9
<b>M10</b>	60	3	1	20	Y10
<b>M11</b>	60	3	4	10	Y11
<b>M12</b>	60	3	4	20	Y12
<b>M13</b>	60	6	1	10	Y13
<b>M14</b>	60	6	1	20	Y14
<b>M15</b>	60	6	4	10	Y15
<b>M16</b>	60	6	4	20	Y16

A continuación se detalla el procedimiento llevado a cabo para este trabajo de titulación:

1. Preparación de soluciones de ácido nítrico 3 y 6 molar.

- En la Sorbona, trasvasar el ácido a un vaso de precipitación de 400 mL, para evitar contaminar el frasco.
- Con la ayuda de una probeta de 100 mL, pipetas y propipeta, colocar 193.88 en un balón aforado de 500 mL para la concentración de 6 M, mientras que para la concentración de 3 M colocar 96.94 mL de ácido.
- Para aforar poner agua destilada poco a poco mientras se va agitando, realizar este paso a baño maría, para lo cual se utiliza vaso de precipitación de 1000 mL.

2. Peso del catalizador agotado.

- Pesarse en reloj de vidrio 7.778 gr y 17.5 gr para el porcentaje de sólidos del 10 y 20 % respectivamente, en la balanza analítica digital, marca BOECO, modelo BPS 40 plus.

3. Agente de lixiviación.

- Colocar en un matraz de 250 mL, 70 mL de ácido nítrico con concentraciones de 3 o 6 M y seguidamente se coloca la tapa de vidrio, para evitar pérdidas de ácido por volatilización.
- Poner el matraz en el agitador magnético con placa calefactora.

4. Calentamiento del ácido.

- Colocar el termómetro en el tapón de caucho, para la medición de temperatura.
- Cambiar la tapa de vidrio por el tapón de caucho insertado el termómetro. (Figura 23)
- Prender el equipo para temperatura.
- Dejar el tiempo necesario para que alcance una temperatura de 62 °C.
- Una vez que alcance esa temperatura, se continúa con la agitación.

5. Agitación.

- Colocar la masa del catalizador agotado en el matraz.
- Prender el agitador magnético con placa calefactora para agitación.
- Para la reacción de lixiviación se deja de una 1 o 4 horas, dependiendo del tratamiento que se realice de acuerdo a la tabla 9.
- Apagar el equipo.

6. Filtrado.

- Colocar el papel filtro en el embudo.
- Trasvasar la muestra contenida en el matraz al embudo.

- Con una varilla de agitación ayudar al traspaso de la solución.
- Recoger la solución en probetas de 10 mL.
- Dejar el tiempo suficiente para que la solución sea separada del sólido.

#### 7. Lavado

- Colocar 50 mL de agua destilada en una probeta.
- Trasvasar una porción al matraz, agitar unos 10 segundos y colocar en el sólido que se encuentra en el embudo.
- Con la otra porción de agua destilada lavar la varilla de agitación.
- Dejar el tiempo suficiente para que la solución débil se separe del sólido.

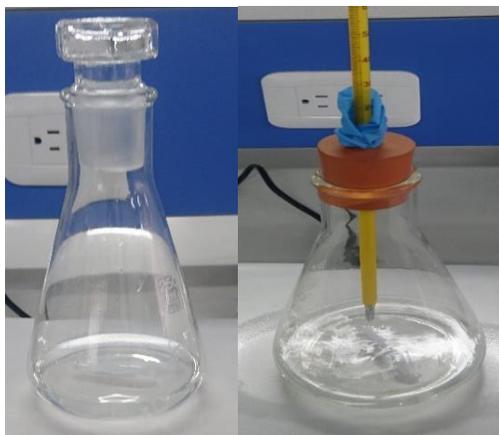
#### 8. Secado

- Dejar por 4 días que el sólido se seque al ambiente.

#### 9. Peso de la torta.

- Separar el sólido del papel filtro y pesar.

**Nota:** El calentamiento del ácido es un proceso adicional que se realiza en la etapa de lixiviación, solo cuando se requiera temperaturas superiores a la temperatura ambiente.



**Figura 23.** Matracas con tapón de vidrio y tapón de caucho insertado el termómetro.

### **3.6. Conservación de extracto y torta.**

El extracto (solución fuerte y solución débil) se trasvasan a frascos plásticos graduados, la cantidad necesaria para poder leer el lantano, es de 50 a 60 mL de las muestras; la torta se guarda en fundas ziploc para la disgregación ácida.

### **3.7. Evaluación técnica, económica y ambiental**

Después de establecer las condiciones de lixiviación para la recuperación de metales en especial el lantano, se seleccionó las más viables y se establecieron la relación costo variable., para lo cual se realiza un estudio tecno-económico.

#### **3.7.1. Aspecto Técnico.**

En este aspecto se toma en cuenta la necesidad para trabajar en armonía y tranquilidad:

- Los equipos y reactivos deben ser de fácil acceso dentro del país, para evitar pérdidas de tiempo por importaciones.
- El mantenimiento de los equipos debe ser accesible por las empresas.
- Crear mejores condiciones laborales.
- Agilizar el tiempo de trabajo.

#### **3.7.2. Aspecto Económico.**

Para esta determinar si el proceso es rentable o no, se establece los siguientes indicadores financieros

- Costo de reactivos.
- Balance de masa.
- Tasa Interna de Retorno.
- Valor Actual Neto.

- Relación costo/ beneficio.

### **3.7.3. Aspecto ambiental**

Se toma en cuenta el impacto sobre la salud y la evaluación de riesgos dentro del laboratorio:

- Disminuir los riesgos de salud de las personas.
- Evitar los vapores ácidos y la emisión de partículas.
- Eliminación de contaminación del área de trabajo.

## CAPÍTULO IV

### ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos de cada uno de las etapas presentes en este proyecto de titulación como es la caracterización física y química del catalizador agotado proveniente la unidad de hidrotratamiento de la Refinería Estatal de Esmeraldas, el pretratamiento para la disminución de coque y azufre, el balance de masa de la recuperación de lantano, níquel y hierro con una alimentación recalculada para cada uno de los tratamientos, además se muestra el análisis para determinar la factibilidad económica la recuperación de cada uno de los metales.

#### 4.1. Caracterización de partida del catalizador agotado

En la unidad de hidrotratamiento (HDT) de la Refinería Estatal de Esmeraldas (REE), se utiliza el catalizador para acelerar las reacciones o para que tengan lugar reacciones que no se llevarían a cabo sin la presencia de este.

El catalizador no suele tener actividad catalítica infinita y su regeneración es limitado, por ende debido al paso del tiempo este se va desactivando y envenenando por deposición de azufre, carbón y metales que acompañan al crudo como: Molibdeno, Lantano, Titanio, Níquel y Hierro entre otros, convirtiéndose finalmente en residuo para la empresa.

##### 4.1.1. Caracterización Física

###### *A. Análisis Granulométrico*

El tamaño de la partícula es lo más importante para los catalizadores, teóricamente el catalizador ideal tendría partículas entre 20  $\mu\text{m}$  – 105  $\mu\text{m}$  con un 10% de partículas entre 20  $\mu\text{m}$  - 40  $\mu\text{m}$ . Pero experimentalmente los catalizadores frescos por la general se encuentran en un rango de 40 a 150  $\mu\text{m}$ . (Barrera, Endara, De la Torre, & Manangón, 2015).

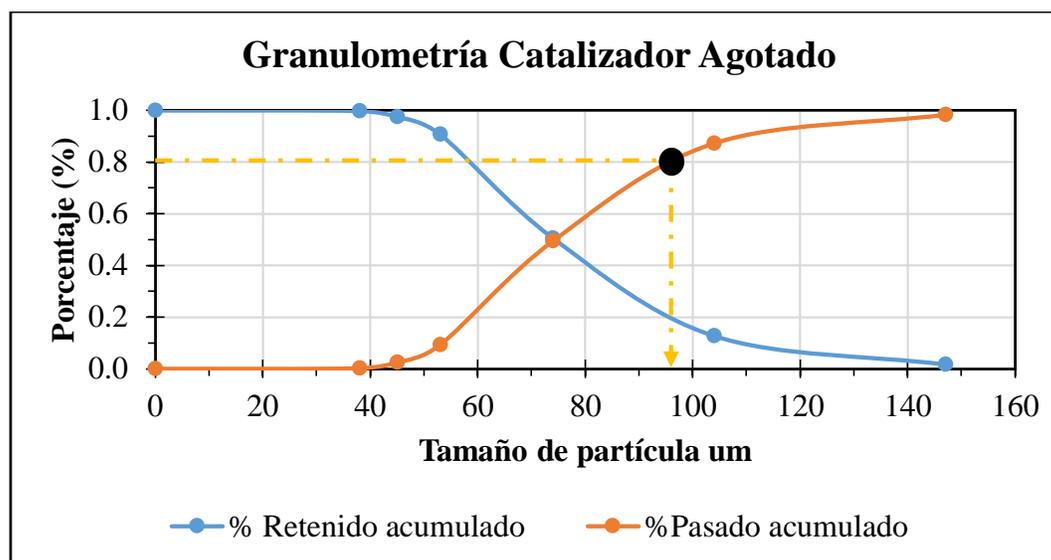
El porcentaje pasado y retenido en cada una las mallas se presenta en la tabla 10. En la figura 24 se puede observar  $d_{80}$ , calculado se obtiene  $d_{80} = 89.98 \mu\text{m}$ , que es el resultado obtenido

para la granulometría de este catalizador agotado, lo indica que alrededor del 80% de catalizador agotado, presenta un tamaño de partícula menor a 89.98  $\mu\text{m}$ , el cual se encuentra del rango establecido.

**Tabla 10**

*Granulometría del catalizador agotado.*

Tamiz malla #	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	Retenido (g)	Retenido %	Retenido acumulado %	Pasado acumulado %
100	147	4.1	2%	2%	98%
150	104	26.3	11%	13%	87%
200	74	90.2	38%	51%	49%
270	53	95.8	40%	91%	9%
325	45	16.3	7%	98%	2%
400	38	5.3	2%	100%	0%
Fondo	<38	0.5	0%	100%	0%



**Figura 24.** Curva para la selección del  $d_{80}$  del catalizador agotado.

### **B. Densidad real y aparente.**

La densidad aparente es una propiedad física muy importante de los catalizadores porque está influida por la cinética y el transporte de materia. Esta propiedad se calculó de acuerdo a las

fórmulas 5. En la densidad aparente se observó que al dar golpes suavemente a la probeta, disminuía su volumen, esto es debido a que las partículas más pequeñas caen al fondo de la probeta, a la vez que estas partículas se acomodan de una forma más ordenada.

$$d = \frac{m(g)}{V(cm^3)}$$

**Ecuación 5.** Densidad aparente.

Para la medición de la densidad real se debe poner el agua destilada en el picnómetro lo más preciso posibles, para que al momento de colocar la tapa del picnómetro no se desborde mucho, ya que no se está midiendo la densidad de la solución de un solo solvente sino de una solución sólido líquido, para su cálculo se utiliza la ecuación 6.

$$d = \frac{1}{1 + \frac{W_{p+w} - W_{p+c+w}}{W_{p+c} + W_p}}$$

**Ecuación 6.** Densidad real.

Se establece la densidad aparente y real mediante la media aritmética de las tres repeticiones descritas en la sección 3.2.1.1 de la cual se obtiene un promedio de 0.89 g/cm<sup>3</sup> y 1.01 g/cm<sup>3</sup> respectivamente, el cálculo se presentan en el anexo I.

En tabla 11 se presentan las propiedades físicas del catalizador en la que se demuestra que la densidad aparente es menor que la densidad real, y esto se debe a que la densidad aparente es el peso de catalizador por unidad de volumen total, es decir tomando en cuenta los espacios entre las partículas que compone el catalizador, mientras que la densidad real es el peso del catalizador por el volumen de ellos mismos, es en sí, de la partícula.

**Tabla 11***Propiedades físicas del catalizador agotado.*

Propiedad Física	Unidades	Valor
Densidad aparente	g/cm <sup>3</sup>	0.89
Densidad real	g/cm <sup>3</sup>	1.01
Granulometría d <sub>80</sub>	µm	89.98

#### 4.1.2. Caracterización Química

El análisis químico semicuantitativo realizada mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX), se muestra en la tabla 12, la cual se obtuvo con ayuda de la Escuela Politécnica Nacional. Los valores altos de silicio (23.56%) y aluminio (20.55), se debe a que el catalizador es material compuesto por una matriz de aluminosilicato, es decir que está compuesta de alúmina y sílice, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>, respectivamente. Además se puede visualizar que el porcentaje de lantano es alto comparado con el resto de metales, por lo cual se escoge al lantano como primera opción de metal de interés, y al su vez por su alto costo en el mercado, ya que su composición de 3.08 % es representativo, lo cual hace atractivo recuperarlo. También se realiza algunos tratamientos para conocer la tendencia de recuperación de níquel y hierro, ya que es muy usado en el campo de la industria química.

**Tabla 12***Composición química del catalizador agotado.*

Elemento	Contenido (%)
Si	23.56
Al	20.55
La	3.08
Ti	1.10
Fe	0.66
V	0.17
Nb	0.16
P	

CONTINÚA 

<b>Ca</b>	0.10
<b>Ni</b>	0.09
<b>Mg</b>	0.09
<b>S</b>	0.01

## 4.2. Pre-tratamiento del catalizador

### 4.2.1. Secado del catalizador

Para conocer el tiempo que el catalizador agotado debería permanecer en la estufa para deshidratarlo, se realizó tres repeticiones como se puede ver en la tabla 13, se calculó la pérdida de masa en cada uno de ellos y se obtuvo que en dos horas y veinte minutos se deshidrata el 3.41%, ya que la masa del catalizador se mantiene constante, como se muestra en la figura 25. Los cálculos se puede observar en el anexo II.

**Tabla 13**

*Tabla de deshidratación del agua.*

Deshidratación							
	Hora Inicial	Hora final	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	catalizador + vidrio reloj (g)	Pérdida en masa (g)	Pérdida de masa (%)
<b>1</b>	19:51	20:51	60	140	59.829	2.01	3.36
	21:15	21:45	30	140	58.824		
	22:08	22:28	20	140	57.819		
	22:40	22:55	15	140	57.819		
	23:03	23:18	15	140	57.819		
<b>2</b>	19:51	20:51	60	140	59.854	2.01	3.36
	21:15	21:45	30	140	58.854		
	22:08	22:28	20	140	57.844		
	22:40	22:55	15	140	57.843		
	23:05	23:20	15	140	57.843		
<b>3</b>	19:51	20:51	60	140	59.898	2.11	3.52
	21:15	21:45	30	140	58.887		
	22:08	22:28	20	140	58.875		
	22:40	22:55	15	140	57.789		
	23:03	23:18	15	140	57.789		

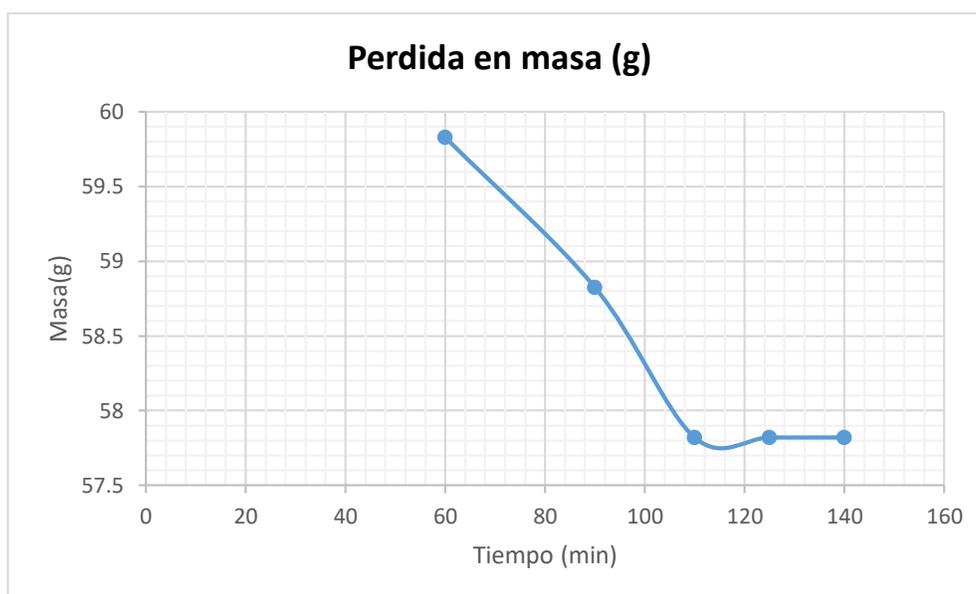
**Pérdida de masa (g)**

2.04

**Pérdida de masa (%)**

3.41

Se deshidrata el catalizador agotado con el fin de mantener de seco en su totalidad y de esa forma evitar que en el proceso posterior de tratamiento químico surja algún inconveniente al ponerlo en contacto con etanol, ya que el etanol que se utiliza en tratamiento posterior, su pureza es absoluta. En este proceso de secado del catalizador se pierde el 3.92 % de la masa inicial. Además en el Anexo 3, se puede observar que si no existe el secado previo el porcentaje de remoción de azufre disminuye



*Figura 25.* Pérdida de masa de agua.

#### 4.2.2. Tratamiento químico

El tratamiento químico elimina en 1.26 % de catalizador agotado inicial, para este trabajo se utilizó 20.003g, en 200 mL de etanol, eliminando 0.253 g de impurezas, de los cuáles 0.065 mg es de azufre (tabla 20), una vez realizada la agitación, filtrado y secado el catalizador agotado las

impurezas (partículas negras) que se encuentran en él, desaparecen y este toma un color plomo, incluso el agitador magnético contiene parte de las partículas negras.

Para establecer el tiempo que debería permanecer al catalizador agotado en la estufa, se realizó tres repeticiones como se observa en la tabla 14, la cual se visualiza un tiempo de dos horas treinta y cinco minutos a una temperatura de 120 °C, esta temperatura se eligió debido a que el punto de ebullición de etanol es de 78.37 °C, y tomando en cuenta las condiciones de humedad (punto de ebullición del agua ~100 °C), para asegurarse que el catalizador seque en su totalidad y de esa forma tratar de evitar error en la toma de datos.

**Tabla 14**

*Pérdida de masa de catalizador en contacto con etanol.*

Pérdida de masa de catalizador en contacto con etanol									
	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Catalizador + filtro+ vidrio reloj (g)	vidrio reloj (g)	papel filtro nuevo (g)	masa final (g)	Perdida en masa (g)	Pérdida de masa (%)
1	60	120	20.003	63.921	35.25	2.651	26.02	0.253	1.26
	30	120		59.95	35.25	2.651	22.05		
	30	120		57.651	35.25	2.651	19.75		
	20	120		57.651	35.25	2.651	19.75		
	15	120		57.651	35.25	2.651	19.75		
2	60	120	20	63.46	34.07	2.688	26.7	0.247	1.23
	30	120		58.537	34.07	2.688	21.78		
	30	120		56.693	34.07	2.688	19.94		
	20	120		56.511	34.07	2.688	19.75		
	15	120		56.511	34.07	2.688	19.75		
3	60	120	19.999	63.789	34.14	2.691	26.96	0.25	1.25
	30	120		58.919	34.14	2.691	22.09		
	30	120		56.6	34.14	2.691	19.77		

CONTINÚA



20	120	56.58	34.14	2.691	19.7
					5
15	120	56.58	34.14	2.691	19.7
					5

**Pérdida de masa (g)**

0.25

**Pérdida de masa (%)**

1.25

El pretratamiento químico de catalizadores agotados en presencia de etanol se remueve azufre en una concentración de 131.7 ppm después de 12 horas, pero si no se realiza un tratamiento previo de secado la concentración de remoción es de 129.4 ppm, también se realizó para un tiempo de 24 horas y se removió una concentración de 129.6 ppm, como se muestra en la tabla 15, además se puede observar que no hay una diferencia considerable entre los valores de 129.4 ppm y 129.6 ppm, por lo tanto desde el punto de vista económico es aconsejable trabajar el tratamiento químico en un tiempo de 12 horas con un secado previo. Además la combinación de tratamiento químico se elimina 1.25% de impurezas contenidas en el catalizador agotado. Los cálculos se encuentran el anexo II.

**Tabla 15**

*Pérdida de azufre.*

Pérdida de Azufre					
Días		Secado previo	Ppm	mg	
<b>Etanol</b>			126.8		
<b>Muestra 1</b>	1	Agitación	Si	131.7	0.065
<b>Muestra 2</b>	1		No	129.4	0.07
<b>Muestra 3</b>	2		Si	129.6	0.07

En este tratamiento se pudo observar que las impurezas de coque, disminuían, el color del catalizador agotado de tornaba en un color plomo claro.

### 4.2.3. Tratamiento térmico

Para esta etapa se realizó una rampa que se describió en la sección 3.4.3, los resultados de pérdida en peso de catalizador agotado por calentamiento se detallan en la tabla 16, para lo cual se realiza tres repeticiones y de acuerdo a los datos presentados se obtiene una pérdida de peso promedio es de 0.6 g o 2.40 %. Esta pérdida es debido a la volatilización de carbono y residuos de azufre que no se pudo separar con el tratamiento químico. Ambos compuestos se eliminan de manera gaseosa, el carbono en forma de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), mientras que el azufre como dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>).

**Tabla 16**

*Pérdida de azufre y carbón térmicamente.*

Temperatura (°C)	Inicial		Temperatura (°C)	Final		Pérdida de catalizador	
	Catalizador inicial (g)	Crisol + catalizador (g)		Crisol + catalizador	Catalizador final (g)	g	%
100	25.002	77.474	700	76.864	24.395	0.607	2.43
100	25.004	78.787	700	78.2	24.451	0.553	2.21
103	25.066	83.043	700	82.503	24.425	0.641	2.56

**Pérdida de masa (g)**

0.6

**Pérdida de masa (%)**

2.40

El catalizador antes de ser tratado por el proceso de tratamiento térmico presenta un color plomo claro y una vez que llega a la temperatura de 700 °C a la vez que pierde peso, también este toma un color amarillo claro. Además a esta temperatura se elimina sustancia orgánica, por lo tanto aumenta el diámetro del poro, permitiendo que en proceso de lixiviación, exista un mayor contacto sólido - líquido.

La combinación del tratamiento térmico y químico en este trabajo hace posible las altas recuperaciones de los metales, especialmente el lantano que logra recuperaciones alrededor del 99 % en casi todos los tratamientos, lantano y níquel pueden ser comparados con los siguientes trabajos de investigación que utilizaron de igual manera catalizadores agotados como materia

prima, en el que solamente realizaron el tratamiento térmico. Lantano puede comprarse con el trabajo de investigación de (Zhao, y otros, 2016) , en el porcentaje más alto de recuperación es del 98.4%, mientras que en este trabajo el porcentaje de recuperación es de 99.70 %. La recuperación de níquel puede ser comparado con el trabajo de investigación de (Barrera, Endara, De la Torre, & Manangón, 2015), que alcanza el porcentaje máximos alrededor del 60 %, mientras que este trabajo se logra obtener un porcentaje del 90.25%. Por lo tanto este procedimiento puede ser recomendado para la industria debido a los altos porcentajes de recuperación que se tiene en cada uno de los metales de estudio.

### **4.3. Lixiviación con ácido nítrico del catalizador proveniente del absorbedor de la refinería de esmeraldas.**

Para esta etapa se plantearon tres métodos de recuperación descritos en la sección 3.5, el proceso 1 se realiza para los 16 tratamientos, mientras que el proceso 2 y 3 se realiza con 4 tratamientos al azar de los 16 tratamientos.

#### **4.3.1. Resultados para lantano.**

La recuperación de lantano se realiza a diferentes concentraciones de ácido nítrico, temperaturas, tiempo y porcentaje de sólidos, el resultado se muestra en la tabla 17, para conocer el porcentaje recuperación de metales, en cada uno de los tratamientos se realiza el balance de masa correspondiente, el cual se detalla en el anexo III.

**Tabla 17**

*Recuperación de lantano.*

Trat.	Tiempo	Concentración	Temperatura	Porcentaje de sólidos	Solución fuerte (%)	Solución débil (%)	Extracto
1	1	3	20	10	82.88	15.53	98.41
2	1	3	20	20	75.92	23.53	99.44
3	1	3	64	10	88.76	10.72	99.48
4	1	3	60	20	75.55	24.10	99.65

CONTINÚA



5	1	6	19	10	84.19	14.85	99.04
6	1	6	19	20	68.73	30.46	99.19
7	1	6	61	10	88.57	11.08	99.65
8	1	6	60	20	74.83	24.82	99.65
9	4	3	19	10	84.24	14.40	98.64
10	4	3	19	20	73.26	25.08	98.34
11	4	3	60	10	86.28	13.42	99.70
12	4	3	61	20	78.79	20.85	99.63
13	4	6	20	10	85.78	13.80	99.57
14	4	6	20	20	76.88	22.41	99.29
15	4	6	58	10	87.39	12.29	99.68
16	4	6	59	20	78.86	20.80	99.66

Los resultados obtenidos de los 16 tratamiento de lixiviación se muestra una recuperación total máxima de lantano del 99.70%, mientras que la máxima recuperación obtenida en la solución fuerte fue de 88.76%, la recuperación mínima total del presente estudio es de 98.04 y para la solución fuerte es de 73.26 % como se muestra en la tabla 17.

En la tabla 18 se puede observar que los tratamientos que tienen un mayor porcentaje de sólido presentan mayor recuperación en la solución débil, esto se debe que a medida que aumenta el porcentaje de sólidos el lantano no puede separarse con facilidad, por lo tanto queda atrapado en la torta y no logra pasar a la solución fuerte, ya que existe mayor conglomeración. La temperatura tiene un efecto positivo sobre la recuperación de lantano, hierro y níquel, así como también este incrementa con el tiempo de lixiviación.

Además en la tabla 17 se puede observar que el volumen de la solución fuerte disminuye con el incremento de porcentaje de sólidos, sin embargo la recuperación total alcanza valores similares a los que se alcanza con un porcentaje de sólidos de 10%, y esto se debe a que la concentración de lantano aumenta en el solución débil, a pesar que todos los tratamientos fueron lavados con 50 mL de agua destilada.

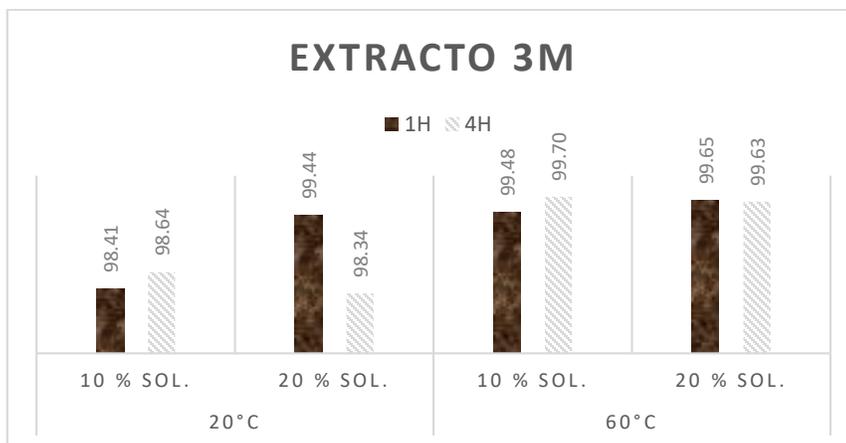
**Tabla 18**

*Recuperación de lantano respecto al % de sólidos.*

Tratamientos	% sólidos	Volumen de Solución fuerte (mL)	Recuperación Extracto (%)
1	10	56	98.41
2	20	49	99.44
3	10	56	99.48
4	20	46	99.65
5	10	56	99.04
6	20	47	99.19
7	10	56	99.65
8	20	45	99.65
9	10	55.5	98.64
10	20	48	98.34
11	10	55.5	99.70
12	20	46	99.63
13	10	55.5	99.57
14	20	47	99.29
15	10	56	99.68
16	20	48	99.66

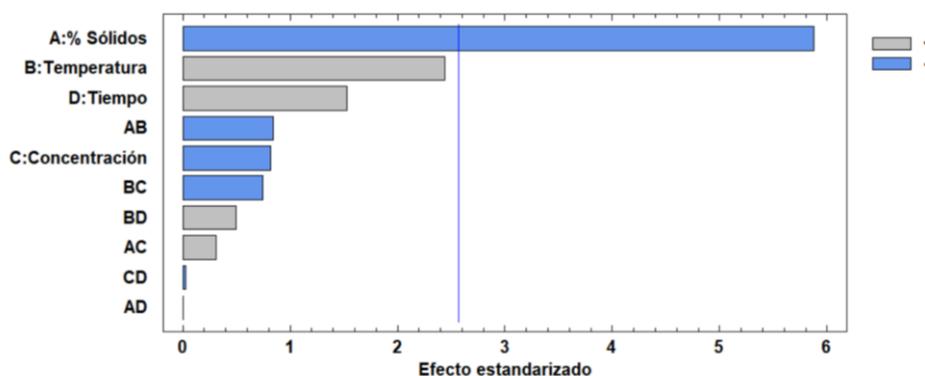
La recuperación total de lantano al sumar la solución fuerte y la solución débil considerando las condiciones de lixiviación, la mejor opción para recuperar lantano sería el valor de 99.70 %, sin embargo desde el punto técnico y basándose en los parámetros de lixiviación, la recuperación de 99.44 %, sería la ideal, sin embargo desde el punto de vista económico el tratamiento con recuperación de 99.65 %, es el más factible para implementar a nivel industrial.

En la figura 26, con los siguientes parámetros: concentración del agente lixivante 3 M, tiempo de 1 hora, temperatura de 20 °C y con porcentaje de sólidos de 20 %. Es recomendable debido a que los parámetros en este proyecto, temperatura, tiempo y concentración son mínimos y la el porcentaje de sólidos es alto. Además trabajar con temperaturas bajas es lo más adecuado a escala industrial, sin embargo debido a la cantidad de milagros que se recuperan con 3 M de agente lixivante, 20% de sólidos a una temperatura de 60 °C en el tiempo de una hora, este tratamiento es el adecuado.



**Figura 26.** Recuperación de lantano con ácido nítrico concentración 3M

La influencia de los 4 factores considerados en este estudio fueron analizados en el software mediante un análisis de ANOVA, en el que indica una diferencia significativa solamente en el grupo A representado por datos de porcentajes de sólidos, mientras que la concentración de ácido nítrico no tiene efecto significativo sobre el proceso, como se muestra la figura 27.



**Figura 27.** Efecto de los parámetros con ANOVA.

Respecto a los parámetros, analizando desde la parte estadística ANOVA, mientras la suma de cuadrados de cada factor este más lejos al cero, significa que ese factor es el que más efecto tiene en el proceso, y mientras más cercano al cero se encuentre ese factor no tiene efecto en el proceso, para este proyecto en recuperación de lantano se puede observar de acuerdo a la tabla 19, que el porcentaje de sólidos es el más lejano del cero respecto al resto de parámetros con un valor de

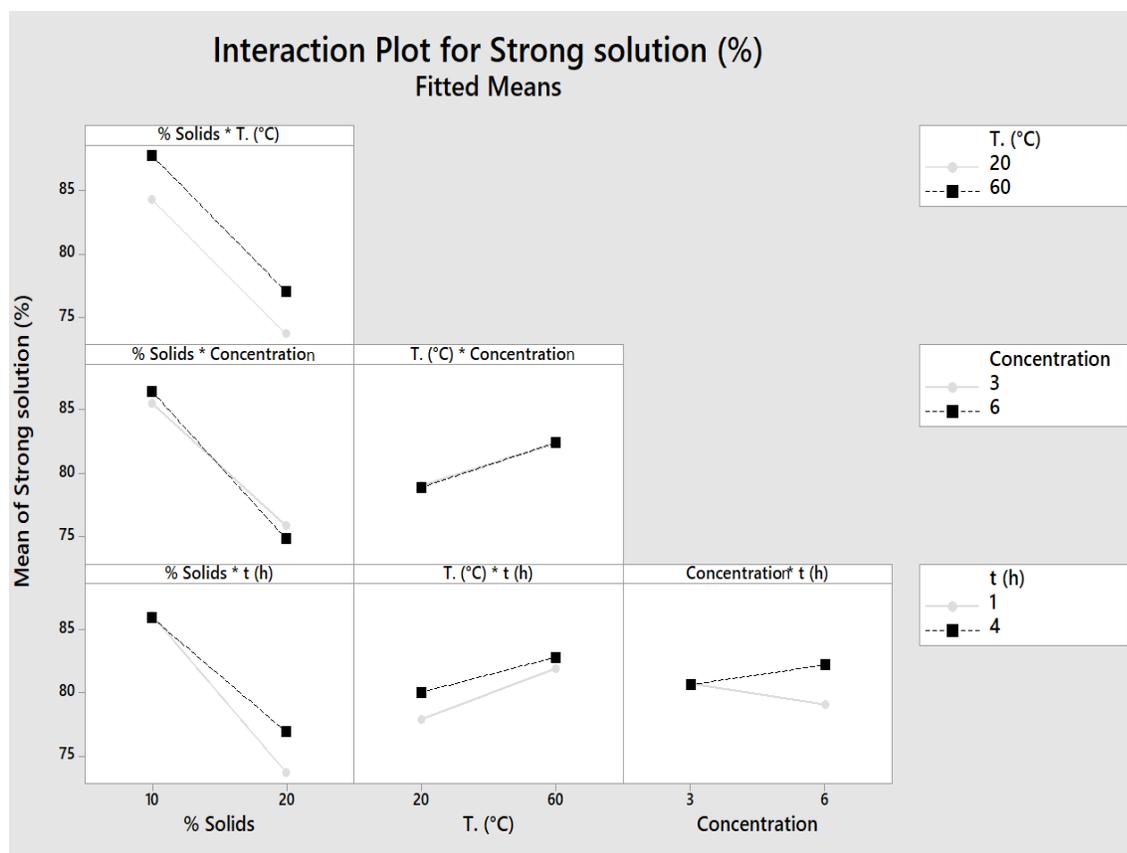
0.0607, por lo tanto es el que más peso tiene en la recuperación, mientras que la concentración agente lixiviante tiene un valor mínimo de 0.0011 por lo tanto no tiene tanto peso en la recuperación de lantano.

**Tabla 19**

*Resultados de acuerdo a la tabla ANOVA.*

	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F
<b>A:% Sólidos</b>	0.061	1.000	0.061	34.5
<b>B:Temperatura</b>	0.010	1.000	0.010	5.9
<b>C:Concentración</b>	0.001	1.000	0.001	0.7
<b>D:Tiempo</b>	0.004	1.000	0.004	2.3
<b>AB</b>	0.001	1.000	0.001	0.7
<b>AC</b>	0.000	1.000	0.000	0.1
<b>AD</b>	0.000	1.000	0.000	0.0
<b>BC</b>	0.001	1.000	0.001	0.6
<b>BD</b>	0.000	1.000	0.000	0.3
<b>CD</b>	0.000	1.000	0.000	0.0
<b>Error total</b>	0.009	5.000	0.002	
<b>Total (corr.)</b>	0.088	15.000		

Además de observar que el factor de mayor influencia después de aplicar el pretratamiento químico y térmico es el porcentaje de sólidos, para lo cual se analizaron los tres factores restantes temperatura, concentración y tiempo (Figura 28) y los resultados sugieren comportamiento sinérgicos que generan una influencia en el porcentaje de recuperación de Lantano.



**Figura 28.** Interacción plot de la recuperación de lantano.

El aspecto más relevante del presente estudio es que después de aplicar el pretratamiento químico y térmico, el efecto de todos los factores, fue minimizado en todos los tratamientos, ya que se encuentra recuperaciones altas y similares.

#### 4.3.2. Resultados para níquel y hierro

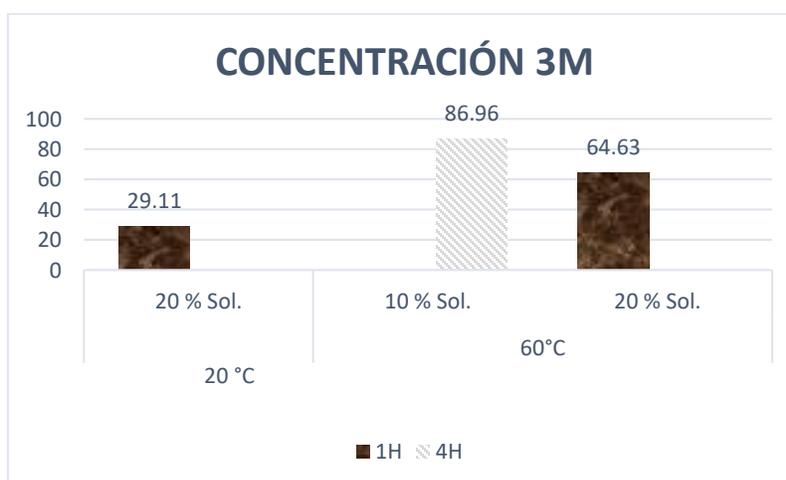
Los ensayos realizados con ácido nítrico con una concentración de 6 M presentan menores porcentajes de recuperación de hierro y de níquel, mientras que con la concentración de 3 M valores más altos de recuperación, como se observa en la tabla 20.

**Tabla 20**

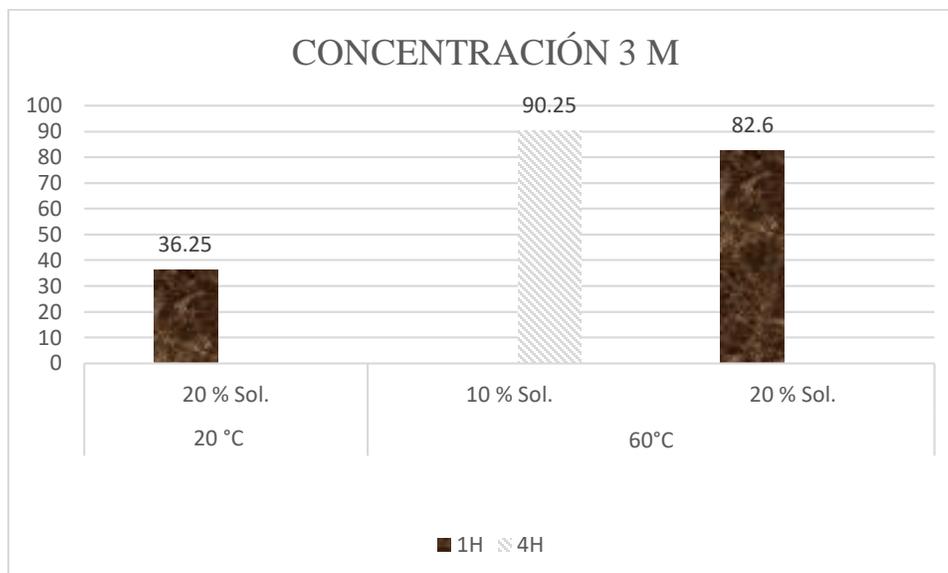
*Recuperación de hierro y níquel.*

# de tratamiento	Tiempo	Concentración	Temperatura (° C)	% sólidos	Extracto Fe (%)	Extracto Ni (%)
2	1	3	20	20	36.25	29.11
4	1	3	60	20	82.60	64.63
5	1	6	19	10	29.36	23.46
6	1	6	19	20	41.03	30.00
11	4	3	60	10	90.25	86.96

La recuperación más alta para hierro es de 90.25 % con un tiempo de 4 horas, concentración 3M, temperatura de 60 ° C mientras que para el níquel es 89.96 % a las mismas condiciones. También se puede observar en la tabla anterior comparando el tratamiento 2 y 4 que la temperatura tiene mayor influencia en la recuperación tanto para Fe como para Ni, además la recuperación de estos elementos, incrementa a medida que aumenta el tiempo de lixiviación y decrece el porcentaje de sólidos, como se observa en la figura 29 y 30.



**Figura 29.** Recuperación de níquel con ácido nítrico 3M



**Figura 30.** Recuperación de hierro con ácido nítrico 3M .

Las soluciones fuertes y débiles de los tratamientos con una temperatura de 60 °C, presentan una solución verde clara, y la torta presenta bordes de color rosado alrededor del catalizador. Esto se debe a la presencia de níquel en solución que a pesar que los miligramos de este son bajos su recuperación es alta, ya que a medida que aumenta la temperatura los porcentajes de hierro y níquel aumentan.

#### **4.3.3. Comportamiento níquel y hierro con respecto al lantano.**

Respecto al tratamiento 4 y 11 de tabla 21 se puede observar que tanto el níquel como el hierro tienden a recuperarse de la misma forma que el lantano, comparando el tratamiento 4 y 11 de la tabla 26 se puede observar que a mayor tiempo y menor porcentaje de sólidos la recuperación es mejor para la hierro y níquel, ya que difieren mucho en sus recuperaciones, sin embargo para el lantano la diferencia en recuperación no es significativa.

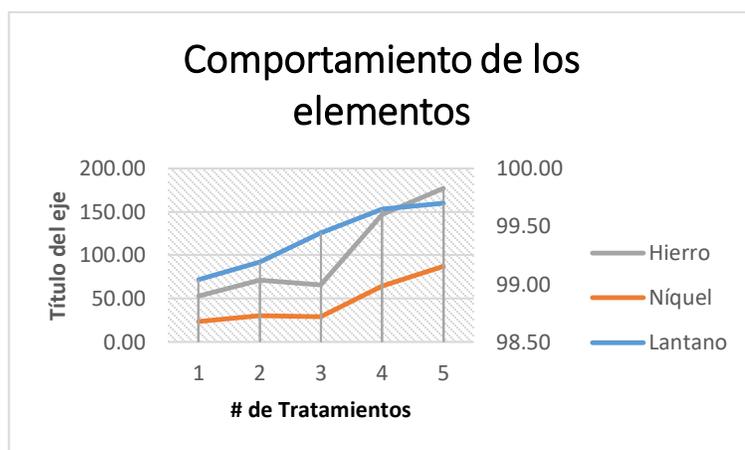
**Tabla 21**

*Recuperación de lantano, níquel y hierro.*

# de tratamiento	Tiempo	Concentración	Temperatura	% sólidos	Extracto			Torta		
					Lantano (%)	Níquel (%)	Hierro (%)	Lantano (%)	Níquel (%)	Hierro (%)
2	1	3	20	20	99.44	29.11	36.25	0.56	70.89	63.75
4	1	3	60	20	99.65	64.63	82.60	0.35	35.37	17.40
5	1	6	19	10	99.04	23.46	29.36	0.96	76.54	70.64
6	1	6	19	20	99.19	30.00	41.03	0.81	70.00	58.97
11	4	3	60	10	99.70	86.96	90.25	0.30	13.04	9.75

Al observar el tratamiento 2 respecto al tratamiento 6 en relación con cada uno de los elementos se puede concluir que a medida que disminuye la concentración de agente lixivante la recuperación de hierro y níquel disminuyen mientras que la recuperación de lantano aumenta.

En la figura 31 se observa que lantano, hierro y níquel de comportan de la misma forma en la recuperación, sin embargo en un punto cae y eso debe a la concentración del agente lixivante como se puede observar en la tabla anterior.



**Figura 31.** Comportamiento de níquel y hierro con respecto al lantano.

Adicionalmente se realizó dos procesos de recuperación de lantano para cuatro tratamientos al azar, tomados de los 16 tratamientos totales. Considerando al método 1 como la metodología de lixiviación descrita en este trabajo de titulación; y el método 2 y 3 como propuestas para obtener una mayor recuperación de lantano, fundamentándose en la precipitación del aluminio antes y después de la etapa de filtración a pH entre 5.0 y 5.5 recomendado en el trabajo de investigación

de Gao Xingtao (2012) en la patente de de Estado unidos n° US 20120156116 A1. El pH alcanzado se muestra en la tabla 22

**Tabla 22**

*pH para cada uno de los tratamientos.*

# de tratamiento	pH	
	Método 2	Método 3
1	5.2	2.27
4	5.13	5.17
5	5.25	5.26
15	5.29	5.25

La recuperación de lantano mediante los tres métodos tomando en cuenta los parámetros de cada tratamiento se muestra en la tabla 23, en el que se observa que los tres métodos tiene diferencia de recuperación mínima, el porcentaje de recuperación para todos casos está alrededor del 99 %, siendo 99.68 % ligeramente el mayor de todos, por lo que se puede decir que en realidad el proceso de pretratamiento reduce el efecto de los factores sobre el porcentaje de recuperación de lantano.

**Tabla 23**

*Recuperación de total para los tres métodos.*

# de tratamiento	Tiempo (h)	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Método 1	Método 2	Método 3
					Extracto (%)	Extracto (%)	Extracto (%)
1	1	3	20	10	98.41	99.59	98.07
4	1	3	60	20	99.65	98.72	99.37
5	1	6	19	10	99.04	99.56	98.89
15	4	6	58	10	99.68	99.52	99.42

Además en la tabla 24 se presenta los miligramos obtenidos de la recuperación de lantano en cada uno de los procesos, en el cual se observa con mayor claridad que proceso sería factible. A temperatura ambiente el proceso más es el más recomendable debido a que obtiene la mayor cantidad de mg en solución, mientras que al aumentar la temperatura el proceso unos es el más

recomendable, el proceso número tres queda descartado debido a que la cantidad de miligramos de lantano disminuye.

Entre el proceso uno y dos la diferencia está en el hidróxido de sodio que se agregó en el proceso dos para aumentar el pH, y esto es debido que el hidróxido de sodio no solo actúa como agente precipitante de aluminio, este también actúa como agente lixivante.

**Tabla 24**

*Recuperación en masa de los tres métodos.*

# de tratamiento	Tiempo (h)	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Método 1	Método 2	Método 3	
					Solución fuerte (mg)	Solución Fuerte (mg)	Solución fuerte (mg)	Solución débil (mg)
1	1	3	20	10	219.86	327.096	152.915	28.0665
4	1	3	60	20	734.16	480.006	300.912	179.289
5	1	6	19	10	203.84	360.344	157.56	18.662
15	4	6	58	10	400.57	330.625	265.224	72.295

En el caso que se desee precipitar el aluminio el proceso dos es el más recomendable debido corto de su proceso y a la recuperación mayor de lantano obtenido ya que el proceso 3 es el proceso más extenso.

#### 4.4. Conservación y recolección de extracto y torta.

La solución fuerte y la solución débil que son el extracto, se recogió en botellas de plástico; debido al pedido de la Escuela Politécnica Nacional, se recoge el volumen de 50 mL a 60 mL de lixiviado de cada uno de los tratamientos, ya que es la cantidad necesaria para leer la recuperación de lantano en solución en el equipo de plasma de acoplamiento inductivo. Mientras que para la lectura de níquel y hierro se recogieron un volumen de 10 mL, los cuales fueron leídos por absorción atómica.

El torta se recoge en fundas ziploc, para posteriormente realizar la disgregación ácida. Una vez terminada cada tratamiento de la lixiviación, se deben mantener en un refrigerador para evitar la precipitación de metales debido al bajo pH de la solución y así evitar errores en los análisis, porque algunos de los tratamientos a temperatura ambiente empezaban a precipitarse.

## 4.5. ANÁLISIS ECONÓMICO

Una vez realizada el análisis técnico de recuperación de metales ( lantano) respecto a los parámetros, se proceder a desarrollar el análisis desde el punto de vista económico del proceso, con los resultados de los metales presentes en cada uno de estos tratamientos, para lo cual se toma en consideración la potencia de los equipos; y el kWh en Ecuador, para el sector doméstico es de US\$0.01, mientras que para el sector industrial es de US\$0.02, también se considera el sueldo básico del Ecuador, US\$386 en el presente año, para cual se realiza el cálculo de costos fijos y variables.

### 4.5.1. Costo fijo

#### PRETRATAMIENTO

Tomando en cuenta la cantidad de gramos de catalizador agotado, que se necesita para el proceso de lixiviación, se utiliza 250 g de catalizador agotado, una vez realizada el pretratamiento se obtiene 237.173 g y se gasta un valor US\$ 25.27 como indica en la tabla 25.

**Tabla 25**

*Costo fijo de pretratamiento.*

# de veces uso del equipo	Químico				Térmico	Total
	Etanol	Equipos Agitador	Estufa	Filtración	Equipo	
1	1.68	0.144	0.023	0.11	0.666	25.27
2	1.68	0.144		0.11		
3	1.68	0.144		0.11		
4	1.68	0.144		0.11		
5	1.68	0.144	0.023	0.11		
6	1.68	0.144		0.11	0.666	
7	1.68	0.144		0.11		
8	1.68	0.144		0.11		
9	1.68	0.144	0.023	0.11		
10	1.68	0.144		0.11		
11	1.68	0.144		0.11	0.666	
12	1.68	0.144		0.11		

Al conocer el valor total del pretratamiento y la cantidad de gramos que se necesita para cada tratamiento de lixiviación, el costo de pretratamiento se presenta en la tabla 26. De la cual se observa que a medida que aumenta el % de sólidos, el costo de pretratamiento aumenta debido a que la masa de catalizador agotado aumenta para el proceso de lixiviación.

**Tabla 26**

*Costo fijo de pretratamiento para cada tratamiento de lixiviación..*

Tiempo (h)	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	catalizador agotado	US\$/g	US\$ pretratamiento
1	3	20	10	7.775	0.107	0.83
1	3	20	20	17.493	0.107	1.86
1	3	64	10	7.778	0.107	0.83
1	3	60	20		0.107	1.86
1	6	19	10	7.778	0.107	0.83
1	6	19	20	17.5	0.107	1.86
1	6	61	10		0.107	0.83
1	6	60	20	17.5	0.107	1.86
4	3	19	10	7.778	0.107	0.83
4	3	19	20	17.5	0.107	1.86
4	3	60	10		0.107	0.83
4	3	61	20	17.5	0.107	1.86
4	6	20	10	7.778	0.107	0.83
4	6	20	20	17.5	0.107	1.86
4	6	58	10		0.107	0.83
4	6	59	20		0.107	1.86

## LIXIVIACIÓN

En la tabla 27, se puede observar que los costó más bajos (0.45) del tratamiento de lixiviación, son de los dos primeros tratamientos, y esto es debido a que concentración, el tiempo, temperatura son los más bajos del proceso. A medida que se emplea más cantidad de ácido nítrico y a la vez este necesita calentarse el costo aumenta, de esta forma llegando a ser el tratamiento #16 el más costoso con un valor de US\$0.83.

**Tabla 27***Costo fijo total por tratamiento de lixiviación.*

Tiempo (h)	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Equipo (US\$)	Ácido Nítrico (US\$)	Filtración US\$	Gasto US\$ lixiviación
1	3	20	10	0.01	0.33	0.11	0.45
1	3	20	20	0.01	0.33	0.11	0.45
1	3	64	10	0.03	0.33	0.11	0.47
1	3	60	20	0.03	0.33	0.11	0.46
1	6	19	10	0.01	0.65	0.11	0.77
1	6	19	20	0.01	0.65	0.11	0.77
1	6	61	10	0.03	0.65	0.11	0.79
1	6	60	20	0.03	0.65	0.11	0.79
4	3	19	10	0.05	0.33	0.11	0.48
4	3	19	20	0.05	0.33	0.11	0.48
4	3	60	10	0.07	0.33	0.11	0.50
4	3	61	20	0.06	0.33	0.11	0.50
4	6	20	10	0.05	0.65	0.11	0.81
4	6	20	20	0.05	0.65	0.11	0.81
4	6	58	10	0.07	0.65	0.11	0.83
4	6	59	20	0.07	0.65	0.11	0.83

El costo fijo total para cada tratamiento de lixiviación se presenta en la tabla 28, en la cual se observa que el valor más bajo es para el tratamiento 1 con un valor de US\$1.28, y el valor más alto es para el tratamiento 16 con un valor de US\$2.69, esto debe a que el tratamiento 1 trabaja con los parámetros de tiempo, concentración, temperatura y porcentaje de sólidos más bajos mientras que el tratamiento 16 es todo lo contrario. Comparando los tratamientos se puede observar que el aumento de temperatura y concentración no afecta significativamente el costo, mientras que al aumentar el porcentaje de sólido su costo aumenta.

**Tabla 28**

*Costo total fijo para cada tratamiento de lixiviación.*

Tiempo (h)	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Costo fijo total por tratamiento
1	3	20	10	1.28
1	3	20	20	2.31
1	3	64	10	1.30
1	3	60	20	2.33
1	6	19	10	1.60
1	6	19	20	2.64
1	6	61	10	1.62
1	6	60	20	2.66
4	3	19	10	1.31
4	3	19	20	2.35
4	3	60	10	1.33
4	3	61	20	2.37
4	6	20	10	1.64
4	6	20	20	2.67
4	6	58	10	1.66
4	6	59	20	2.69

Desde el punto de vista técnico y económico con respecto a los al gasto de los demás tratamientos se selecciona el tratamiento #2 como el mejor tratamiento para recuperar lantano y además el valor de recuperación no es el máximo porcentaje de recuperación pero es un valor bastante alto (99.44 %) como se observa en la siguiente tabla 29, este valor de recuperación se obtiene en el tiempo de una hora concentración 3M, temperatura de 20 °C y un porcentaje de sólidos de 20 %.

**Tabla 29**

*Costo fijo por tratamiento en relación a la recuperación de metales.*

# de trat.	Tiempo (h)	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Recuperación			Gasto (US\$)
					Lantano	Hierro	Níquel	
1	1	3	20	10	98.41	---	---	1.28
2	1	3	20	20	99.44	36.25	29.11	2.31
3	1	3	64	10	99.48	---	---	1.3

CONTINÚA



4	1	3	60	20	99.65	82.60	64.63	2.33
5	1	6	19	10	99.04	29.36	23.46	1.6
6	1	6	19	20	99.19	41.03	30.00	2.64
7	1	6	61	10	99.65	---	---	1.62
8	1	6	60	20	99.65	---	---	2.66
9	4	3	19	10	98.64	---	---	1.31
10	4	3	19	20	98.34	---	---	2.35
11	4	3	60	10	99.7	90.25	86.96	1.33
12	4	3	61	20	99.63	---	---	2.37
13	4	6	20	10	99.57	---	---	1.64
14	4	6	20	20	99.29	---	---	2.67
15	4	6	58	10	99.68	---	---	1.66
16	4	6	59	20	99.66	---	---	2.69

Sin embargo el porcentaje de hierro y níquel en el tratamiento #2 no son altos. Pero se tomara el tratamiento número #4 como mejor tratamiento para recuperar níquel y hierro, con las mismas condiciones que para el lantano pero con la diferencia que para este tratamiento la temperatura es de 60 °C.

#### 4.5.2. Costo variable

##### PRETRATAMIENTO

Tomando en cuenta las horas utilizadas para el manejo de cada equipo: estufa, agitador y mufa y el número de veces que se utilizó en este trabajo, una vez realizada el pretratamiento se obtiene 237.173 g y se gasta un valor de \$499.99 como indica en la tabla 30.

**Tabla 30**

*Costo de pretratamiento variable.*

# de veces uso del equipo	Químico		Térmico	Total
	Equipos		Equipo	
	Agitador	Estufa	Mufla	
1	28.95	6.232	44.63125	499.99
2	28.95			
3	28.95			
4	28.95			

CONTINÚA



5	28.95	6.232	
6	28.95		44.63125
7	28.95		
8	28.95		
9	28.95	6.232	
10	28.95		
11	28.95		44.63125
12	28.95		

Al conocer el valor total que se paga a una persona por el pretratamiento y la cantidad de gramos que se necesita para cada tratamiento de lixiviación, el costo de pretratamiento se presenta en la tabla 31, se observa que a medida que aumenta el % de sólidos, el costo de pretratamiento aumenta y esto se debe a que la masa de catalizador agotado aumenta para el proceso de lixiviación.

**Tabla 31**

*Costo variable de pretratamiento para cada tratamiento de lixiviación.*

# tratamiento	Tiempo (h)	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Catalizador agotado	US\$/g	US\$ pretratamiento
1	1	3	20	10	7.775	2.108	16.39
2	1	3	20	20	17.493	2.108	36.88
3	1	3	64	10	7.778	2.108	16.40
4	1	3	60	20		2.108	36.89
5	1	6	19	10	7.778	2.108	16.40
6	1	6	19	20	17.5	2.108	36.89
7	1	6	61	10		2.108	16.40
8	1	6	60	20	17.5	2.108	36.89
9	4	3	19	10	7.778	2.108	16.40
10	4	3	19	20	17.5	2.108	36.89
11	4	3	60	10		2.108	16.40
12	4	3	61	20	17.5	2.108	36.89
13	4	6	20	10	7.778	2.108	16.40
14	4	6	20	20	17.5	2.108	36.89
15	4	6	58	10		2.108	16.40
16	4	6	59	20		2.108	36.89

## LIXIVIACIÓN

En la tabla 32, se visualiza que los costó más bajos del tratamiento de lixiviación, son de los ocho primeros tratamientos con un valor de US\$2.41 y el resto tiene u valor más alto de US\$9.65 y esto es debido al tiempo que el operador debe estar en el equipo de agitación.

**Tabla 32**

*Costo variable total por tratamiento.*

# de tratamiento	Tiempo (h)	Concentración ( M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Costo por tratamiento
1	1	3	20	10	2.41
2	1	3	20	20	2.41
3	1	3	64	10	2.41
4	1	3	60	20	2.41
5	1	6	19	10	2.41
6	1	6	19	20	2.41
7	1	6	61	10	2.41
8	1	6	60	20	2.41
9	4	3	19	10	9.65
10	4	3	19	20	9.65
11	4	3	60	10	9.65
12	4	3	61	20	9.65
13	4	6	20	10	9.65
14	4	6	20	20	9.65
15	4	6	58	10	9.65
16	4	6	59	20	9.65

El costo variable total para cada tratamiento de lixiviación se presenta en la tabla 33, en la que se observa que el valor más bajo es US\$18.80, y el valor más alto es de US\$46.54; el costo al aumentar el porcentaje de sólidos es mayor comparado con el resto de variables.

**Tabla 33**

*Costo total variable para cada tratamiento de lixiviación.*

# de tratamiento	Tiempo (h)	Concentración ( M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Costo variable total
1	1	3	20	10	18.80
2	1	3	20	20	39.29

CONTINÚA



3	1	3	64	10	18.81
4	1	3	60	20	39.30
5	1	6	19	10	18.81
6	1	6	19	20	39.30
7	1	6	61	10	18.81
8	1	6	60	20	39.30
9	4	3	19	10	26.05
10	4	3	19	20	46.54
11	4	3	60	10	26.05
12	4	3	61	20	46.54
13	4	6	20	10	26.05
14	4	6	20	20	46.54
15	4	6	58	10	26.05
16	4	6	59	20	46.54

Una vez realizada todos los cálculos, descritos en el anexo V, se obtiene el costo de producción total para cada tratamiento de lixiviación, en la tabla 34 se observa, los valores más bajos es para los tratamientos con menor porcentaje de sólidos y tiempo, y el valor más alto es para el tiempo y el porcentaje de sólidos más alto, esto se debe a la cantidad inicial que necesita en proceso de lixiviación y el tiempo que se lleva a cabo la lixiviación.

**Tabla 34**

*Costo total del proceso.*

# de tratamiento	Tiempo (h)	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Gasto x trat. Total
1	1	3	20	10	20.08
2	1	3	20	20	41.60
3	1	3	64	10	20.11
4	1	3	60	20	41.63
5	1	6	19	10	20.41
6	1	6	19	20	41.94
7	1	6	61	10	20.43
8	1	6	60	20	41.96
9	4	3	19	10	27.36
10	4	3	19	20	48.89
11	4	3	60	10	27.38
12	4	3	61	20	48.91

CONTINÚA



<b>13</b>	4	6	20	10	27.69
<b>14</b>	4	6	20	20	49.22
<b>15</b>	4	6	58	10	27.70
<b>16</b>	4	6	59	20	49.23

### 4.5.3. Relación costo variable

Para la relación costo variable se toma en cuenta los datos de la tabla 28 y 34, y la recuperación en gramos de los metales, además se compara el costo de producción vs el costo de los metales que se encuentra en el mercado, en la tabla 35 se detalla los precios de lantano, níquel y hierro que se encuentran en mercado, año 2018.

**Tabla 35**

*Precios del lantano, hierro y níquel.*

	Concentración (M)	Cantidad (L)	Costo (US\$/g)
Lantano (M)	0.1	1	4.81
Níquel			0.01
Hierro			0.096

### Relación costo fijo de recuperación de metales

Una vez determinada el costo total de equipos, reactivos que se usan en el pretratamiento químico- térmico y la lixiviación, se calcula el costo de producción por gramo de metales recuperados, especialmente lantano que es el metal de interés e este trabajo. La recuperación en miligramos de cada metal se presenta en la tabla 36.

**Tabla 36***Relación de costo fijo recuperación de metales.*

# trat.	Tiempo (h)	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Recuperación (mg)			Costo de producción La (US\$)/g
					Lantano	Hierro	Níquel	
1	1	3	20	10	261.05	---	---	4.89
2	1	3	20	20	609.51	5.44	0.25	3.79
3	1	3	64	10	421.45	---	---	3.07
4	1	3	60	20	968.33	12.66	0.66	2.41
5	1	6	19	10	239.79	1.80	0.08	6.68
6	1	6	19	20	626.92	5.78	0.24	4.21
7	1	6	61	10	432.86	---	---	3.74
8	1	6	60	20	974.35	---	---	2.73
9	4	3	19	10	333.77	---	---	3.93
10	4	3	19	20	686.23	---	---	3.42
11	4	3	60	10	473.23	8.31	0.43	2.81
12	4	3	61	20	942.94	---	---	2.51
13	4	6	20	10	340.82	---	---	4.81
14	4	6	20	20	730.24	---	---	3.66
15	4	6	58	10	456.92	---	---	3.62
16	4	6	59	20	1037.93	---	---	2.59

Anteriormente de acuerdo a los parámetros se estableció que el tratamiento # 2 era el más adecuado para industria, debido a que la baja temperatura (20 °C), pero al realizar los cálculos descritos en el Anexo V, se tiene el costo que implica cada tratamiento de lixiviación (Tabla 36), vs la recuperación de las mismos, el tratamiento número 2 se gasta un valor de US\$ 2.31 mientras que el tratamiento número 4 se gasta un valor de US\$ 2.33 (tabla 28); la diferencia de costo es mínima, pero la recuperación en mg de lantano la diferencia es mayor para el tratamiento 4, a pesar que tiene casi la misma recuperación en porcentaje. En ambos casos se trabaja con un porcentaje de sólidos de 20% (17.5g), la única diferencia entre ambas es la temperatura, es decir tiene un efecto positivo en la recuperación de lantano, níquel y hierro, comparando lo mencionado y los datos de la tabla 35 y la tabla 36 se establece, el tratamiento 4 como el más adecuado para recuperar lantano

de catalizadores agotados porque recuperar níquel y hierro de esta materia prima no es recomendable (tabla 37).

**Tabla 37**

*Recuperación en masa, porcentaje y costo de producción del tratamiento.*

	Extracto tratamiento 4		
	Lantano	Níquel	Hierro
Recuperación (%)	99.65	64.63	82.6
Recuperación (mg)	968.33	0.66	12.66
<b>Costo de producción (US\$/g)</b>	2.41	3530.3	184.04

Para el tratamiento 4 el costo de producción por cada g de lantano recuperado es de US\$2.41, mientras que para níquel y hierro es de US\$3530.3 y US\$184.04, respectivamente, a pesar de que se tiene una buena recuperación comparado a los trabajos ya mencionados, la masa inicial de estos es mínima en este catalizador por lo tanto para producir un gramo de níquel o hierro el costo es alto.

Comparando la tabla 35 y 37 respecto al costo de producción, recuperar lantano es factible ya que cada gramo de lantano recuperado cuesta US\$2.41, en el caso que se desee vender con 20% de ganancia a US\$2.90 para cual sería un producto muy competitivo al valor que se encuentra actualmente esta solución de lantano que es de 4.81 US\$/g, pero si se desea comercializar al mismo precio del mercado se tendrá una ganancia de US\$2.40, por lo tanto la recuperación de lantano de catalizadores agotados de hidrotreatmento es un técnica viable desde el punto de vista económico.

### **Relación costo total de recuperación de metales**

Tomando en cuenta el costo fijo y variable es decir equipos, reactivos que se usan en el pretratamiento químico- térmico y la lixiviación, y la persona quien realiza el proceso, el costo de producción por gramo de metales recuperados, especialmente lantano que es el metal de interés de este trabajo. La recuperación en miligramos de cada metal se presenta en la tabla 38.

**Tabla 38**

*Relación de costo total de recuperación de metales.*

# trat.	Tiempo (h)	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Porcentaje de sólidos (%)	Recuperación (mg)			Costo de producción La (US\$/g)
					Lantano	Hierro	Níquel	
1	1	3	20	10	261.05	---	---	76.92
2	1	3	20	20	609.51	5.44	0.25	68.25
3	1	3	64	10	421.45	---	---	47.70
4	1	3	60	20	968.33	12.66	0.66	43.00
5	1	6	19	10	239.79	1.80	0.08	85.12
6	1	6	19	20	626.92	5.78	0.24	66.90
7	1	6	61	10	432.86	---	---	47.20
8	1	6	60	20	974.35	---	---	43.07
9	4	3	19	10	333.77	---	---	81.97
10	4	3	19	20	686.23	---	---	71.25
11	4	3	60	10	473.23	8.31	0.43	57.85
12	4	3	61	20	942.94	---	---	51.87
13	4	6	20	10	340.82	---	---	81.23
14	4	6	20	20	730.24	---	---	67.40
15	4	6	58	10	456.92	---	---	60.63
16	4	6	59	20	1037.93	---	---	47.44

Anteriormente tomando en cuenta solo el costo fijo, el tratamiento 4 es la mejor opción para recuperar metales, pero tomando en cuenta la mano de obra, ninguno de los tratamientos es recomendable, ya que el costo de producción es alto, es decir sobrepasa el costo de estos metales en el mercado.

Los estudios complementarios tienen el desafío de estudiar el proceso de lixiviación de metales pesados en catalizadores, debido al alto consumo de reactivos, pero este trabajo de investigación al realizar una combinación químico-térmico previo a la lixiviación, que es el pretratamiento, la concentración de agente lixivante (6M), redujo la recuperación del metal de interés lantano, pero la mano de obra es costosa debido a este pretratamiento, por tanto para que la recuperación a nivel industrial sea factible, se recomienda automatizar el proceso de recuperación de lantano de catalizadores agotados de la unidad de hidrotratamiento de la refinería de Esmeraldas.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1. CONCLUSIONES

El catalizador agotado como desecho de la unidad de hidrotratamiento de la Refinería de Esmeraldas, se puede utilizar como recurso secundario para recuperar metales pesados especialmente lantano, ya que el porcentaje de este se encuentra dentro del límite para un proceso de lixiviación. El presente trabajo de titulación tiene dos etapas: pretratamiento y lixiviación.

De los 16 tratamientos aplicados, las máximas recuperaciones de este trabajo de titulación son de 99.70 %, 86.96 % y 90.25 % para el lantano, níquel y hierro respectivamente, obtenido con el porcentaje de sólidos de 10% y temperatura de 60 °C concentración de ácido nítrico 3M, tiempo de cuatro horas con un tamaño de partícula de 89.98  $\mu\text{m}$  con 300 rpm.

La metodología planteada en este trabajo disminuye el procedimiento de multietapas de procesos convencionales, ya que la mayor recuperación de lantano es de 99.70 % por lo tanto la metodología seleccionada es económicamente atractivo a la industria.

Desde el punto de vista técnico, los resultados de lixiviación mostraron que a 20 °C, 3M de concentración del ácido nítrico, 20% de porcentaje de sólidos y una hora de lixiviación son las condiciones de operación más adecuadas, en la que se obtiene una recuperación de lantano de 99.44 %.

Desde el punto de vista técnico y económico, las condiciones a 60 °C, 3M de concentración del ácido nítrico, 20% de porcentaje de sólidos y una hora de lixiviación son las condiciones de operación más adecuadas, en la que se obtiene una recuperación de lantano de 99.65 %.

El aplicar un pretratamiento químico y térmico disminuye notablemente el efecto de las otras variables como concentración del agente lixivante, temperatura, tiempo de lixiviación y porcentaje de sólidos en el caso del lantano. Mientras que la lixiviación del hierro y níquel no presenta el mismo comportamiento.

El aplicar un pretratamiento químico y térmico a los sólidos que fueron lixiviados favorece la recuperación de lantano, hierro y níquel con porcentajes de 99.70 %, 90.25% y 86.96%

respectivamente, comparado con los resultados máximos obtenidos en los trabajos de Zhao que obtuvo una recuperación de lantano de 98.04% y Barrera que obtuvo una recuperación de níquel alrededor del 60%.

La recuperación de hierro y níquel, mediante lixiviación con ácido nítrico, la concentración de este, no influye de manera significativa en la recuperación, sin embargo el incremento de la temperatura, el tiempo de residencia y la disminución del porcentaje de sólidos favorece la lixiviación de estos dos metales.

A pesar de que los tres métodos de recuperación de lantano alcanzan altos porcentajes de recuperación, el mejor método de recuperación es el segundo desde el punto de vista técnico y desde el punto de vista técnico y económico el primero proceso es el mejor para recuperar lantano a temperatura ambiente, ya que en este no se utiliza hidróxido de sodio.

Al precipitar la solución fuerte a un pH de 5 a 5,5, recomendado para la precipitación de aluminio también el lantano tiene tendencia a precipitarse por lo que disminuye la cantidad de lantano en la solución.

La recuperación de lantano, en el laboratorio es posible con la metodología propuesta, debido a que cada gramo de lantano recuperado en solución cuesta US\$2.41. En el caso que se desee vender con 20% de ganancia, este se vendería a US\$2.90 llegando a ser producto muy competitivo respecto al valor que se encuentra actualmente esta solución de lantano en el mercado, que es de 4.81 US\$/g, pero si se desea vender al mismo precio del mercado se tendrá una ganancia de US\$2.40, por lo tanto la recuperación de lantano de catalizadores agotados de hidrotratamiento es un técnica viable desde el punto de vista económico y técnico, sin tomar en cuenta la mano de obra.

La mano de obra del proceso de pretratamiento es muy costoso comparado con el proceso de lixiviación, en este trabajo para las mejores condiciones, el pretratamiento tiene un valor de US\$ 36.89, mientras que para el proceso de lixiviación tiene un costo de US\$ 2.41. Tomando en cuenta solamente equipos, reactivos del proceso, el pretratamiento tiene un costo de US\$ 1.86 y el proceso de lixiviación US\$ 0.46.

La extracción de solvente es aceptada como la tecnología más comercial para la separación y recuperación de metales debido a la capacidad de manejar volúmenes enormes de diluyentes de

soluciones, incluyendo la necesidad por la alta concentración, sin embargo este proceso tiene ventaja en cuanto a la concentración porque la concentración no influye en la recuperación.

La solución de lixiviación del presente proyecto una vez recuperada el lantano y el níquel se puede utilizar para la impregnación de catalizadores debido a que contiene un alto porcentaje de lantano y sus impurezas como hierro y níquel que son precursores para la obtención de catalizadores.

## **5.2. RECOMENDACIONES**

El pretratamiento químico-térmico, gracias a su combinación logra reducir el efecto de los factores del proceso en la lixiviación, pero el costo del pretratamiento es muy caro, en vista de esta limitación puede ser necesario automatizar el proceso, en caso que se lleve a cabo.

Gracias al pretratamiento en este trabajo se ha logrado alcanzar recuperaciones muy altas de lantano, por lo que se recomienda realizar un estudio previo de combinación tratamiento térmico y químico.

Realizar un análisis previo de las impurezas que se eliminan al realizar el tratamiento químico, para no utilizar el etanol en pureza absoluta, ya que es este trabajo la cantidad de azufre que elimina es mínima.

Debido a la alta recuperación del metal de interés (Lantano), se recomienda continuar con proceso posterior y lograr la impregnación de catalizadores agotados a partir de desechos de catalizadores de la refinería de Esmeraldas.

## REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

- Aguado Almandoz, A., Galán Hernangómez, C., Gomes Alvarez, A. E., & Garcia de la Fuente, M. (s.f.). *Prezi*. Recuperado el 02 de 02 de 2018, de <https://prezi.com/3ykf6qeisw3d/procesos-de-hidrotratamiento-en-las-refinerias/>
- Aguiñaga, M. M. (2012). *Registro Oficial N° 856*. Ecuador. Recuperado el 17 de 08 de 2017
- Alfa Aesar by Thermo Fisher Scientific. (2017). Recuperado el 02 de 08 de 2017
- Alguacil, F., & Rodríguez, F. (1997). Proceso de separación de tierras raras. *Metal*. Recuperado el 20 de 06 de 2017
- Almaraz, T. (2011). *Propiedades de los lantánidos*. Recuperado el 05 de 12 de 2017
- Barrera, A., Endara, D., De la Torre, E., & Manangón, L. (2015). *Recuperación de Níquel, Vanadio y Molibdeno del Catalizador Agotado de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)*. Recuperado el 01 de 12 de 2016
- Beltrán Castaño, J., & Avendaño, J. J. (2010). *Lantánidos y actínidos*. Recuperado el 24 de 01 de 2017
- Buscarons, F. (1986). *Análisis inorgánico cualitativo sistemático*. México D.F.: Reverté, S.A. Recuperado el 29 de 08 de 2017
- Caballos Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá. Recuperado el 11 de 11 de 2017
- Campos Valadez, L. (2012). *Disgregación*. Recuperado el 03 de 01 de 2018
- Carburos metálicos. (s.f.). Recuperado el 07 de 08 de 2017, de <http://www.carburos.com/industries/Analytical-Laboratories/analytical-lab-applications/product-list/inductively-coupled-plasma-icp-analytical-laboratories.aspx?itemId=8E471387439C4B518218FC44F3748E3D>
- Cárdenas Amorín, A. (2013). *Espectrofotometría de absorción atómica*. Recuperado el 26 de 09 de 2017

- Castells, X. (2012). *Valoración de residuos procedentes de grandes industrias*. Madrid: Días Santos. Recuperado el 28 de 12 de 2017
- Cengage learning latinoamericano. (s.f.). Recuperado el 05 de 02 de 2018, de <https://marco%20teorico%2027022018/disgregaci%C3%B3n%20acida/TEMA%203.pdf>
- Chan, T. D., & Llido, E. (1989). *Francia Patente n° FR-2608629 AI 880624*. Recuperado el 24 de 01 de 2018
- CONSV POR AW. (s.f.). Recuperado el 06 de 01 de 2018, de <http://webdelprofesor.ula.ve/farmacia/ablan/materias/Ciencia%20de%20alimentos/Conservaci%C3%B3n%20de%20alimentos%20por%20disminuci%C3%B3n%20de%20Aw.pdf>
- Correa, R. (2013). Plan Nacional del Buen Vivir. Recuperado el 02 de 07 de 2016
- Cuevas, R. (05 de 01 de 2009). *Métodos de preparación de catalizadores sólidos*. Recuperado el 28 de 11 de 2017
- Cuif, J. (2002). *United States Patente n° US 006455018 B1*. Recuperado el 13 de 12 de 2017
- Departamento de fisicoquímica y control de calidad. (s.f.). Recuperado el 05 de 01 de 2018, de <http://www.cab.cnea.gov.ar/dfc-ctp/index.php/equipamiento-y-tecnicas-de-estudios/laboratorio-de-rayos-x>
- Escuela Colombiana de Ingeniería. (2008). *Tratamientos térmicos*. Recuperado el 06 de 12 de 2017
- Escuela Politécnica del Nacional, Facultad de Metalurgia. (2017). *Caracterización de catalizador gastado proveniente de la unidad de hidro-tratamiento*. Recuperado el 01 de 06 de 2017
- Escuela Politécnica Nacional. (2016). Recuperación de tierras raras en televisores y monitores de desecho. *Líderes*. Recuperado el 25 de 06 de 2017
- Escuela Politécnica Nacional. (s.f.). *Determinación de la composición química elemental*. Quito. Recuperado el 01 de 04 de 2017
- Espectrometría. (2016). Recuperado el 02 de 06 de 2017, de [http://www.espectrometría.com/espectrometría\\_de\\_absorción\\_atómica](http://www.espectrometría.com/espectrometría_de_absorción_atómica)

- Espectrometría. (s.f.). *Espectrometría de absorción atómica*. Recuperado el 12 de 08 de 2017, de <http://fluorescentes.net/fluorescencia-rayos-x/>
- Fandiño, A. (2015). *Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo*. Recuperado el 02 de 11 de 2017
- Ferdowsi, A., & Yoozbashizadeh. (2016). *Proses optimization and kinetics for leaching of cerium, lanthanum and neodymium elements from iron ore waste's apatite by nitric acid*. Iran. Recuperado el 12 de 12 de 2017
- Fernando, A., Ramírez, S., Ancheyta, J., & Mavil, M. (2008). *Alternativas de la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidro-tratamiento de hidrocarburos pesados*. México D.F. Recuperado el 02 de 01 de 2018
- Ferreira, P., Sérvulo, E., Ferreira, D., & Oliveira, F. (2015). *Assessment of metal recovery from raw spent hydrodesulfurization catalyst through bioleaching and chemical leaching*. Rio de Janeiro, Brazil. Recuperado el 08 de 09 de 2017
- Fundación tecnológica. (2015). *La importancia de las tierras raras como materia prima*. Recuperado el 05 de 09 de 2017
- Geankoplis, C. (1998). *Proceso de transporte y operaciones unitarias* (Tercera ed.). México D.F.: CONTINENTAL, S.A. Recuperado el 05 de 12 de 2017
- Gutierrez, K. (s.f.). *Scrib*. Recuperado el 05 de 01 de 2018, de <https://es.scribd.com/document/333992351/Densidad-aparente-y-densidad-real-del-suelo-edafologia>
- Hernández, J., Martínez, P., & Verma. (2009). *Review of the field, analytical and statistical methods used in the determination and handling of rare-earth elements in soil-plant system*. Recuperado el 29 de 11 de 2017
- Hernández, L., González, M., & Gómez, A. (2016). *Recuperación de tierras raras a partir de baterías gastadas tipo Ni-MH*. México D.F. Recuperado el 23 de 11 de 2017

- Higuera Ardilla, R. M. (2015). *Espetroscopia de absorción atómica*. Recuperado el 01 de 11 de 2017
- Jianping, Y., Guoping, L., Jun, C., Jianxin, J., & Ziqiang, K. (1998). *China Patente n° CN 1043685 A*. Recuperado el 15 de 07 de 2017
- Kehrmann, A. (05 de Octubre de 2012). *United States Patente n° US 20120087849A1*. Recuperado el 17 de 07 de 2017
- Laboratorios Fox. (s.f.). *Laboratorios Fox*. Recuperado el 08 de 08 de 2017, de <http://www.foxlab.com.ar/s128/equipamiento/equipos-por-area/agropecuaria/suelos/icp-oes-optima-8000-perkin-elmer.php>
- Lomelí, C. (2007). *Caracterización de catalizadores gastados del proceso de hidrotatamiento de crudos pesados*. México D.F. Recuperado el 25 de 08 de 2017
- López Fonseca, R. (s.f.). *Catalizadores sólidos*. Recuperado el 05 de 01 de 2018, de [https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/3882/mod\\_resource/content/1/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias\\_tema\\_06.pdf](https://ocw.ehu.eus/pluginfile.php/3882/mod_resource/content/1/cineticaqui/transparencias-de-los-temas/transparencias_tema_06.pdf)
- Mendoza, D. (2009). *Densidad real y densidad aparente*. Ecuador. Recuperado el 11 de 11 de 2017
- Monroy, F., & Ureña, F. (2006). *Separación de Lantánidos Mediante Hidroxiapatita*. Toluca, México D.F. Recuperado el 20 de 11 de 2017
- Mugdha, W., Connie K., N., & Gisele, A. (2016). *Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO<sub>3</sub>, y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Canadá. Recuperado el 25 de 11 de 2017
- Muñoz, F. (2004). *Catalizadores de Ziegler-Nafta propiedades y aplicaciones*. Venezuela. Recuperado el 05 de 02 de 2018
- Muñoz, V. (2012). *Análisis de proceso de hidrodeshulfuración y de alternativas para mejorar la remoción de azufre en el diesel producido en la Refinería de Esmeraldas*. Quito. Recuperado el 09 de 03 de 2018

- NETZSCH. (2016). Recuperado el 02 de 06 de 2017, de <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/es/materiales-aplicaciones/>
- Nieves Romero, R., Vargas García, M., & Villasana Herrera, A. (2015). *Grupo de lantanoides*. Recuperado el 10 de 03 de 2017
- Núñez, G. A., Zepeda, A., & Fuentes, S. (Catalizadores soportados para la producción de combustibles de ultra-bajo azufre). *Francia Patente nº W02014088388A1*. Recuperado el 23 de 08 de 2017
- Peralta, M., Fernández, J., Ulla, A., & Querini, C. (2009). *Catalizadores para la combustión de material particulado emanda de combustibles y biodiesel*. Recuperado el 02 de 09 de 2017
- Perkin Elmer. (s.f.). Recuperado el 06 de 08 de 2017, de [https://www.drogallega.es/actualidad/detalle/id=0x7772FD26FAF111E0B7C3349118F6BC2B&id\\_categoria=noticias](https://www.drogallega.es/actualidad/detalle/id=0x7772FD26FAF111E0B7C3349118F6BC2B&id_categoria=noticias)
- Pizarro Meléndez, C. O., & Camacho Dávila, A. A. (2009). *Espectrometría de fluorescencia de rayos X*. Chihuahua. Recuperado el 25 de 03 de 2018
- Razmilic, B. (s.f.). Recuperado el 15 de 06 de 2017, de <http://www.fao.org/docrep/field/003/ab482s/AB482S04.htm>
- RUIdeRa*. (s.f.). Recuperado el 01 de 09 de 2017, de <https://ruidera.uclm.es/xmlui/handle/10578/6022>
- S8 Tiger. (s.f.). *Brucker.com*. Recuperado el 03 de 01 de 2018, de <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/s8-tiger-series-1/technical-details.html>
- Sáenz Peña, & Rojas, J. (2011). *Comparación de métodos de determinación en Ensayo de rotaciones en siembra directa*. Recuperado el 05 de 04 de 2018
- Sáez , R., Cascales, C., Porcher, P., & Maestro, P. (2000). *Tierras raras: materiales avanzados*. Francia. Recuperado el 01 de 05 de 2018

- Sainz, S. (2016). *Estudio para la instalación de una Planta de Beneficio de tierras raras en el complejo de Monte Galiñeiro*. Galicia. Recuperado el 24 de 09 de 2017
- Sánchez Moreno, H. (2017). *Recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado*. Quito. Recuperado el 28 de 06 de 2017
- Sánchez, I. (2016). Diseño de experimentos factoriales a dos niveles. En *Métodos estadísticos*. Madrid. Recuperado el 01 de 08 de 2017
- Santoro, T. (2012). *Ethanol Electrooxidation on Pt with LanthanumOxide as cocatalyst in a DAFC*. Brasil. Recuperado el 06 de 01 de 2018
- Servicios técnicos de investigación. (s.f.). Recuperado el 08 de 08 de 2017, de <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/espectroscopia-de-emision-por-plasma-de-acoplamiento-inductivo.html>
- Shannon. (1976). *The rare earth elements*. Recuperado el 01 de 03 de 2018
- Sosa Ferrera, Z., & Torres Padrón, M. (s.f.). Recuperado el 06 de 08 de 2017, de <https://www2.ulpgc.es/hege/almacen/download/27/27865/tema3emisionatomica.pdf>
- Speight, J. (2006). Hydrotreating. En J. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum* (Fourth Edition ed., págs. 678,679 y 603-617). Taylor&Francis Group. Recuperado el 23 de 12 de 2017
- Sulcek, Z., & Povondra, P. (1989). Methods of descomposition in organic analysis. En *Handbook of descomposition methods in analytical chemistry*. New York. Recuperado el 15 de 12 de 2017
- Técnicas y operaciones avanzadas en el laboratorio químico (TALQ). (s.f.). *Mecanismo de calentamiento*. Recuperado el 02 de 09 de 2017
- Torres Martínez , L., Kharisov, B., & Elizondo, N. (2001). *Recuperación de V y Mo de catalizadores gastados de la industria petroquímica*. México D.F. Recuperado el 20 de 11 de 2017

- Treybal, R. (1955). *Operaciones de Transferencia de masa* (Segunda edición ed.). México D.F.: McGRAW-HILL. Recuperado el 03 de 09 de 2017
- Turmero, P. (s.f.). Recuperado el 05 de 08 de 2018, de <http://www.monografias.com/trabajos106/absorcion-y-emision-radiacion-electromagnetica/absorcion-y-emision-radiacion-electromagnetica2.shtml>
- Tuza, P., & Souza, M. (2016). *Steam Reforming of Methane Over Catalyst Derived from Ordered Double Perovskite: Effect of Crystalline Phase Transformation*. Brasil. Recuperado el 14 de 01 de 2018
- Uglyalcala. (01 de 12 de 2017). *PETROMUNDO*. Recuperado el 16 de 01 de 2018, de <https://informationandtruth.wordpress.com/2016/12/01/hidrotratamiento/>
- Universidad de Alicante. (s.f.). *Espectroscopía de fluorescencia de rayos X*. Recuperado el 10 de 08 de 2017, de <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html>
- Universidad de Castilla- La Mancha. (s.f.). Recuperado el 10 de 06 de 2017, de <http://blog.uclm.es/antonioantinolo/files/2017/02/Introducci%C3%B3n-a-los-metales-de-transici%C3%B3n-Modo-de-compatibilidad.pdf>
- Universidad de Castilla-La mancha. (2017). *Química analítica aplicada*. Recuperado el 05 de 01 de 2018
- Universidades Astronómicas. (s.f.). Recuperado el 08 de 08 de 2017, de <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/8252/4/T7Abasorc.pdf?>
- Uruchurtu, G. (2017). *Tierras raras elementos ignorados*. Recuperado el 05 de 11 de 2017
- Vallejo, M. (2014). *Diseño de una planta de recuperación de platino a partir de un catalizador que fue utilizado en la unidad de continuous catalytic reforming (CCR)*. Quito. Recuperado el 05 de 02 de 2018
- Vázquez Garea, A. (2001). Unidades de hidroconversión en refinería. En *Procesos de transformación en refinería*. Recuperado el 01 de 05 de 2018

Vierhilig, A. (2012). *Washington Patente n° WO 2012174454 A1*. Recuperado el 12 de 12 de 2017

Wenzel, M., K., S., & N., K. (2016). *Hydrometallurgical recovery of rare earth metals from spent FCC catalysts*. Vietnam. Recuperado el 28 de 03 de 2018

Xingtao, G. (2012). *United States Patente n° US 20120156116 A1*. Recuperado el 19 de 11 de 2017

Zhao, Z., Qhi, Z., Yang, J., Lu, S., Cao, L., Zhang, W., & Xu, Y. (2016). *Recovery of earth elements from spent fluid catalytic cracking catalysts using leaching and solvent extraction techniques*. China. doi:10.1016/j.hydromet.2016.11.013

# ANEXOS



**ESPE**  
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE ENERGÍA Y MECÁNICA**  
**CARRERA DE INGENIERÍA EN PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita: **GERMANIA MARITZA TOAPANTA GUANOQUIZA**

En la ciudad de Latacunga, a los 29 días del mes de agosto del 2018.

---

Ing. Caterine Donoso, MSc.  
**DIRECTORA DEL PROYECTO**

---

Dr. Román Rodríguez  
**DIRECTOR DE CARRERA**

Aprobado por:

---

Abg. Darwin Albán  
**SECRETARIO ACADÉMICO**