



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

# UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS-ESPE

## CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

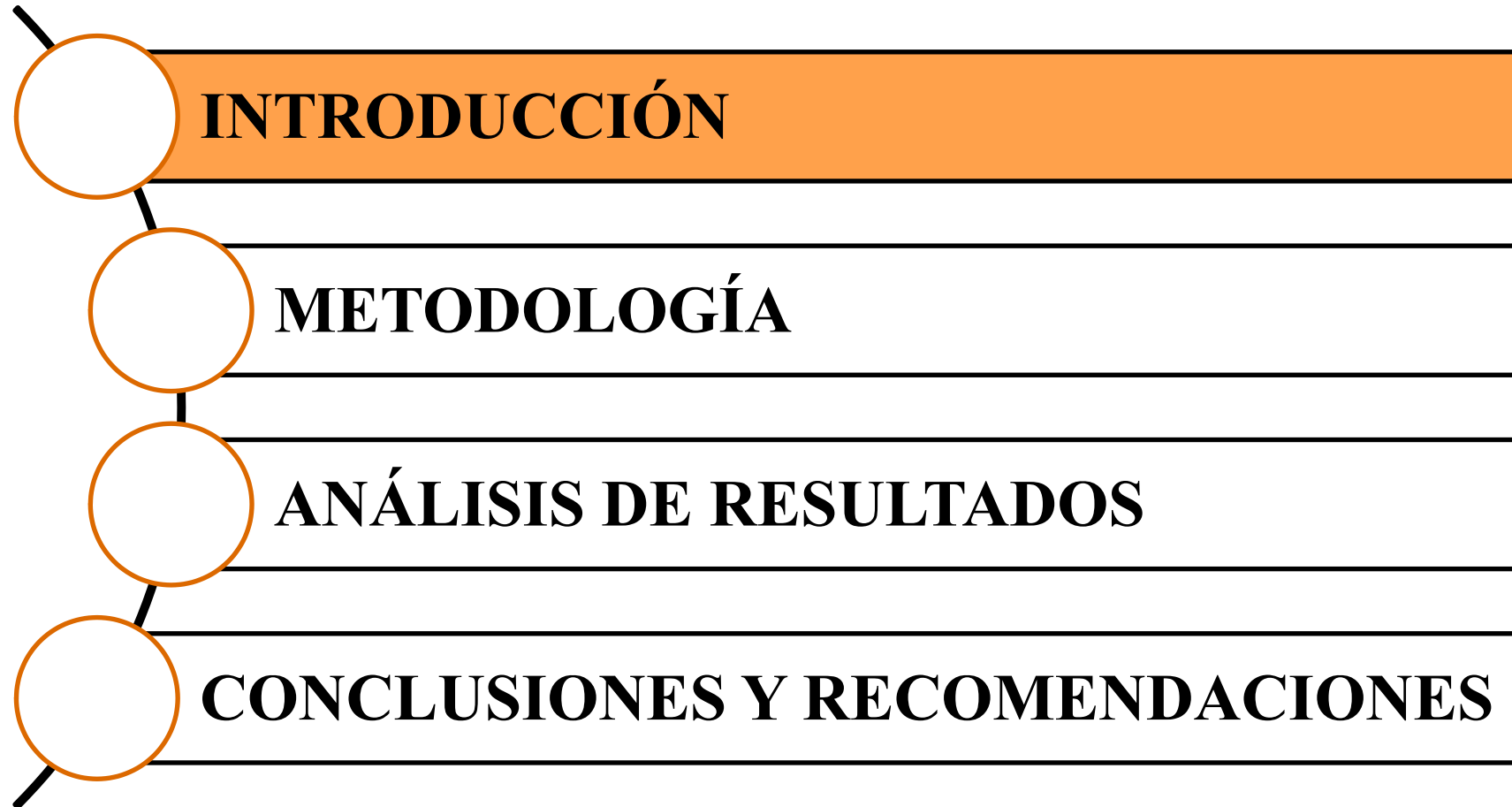
**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES DE CATALIZADORES A PARTIR DE SOLUCIONES A BASE DE La, Al, Fe Y Ni PROCEDENTES DE CATALIZADORES AGOTADOS.**

**AUTOR: MAZA BELTRÁN, ALEX PATRICIO**

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



PETROQUÍMICA



# Introducción

En la industria de refinación de petróleo se emplea una gran variedad de catalizadores para los diferentes procesos químicos como reformación catalítica, craqueo catalítico, hidro-tratamiento, hidro-desulfuración, entre otros.

Los catalizadores a menudo requieren reemplazo después de 2 o 3 años de operación

Se generan aproximadamente 400000 toneladas de catalizadores agotados anualmente a nivel mundial (Aung & Ting, 2005).

- En la Refinería Esmeraldas se desechan 480 toneladas de catalizador agotado al año aproximadamente (Sánchez, 2017)



*Figura 1.* Refinería

Esmeraldas

Fuente: (FocusEcuador, 2017)

Los catalizadores agotados de la Refinería Esmeraldas son confinados en contenedores y sacos a la intemperie.

Posible contaminación por lixiviación debido a escorrentías o impermeabilización en el suelo.

**Tabla 1.**

*Composición química de 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
Ca	0.10
Ni	0.09
Mg	0.09
S	0.01

El gran aumento de desechos de catalizadores agotados sin un tratamiento adecuado, ha llevado a realizar investigaciones para disminuir el impacto ambiental.

Procesos para la recuperación de tierras raras a partir de catalizadores agotados:

- Hidrometalúrgico
- Pirometalúrgico

## Hidrometalúrgico

Ácido 2-etilhexil fosfórico (D2EHPA) o el mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfórico (HEH(EHP)) (Xu et al., 1992) y ácido oxálico en exceso, con una relación molar mayor a 1.5 (Chi & Xu, 1999).



- Por tanto, el presente trabajo aportará a una disposición adecuada de los lixiviados procedentes de catalizadores agotados, mediante la obtención de sólidos utilizados como precursores de catalizadores.
- Contribuyendo así a la reducción de pasivos ambientales y a la generación de una propuesta de gestión más adecuada y compatible con las políticas ambientales.

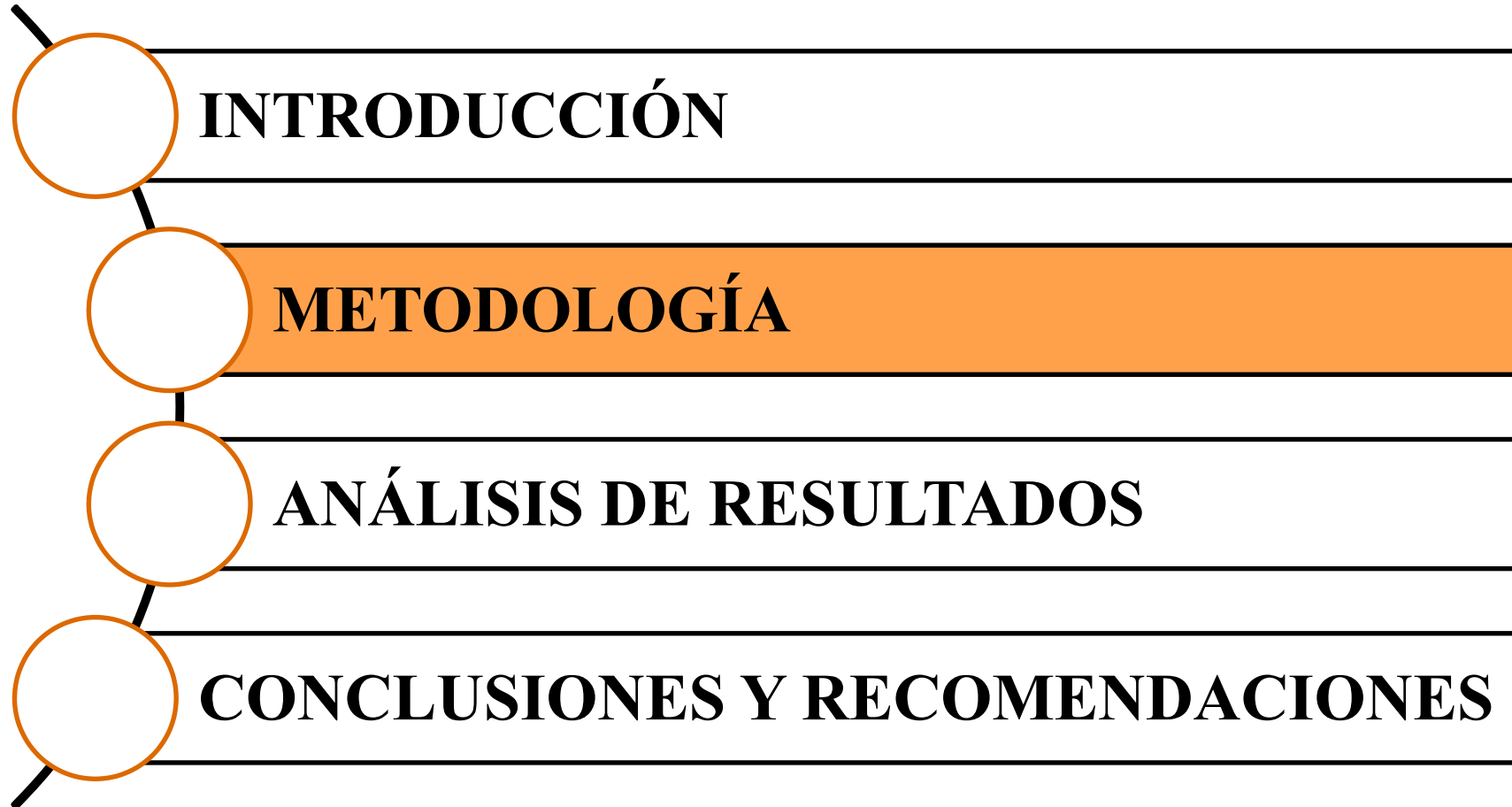
# Objetivos

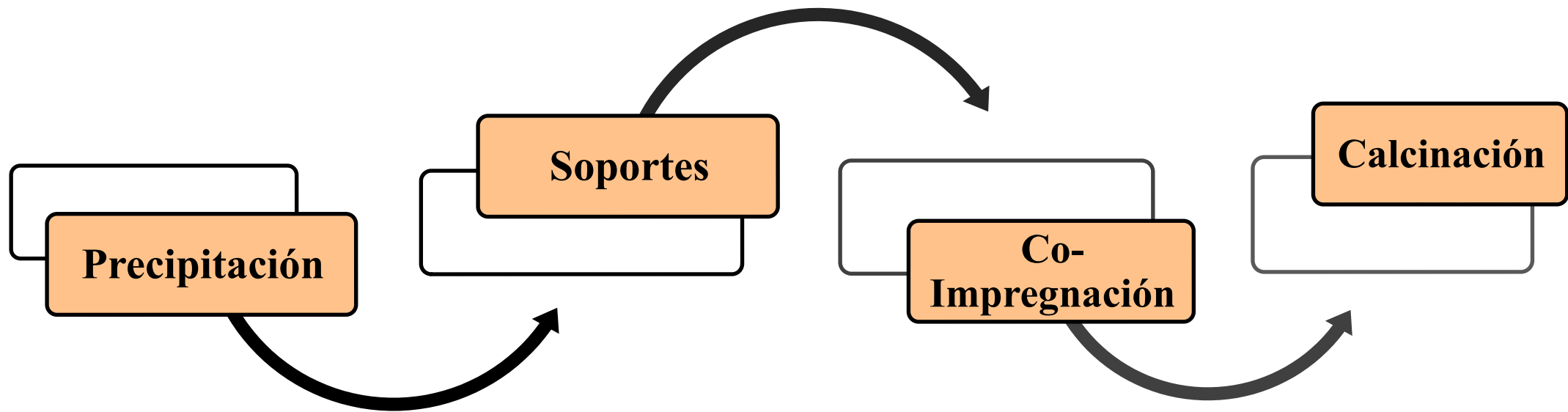
## Objetivo General

Obtener y caracterizar precursores de catalizadores a partir de soluciones con contenido de Fe, Ni, La y Al.

## Objetivo Específicos

- Preparar los soportes de óxido de lantano y alúmina.
- Impregnar níquel y hierro de la solución remanente sobre el soporte de alúmina modificado con lantano.
- Determinar el tamaño de partícula y morfología de los precursores de catalizadores de Fe-Ni soportados en  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante la técnica analítica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Determinar el número de especies reducidas de los precursores de catalizadores Fe-Ni soportados en  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante la técnica analítica de Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- Determinar la estructura de los precursores de catalizadores Fe-Ni soportados en  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  con Difracción de Rayos X (XRD).





Lixiviado con alto contenido de La, Al y trazas de Fe y Ni.

$V = 500 \text{ mL}$

$T = 21^\circ\text{C}$



*Figura 2.* 500mL de lixiviado

## Precipitación

### Relación molar

ácido oxálico : lixiviado de lantano

1:1.8

17.5 g ácido oxálico (99.5%)



*Figura 3. ácido oxálico*

## Precipitación

Ajuste del pH

Alcanzar un  $\text{pH} = 2.5$

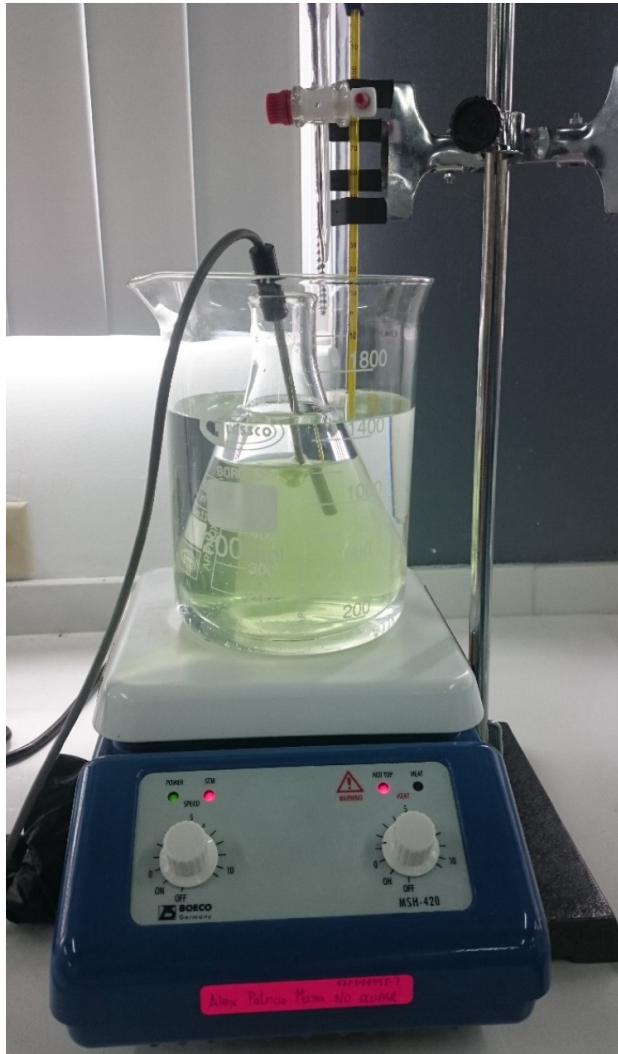
Hidróxido de Sodio ( $\text{NaOH}$ )

4 M

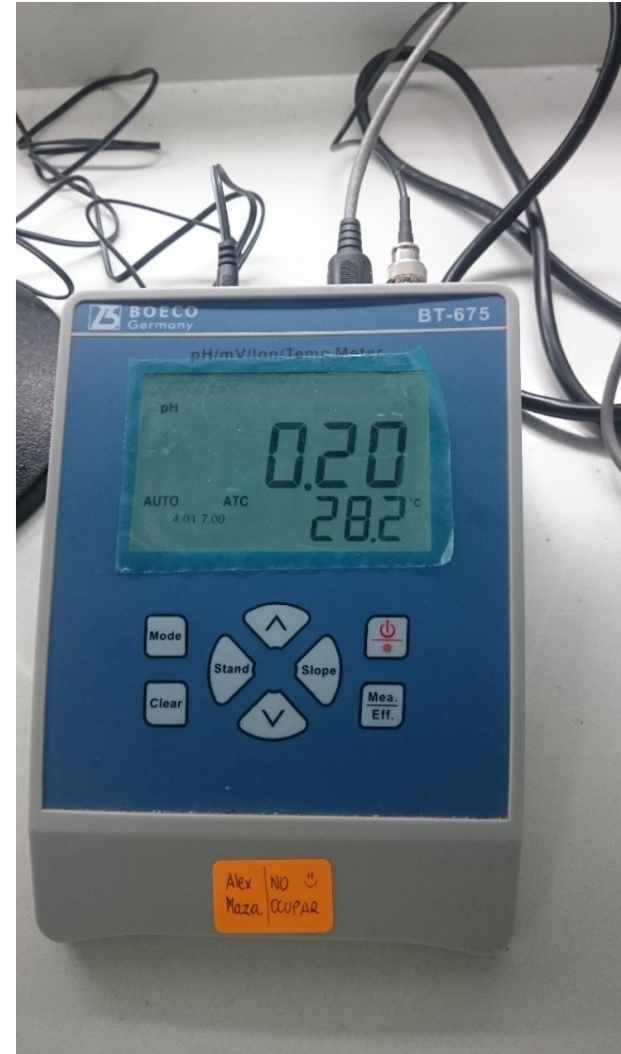


*Figura 4.* hidróxido de sodio

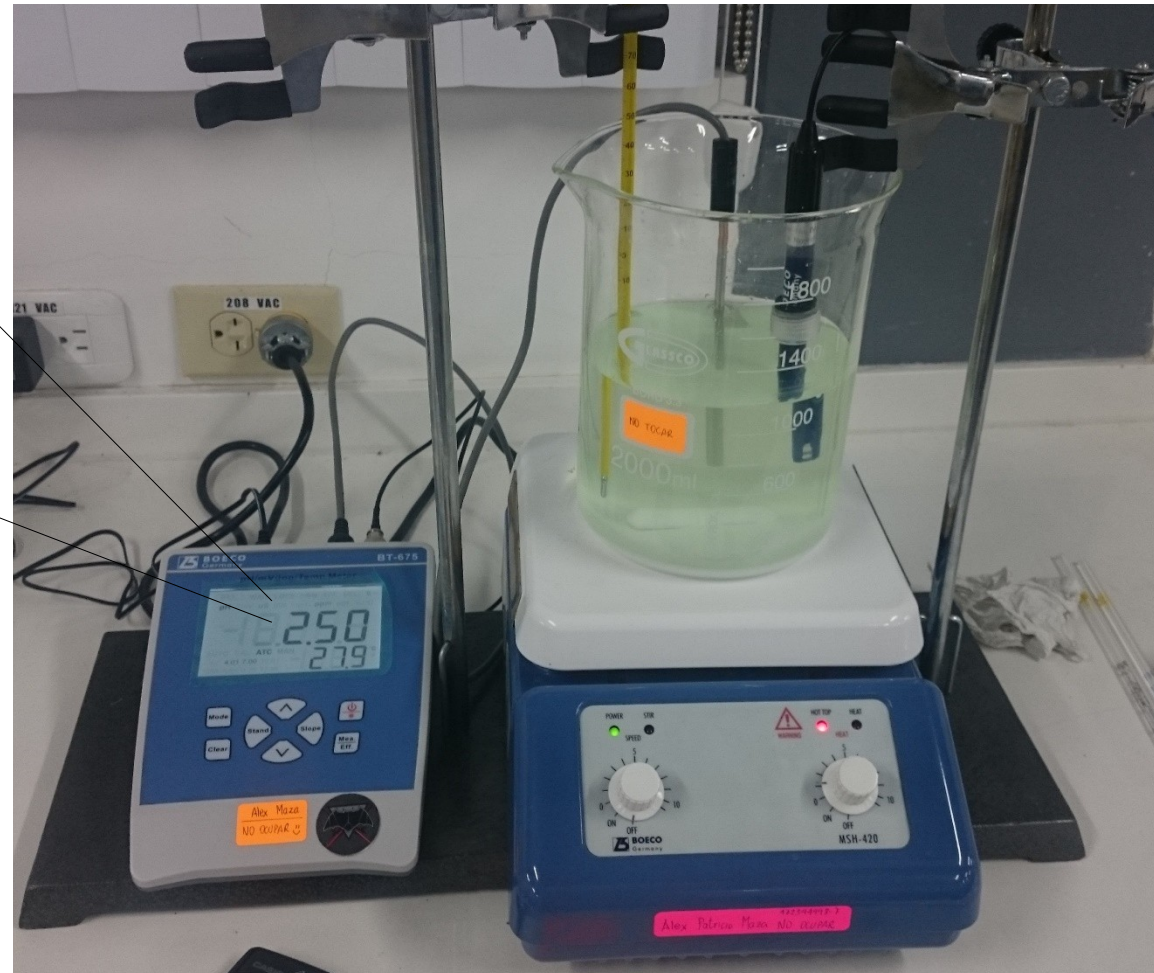




*Figura 5.* hidróxido de sodio



*Figura 6.* hidróxido de sodio



**Figura 7.** Lixiviado a pH 2.50 y temperatura

28 °C



Filtración  
del sólido  
precipitado  
24 horas

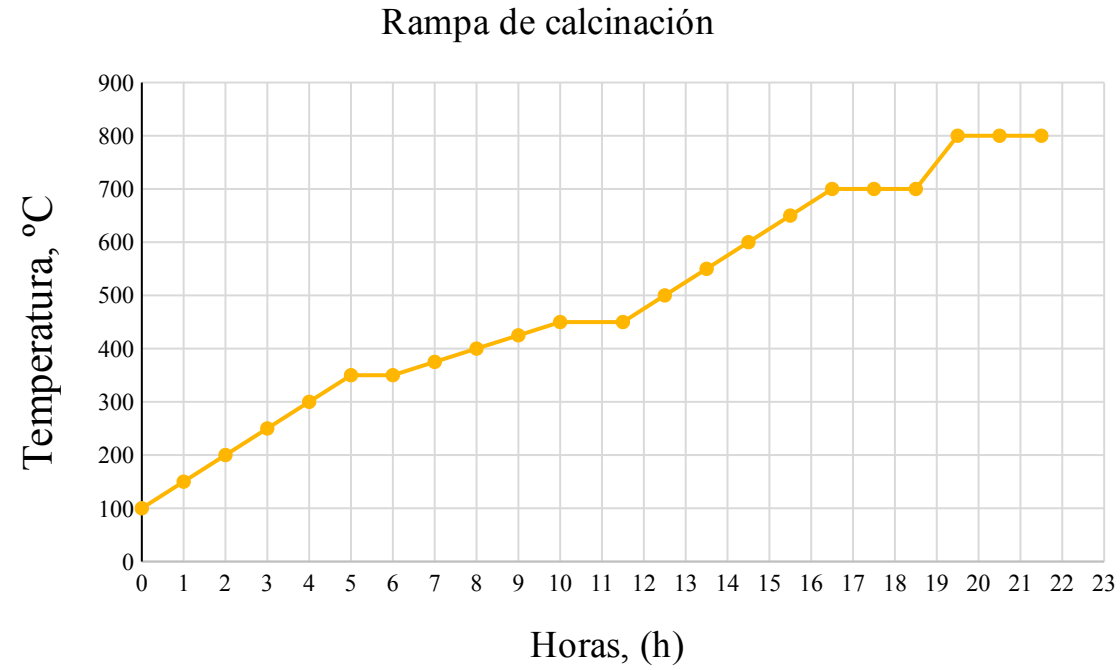
*Figura 9.* hidróxido de sodio



Sólido  
obtenido  
después de  
filtración y  
secado  
-blanquecino

*Figura 10.* Sólido precipitado

# Tratamiento térmico



*Figura 11.* Rampa de  
calcinación





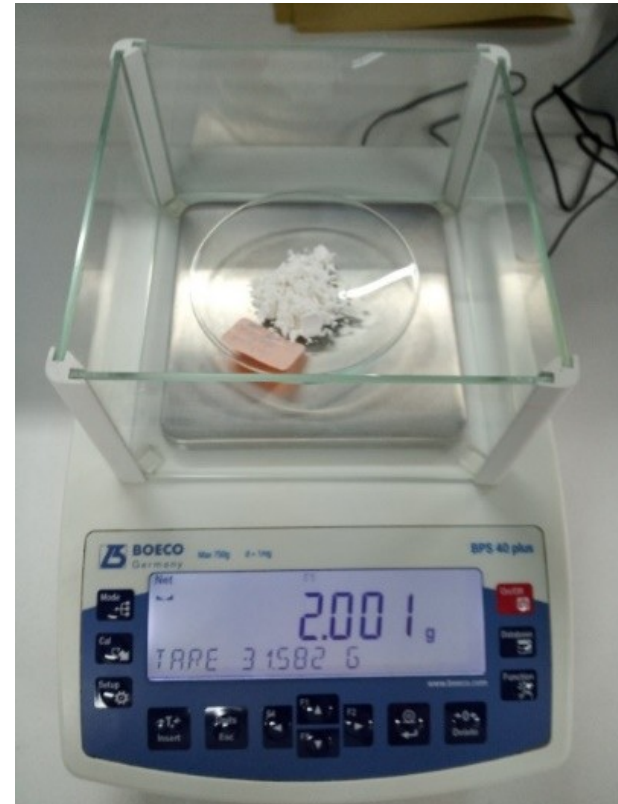
**Figura 12.** Temperatura de la mufla  
150 °C



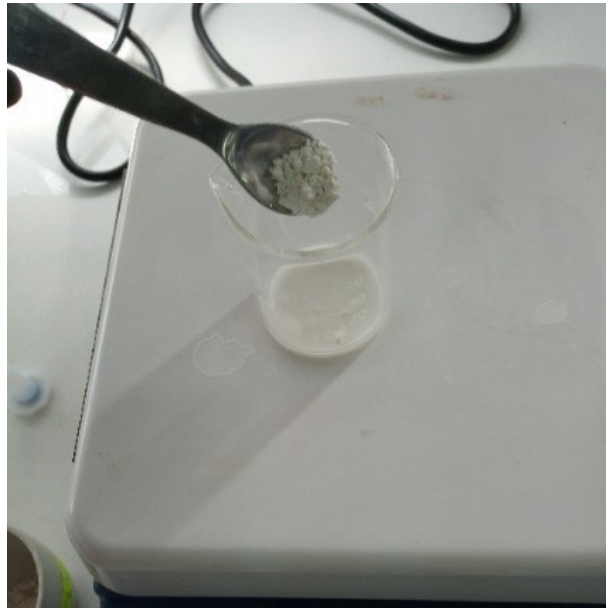
**Figura 13.** Temperatura de la mufla  
400 °C



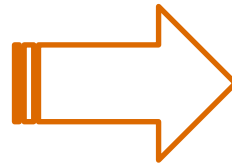
*Figura 14.* Temperatura de la mufla  
800 °C



*Figura 15.* sólido obtenido a  
800 °C



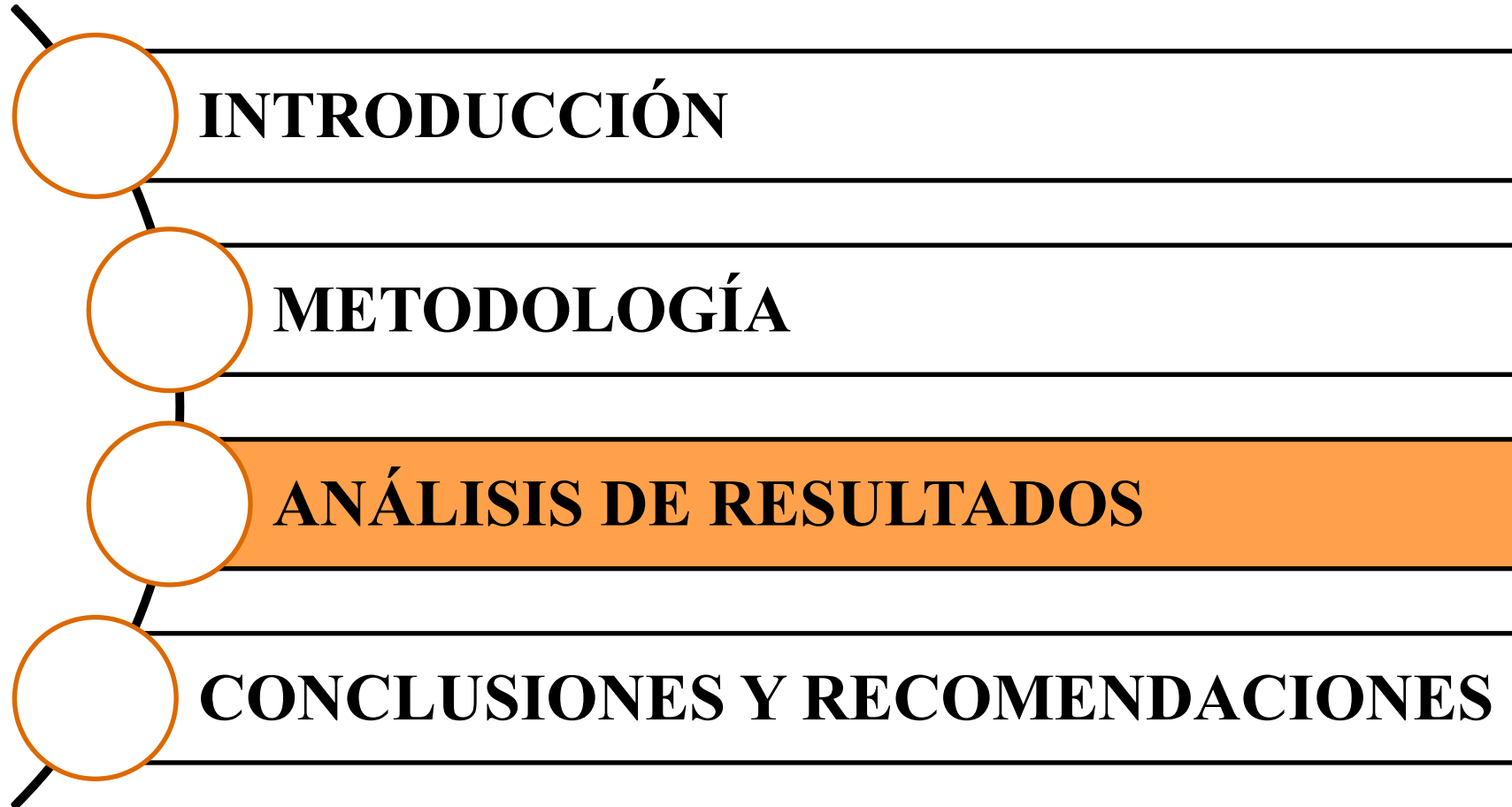
*Figura 16.* Co-  
Impregnación



*Figura 17.* Precursor de  
catalizador

después del tratamiento térmico





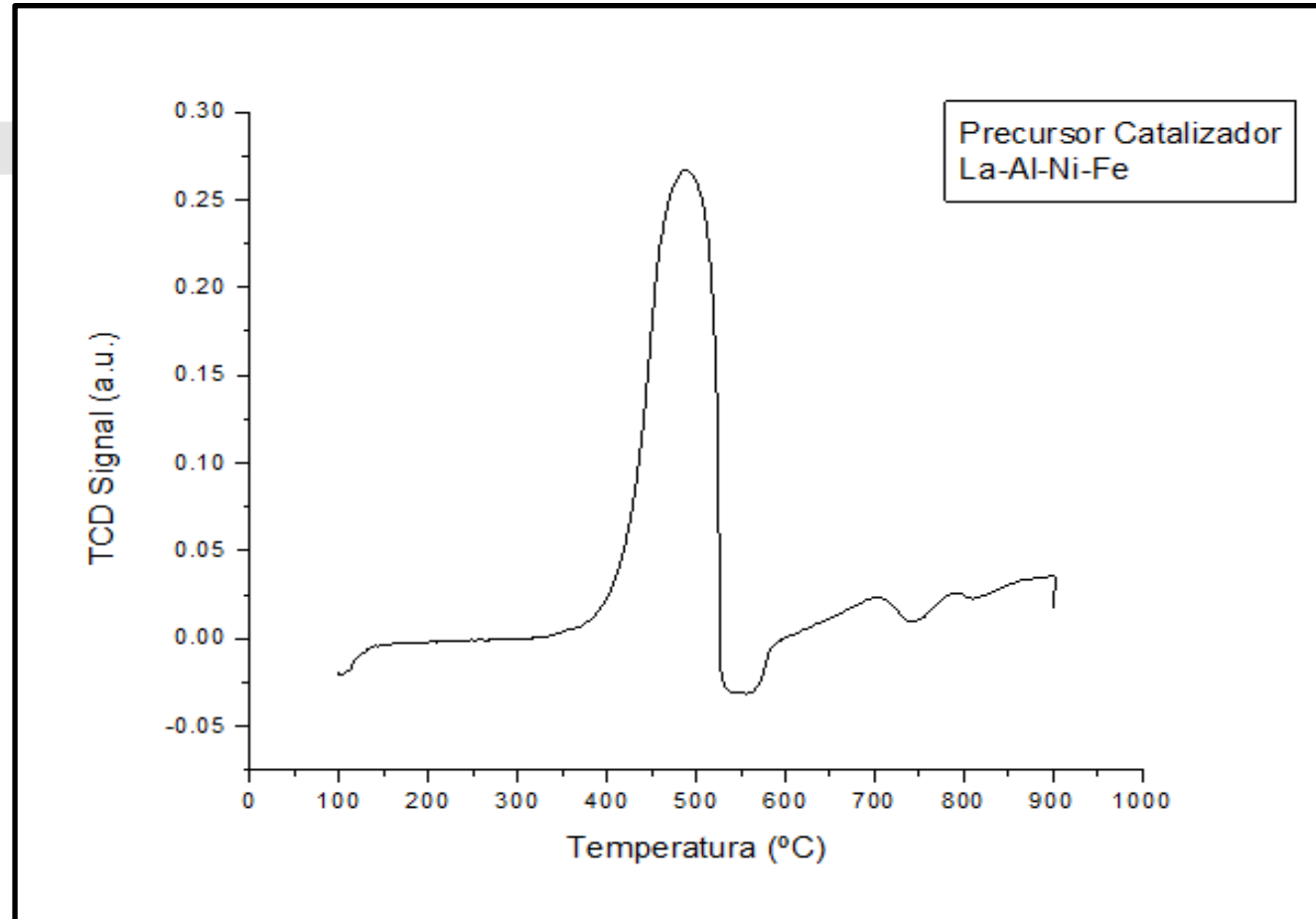


## Reducción a Temperatura Programada

Picos Principales a:  
486 °C y 694 °C

Consumo de hidrógeno total por gramo de catalizador.

110.2202 cm<sup>3</sup>/g.



*Figura 18.* Perfil de reducción del sólido calcinado a 800 °C.

A 480 °C

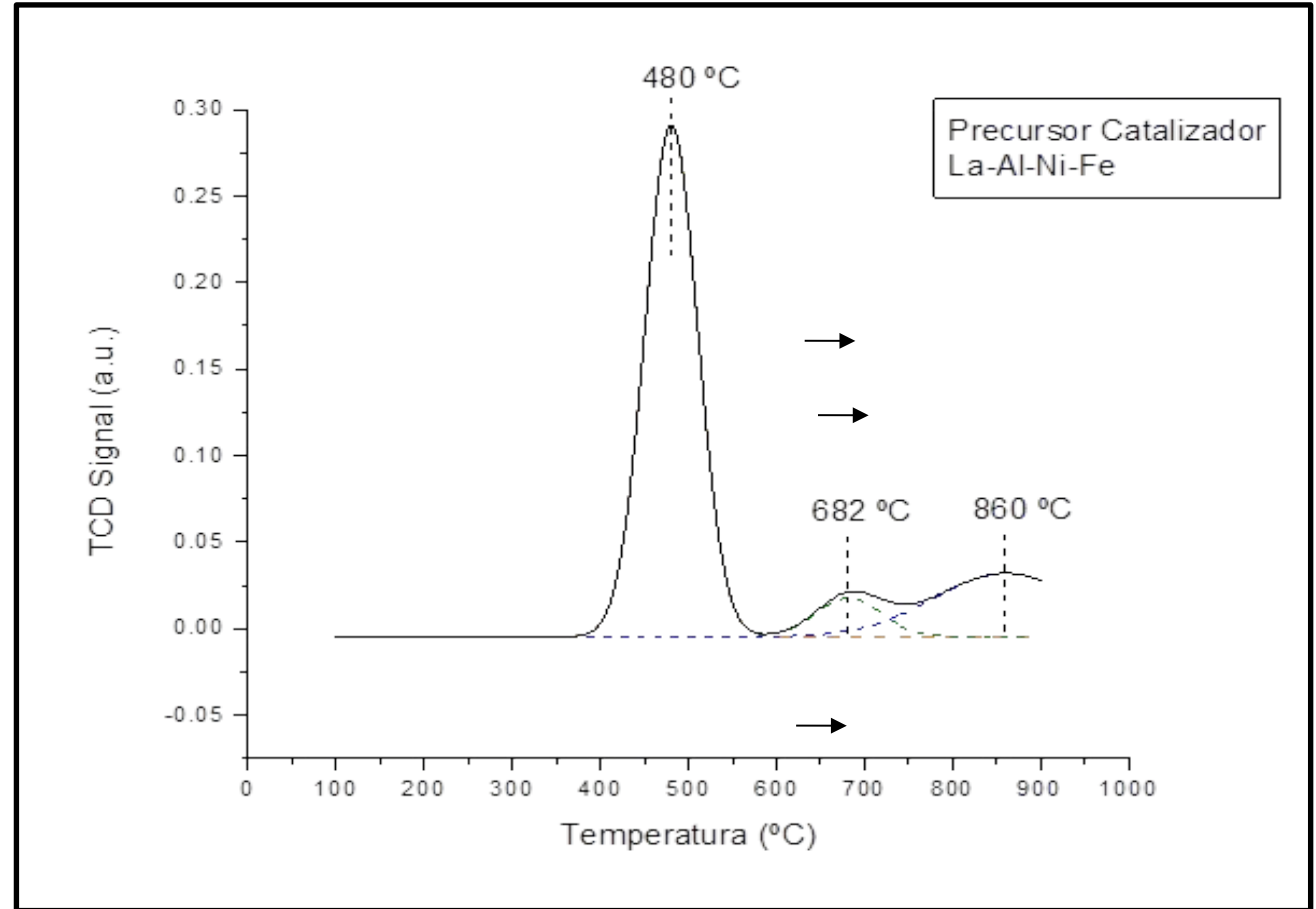


Fuente: (Lugo,2012)

A 682°C a 860 °C



Fuente: (Cotillo,2017)



*Figura 19.* Deconvolución de la curva

**Tabla 1.** *Resultados de reducción a temperatura programada*

<b>Pico #</b>	<b>Temperatura °C</b>	<b>Consumo de H<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Contribución (%)</b>	<b>Cantidad de especies reducidas (mmol H<sub>2</sub>/g)</b>
1	486	76.95	69.8149	3.4331
2	694	7.2	6.53239	0.3212
3	860	26.04	23.6255	1.1617

**Tabla 3.***Catalizadores comerciales de Ni y Fe*

Muestras	Composición $x=\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Fe})$ por EDS*	Masa de muestra (mg)	Temperatura (°C)	Volumen de $\text{H}_2$ -exp. (mL-STP/g)	Volumen de $\text{H}_2$ -teo. (mL-STP/g)
NiO	Óxido puro	74,2	364	282,9	299,8
$\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_4$	0,91	51,7	412	311,6	-
$\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_4$	0,82	51,1	433	308,1	-
$\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$	0,52	63,2	445	224,6	-
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Óxido puro	51,0	716	302,5	46,7 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 140,3 ( $\text{FeO}$ ) 420,8 ( $\text{Fe}$ )

Fuente: (Cotillo, 2017)

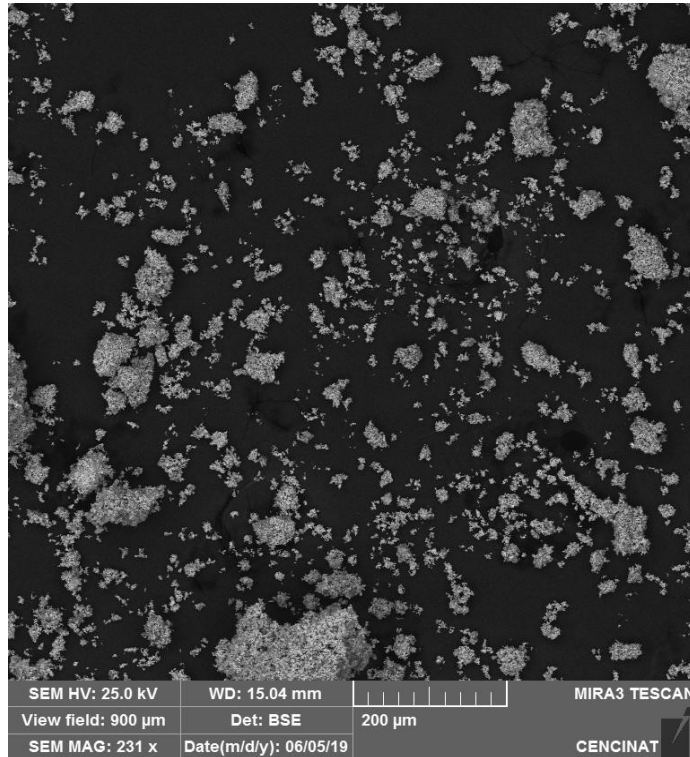
**Tabla 4.**

*Catalizadores comerciales de Ni,, Mg y La*

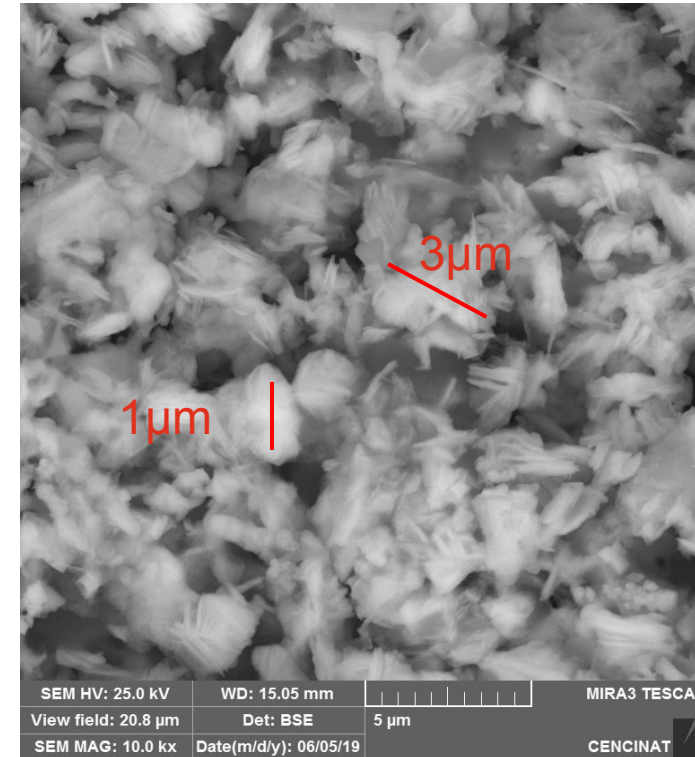
<b>Catalizador</b>			<b>Temperatura máxima de los picos (°C)</b>		
<b>Ni</b>	<b>Mg</b>	<b>La</b>	<b>Pico 1</b>	<b>Pico 2</b>	<b>Pico 3</b>
19	8	73	349,22	589,33	727,33
18	27	55	334,88	578,44	784,11
19	32	49	327,11	570,33	784,11
19	53	28	372,77	602,77	-----

Fuente: (Lugo, 2012)

# Microscopía Electrónica de Barrido

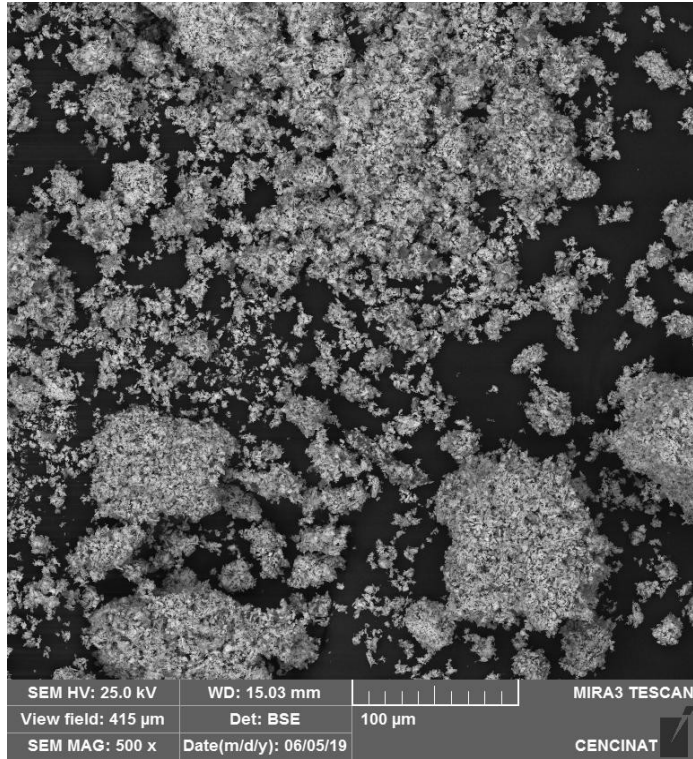


**Figura 20.** Micrografía MEB del sólido precipitado con amplificación de 231 X

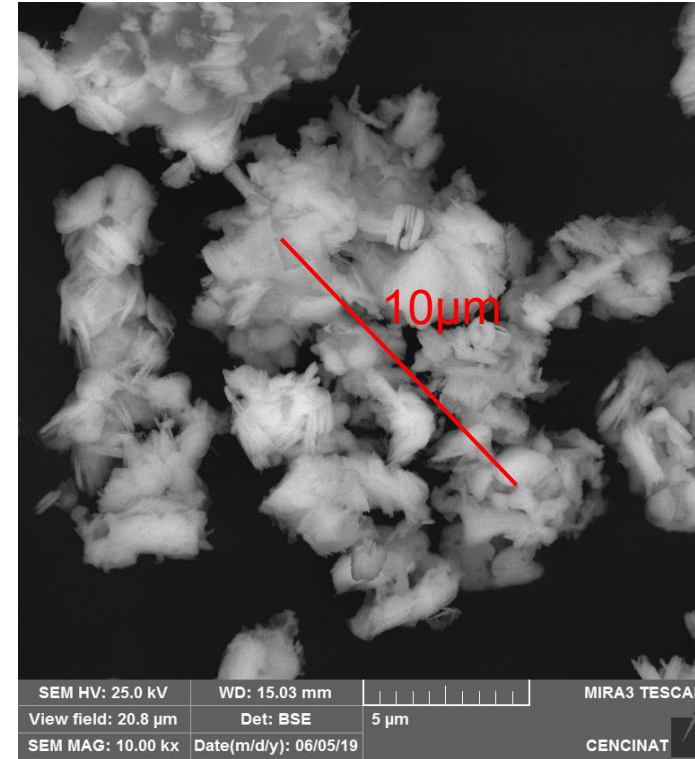


**Figura 21.** Micrografías MEB del sólido precipitado con amplificación de 10.0 kX

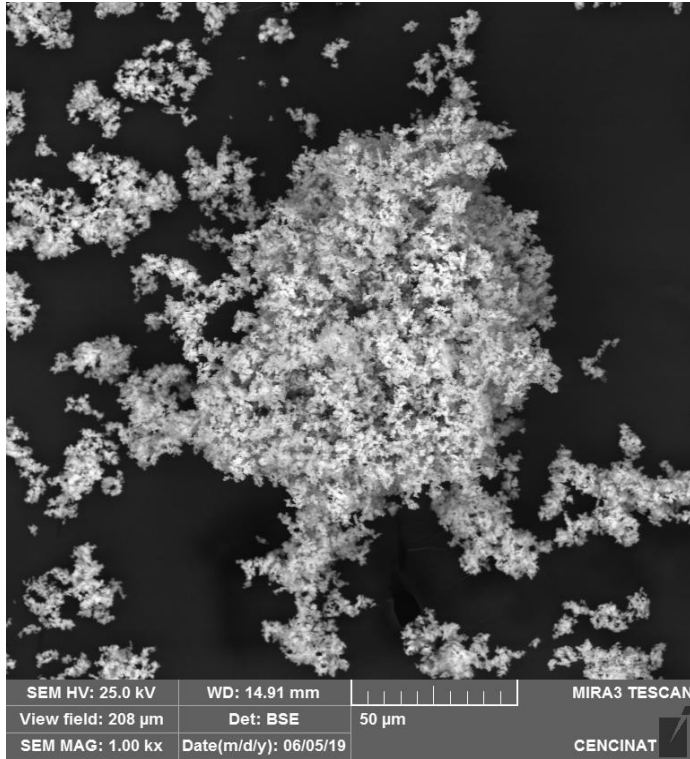




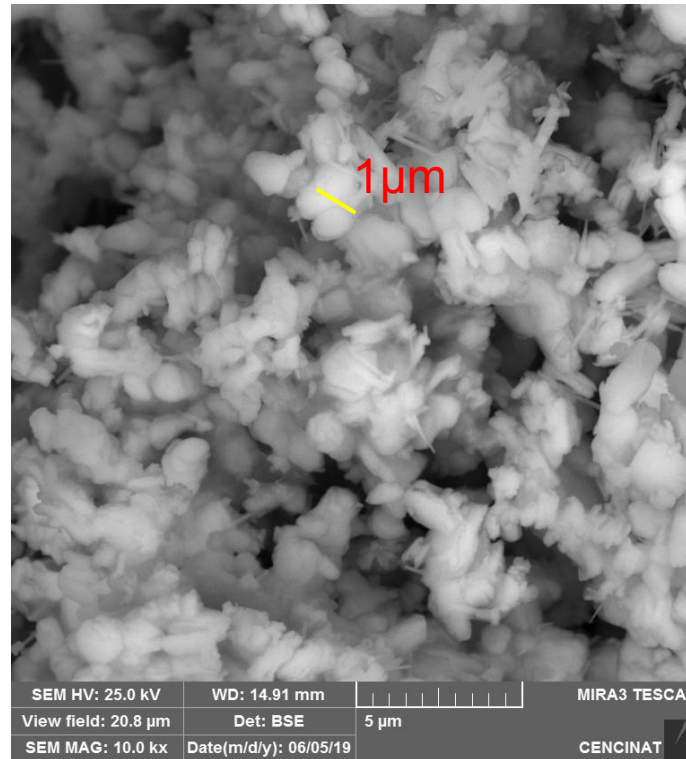
**Figura 22.** Micrografía después de la calcinación a 800 °C a 500X



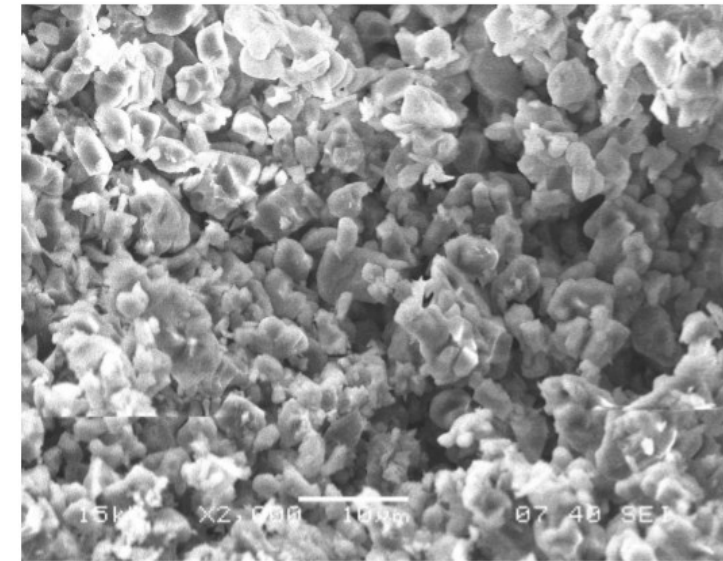
**Figura 23.** Micrografía después de la calcinación a 800 °C a 10.00 kX



**Figura 24.** Micrografía a 1.00 kX después de TPR



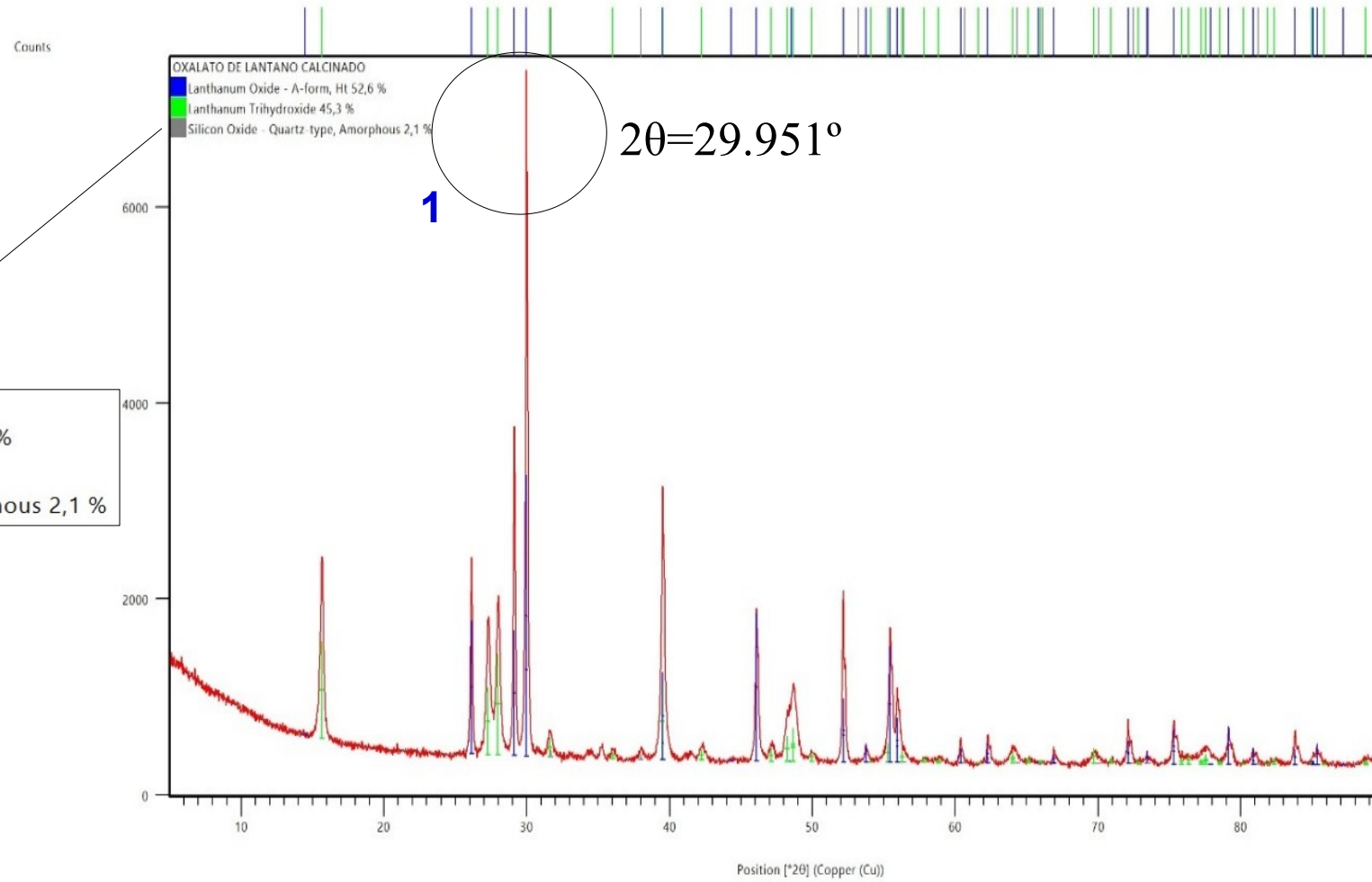
**Figura 25.** Micrografía a 10.0 kX después de TPR



**Figura 26.** óxido de lantano

Fuente: Singh, 2005

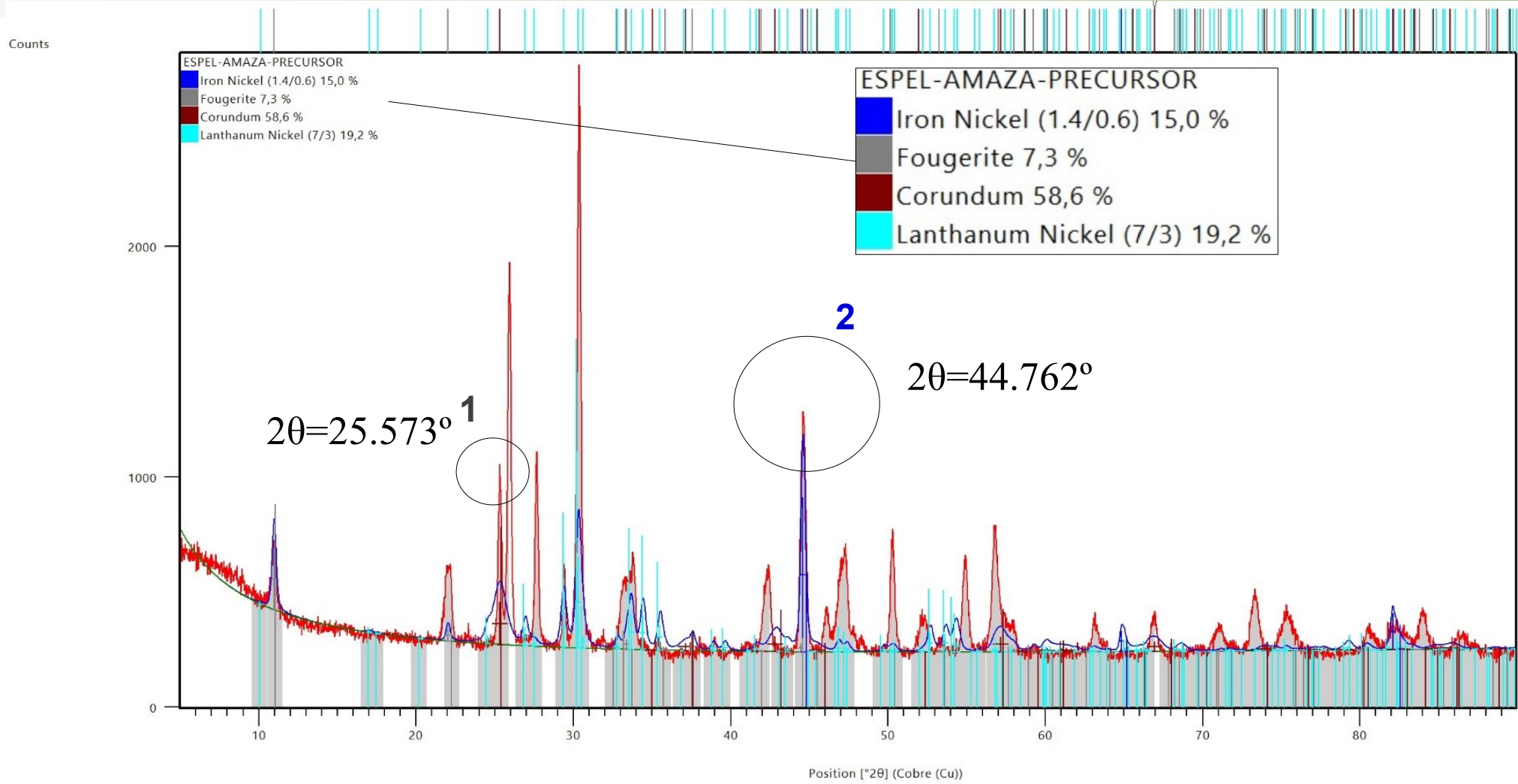




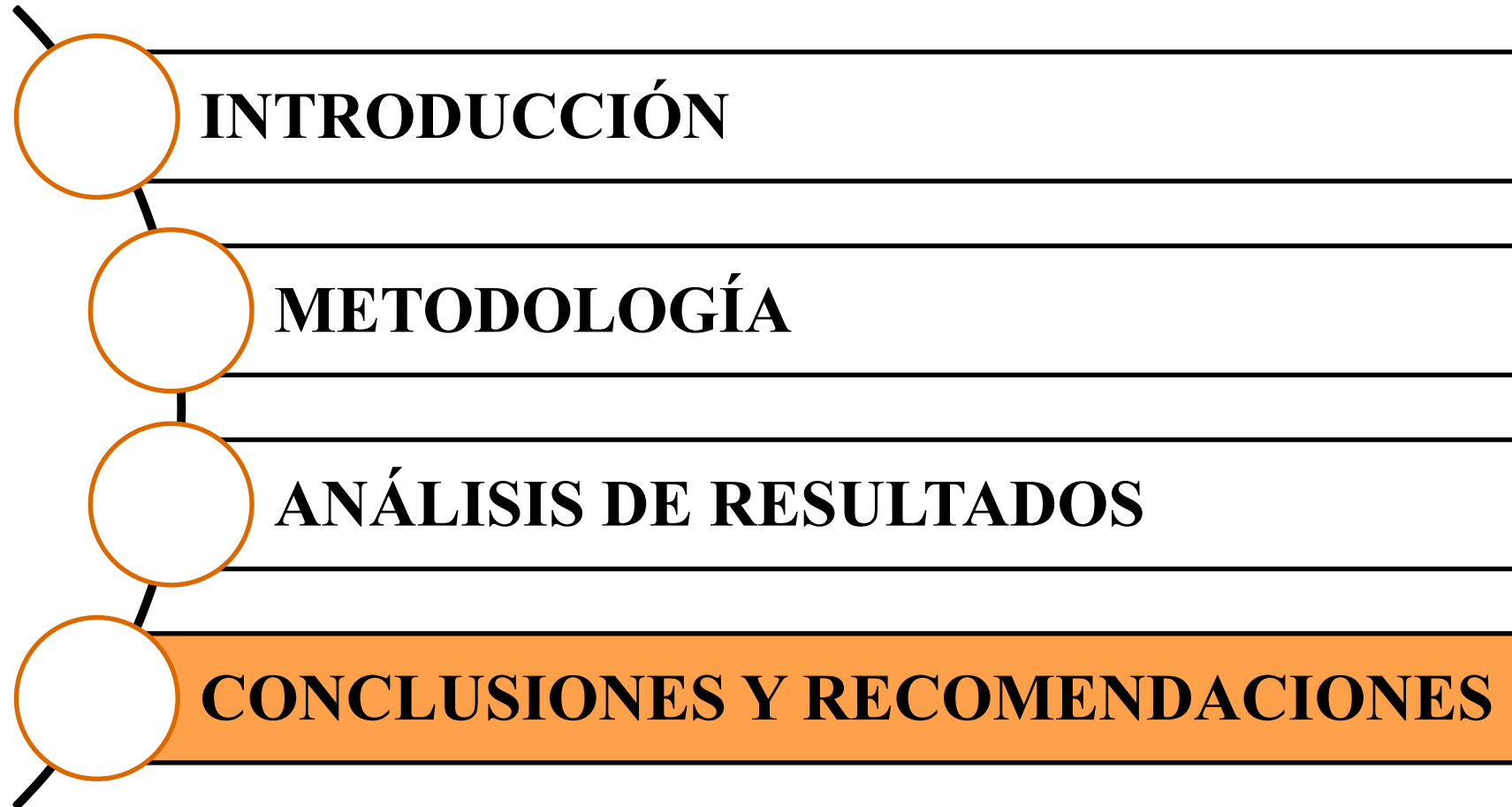
OxALATO DE LANTANO CALCINADO

- Lanthanum Oxide - A-form, Ht 52,6 %
- Lanthanum Trihydroxide 45,3 %
- Silicon Oxide - Quartz-type, Amorphous 2,1 %

**Figura 27.** Espectro óxido de Lantano



**Figura 28.** Espectro sólido después de la co-impregnación



# Conclusiones

Mediante las técnicas de caracterización se comprueba que los precursores de catalizadores contienen La, Al, Fe y Ni.

- Se obtuvo sólidos a partir de la precipitación de las soluciones de lixiviados a base de La, Fe, Al y Ni, mediante la metodología descrita en el capítulo 3, que pueden ser usados como precursores de catalizadores, debido a que el consumo de H<sub>2</sub> en los sólidos obtenidos se asemejan a catalizadores comerciales de Ni soportados en La-Alúmina.
- Con el análisis físico-químico realizado por absorción atómica se comprobó que la solución remanente de lixiviado contenía Fe y Ni, que luego fueron usados como especies para co-impregnación en el soporte de lantano.

## Conclusiones

- La técnica analítica de reducción a temperatura programada permitió observar las especies reducidas de acuerdo al consumo de hidrógeno en los picos están en el rango entre 700 °C y 800 °C, lo que evidencia una alta interacción entre el soporte de alúmina y óxidos de níquel. La reducción del óxido mixto niquelato de lantano ( $\text{LaNiO}_3$ ) es a 486 °C debido a la baja interacción con el soporte de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .
- Mediante el análisis con Microscopía Electrónica de Barrido se observó el cambio de forma en las partículas de los precursores de catalizadores debido a la aplicación de temperatura en la calcinación y después de la co-impregnación, el precursor final presentó una forma irregular, con granos semiesféricos y aglomerados y con un tamaño de partícula comprendido en el rango de 1  $\mu\text{m}$  y 150  $\mu\text{m}$  debido a la co-impregnación con el Fe y Ni y además por la adición de la temperatura, y el tiempo de calcinación a 450 °C.

# Recomendaciones

S

- Realizar la co-impregnación con soluciones de Fe y Ni en diferentes concentraciones, con el fin de obtener una mayor fase activa.
- Evaluar el precursor de catalizador en alguna reacción química para realizar la evaluación catalítica y cinética.
- Efectuar la precipitación del oxalato de lantano con el ácido oxálico en diferente relación molar o con otro agente precipitador.
- Realizar la experimentación de la precipitación controlada con otro valor de pH dentro del rango de 1.00 y 2.5.
- Realizar el análisis de reducción a temperatura programada a 1000 °C y con diferente alimentación de H<sub>2</sub> en argón.

Gracias!

