



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

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

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

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

**TEMA: 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.**

**LATACUNGA**

**2019**



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

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

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**CERTIFICACIÓN**

Certifico que el trabajo de titulación, ***“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES DE CATALIZADORES A PARTIR DE SOLUCIONES A BASE DE La, Al, Fe Y Ni PROCEDENTES DE CATALIZADORES AGOTADOS”*** fue realizado por el señor ***Maza Beltrán, Alex Patricio*** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 01 de julio de 2019

Una firma manuscrita en tinta azul que dice 'Caterine Donoso' con un símbolo circular al final. La firma está sobre una línea horizontal.

Ing. Caterine Donoso MSc.

Directora de Tesis

C.C.:0502507536



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

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

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

### **AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD**

Yo, *Maza Beltrán, Alex Patricio*, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: *Obtención y caracterización de precursores de catalizadores a partir de soluciones a base de La, Al, Fe y ni procedentes de catalizadores agotados* es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, 01 de julio de 2019

Alex Patricio Maza Beltrán

C.C.: 172344998-7



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

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

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

**AUTORIZACIÓN**

*Yo, **Maza Beltrán, Alex Patricio** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **Obtención y caracterización de precursores de catalizadores a partir de soluciones a base de La, Al, Fe y Ni procedentes de catalizadores agotados en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi autoría y responsabilidad.***

Latacunga, 01 de julio de 2019

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Alex Maza', written over a horizontal line.

Alex Patricio Maza Beltrán

C.C.: 172344998-7

## DEDICATORIA

A Martha Elena, mi maravillosa madre y Ángel Raúl, mi extraordinario padre, por ser una parte fundamental en mi vida, quienes, con sus consejos, valores, principios, reglas, formaron el hombre que soy; siempre con su infinito amor, paciencia, dedicación, sacrificio y esfuerzo me apoyaron a seguir adelante e hicieron posible realizar este sueño.

A mi hermano Nelson por transmitir su magia a través de la música y a mi hermana Magaly por sus palabras de afecto y cariño, quienes están en las buenas y en las malas con su apoyo incondicional, pero sobre todo por ser grandes ejemplos de dedicación, esfuerzo y calidad humana.

A mis sobrinos Mateo y Anabel.

A mi mejor amiga “Naranjita”, porque a pesar del tiempo, la distancia y las circunstancias siempre me brindó su amistad sincera y fue una de las motivaciones para realizar esta investigación.

A mis mejores amigos Andrea, Daniel, Darío y Danny.

*Alex Patricio Maza Beltrán*

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios, a mis padres y a toda mi familia.

A la Ing. Caterine Donoso por ser una excelente guía, por compartir sus conocimientos técnicos y científicos durante mi carrera y demostrarme ser más que una profesora, una amiga.

Al Ph.D. Alexis Patrice Debut, Ing. Karla Vizuite e Ing. Carina Stael, quienes forman parte del personal del Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales y Centro de Investigación de Nanociencia y Nanotecnología Materiales de la ESPE, por su valiosa colaboración en la realización de este trabajo.

A todos los que me apoyaron durante mi carrera y en la realización de esta investigación.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

### CARÁTULA

CERTIFICACIÓN .....	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD .....	ii
AUTORIZACIÓN.....	iii
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTO .....	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS .....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT .....	xiv

### CAPÍTULO I

#### GENERALIDADES

1.1	Antecedentes.....	1
1.2	Planteamiento del problema .....	4
1.3	Justificación e importancia .....	5
1.4	Objetivos.....	7
1.4.1	Objetivo general .....	7
1.4.2	Objetivos Específicos .....	7
1.4.3	Hipótesis .....	8

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ESTADO DEL ARTE

2.1	Lixiviación.....	9
2.1.1	Parámetros de lixiviación .....	9
2.2	Afinidad del ácido oxálico con el lantano .....	12
2.3	Catalizadores .....	12
2.3.1	Definición de catalizadores .....	13
2.3.2	Clasificación de Catálisis.....	13
2.3.3	Características del catalizador .....	15
2.3.4	Propiedades Químicas .....	16
2.3.5	Propiedades Físicas.....	17
2.4	Catalizadores Agotados .....	17
2.5	Aplicaciones de los catalizadores .....	18
2.6	Métodos de síntesis de catalizadores .....	19
2.6.1	Precipitación .....	19
2.6.2	Co-Impregnación .....	19
2.6.3	Calcinación .....	20
2.7	Técnicas analíticas para la caracterización de los precursores .....	20
2.7.1	Espectroscopia de Absorción Atómica (AA) .....	20
2.7.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) .....	23
2.7.3	Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).....	25
2.7.4	Reducción a Temperatura Programada (TPR) .....	26
2.7.5	Difracción de Rayos X (DRX) .....	28



## **CAPÍTULO III**

### **METODOLOGÍA**

3.1	Metodología de desarrollo del proyecto .....	31
3.2	Reactivos, Materiales y Equipos .....	31
3.2.1	Reactivos .....	31
3.2.2	Materiales y equipos .....	32
3.3	Precipitación .....	33
3.4	Calcinación Oxalato de Lantano.....	36
3.5	Co-Impregnación .....	38
3.6	Calcinación Precursor Catalizador .....	39
3.7	Reducción a Temperatura programada del sólido co-impregnado.....	40
3.8	Morfología de los precursores de catalizadores .....	41
3.9	Estructura de los precursores de catalizadores .....	41

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES**

4.1	Caracterización de los precursores de Catalizadores.....	42
4.2.1	Número de especies reducidas de los precursores.....	42
4.3	Morfología de los precursores con Microscopia Electrónica de Barrido.....	46
4.3.1	Morfología del sólido precipitado .....	46
4.3.2	Morfología del sólido después de la calcinación a 800 °C .....	48
4.3.3	Morfología del precursor después del análisis TPR.....	49
4.4	Espectroscopía de Energía Dispersiva .....	51
4.4.1	Composición química superficial del precursor después de la calcinación a 800 °C.....	51

4.4.2	Composición química superficial del precursor después del análisis TPR .....	54
4.5	Difracción de Rayos X .....	56
4.5.1	Estructura del sólido después de la precipitación .....	56
4.5.2	Estructura del Óxido de Lantano .....	57
4.5.3	Morfología del precursor de catalizador después de la co-impregnación .....	60

## **CAPÍTULO V**

### **CONCLUSIONES Y RECOMEDACIONES**

5.1	Conclusiones.....	64
5.2	Recomendaciones .....	65

### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....**

**67**

### **ANEXOS .....**

**76**

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> <i>Propiedades de las llamas</i> .....	22
<b>Tabla 2</b> <i>Reactivos químicos</i> .....	32
<b>Tabla 3</b> <i>Materiales empleados</i> .....	32
<b>Tabla 4</b> <i>Equipos empleados</i> .....	33
<b>Tabla 5</b> <i>Análisis fisicoquímicos del lixiviado remanente</i> .....	38
<b>Tabla 6</b> <i>Resultados de reducción a temperatura programada</i> .....	46
<b>Tabla 7</b> <i>Composición química después de calcinación a 800 °C</i> .....	53
<b>Tabla 8</b> <i>Composición química del precursor después del análisis TPR</i> .....	55
<b>Tabla 9</b> <i>Parámetros cristalográficos del <math>La_2O_3</math></i> .....	59
<b>Tabla 10</b> <i>Parámetros cristalográficos del <math>Al_2O_3</math></i> .....	61
<b>Tabla 11</b> <i>Parámetros cristalográficos del <math>La_7Ni_3</math></i> .....	62
<b>Tabla 12</b> <i>Parámetros cristalográficos del Fougerita</i> .....	62
<b>Tabla 13</b> <i>Parámetros cristalográficos del Fe-Ni</i> .....	63

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama de Lixiviación en una sola etapa.....	12
<b>Figura 2.</b> Catalizador en la reacción.....	13
<b>Figura 3.</b> Descomposición de la luz blanca.....	21
<b>Figura 4.</b> Esquema de los componentes principales de un instrumento para EAA.....	23
<b>Figura 5.</b> Esquema del volumen de interacción y las señales producidas.....	25
<b>Figura 6.</b> Esquema básico EDS.....	26
<b>Figura 7.</b> Perfil de reducción a temperatura programada.....	27
<b>Figura 8.</b> Perfil de reducción a temperatura programada del NiO.....	28
<b>Figura 9.</b> Representación de la difracción de rayos X sobre diferentes planos de un cristal.....	30
<b>Figura 10.</b> Obtención precursores de catalizadores.....	31
<b>Figura 11.</b> Diagrama de Pourbaix Lantano a 20 °C.....	34
<b>Figura 12.</b> 500 mL de lixiviado.....	34
<b>Figura 13.</b> Equipo para la precipitación controlada.....	35
<b>Figura 14.</b> Lixiviado a pH 2.50 y 27.9 °C.....	35
<b>Figura 15.</b> Sólido obtenido después de la precipitación controlada.....	36
<b>Figura 16.</b> Rampa de calcinación.....	37
<b>Figura 17.</b> Sólido calcinado en la mufla a 800°C.....	37
<b>Figura 18.</b> Sólido obtenido después de la calcinación.....	38
<b>Figura 19.</b> Co-impregnación con la solución remanente de Fe y Ni.....	39
<b>Figura 20.</b> Precursor de catalizador.....	40
<b>Figura 21.</b> Perfil de reducción del sólido calcinado a 800 °C.....	43
<b>Figura 22.</b> Deconvolución del perfil de reducción.....	45

<b>Figura 23.</b> Micrografías MEB del sólido precipitado con amplificación de 10.0 kX.....	47
<b>Figura 24.</b> Micrografía MEB del sólido precipitado con amplificación de 231 X .....	47
<b>Figura 25.</b> Micrografía después de la calcinación a 800 °C a 10.00 kX .....	48
<b>Figura 26.</b> Micrografía después de la calcinación a 800 °C a 500X .....	49
<b>Figura 27.</b> Micrografía a 10.0 kX después de TPR.....	50
<b>Figura 28.</b> Micrografía a 1.00 kX después de TPR.....	50
<b>Figura 29.</b> Óxido de Lantano .....	51
<b>Figura 30.</b> Micrografía EDS a 1000X.....	52
<b>Figura 31.</b> Micrografía EDS 1000X con puntos .....	52
<b>Figura 32.</b> Espectro EDS del sólido calcinado a 800 °C .....	53
<b>Figura 33.</b> Micrografía EDS con magnificación 1000 X.....	54
<b>Figura 34.</b> Espectro sólido después del TPR.....	56
<b>Figura 35.</b> Espectro del sólido precipitado.....	57
<b>Figura 36.</b> Espectro después del óxido de Lantano.....	58
<b>Figura 37.</b> Composición química del sólido calcinado .....	59
<b>Figura 38.</b> Espectro sólido después de la co-impregnación .....	60

## RESUMEN

El aumento excesivo de desechos peligrosos para el medio ambiente sin ninguna disposición final adecuada, como los catalizadores agotados de la industria de refinación de petróleo, generan un gran problema ambiental. En esta investigación se pretende mitigar el impacto ambiental generado por dichos contaminantes por medio de la obtención de sólidos que pueden ser usados como precursores de catalizadores, utilizando soluciones con contenido de lantano, aluminio y trazas de hierro y níquel; procedentes de los lixiviados de catalizadores agotados. Mediante tres etapas de experimentación: precipitación controlada, calcinación, co-impregnación. La precipitación controlada del oxalato de lantano se realizó con ácido oxálico e hidróxido de sodio con las siguientes condiciones: pH de 2.5, 28 °C y 400 rpm; luego se calcinó el oxalato a 800 °C por 3 horas a fin de obtener óxido de lantano. La co-impregnación se efectuó entre el óxido de lantano y la solución remanente del lixiviado con contenido de Fe y Ni, para después realizar el tratamiento térmico a 450 °C en una mufla por 4 horas. Finalmente, para caracterizar los precursores de catalizadores se emplearon las técnicas analíticas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Espectrómetro de Energía Dispersiva (EDS) para conocer su morfología, tamaño de partícula y composición química en la superficie, Difracción de Rayos X para determinar su estructura, Reducción a Temperatura Programada (TPR) para conocer el número de especies reducidas.

### **PALABRAS CLAVE:**

- **CATALIZADORES**
- **LANTANO**
- **COIMPREGNACIÓN**

## **ABSTRACT**

The excessive increase of hazardous waste for the environment without final disposal, such as the depleted catalysts of the oil refinery industry, is a major environmental problem. In this research it is intended to mitigate the environmental impact has been generated the environment has been used as catalysts precursors, solutions have been used for the content of lanthanum, aluminum and traces of iron and nickel; of leached catalysts exhausted. Through three stages of experimentation: controlled, calcination, co-impregnation. Conditions of use: pH 2.5, 28°C and 400 rpm; Then the oxalate was calculated at 800 ° C for 3 hours and in order to obtain lanthanum oxide. The co-impregnation was carried out between the lanthanum oxide and the Fe and Ni content solution, and then a heat treatment at 450 ° C in a muffle for 4 hours. Finally, to characterize the catalytic precursors, they will be used in the scanning electron microscopy (SEM) analytical techniques with Dispersive Energy Spectrometer (EDS) to know their morphology, particle size and chemical composition on the surface, X-ray diffraction for determine its structure, Programmed Temperature Reduction (TPR) to know the number of reduced species.

### **KEY WORDS:**

- **CATALYSTS**
- **LANTHANUM**
- **COIMPREGNATION**

# CAPÍTULO I

## GENERALIDADES

### 1.1 Antecedentes

El óxido de lantano es un sólido de color blanco, posee energía reticular baja, inodoro, insoluble en agua e higroscópico, nocivo para la salud. Mediante varios métodos y procesos físico-químicos es recuperado principalmente de sales minerales como la monacita donde se encuentra aproximadamente en un 13.44% (Soe, Shwe, & Lwin, 2008). Es un producto altamente comercial y versátil, debido a la escasez de recursos naturales de tierras raras en los últimos años ha incrementado su valor a 61.00 US\$ kg<sup>-1</sup> (Institut fur seltene Erden und Metalle 2017).

La alúmina u óxido de aluminio tiene diferentes estructuras cristalinas, se obtiene por descomposición térmica de los hidróxidos de aluminio en un rango de temperatura comprendida entre 250 °C y 900 °C. Las alúminas activadas o gamma alúmina presentan mejores características como, elevada área superficial, centros activos tipo ácidos de Lewis y Brönsted, tamaño de poro y volumen de poro (Keith et al., 2007).

Existen varios métodos para la obtención, purificación o recuperación de metales pesados y tierras raras, por ejemplo en 1944 según la patente con número US2364613A efectuó una investigación acerca de la purificación de tierras raras principalmente de sales minerales que contienen lantano, realizando la precipitación del oxalato de lantano con ácido oxálico a 80 °C, a fin de obtener óxido de lantano de alta pureza (Ballard & Martinson, 1944).



En 2014, Valentina Innocenzi y colaboradores desarrollaron un estudio de hidrometalurgia en el que compararon dos métodos, la precipitación selectiva y la extracción por solvente para la recuperación de tierras raras a partir de catalizadores agotados de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC); llegando a la conclusión de que la extracción por solvente es la mejor alternativa para obtener óxidos de tierras raras de alto grado de pureza.

Sánchez Moreno en 2017, realizó una investigación sobre la recuperación del óxido de lantano del catalizador agotado de la unidad de craqueo catalítico fluidizado (FCC), el en proceso de purificación modificó varios parámetros cómo: el agua desionizada a 70 °C a diferentes volúmenes, ajuste del pH con hidróxido de sodio, concentración del agente lixivante, tiempo de decantación, relación ácido oxálico; en el estudio se concluye que el mejor agente lixivante es el ácido clorhídrico a 3 M, además con el ácido oxálico se alcanzó a obtener una precipitación del 99,05 % del lantano en solución.

Consecutivamente Toapanta Guanoquiza en 2018, desarrolló un trabajo sobre la recuperación de metales pesados a partir de catalizadores agotados de la unidad de hidrotratamiento de la Refinería Esmeraldas obteniendo altos porcentajes de recuperación de lantano, hierro y níquel de 99.65 %, 83.60 % y 64.63 % respectivamente, utilizando las condiciones de concentración ácido nítrico 3 M, tiempo de 1 hora, temperatura de 60 °C, porcentaje de sólidos de 20 %.

El amplio uso del óxido de lantano se enfoca en la elaboración de catalizadores soportados para aumentar la velocidad de reacción y modificar la selectividad en los diferentes procesos químicos de la industria química, petroquímica y de refinación del petróleo como: acoplamiento oxidativo del metano, isomerización de 1-buteno, hidrogenación de 1,3-butadieno (Valange et al., 2007), oxidación del butano (Hattori, Inoko & Murakami, 1976) reducción de la ciclohexanona,

pirólisis, entre otros; reduciendo así, costos de operación y aumentando la eficiencia energética (Taylor, 1991), también debido a su gran versatilidad puede ser utilizado en la fabricación de lentes ópticos, sensores, materiales ferroeléctricos, industria cementera, infrarrojos. (Zhan et al., 2012).

Las alúminas son utilizadas en su mayoría para aplicaciones catalíticas, usualmente como soporte de catalizadores, con un área superficial comprendida entre 5 y 1200 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, se utiliza en el cracking, desulfuración del crudo, deshidrogenación e isomerización (Lloyd, 2011), como catalizador se utiliza en el proceso Claus, la polimerización de olefinas, descomposición del isobutano, desprotonación del tolueno a benceno y xileno (Kasprzyk, 2004).

Los catalizadores soportados están conformados de un soporte y una fase activa, generalmente el soporte es un óxido metálico, poroso, obtenido a altas temperaturas para tener estabilidad, ayudando a dispersar y estabilizar la fase activa (Lloyd, 2011). Se caracterizan por tener buena actividad y selectividad, estabilidad térmica y química, regenerabilidad, maleabilidad, resistencia mecánica a la abrasión y erosión, reproducibilidad y bajo costo (Hagen, 2006).

Los métodos más empleados en la preparación de catalizadores soportados son impregnación y precipitación, siendo el primero el más utilizado a escala industrial, debido a su bajo costo y alta versatilidad; las propiedades físico-químicas de los catalizadores soportados por el método de impregnación depende del volumen de la solución acuosa que contiene la fase activa, el tiempo de impregnación, la naturaleza de la fase activa, la temperatura de secado y las condiciones de calcinación (Villavicencio, 2016).

La obtención de catalizadores combinados con soportes de óxidos mixtos mejoran las actividades y selectividades catalíticas; uno de ellos es el catalizador de níquel soportado en

alúmina modificada con lantano para la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua (Sánchez, 2008), el óxido de lantano es adecuado como soporte de catalizadores de níquel, pero para tener mayor área específica se dispersa sobre un óxido que presente mayor área superficial como la alúmina (Natesakhawat, 2005), también se pueden sintetizar óxidos mixtos como la perovskitas como precursores en síntesis de catalizadores (Goldwasser, 2005).

## **1.2 Planteamiento del problema**

En la industria de refinación de petróleo se emplea una gran variedad de catalizadores para los diferentes procesos químicos como reformación catalítica, craqueo catalítico, hidrotratamiento, hidro-desulfuración, entre otros. Sin embargo, con el paso del tiempo los catalizadores pierden su actividad catalítica debido a la deposición de impurezas como azufre, carbono y metales pesados como aluminio, hierro, lantano, cerio, vanadio, titanio, níquel, y que, al ser un desecho sin una disposición final adecuada constituye un riesgo ambiental para su entorno.

Los catalizadores a menudo requieren reemplazo después de 2 o 3 años de operación y se generan aproximadamente 400000 toneladas de catalizadores agotados anualmente a escala global (Aung & Ting, 2005). En la Refinería Esmeraldas de Ecuador se desechan 480 toneladas de catalizador agotado al año (Sánchez, 2017).

El gran aumento de desechos de catalizadores agotados sin un tratamiento adecuado, ha llevado a realizar investigaciones para disminuir el impacto ambiental, recuperar metales pesados y obtener beneficios económicos. Uno de los métodos principales para la recuperación de tierras

raras a partir de catalizadores agotados es el proceso hidrometalúrgico (Marafi & Stanislaus, 2008), en donde se disuelven los metales por lixiviación del catalizador utilizando un ácido o una base y los metales se recuperan como compuestos metálicos comerciales (Alonso, Ramírez, Ancheyta, & Mavil, 2008), además de ser un proceso económicamente viable de bajo costo (Mc Cann, 2008 y Gaviria et al., 2007).

Por tanto, el presente trabajo aportará a una disposición adecuada de los lixiviados procedentes de catalizadores agotados, mediante la obtención de óxidos de lantano y óxidos de aluminio para ser utilizados como un soporte e impregnar Fe y Ni a partir de soluciones con alto contenido de lantano, aluminio y trazas de hierro, níquel, procedentes de los lixiviados de catalizadores agotados.

### **1.3 Justificación e importancia**

Los catalizadores agotados son desechos que en su mayoría son producidos por la industria de refinación de petróleo en las unidades de Hidro-Tratamiento (HDT) y Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC), actualmente son considerados residuos peligrosos con características tóxicas debido a que contienen metales pesados como el lantano, níquel, cerio, titanio, vanadio, entre otros, y su reciclaje puede resultar muy ventajoso económicamente.

La extracción por solvente es el método más utilizado para recuperar elementos de tierras raras y metales pesados, usando agentes extractantes como el ácido 2-etilhexil fosfórico (D2EHPA) o el mono-2-etilhexil éster del ácido 2-etilhexil fosfórico (HEH(EHP)) (Xu et al., 1992), y el ácido oxálico para precipitar un oxalato y finalmente mediante calcinación obtener un óxido de tierra

rara; la pureza depende de la variación en la concentración y tiempos de reacción de los reactivos mencionados, sin embargo, debido a que en nuestro país no existe una fuente significativa de estos recursos naturales, se podría llevar a cabo el reciclaje de catalizadores agotados para la recuperación de elementos valiosos como el lantano, cerio, vanadio, aluminio, níquel, entre otros., en forma de soportes de catalizadores o catalizadores mixtos, disminuyendo así gastos económicos a las refinerías.

Actualmente el esfuerzo por reducir los impactos ambientales producidos por el crecimiento poblacional, la industrialización y el continuo avance tecnológico, han llevado a cabo el interés por desarrollar nuevos métodos de recuperación de metales provenientes de los desechos industriales como baterías usadas, catalizadores agotados, desechos sólidos y basura electrónica (Amiri, Yaghmaei, Mousavi, & Sheibani, 2011). En el Ecuador al momento no existe una entidad u organización encargada del tratamiento o reciclaje de catalizadores agotados, siendo así viable la realización del presente trabajo e investigación para la obtención de un producto altamente rentable que tiene muchas aplicaciones industriales.

Con el presente trabajo se pretende obtener precursores de catalizadores a base de Fe, Ni, La y Al a partir de soluciones con alto contenido de lantano, aluminio y trazas de Ni y Fe procedentes de los lixiviados de catalizadores agotados, mediante el proceso que incluye precipitación, calcinación e impregnación. 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.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo general

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

### 1.4.2 Objetivos 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).

### **1.4.3 Hipótesis**

Obtención de precursores de catalizadores a partir de soluciones a base de La, Al, Fe y Ni, mediante la etapa de precipitación, co-impregnación y calcinación.

## **CAPÍTULO II**

## FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA Y ESTADO DEL ARTE

### 2.1 Lixiviación

Operación unitaria en la cual consiste el contacto entre un sólido o mezcla sólida pulverizada y un disolvente líquido produciendo una disolución con uno o más componentes de interés a recuperar del sólido, es decir las partes solubles. Es muy utilizada en la industria metalúrgica para la separación y extracción de metales valiosos como, el oro, cobre, bronce, plata, zinc y tierras raras como el lantano, cerio, neodimio, escandio entre otros, que normalmente se encuentran en los minerales en forma de mezclas, pero con componentes no deseables (Treybal, 1955).

#### 2.1.1 Parámetros de lixiviación

- **Preparación del sólido**

Para llevar a cabo una buena lixiviación es necesario realizar un tratamiento adecuado al sólido, debido a que el tamaño de partícula del material soluble tiene relación con la difusión del disolvente, existen materiales metalúrgicos que están recubiertos de una matriz insoluble. Para acelerar la lixiviación se recurre a la trituración y molienda, el tamaño de partícula depende del mineral o sólido a recuperar. Sin embargo cuando el soluto se adhiere



a las partículas del sólido o se disuelve en una solución adherente, se puede realizar el lavado de las partículas directamente (Treybal, 1955).

- **Selección del disolvente**

El agente lixivante que será el solvente, debe tener alta afinidad con el sólido o partícula de interés a recuperar, sin modificar o alterar el material extraído, baja toxicidad, estabilidad química; además, debe ser de fácil acceso y económico.

- **Temperatura de lixiviación**

La temperatura se elige de acuerdo a cada proceso, sin embargo, se recomienda trabajar con temperaturas altas, con el fin de reducir la viscosidad de los líquidos, aumentar la difusividad, incrementar la solubilidad del soluto en el disolvente y disminuir los tiempos de lixiviación, para obtener mayor concentración en el lixiviado.

- **Tiempo de contacto**

Debe existir un tiempo en el cual transferencia de masa sea absoluta o en lo mayor posible, el contacto entre las fases debe ser muy eficaz para permitir la separación de los componentes de la fase sólida con los materiales o minerales de interés hacia la fase líquida o solución enriquecida.

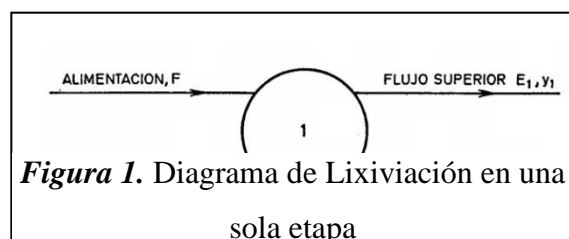
- **Velocidad de agitación**

De igual manera a la temperatura depende mucho del proceso, pero también se recomienda trabajar a una velocidad de agitación alta, para mantener sólidos suspendidos y evitar la coagulación, aunque en otros procesos químicos se requiere de bajas velocidad de agitación como por ejemplo las emulsiones.

Para analizar una lixiviación en una sola etapa y en etapas a contracorriente se requiere, una ecuación de línea de operación o relación de balance de materia y las relaciones de equilibrio entre ambas corrientes. Para ello se tomará en cuenta las siguientes consideraciones.

- El sólido libre de soluto es insoluble.
- Disolución completa del soluto del sólido en la primera etapa.
- Tiempo suficiente para que esto ocurra en la primera etapa.
- El equilibrio de la lixiviación se alcanza cuando se ha disuelto el soluto
- No hay adsorción del soluto en el sólido durante la lixiviación

En la figura 1 se observa un proceso de lixiviación en una sola etapa, que consiste en poner en contacto las dos fases, la alimentación y el disolvente a emplear, para obtener el extracto y refinado.



Fuente: (Ocon García & Tojo Barreiro, 1970)

## 2.2 Afinidad del ácido oxálico con el lantano

Los metales o elementos de tierras raras se pueden recuperar mediante el intercambio iónico, al utilizar cationes que reaccionan con iones fuertes. Mediante estudios y experimentaciones se ha llegado a determinar que los elementos de tierras raras disueltos se recuperan mediante la precipitación con ácido oxálico, debido a su efectividad y viabilidad económica.

En la recuperación de tierras raras se debe utilizar ácido oxálico en exceso, con una relación molar mayor a 1.5, aunque aún no está muy clara la razón, tal vez es debido al consumo del ácido agregado de ciertas especies metálicas como el Fe, Al, Mg y Ca. Según (Chi & Xu, 1999) desarrollan un estudio de la eficacia del ácido oxálico en la recuperación de elementos de tierras raras a partir de lixiviados de arcillas erosionadas; obteniendo las condiciones de operación, el pH óptimo de precipitación, tiempo de precipitación, el consumo mínimo de ácido oxálico para maximizar la recuperación de oxalatos de tierras raras con una alta pureza.

## 2.3 Catalizadores

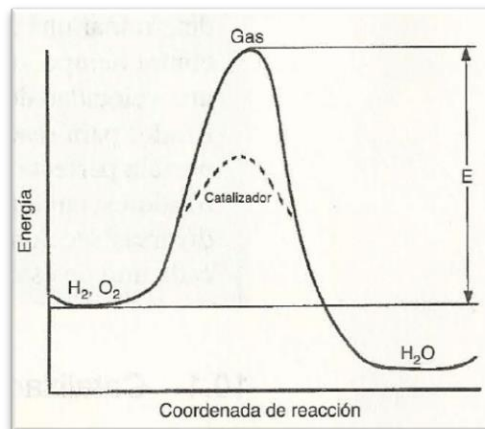
### 2.3.1 Definición de catalizadores

Un catalizador es una sustancia que se puede añadir a una reacción para aumentar la velocidad de reacción sin ser consumida en el proceso, como se puede apreciar en la figura 2, la coordenada de reacción mide el progreso a lo largo de la trayectoria de reacción.

Los catalizadores desempeñan un papel económico fundamental en el mercado mundial, cuya principal aplicación está en la elaboración de catalizadores para la refinación del petróleo y en la síntesis de productos químicos (Fogler, 2008).

La velocidad de reacción depende de factores tales como:

- La energía de activación.
- La temperatura.



**Figura 2.** Catalizador en la reacción

Fuente: (Fogler, 2008)

### 2.3.2 Clasificación de Catálisis

Existen tres tipos de catálisis: homogénea, heterogénea y enzimática.

- **Catálisis Homogénea**

El catalizador y especies cinéticas activas están en la misma fase, las velocidades de reacción son elevadas, en la industria se utiliza para producir ácido acético mediante la carbonilación catalítica del metanol

- **Catálisis Heterogénea**

Es una de las más utilizadas a nivel mundial debido a sus aplicaciones en la industria química y petroquímica, la reacción se lleva a cabo en la superficie, forman una fase distinta, es decir el catalizador entra en contacto con las moléculas de gas o solución, existen cinco pasos fundamentales (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007).

- a. Difusión de los productos desde superficie al fluido
- b. Desorción de productos
- c. Difusión de reactantes desde el fluido hacia la superficie
- d. Adsorción de reactantes de la superficie al fluido
- e. Reacción química de las especies adsorbidas (Zayas, 2005).

La catálisis está asociada con las propiedades químicas de la superficie del catalizador, es por ello que se involucra a la adsorción (Zayas, 2005).

- **Catálisis Enzimática**

Proceso en el cual ocurren reacciones mediante los fenómenos de carácter natural siendo catalizadores las enzimas o microorganismos, por ejemplo, en la descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno, mediante la enzima catalasa (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007).

### 2.3.3 Características del catalizador

- **Soportes**

El soporte tiene una gran influencia en el comportamiento de los catalizadores tanto en su estructura y rendimiento catalítico, un catalizador soportado debe poseer alta área superficial, excelente resistencia mecánica y ser térmicamente estable (Dimas, 2015).

Los soportes más utilizados son alúmina, sílice,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ , los soportes de alúmina han sido utilizados en la reformación de etanol, pero cuando se trabaja a temperaturas altas ( $>800\text{ }^\circ\text{C}$ ) sufre cambios de fase, es por eso conveniente utilizar inhibidores durante la obtención de la alúmina como por ejemplo el  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Zr}^{+4}$  (Sánchez, 2008).

- **Fase Activa**

Es responsable en la aceleración de la reacción química, puede ser un metal como, el Pt, Fe, Ni, Cu o un óxido metálico como,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , RuO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre otros, la combinación de ellos da origen a los catalizadores másicos y soportados.

- **Promotor**

Sustancia que se incorpora en pequeñas cantidades al soporte o fase activa del catalizador para modificar el desempeño de sus propiedades.

- **Selectividad**

Se relaciona con el sentido que se quiere llevar a cabo la reacción, cuando la selectividad es baja se puede tener pérdidas de materia prima, productos no deseables y aumento en costos de operación.

- **Inhibidores**

Aditivos que bloquean los centros activos del catalizador, puede provocar la desactivación del mismo.

- **Estabilidad Química**

Debe poseer resistencia al envenenamiento y al cambio de estructura cristalina, caso contrario puede existir una caída de actividad catalítica.

#### 2.3.4 Propiedades Químicas

- **Composición**

Porcentaje en peso del elemento o elementos que son parte del catalizador.

- **Acidez**

Los catalizadores pueden ser sólidos ácidos o básicos

- **Estado de oxidación**

Valencia de las especies activas

- **Estructura química**

Configuración geometría de los átomos, agrupamiento y propiedades de los electrones.

- **Concentración de centros activos**

Número de centros activos por grama de catalizador (López, 2019).

### 2.3.5 Propiedades Físicas

- **Atrición**

Pérdida de materia en porcentaje debido a la fricción entre las partículas.

- **Tamaño de partícula**

Diámetro o longitud de los catalizadores.

- **Resistencia mecánica**

Fuerza necesaria para romper una partícula.

## 2.4 Catalizadores Agotados

Los catalizadores agotados dependiendo de su origen y composición, se manejan industrialmente a través de: (i) Recuperación química y reciclado de metales valiosos para diferentes aplicaciones: confiere un beneficio económico e implica el uso de ácidos en operaciones



de procesamiento a gran escala, generando altos volúmenes de residuos potencialmente peligrosos y emisiones gaseosas(ii) Estabilización: consiste en la conversión de desechos a una forma de material químicamente estable para que resista la lixiviación de contaminantes contenidos en el material, cuando es colocado en un relleno sanitario (IPIECA, 2014). (iii) Encapsulación: involucra la adición de un material que cubre al desecho y lo hace parte de sí mismo encerrando completamente al residuo en una capa de material encapsulante. (IPIECA, 2014). (iv) Regeneración: solo puede aplicarse unas pocas veces y en un número limitado de sistemas catalíticos (reutilización) (Aung & Ting, 2005). (v) Vertido: los residuos pueden recibir disposición final en las siguientes formas: rellenos sanitarios o vertederos controlados, incineración e inyección en pozo profundo (IPIECA, 2014).

## **2.5 Aplicaciones de los catalizadores**

Los catalizadores se utilizan en diferentes procesos químicos de las industrias químicas, petroquímicas, farmacéuticas, automotriz, óptica, alimenticia, entre otros, para reducir los costos de operación, controlar parámetros como presión, tiempo y temperatura de reacción. Por ejemplo, en la fabricación de productos derivados del petróleo, en la producción de combustibles, conversión del metano, obtención del amoníaco, elaboración de lentes ópticos, en fin, los catalizadores permiten reacciones de manera eficiente, minimizando el uso de materias primas y maximizando la producción, actualmente entre el 85-90% de productos se obtienen con procesos catalíticos (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2007).

## **2.6 Métodos de síntesis de catalizadores**

### **2.6.1 Precipitación**

Se utiliza para separar unas sustancias de otras, que consiste en la formación de un sólido mediante la adición de un agente precipitador en una disolución, por ejemplo, en la separación de metales preciados como oro, plata, cobre de determinadas disoluciones. Una disolución es un sistema homogéneo formado por dos o más componentes, el que se encuentra en mayor proporción se llama disolvente y el que está o están en menor proporción se denomina soluto. La solubilidad es la concentración de soluto en una disolución saturada, depende fundamentalmente de la naturaleza del disolvente, naturaleza del soluto y de la temperatura. En las soluciones de lixiviados de catalizadores agotados, se precipita el hidróxido de aluminio y el oxalato de lantano, mediante el ajuste del pH con el hidróxido de aluminio y la adición de ácido oxálico.

### **2.6.2 Co-impregnación**

Los catalizadores mono metálicos o soportes, se ponen en contacto con una disolución enriquecida con el metal de interés a impregnar, mediante un tiempo determinado según sea el tipo de catalizador y soporte empleado a temperatura ambiente y agitación suave, después se elimina el disolvente mediante roto-evaporación a 60 °C. El secado se realiza en una estufa a 120 °C por 2 horas, finalmente se calcina los precursores de catalizadores en presencia de aire u oxígeno, con una velocidad de calcinación establecida según el catalizador a obtener (Sánchez, 2008).

### **2.6.3 Calcinación**

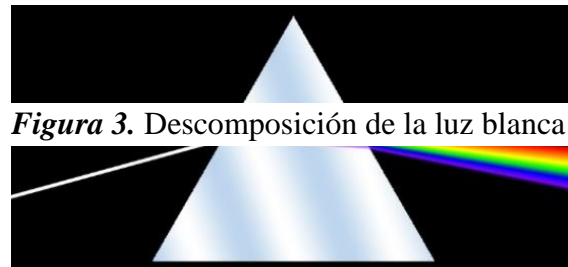
Proceso en el cual a una muestra se le aplica altas temperaturas, modificando así su composición original o incluso un cambio de estado. Los equipos más utilizados son hornos, muflas, teniendo como objetivo la eliminación de humedad presente en la sustancia a calcinar, remoción del agua, eliminación del dióxido de carbono, oxidación o reducción una parte o toda la sustancia (Frisbie, 2014).

En la producción de catalizadores la calcinación afecta a la actividad, resistencia mecánica, selectividad y vida útil del mismo, debido al cambio de tamaño y distribución de poro, además promueve las reacciones entre el soporte y la fase activa; como la alúmina mediante la deshidratación térmica del hidróxido de aluminio provoca un aumento de la superficie específica y mejora la resistencia mecánica (Geus, 2007).

## **2.7 Técnicas analíticas para la caracterización de los precursores**

### **2.7.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)**

La espectroscopia hace referencia al estudio y observación del espectro o registro de un ion, átomo o molécula luego de haber sido excitados por una fuente de energía, siendo Isaac Newton uno de los primeros en realizar estudios acerca del comportamiento de la luz solar cuando atraviesa un prisma triangular (Rocha, 2000).



**Figura 3.** Descomposición de la luz blanca

Fuente: (Wikipedia, 2005)

El fenómeno físico fue explicado por Kirchoff y Bunsen en el siglo XIX, al inicio solo se limitaba a estudios astrofísicos, más adelante Walsh utilizó una fuente de luz que emitía líneas estrechas, el uso de una lámpara de cátodo hueco (HCL) permitió la aplicación analítica de la Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) (Fernández, Lobo, & Pereiro, 2018).

La ley de Planck (ecuación 1) describe la relación entre el espectro óptico de un elemento y las transiciones de nivel de energía de los electrones de valencia.

$$E = h \cdot \nu = hc/\lambda$$

**Ecuación 1.** Ley de Planck

Fuente:(Fernández et al., 2018)

Donde:

E = energía

$\lambda$  = longitud de onda

c = velocidad de la luz

$\nu$  = frecuencia

$h$  = constante de Planck (Fernández et al., 2018).

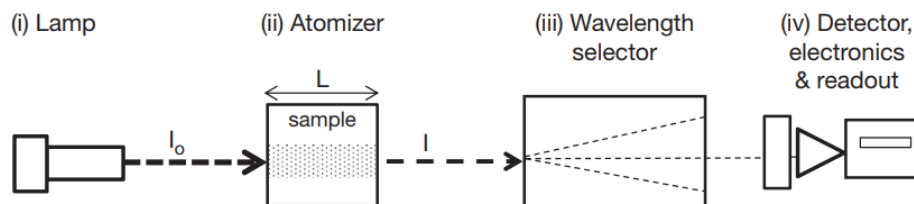
La EAA es una técnica en donde hay absorción de radiación electromagnética de una longitud de onda determinada por parte de átomos libres. Para las mediciones de EAA, el analito debe ser atomizado, es decir convertirse en átomos gaseosos mediante el uso de una fuente de calor, los métodos más utilizados para atomizaciones de muestra son: la atomización de llama y atomización electrotrémica.

**Tabla 1**  
*Propiedades de las llamas*

Combustible	Oxidante	Temperatura, °C	Velocidad de combustión máxima, cm·s <sup>-1</sup>
Gas natural	Aire	1700–1900	39–43
Gas natural	Oxígeno	2700–2800	370–390
Hidrógeno	Aire	2000–2100	300–440
Hidrógeno	Oxígeno	2550–2700	900–1400
Acetileno	Aire	2100–2400	158–266
Acetileno	Oxígeno	3050–3150	1100–2480
Acetileno	Óxido nitroso	2600–2800	285

Fuente: (Skoog, Holler, & Stanley R. Crocu, 2008)

Es importante saber la velocidad de combustión debido a que las llamas son estables en ciertos intervalos de flujo de gas (Skoog et al., 2008). Los componentes para EAA son: (i) lámpara (ii) atomizador (iii) selector de longitud de onda (iv) detector, procesador de señal y lectura.



**Figura 4.** Esquema de los componentes principales de un instrumento para EAA

Fuente:(Fernández et al., 2018)

Actualmente se usa para la identificación cuantitativa de 70 elementos de la tabla periódica, los límites de detección para espectroscopía de absorción atómica con atomización de llama se encuentran en el intervalo de 1 a 20 ng/mL, o 0.001 a 0.020 ppm, sin embargo existen casos en donde los límites de detección se encuentran fuera de estos intervalos (Skoog et al., 2008).

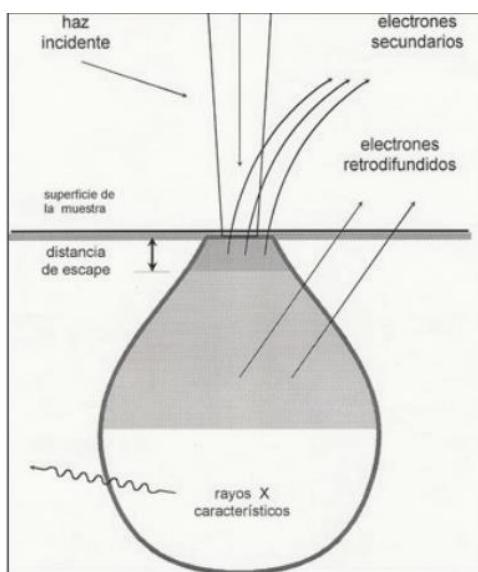
### 2.7.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Es una técnica analítica que consiste en la observación y estudio de muestras sólidas, es decir materiales orgánicos e inorgánicos y conductoras; mediante la interacción de un haz de electrones con la superficie del material objeto de estudio, estas interacciones pueden proporcionar información sobre composición, estructura cristalográfica y topografía (Ipohorski & Bozzano, 2013) . Es una técnica útil que permite observar la estructura microscópica de especímenes en una alta resolución.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) está equipado con diversos detectores como por ejemplo: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI

(Secondary Electron Image), un detector de electrones retro dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies (Aguilar, 2001).

El cañón electrónico es el que produce el haz de electrones, las imágenes construidas son virtuales, obtenidas a partir de las señales emitidas por la muestra, las señales provienen de un volumen debajo de la superficie de la muestra e interactúan con los átomos de la muestra, este volumen se le conoce como volumen de interacción, en donde su profundidad y forma se ve afectado por la composición de la muestra, luego estas señales son procesadas por un ordenador, para luego poder ser visualizadas en la pantalla de un computador (Ipohorski & Bozzano, 2013).



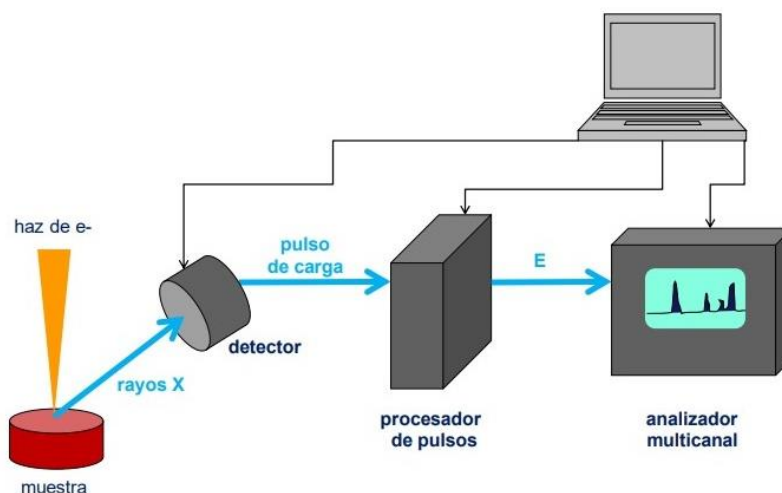
**Figura 5.** Esquema del volumen de interacción y las señales producidas

Fuente:(Ipohorski & Bozzano, 2013)

### 2.7.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Esta técnica analítica permite la caracterización química del sólido, mediante la interacción de los rayos X provenientes de la muestra, para lo cual se bombardea con un haz de rayos X o electrones excitando así los átomos cercanos al núcleo de la muestra, creando un espacio electrónico, un electrón del nivel energético superior cubre ese espacio, la diferencia de energía entre el nivel alto y bajo se emite en forma de rayos X, esta energía es registrada por un espectrómetro de energía dispersiva, generando un espectro de rayos X con picos únicos debido a que cada muestra posee un estructura atómica diferente (L. López, 2012).





**Figura 6.** Esquema básico EDS

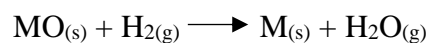
Fuente: (Servicios Técnicos de Investigación, 2012)

#### 2.7.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Es una técnica analítica que ha incrementado su importancia en la caracterización de materiales catalíticos como: óxidos metálicos, óxidos metálicos mixtos y óxidos metálicos dispersados en un soporte, se utiliza para encontrar las mejores condiciones de reducción, conocer el número y tipo de especies reducibles, comprensión de fenómenos de la interacción metal-soporte, entre otros, también proporciona información cuantitativa y heterogeneidad de la superficie reducible (Micromeritics, n.d.).

En esta técnica a un sólido que puede ser un óxido de algún metal, se le aplica un incremento de temperatura programada con una mezcla gaseosa, comúnmente se utiliza un gas reductor como el hidrógeno ( $H_2$ ) diluido en un gas inerte que puede ser nitrógeno ( $N_2$ ) o argón (Ar), monitoreando

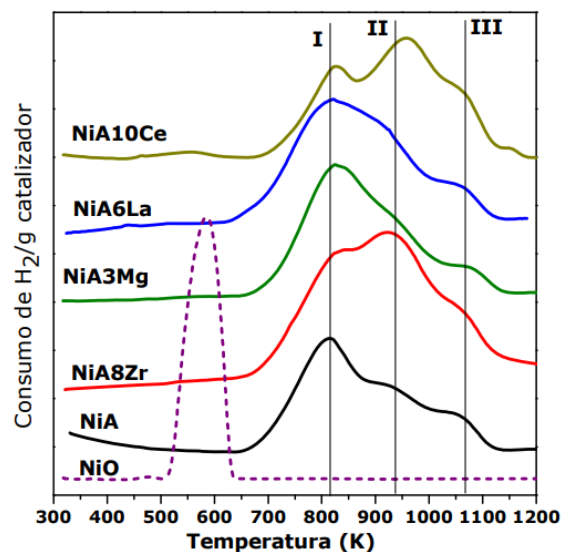
la velocidad de reducción a la salida del reactor. Generalmente la ecuación de la reducción de un catalizador se presenta como está en la ecuación 2 (Sánchez, 2008).



**Ecuación 2.** Reacción química general de un catalizador

Fuente: (Sánchez, 2008)

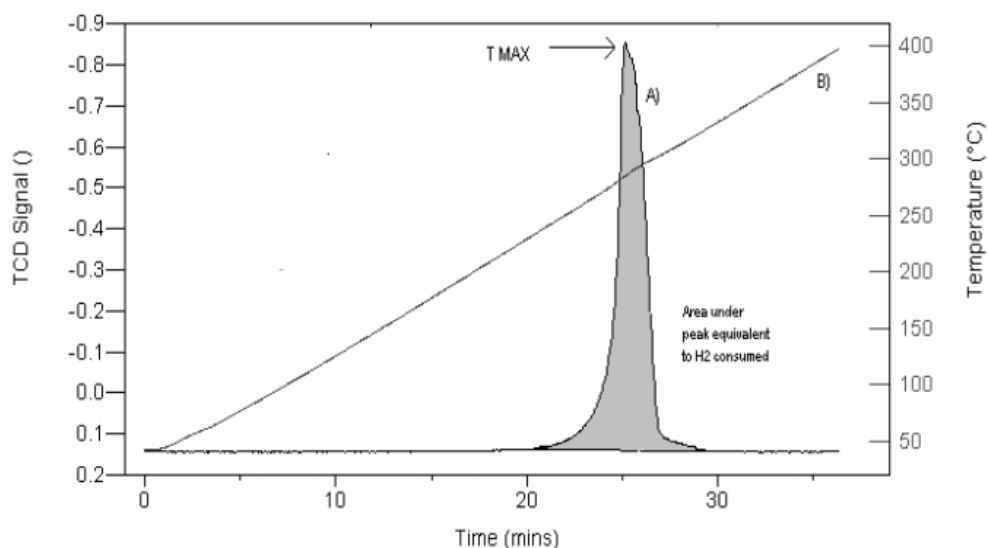
En la figura 7 se puede observar un pico alto el cual nos indica la temperatura a la cual hay una tasa máxima de reducción, conocido como perfil de reducción a temperatura programada, la gráfica (A) corresponde a la salida de la señal TCD y la gráfica (B) la temperatura, ambas en función del tiempo, con una tasa de calentamiento de 10 °C hasta llegar a los 400 °C (Micromeritics, n.d.) .



**Figura 7.** Perfil de reducción a temperatura programada

Fuente: (Micromeritics, n.d.)

Los perfiles de consumo de hidrógeno por gramo de catalizador utilizando un patrón NiO, se muestran en la figura 8 (Sánchez, 2008).



**Figura 8.** Perfil de reducción a temperatura programada del NiO

Fuente:(Sánchez, 2008)

### 2.7.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica analítica nos permite realizar el análisis cuantitativo y cualitativo de cualquier material para la identificación de fases cristalinas, con gran exactitud.

Se basa en inducir un haz de rayos x sobre una muestra preparada, midiendo los ángulos a los cuales se difracta una longitud de onda  $\lambda$  de rayo x definida. El fenómeno de la difracción puede

explicar mediante la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot L \cdot \sin \theta$$

***Ecuación 3.*** Ley de Bragg

Fuente: (Sánchez, 2008)

Donde:

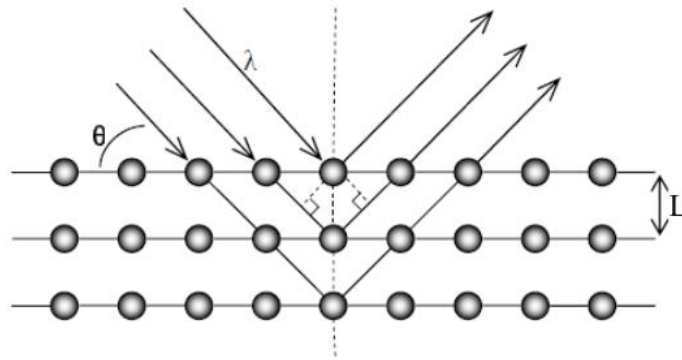
$n$  = orden de reflexión (número entero)

$\lambda$  = longitud de onda incidente

$L$  = distancia interplanar

$\theta$  = ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra (Sánchez, 2008).

Cada muestra cristalina posee características determinadas, como la distancia entre planos atómicos, por lo tanto se obtiene un difractograma único para cada muestra, así en la ecuación 3 se varia el ángulo  $\theta$  para encontrar las distancias  $L$  únicas de la muestra, siempre y cuando se conozca  $\lambda$  (Sánchez, 2008).



**Figura 9.** Representación de la difracción de rayos X sobre diferentes planos de un cristal

Fuente: (Sánchez, 2008)

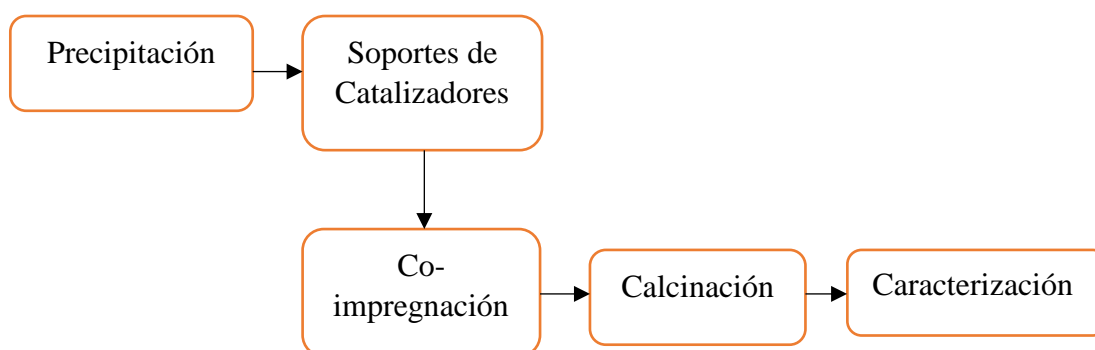
Sus aplicaciones son en el campo de la Cristalografía, Metalurgia, Mineralogía, Estratigrafía, Petrología y Geoquímica, Ciencia de Materiales, Ciencias Ambientales, Geotecnia, entre otros (Villavicencio, 2016).

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

#### 3.1 Metodología de desarrollo del proyecto

Las etapas para realizar la experimentación son: precipitación, preparación de los soportes de catalizadores, Co-impregnación, calcinación y caracterización.



*Figura 10.* Obtención precursores de catalizadores

#### 3.2 Reactivos, Materiales y Equipos

##### 3.2.1 Reactivos

A continuación, en la en la tabla 2 se presentan los reactivos químicos y sus características principales como fórmula, pureza y marca procedente, utilizados durante la fase de experimentación, todos los reactivos permanecieron almacenados bajo las condiciones adecuadas.

**Tabla 2**  
*Reactivos químicos*

Reactivo	Fórmula	Pureza	Marca
Ácido Oxálico dihidratado	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	99.5%	LOBA Chemie®
Hidróxido de Sodio	NaOH	99.0%	Merck®
Agua Destilada	$H_2O$	99.5%	ALCO LINEX

### 3.2.2 Materiales y equipos

La presente investigación utiliza materiales y equipos que están disponibles en la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE, del campus politécnico Gral. Guillermo Rodríguez Lara, pertenecientes a los laboratorios de Ingeniería Petroquímica, con la debida solicitud y autorización de los encargados de cada Laboratorio y se utilizan en el tiempo establecido.

A continuación, en la tabla 2 y tabla 3 se presenta de una forma general los materiales y equipos empleados respectivamente, durante el proceso de experimentación.

**Tabla 3**  
*Materiales empleados*

Materiales	Marca
Material de vidrio	Pyrex®
Material cerámico	
Material metálico	

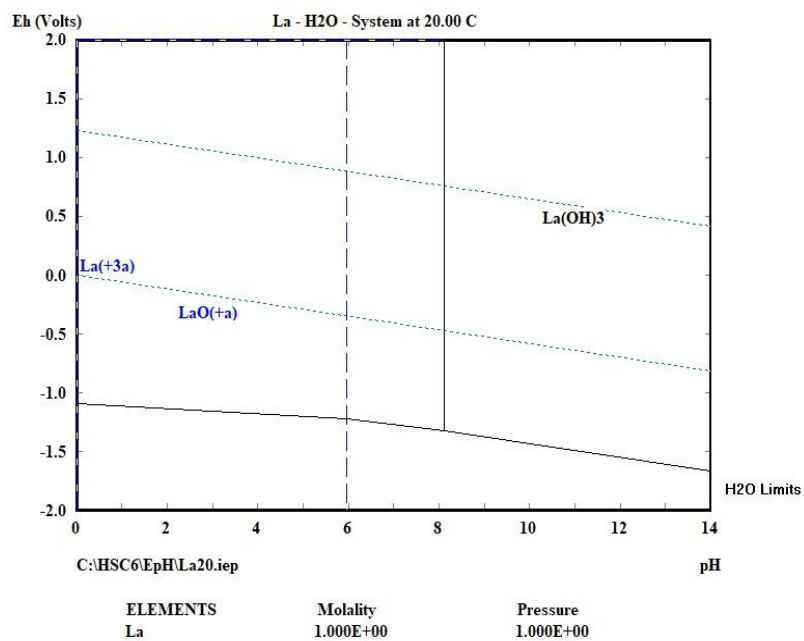
**Tabla 4**  
*Equipos empleados*

<b>Equipos</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Plancha de Calentamiento y agitación	BOECO	
Estufa	ESCO	Isotherm
Mufla	HYSC	MF - 05
Balanza semi analítica	BOECO	BPS 40 Plus
Campana extractora de gases		
pH metro	BOECO	BT - 675

### **3.3 Precipitación**

La solución (500 mL) con alto contenido de lantano aluminio y trazas de hierro, níquel, procedente de los lixiviados de catalizadores agotados pasa a la etapa de precipitación, en dónde se utilizará como agente precipitador el ácido oxálico (17,5 gr) con una relación molar ácido oxálico: lixiviado de lantano 1:1.8 (Chi & Xu, 1999) y ajustando el pH con la adición de 8 gr de hidróxido de sodio (NaOH) hasta obtener un valor de 2.5, para así obtener oxalato de lantano (sólido) (Innocenzi, 2014) como se puede apreciar en la figura 11, el rango para la precipitación está en le rango de pH entre 0 y 3, además la precipitación se llevará a cabo con una temperatura de precipitación de 28 ° C y una velocidad de agitación a 400 rpm (Rattanaphra, 2013) y en el lapso de una hora (Chi & Xu, 1999).





**Figura 11.** Diagrama de Pourbaix Lantano a 20 °C



**Figura 12.** 500 mL de  
lixiviado



**Figura 13.** Equipo para la precipitación controlada



**Figura 14.** Lixiviado a pH 2.50 y 27.9 °C

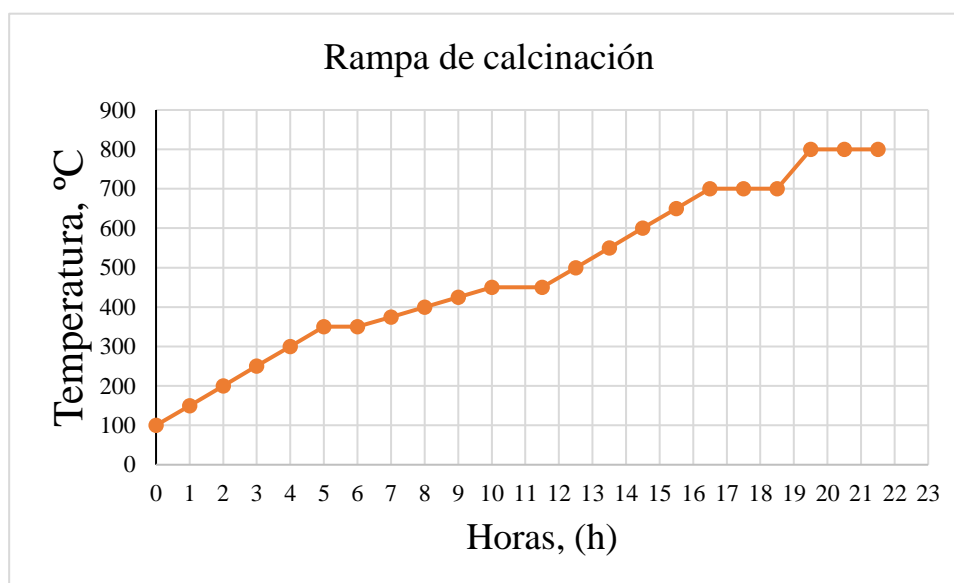


**Figura 15.** Sólido obtenido después de la precipitación controlada

Para la precipitación del hidróxido de aluminio, se ajusta el pH de la misma solución entre 5.0 y 5.3 con hidróxido de sodio a una velocidad de agitación de 270 rpm y a temperatura ambiente de 21 °C (Balintova & Petrilakova, 2011). Los precipitados obtenidos se filtran y secan a temperatura ambiente por un tiempo de 12 horas.

### **3.4 Calcinación Oxalato de Lantano**

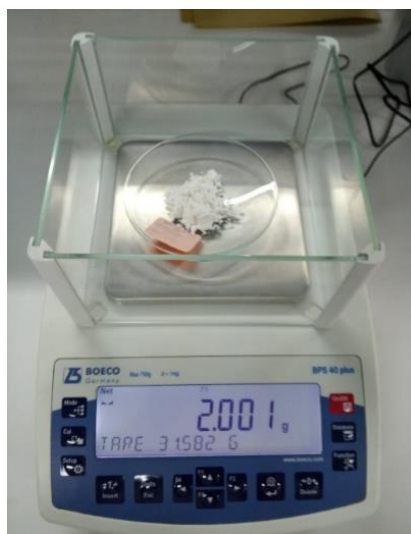
En esta etapa se utiliza una mufla para obtener óxido de lantano mediante la calcinación del oxalato de lantano obtenido en la etapa de precipitación, empleando la rampa que se muestra en la figura 16; manteniendo constante la temperatura durante 3 horas a 800 °C en presencia de aire (Rattanaphra, 2013).



**Figura 16.** Rampa de calcinación



**Figura 17.** Sólido calcinado  
en la mufla a 800°C



**Figura 18.** Sólido obtenido después de la calcinación

### 3.5 Co-Impregnación

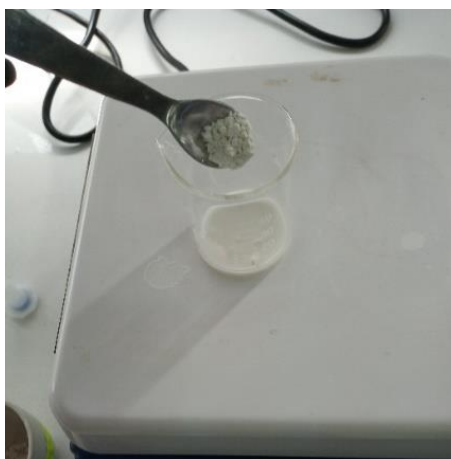
Antes de realizar la co-impregnación se realiza un análisis previo por absorción atómica para conocer la concentración de hierro, níquel y aluminio presente en la solución remanente de lixiviado, los resultados de concentración se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5**  
*Análisis fisicoquímicos del lixiviado remanente*

Determinación	Unidades	Método	Resultado
Hierro Total	mg/L	APHA 3111 B	9,246
Níquel	mg/L	PNE/DPEC/A/SM 311 B	2,519
Aluminio	mg/L	APHA 3111 B	115,235

Como se puede corroborar con los resultados de los análisis, el lixiviado tiene un alto contenido de aluminio y trazas de hierro y níquel.

Después se realiza la co-impregnación mediante el contacto entre el sólido y el lixiviado como se observa en la figura 19, la mezcla se mantiene durante 5 horas a temperatura ambiente y agitación suave. El sólido obtenido con impregnación de níquel y hierro es secado en una estufa a 120 °C por 2 horas.



*Figura 19.* Co-impregnación con la solución remanente de Fe y Ni

### **3.6 Calcinación Precursor Catalizador**

En esta última etapa de la experimentación, 1.208 gr de sólido impregnado con la solución remanente de Fe-Ni es calcinado en una mufla marca HYSC a 450 °C durante 4 horas (Sánchez, 2008). Finalmente se obtuvo 1.301 gr de precursor de catalizador para ser analizado mediante las técnicas analíticas.



**Figura 20.** Precursor de catalizador

### **3.7 Reducción a Temperatura programada del sólido co-impregnado**

Para poder determinar el número de especies reducidas de los precursores de catalizadores Fe-Ni soportados en  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  se utilizará la técnica de reducción a temperatura programada (TPR), una vez realizado el pretratamiento de la muestra para eliminar el posible contenido de agua, una masa de 0.3435 gr ingresa al reactor en forma de “U”, con las siguientes condiciones de operación,  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de un flujo de 10% v/v de  $\text{H}_2$  (g) en argón e incrementando la temperatura desde los  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta los  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (Sabaj, 2010). Manteniendo los  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  constante por un tiempo de 10 minutos para obtener una línea base estable y una mejor resolución de los picos, como se podrá observar en los espectros.

### **3.8 Morfología de los precursores de catalizadores**

Para conocer la estructura morfológica, es decir, la forma y tamaño de partícula de los precursores de catalizadores a base de Fe, Ni, La y Al, se emplea la técnica analítica de microscopía electrónica de barrido (MEB) (Villavicencio, 2016), empleando un equipo marca ZEISS modelo DSM-960A del año 1995, en el Centro de Microscopía Electrónica de Barrido de la Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE campus Sangolquí.

### **3.9 Estructura de los precursores de catalizadores**

La estructura de los precursores de catalizadores a base de Fe, Ni, La y Al se puede determinar con la técnica analítica de Difracción de Rayos X (XRD). Estos análisis se los realizó en la Universidad de las Fuerzas Armadas – ESPE, campus Sangolquí, en el Laboratorio de Caracterización de Nanomateriales del Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CENCINAT) con Difractómetro de Rayos X marca PANalytical EMPYREAN®, con la base de datos es PAN-ICSD.



## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

#### 4.1 Caracterización de los precursores de Catalizadores

La caracterización de los sólidos obtenidos después de la calcinación se realizó mediante las técnicas analíticas de: Reducción a Temperatura Programada (TPR) para conocer el número de especies reducidas, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) para determinar la morfología y composición química y Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la estructura de los precursores de catalizadores.

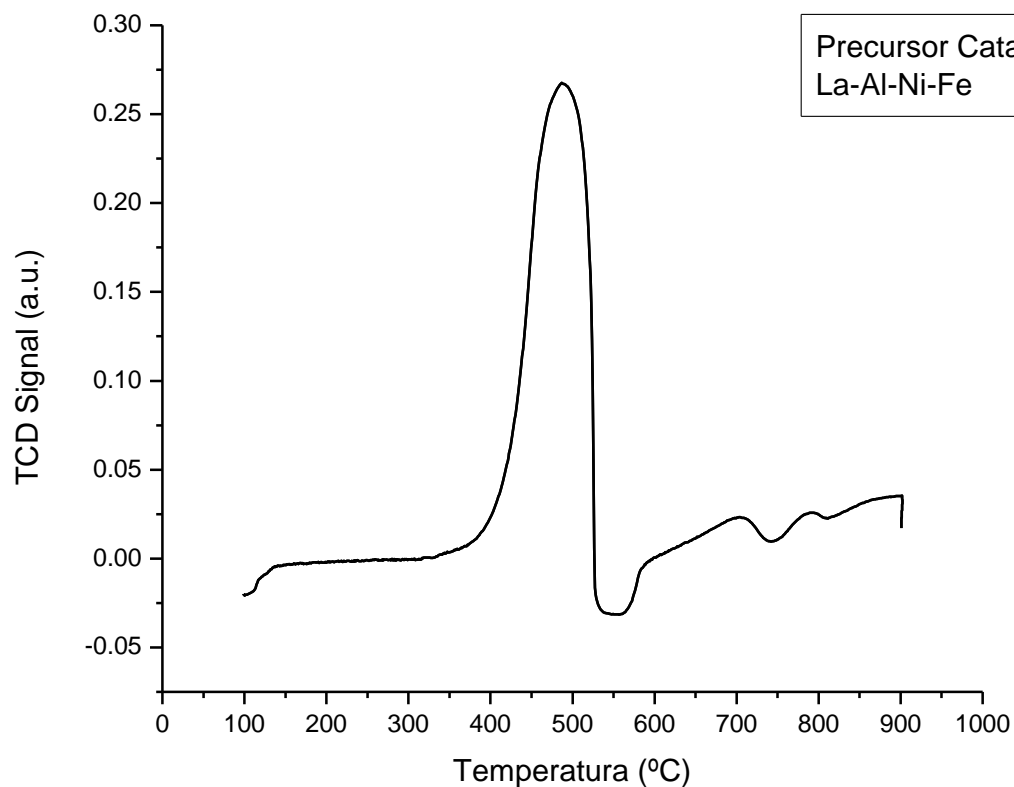
#### 4.2 Reducción a Temperatura Programada

##### 4.2.1 Número de especies reducidas de los precursores

Para conocer el número de especies reducidas de la muestra se llevó a cabo el análisis de Reducción a Temperatura Programada en el laboratorio de Catálisis de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador con las siguientes características del equipo: marca Micromeritics®, modelo AutoChem II 2920, acoplado con un detector de conductividad térmica (TCD).

En la figura 21 se observa el perfil de reducción registrado a temperatura programada del precursor de catalizador después de haber realizado la co-impregnación y el tratamiento térmico a

450 °C, en dónde se puede ver dos consumos de hidrógeno principales, los cuales según los resultados proporcionados (ver Anexo 2) corresponden a 486.477 °C y 694.636 °C.



**Figura 21.** Perfil de reducción del sólido calcinado a 800 °C

Con la ayuda de la deconvolución de la curva se puede comprobar la presencia de dos picos de reducción principales para el análisis de consumo de hidrógeno como se puede observar en la figura 22, con centro de los picos en 480 °C y 682 °C.

En el primer pico se evidencia una reducción comprendida en el rango de 400 °C y 500 °C aproximadamente, lo cual corresponde a la interacción del Ni con el  $\text{La}_2\text{O}_3$  y lleva consigo el

segundo paso reductivo del óxido mixto níquelato de lantano ( $\text{LaNiO}_3$ ), como se muestra en la ecuación 4, cuya reducción se da a bajas temperaturas debido a la baja interacción con el soporte de La (Rodríguez, 2003), lo cual se reporta también por otros autores en investigaciones realizadas.

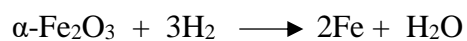


***Ecuación 4.*** Reducción del Níquelato de Lantano

Fuente: (Lugo,2012)

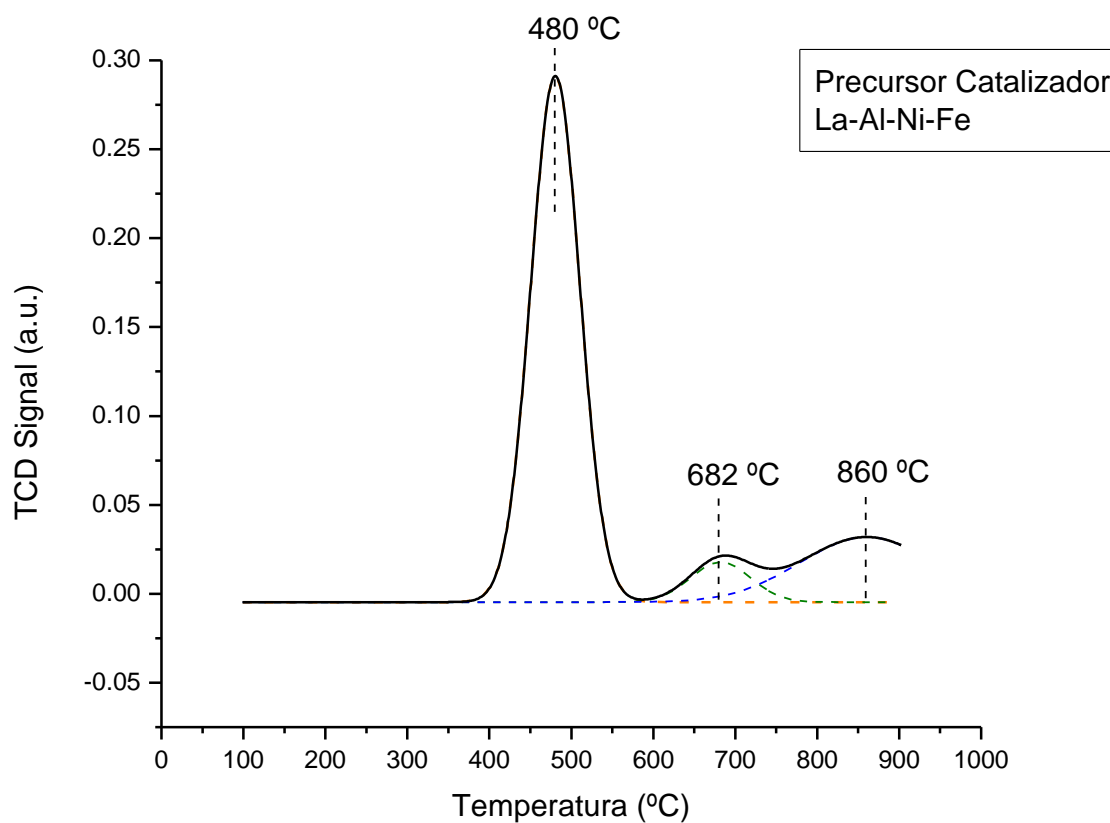
En el segundo pico se evidencia la reducción de especies del NiO debido a que el pico se encuentran entre el rango de 600 °C y 800 °C, esto se debe a la fuerte interacción con los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a mayor temperatura existe mayor interacción con el soporte y a menor temperatura el Ni tiene baja interacción, como se lo mencionó anteriormente con la interacción con La, no hay presencia el óxido níquel (NiO) debido a que su reducción es por debajo de los 500 °C (Castro & Iriarte, 2011), según trabajos realizados su rango está entre los 360°C y 400 °C, lo cual concuerda con la investigación realizada por (Sánchez, 2008) y (Montañez, 2011).

Sin embargo también puede ocurrir la reducción del  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 2Fe como se muestra en la ecuación x, según investigaciones la temperatura de reducción es a 716 °C, la reducción a temperaturas mayores es debido a la sustitución del Fe en la estructura del Fe, verificando así la formación de un óxido mixto de Ni- Fe (Cotillo, Picasso, & Sun Kou, 2017).



**Ecuación 5.** Reducción del  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fuente: (Cotillo,2017)



**Figura 22.** Deconvolución del perfil de reducción

Para el porcentaje de contribución se toma en cuenta el consumo de hidrógeno por gramo de catalizador, que se lo puede obtener mediante el área bajo los picos de reducción, el cual corresponde a un total de  $110.2202 \text{ cm}^3/\text{gr}$ . En el primer pico a  $486 \text{ °C}$  existe un consumo de  $76.27 \text{ cm}^3/\text{gr}$ , en el segundo pico hay un consumo menor debido a la presencia de un metal con la

interacción del soporte el cual corresponde a un consumo del  $34.9530 \text{ cm}^3/\text{gr}$ , esto se puede corroborar con la investigación realizada por Lugo en 2012, en dónde obtienen óxidos mixtos de NiO/MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variando la composición del soporte, con el porcentaje de contribución también podemos calcular la cantidad de especies reducidas en  $\text{mmol H}_2/\text{gr}$  como se presenta en la tabla 6.

**Tabla 6**  
*Resultados de reducción a temperatura programada*

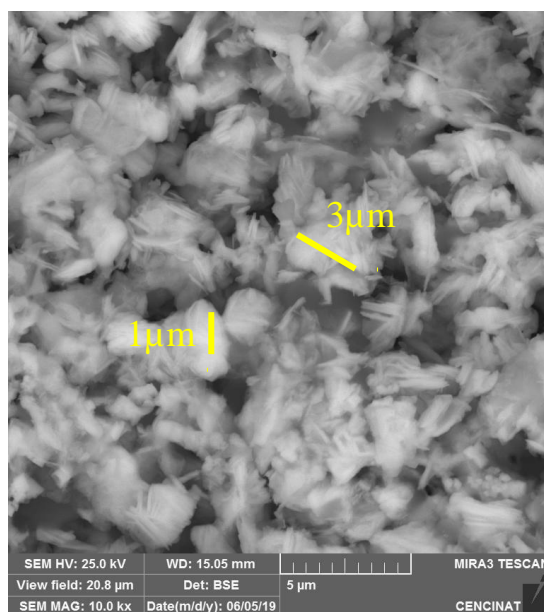
Pico #	Temperatura °C	Consumo de H <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /gr)	Contribución (%)	Cantidad de especies reducidas (mmol H <sub>2</sub> /gr)
1	486	75.2693	68.296	3.35843
2	694	34.9530	31.704	1.56124

### 4.3 Morfología de los precursores con Microscopia Electrónica de Barrido

#### 4.3.1 Morfología del sólido precipitado

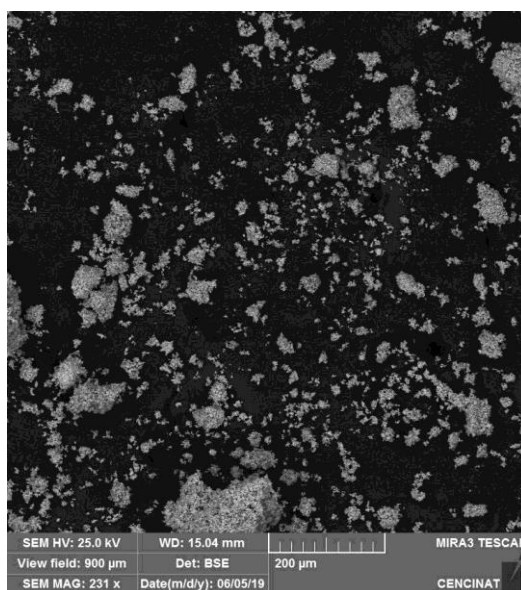
Las micrografías de MEB permiten observar la morfología de los precursores a diferentes ampliaciones, después de haber realizado la calcinación a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , la co-impregnación, tratamiento térmico a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  y el análisis por Reducción a Temperatura Programada.

Por ejemplo, en la figura 23, las partículas presentan una forma irregular y estructura cristalina, diferente tamaño de grano comprendidos entre  $2 \mu\text{m}$  y  $3 \mu\text{m}$ , también se puede observar la aglomeración de las partículas, con pequeñas ramificaciones, debido a que el método de obtención del sólido fue por precipitación.



**Figura 23.** Micrografías MEB del sólido precipitado con amplificación de 10.0 kX

En la Figura 24 la micrografía está con una amplificación de 231 kX, se puede observar que las partículas forman un aglomeraciones heterogéneas y tamaños de partícula máxima de 200 μm.



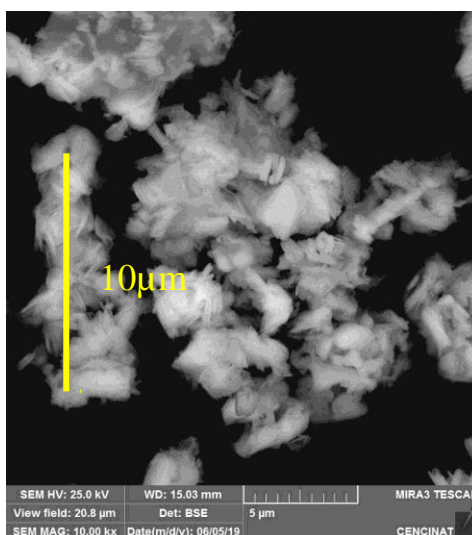
**Figura 24.** Micrografía MEB del sólido precipitado con amplificación de 231 X

### 4.3.2 Morfología del sólido después de la calcinación a 800 °C

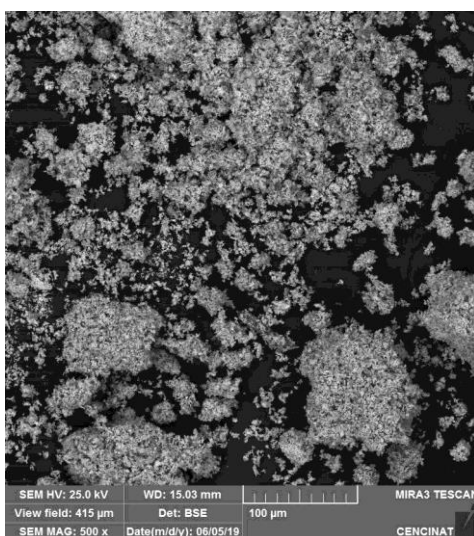
Las figuras 25 y 26 corresponden a las micrografías del sólido después de haber sido calcinado a 800 °C, con ampliificaciones de 10.00 k X y 500 X respectivamente, en donde por efecto de la temperatura las partículas han cambiado un poco su forma y su tamaño.

En la figura 25 las partículas están aglomeradas, poseen puntas pequeñas en forma de aguja de forma asimétrica de un manera entrecruzada, de forma irregular, con un tamaño de partículas comprendido entre 3  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ , además presenta una morfología no uniforme, con estructura de forma cristalina lo cual se comprobará mediante el análisis por Difracción de Rayos X.

En la figura 26, se observa que el mayor tamaño de partícula es de 250  $\mu\text{m}$  aproximadamente, presenta acumulación de partículas un poco homogénea, debido a que las partículas no se encuentran muy dispersas y de forma superficial irregular.



**Figura 25.** Micrografía después de la calcinación a 800 °C a 10.00 kX

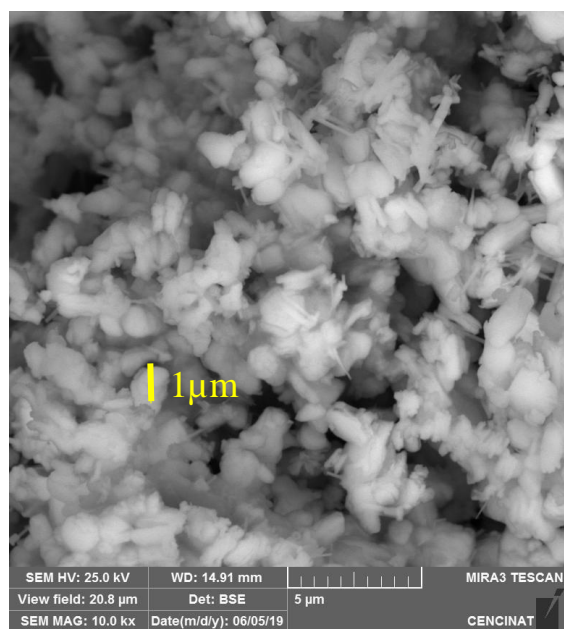


**Figura 26.** Micrografía después de la calcinación a 800 °C a 500X

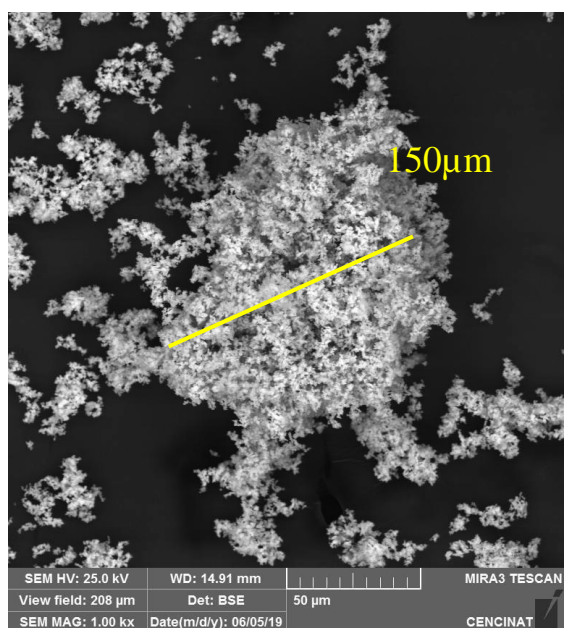
### 4.3.3 Morfología del precursor después del análisis TPR

A continuación, la figura 27 y 28, con una amplificación de 10.0 k X y 1.00 k X respectivamente, corresponden a las micrografías del precursor de catalizador luego de haber sido realizado el análisis por Reducción a Temperatura programada a 900 °C, como se observa existe una modificación en su forma por efecto de la temperatura, hay agregados muy pequeños de forma semiesférica y uniformes, granos en barra (Haron, Wisitsoraat, Sirimahachai, & Wongnawa, 2018) de manera menos compacta (Zhang, Ji, Zhou, Zhao, & Lan, 2012), además se puede observar similitud con la micrografía de la figura 29 que corresponde al óxido de lantano con alúmina realizado por Pankaj Singh en 2005, no obstante aún existe la presencia de pequeñas puntas; el tamaño de partículas están comprendidas entre 1 μm y 150 μm.

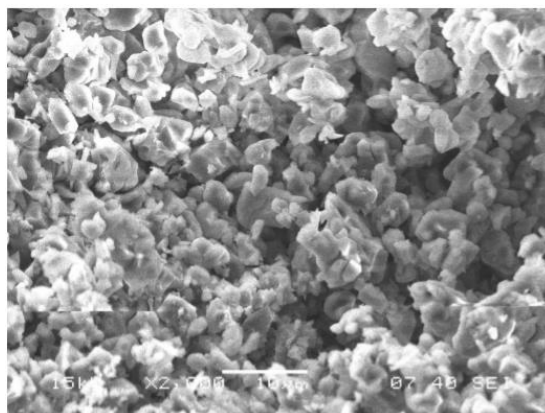




**Figura 27.** Micrografía a 10.0 kX después de TPR



**Figura 28.** Micrografía a 1.00 kX después de TPR



**Figura 29.** Óxido de Lantano

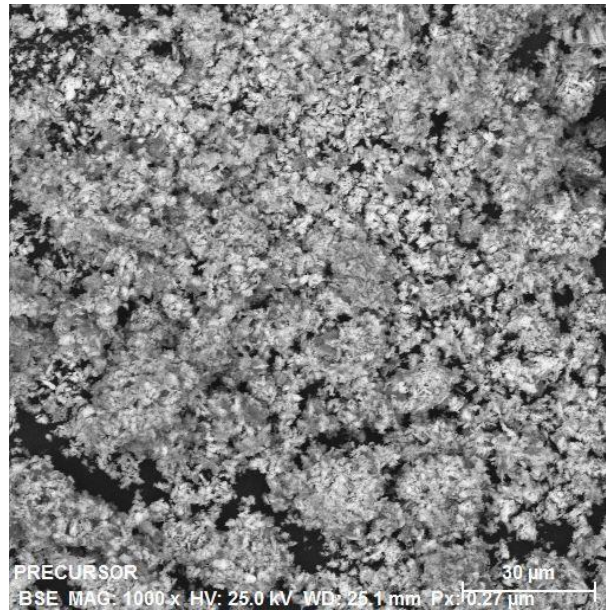
Fuente: Singh, 2005

#### **4.4 Espectroscopía de Energía Dispersiva**

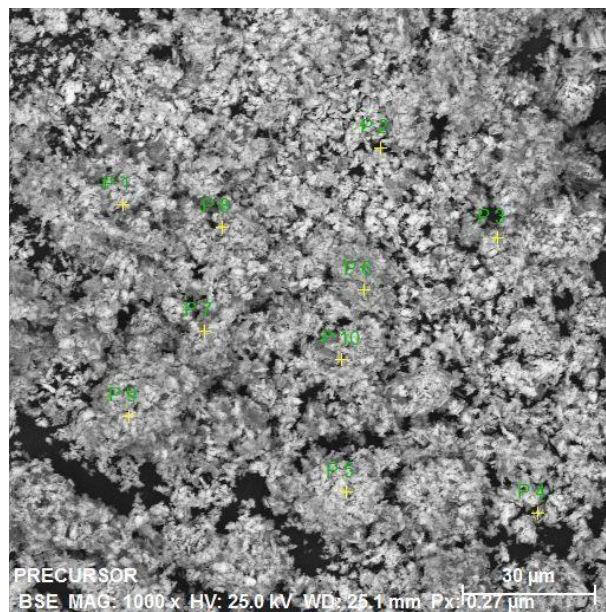
##### **4.4.1 Composición química superficial del precursor después de la calcinación a 800 °C**

Mediante el análisis por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) se conoció la composición química del precursor después de ser sometido a calcinación a 800 °C por 23.5 horas, con las siguientes micrográficas mostradas en las figuras 30 y 31, los porcentajes en masa de composición química se muestran en la tabla 7 con la elección de 10 puntos.

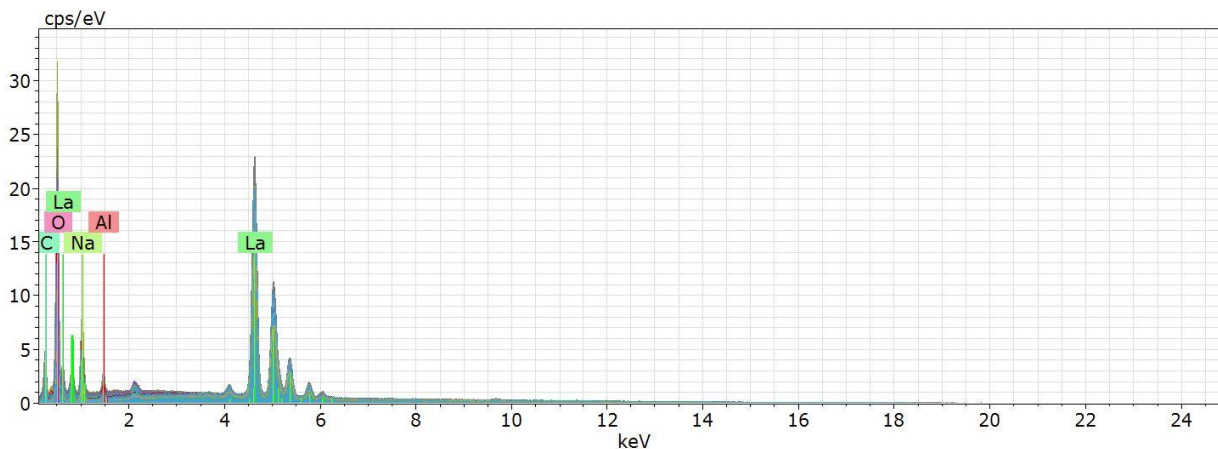
Además como se puede observar en la figura 32, en el patrón de EDS los elementos detectados son: La, Al, Na, O, C, en dónde el Lantano fue el elemento que se esperaba estuviese en mayor porcentaje en masa presente en la muestra después de su respectiva calcinación, lo que demuestra que se tiene un óxido de lantano y se puede utilizar como soporte, además esto se puede corroborar con el análisis por Difracción de Rayos X, el aluminio presente y los otros elementos están en un porcentaje bajo.



*Figura 30.* Micrografía EDS a 1000X



*Figura 31.* Micrografía EDS 1000X con puntos



**Figura 32.** Espectro EDS del sólido calcinado a 800 °C

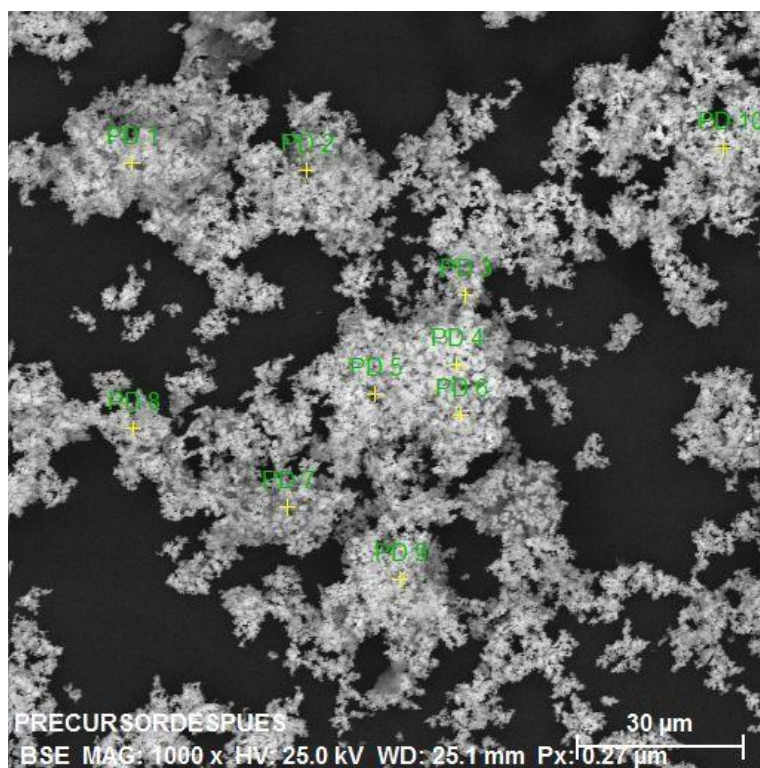
**Tabla 7**

*Composición química después de calcinación a 800 °C*

Pico	C	O	Na	Al	La
P 1	7.162114	25.32996	9.383417	0.999908	58.76386
P 2	19.19764	38.56012	6.926351	1.082476	39.9848
P 3	9.909716	22.92906	8.9703	1.369241	62.66909
P 4	20.10968	23.62169	5.088466	0.819346	57.29703
P 5	8.532375	30.81404	11.66155	1.143157	51.11752
P 6	14.21197	41.55564	4.470654	1.068502	50.3743
P 7	14.11435	49.1786	9.466156	1.293331	42.0149
P 8	7.971875	33.65263	12.15709	1.340319	47.02706
P 9	12.90848	42.2119	6.176215	1.498944	50.47192
P 10	12.09792	39.3026	8.582115	2.474336	46.0505

#### 4.4.2 Composición química superficial del precursor después del análisis TPR

La figura 33 corresponde a la micrografía del precursor después de haber realizado la co-impregnación y el tratamiento térmico a 450 °C, con la elección de 10 puntos, como se puede observar en la tabla 8, en dónde el pico 1 (PD1) muestra el mayor porcentaje en masa de Lantano siendo un 64.42 %.

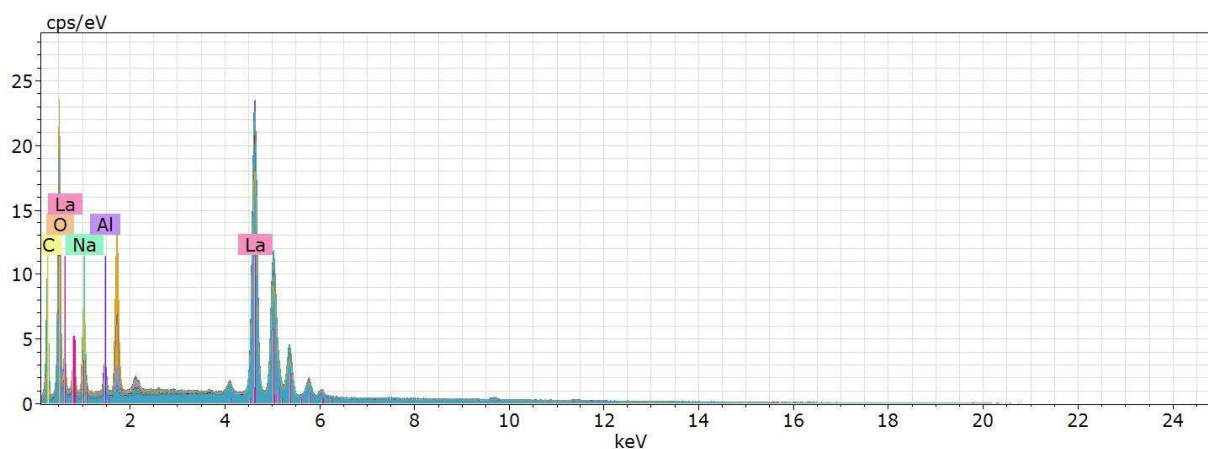


**Figura 33.** Micrografía EDS con magnificación 1000 X

**Tabla 8***Composición química del precursor después del análisis TPR*

<b>Spectrum</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>Al</b>	<b>La</b>
<b>PD 1</b>	21.16431	30.48425	2.027157	1.194442	65.42152
<b>PD 2</b>	22.41854	39.77425	2.916583	0.522347	49.97571
<b>PD 3</b>	19.62092	42.34248	2.674576	1.131959	50.80761
<b>PD 4</b>	8.276591	39.92099	11.98438	1.52947	43.63804
<b>PD 5</b>	22.42157	31.62889	1.038376	0.819548	61.6742
<b>PD 6</b>	9.713625	34.06172	11.14293	1.789325	57.03076
<b>PD 7</b>	14.10749	40.14488	10.15104	0.860971	49.46952
<b>PD 8</b>	25.15797	32.25719	1.541277	1.353019	60.09288
<b>PD 9</b>	18.60186	36.60567	1.821341	2.300181	53.96462
<b>PD 10</b>	33.79767	38.25248	1.029094	0.698579	46.74433

También en la figura 34 está su espectro de EDS después de realizar la Reducción a Temperatura Programada en dónde se observa la presencia de La, Al, C, O, Na. En dónde la mayor presencia en porcentaje en masa corresponde al Lantano, la presencia de los otros elementos es en menor porcentaje.

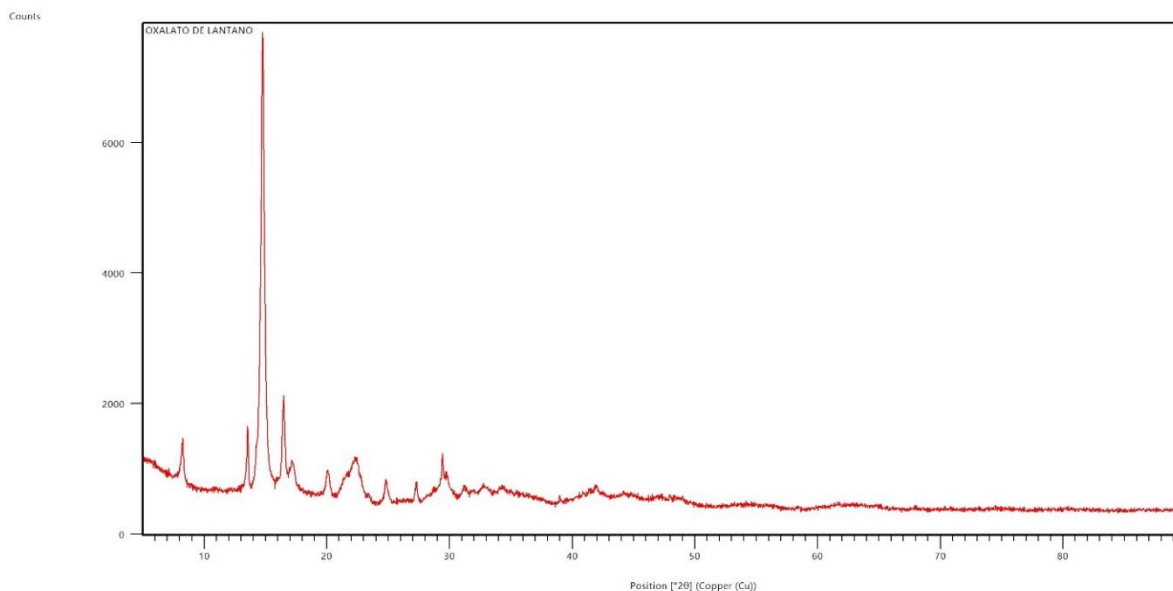


*Figura 34.* Espectro sólido después del TPR

## 4.5 Difracción de Rayos X

### 4.5.1 Estructura del sólido después de la precipitación

Para la caracterización del sólido obtenido después de haber sido precipitado con ácido oxálico, se utilizó una masa de 1 gr, los patrones del difractograma en la figura 35 están bien definidos en los ángulos ( $2\theta$ ):  $15.0^\circ$ ;  $16.4^\circ$ ;  $13.7^\circ$ , sin embargo, no existe un compuesto puro debido a que el software no puede realizar la identificación, se trata de una mezcla de varios compuestos de Lantano.

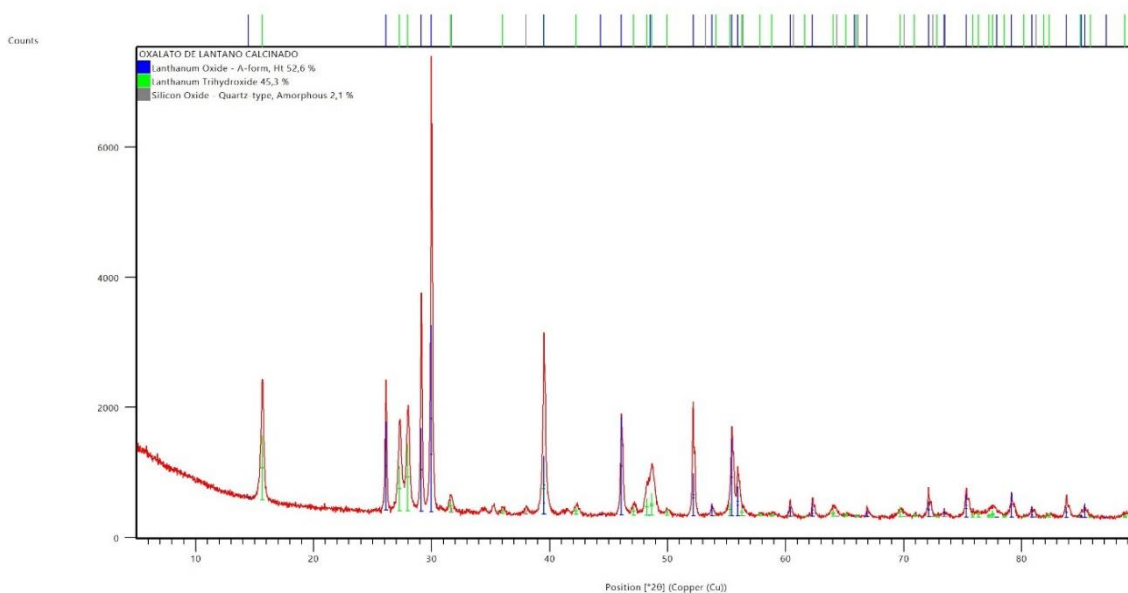


**Figura 35.** Espectro del sólido precipitado

#### 4.5.2 Estructura del Óxido de Lantano

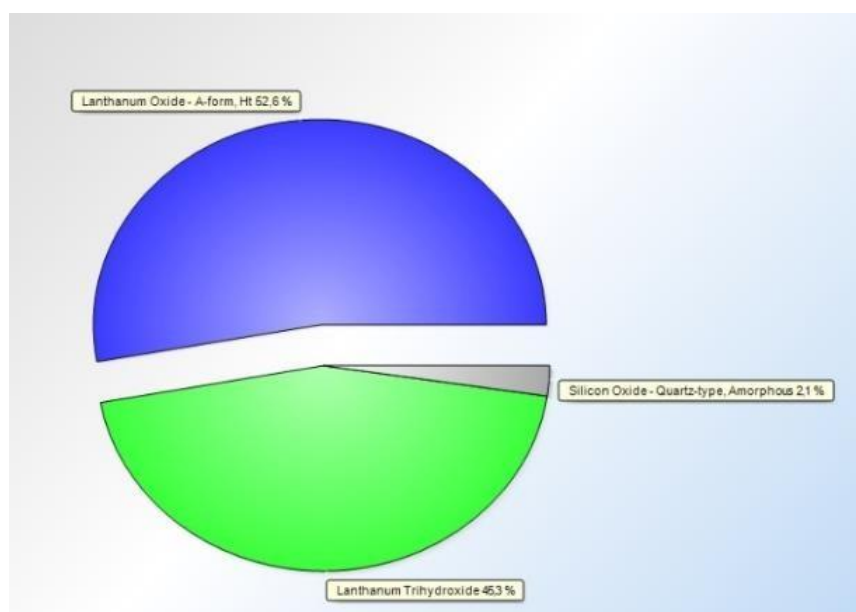
En la figura 36, se muestra el difractograma del sólido precipitado después de ser calcinado a 800 °C, con lo que se evidencia la presencia de óxidos de lantano, que son los compuestos de interés, debido a que sus picos máximos ( $2\theta$ ): 29.951° mostrados están bien definidos dando como resultado los siguientes compuestos: óxido de lantano, trióxido de lantano. De acuerdo a los resultados por difracción de Rayos X, los parámetros cristalográficos y su estructura se muestran en la tabla 9 como: la estructura cristalina hexagonal, volumen de poro y densidad, estos parámetros obtenidos se pueden corroborar con los estudios realizados por Zhang et al, (2012).





**Figura 36.** Espectro después del óxido de Lantano

El análisis de Rietveld en la figura 37 nos da el porcentaje de cada compuesto presente en el sólido calcinado, en dónde el color azul representa el 52.6% de óxido de Lantano, el color verde el 45.3% de Trióxido de Lantano y el color gris el 2.1% de óxido de silicio. El residuo de identificación se encuentra correcto y esto nos da una seguridad sobre el resultado, adicional a eso se puede comparar con los resultados de MEB y EDS.



**Figura 37.** Composición química del sólido calcinado

**Tabla 9**

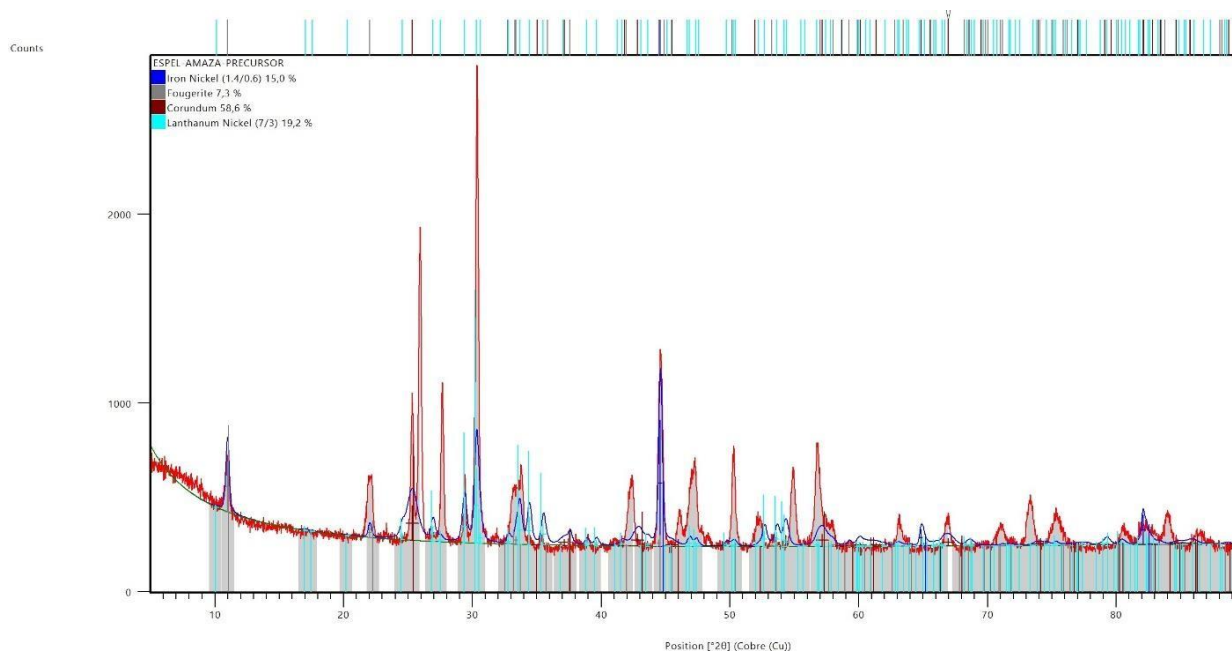
*Parámetros cristalográficos del  $\text{La}_2\text{O}_3$*

Sistema cristalino	Hexagonal
Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo Espacial	P-3 m 1
Número de grupo espacial	164
a (Å)	3,9380
b (Å)	3,9380
c (Å)	6,1360
Alpha (°)	90,0000
Beta (°)	90,0000
Gamma (°)	120,0000
Densidad calculada ( $\text{gr.cm}^{-3}$ )	6,56
Volumen de poro ( $10^6 \text{pm}^3$ )	82,41
Z	1,00

### 4.5.3 Morfología del precursor de catalizador después de la co-impregnación

En la figura 38 se muestra el difractograma obtenido para el precursor de catalizador después de la co-impregnación y tratamiento térmico a 450 °C, en dónde se identifica los compuestos: Hierro, Níquel, Fougerita, Corindón, Níquel de Lantano. El corindón es un compuesto formado por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y la Fougerita por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como se puede observar hubo incorporación del Fe y Ni de las soluciones remanentes de lixiviado.

Los picos están bien definidos lo que indica una alta cristalinidad, la estructura que presentan es hexagonal, sin embargo, el compuesto de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presenta una estructura cúbica y la fase Fe-Ni un volumen de poro bajo en comparación con los otros compuestos, en  $(2\theta)$ : 44.762°; se verifica la presencia de Ni, los parámetros cristalográficos como volumen de poro, densidad calculada, grupo espacial se muestran en las tablas 10, 11, 12 y 13.



**Figura 38.** Espectro sólido después de la co-impregnación

Los resultados obtenidos se pueden comparar con las siguientes investigaciones: la primera realizada por Cotillo et al, (2017), sobre catalizadores basados en  $Ni_xFe_{1-x}O_4$ , por ejemplo en su estudio los difractogramas muestran picos definidos en los ángulos ( $2\theta$ ): 19.2; 30.5; 35.7; 57.5, en 2018 Haron y colaboradores realizan la síntesis y caracterización de perovskitas  $LaMO_3$  ( $M = Al, Co, Fe, Gd$ ) con precipitación química, en dónde la mezcla de los soportes  $La_2O_3$  y  $Al_2O_3$  forman perovskitas de estructura hexagonal.

Sánchez M, en 2008 realiza su trabajo en el capítulo 5 sobre el desarrollo de catalizadores de Ni sobre alúmina modificada con La, con picos de difracción a 46.8 y 66.7 típicos de la fase gamma Alúmina y Goula et al, en 2015 realiza la caracterización de catalizadores a base de Ni / LaAl después de la calcinación, en dónde tiene picos característicos  $2\theta = 35.2^\circ, 47.2^\circ$  y  $67.6^\circ$  (para el Ni / Al), y  $2\theta = 35.1^\circ, 47.1^\circ, 60.02^\circ$  y  $67.4^\circ$  para el Ni/LaAl.

**Tabla 10**  
*Parámetros cristalográficos del  $Al_2O_3$*

Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo Espacial	R – 3 c
Número de grupo espacial	167
Alpha (°)	90,0000
Beta (°)	90,0000
Gamma (°)	120,0000
Densidad calculada (gr.cm <sup>-3</sup> )	3.99
Volumen de poro (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	254.89
Z	6.00

**Tabla 11***Parámetros cristalográficos del La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>*

Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo Espacial	P 63 m c
Número de grupo espacial	186
Alpha (°)	90.0000
Beta (°)	90.0000
Gamma (°)	120.0000
Densidad calculada (gr.cm <sup>-3</sup> )	6.62
Volumen de poro (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	576.56
Z	2.00

**Tabla 12***Parámetros cristalográficos del Fougerita*

Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo Espacial	R - 3 m
Número de grupo espacial	166
Alpha (°)	90.0000
Beta (°)	90.0000
Gamma (°)	120.0000
Densidad calculada (gr.cm <sup>-3</sup> )	2.44
Volumen de poro (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	210.18
Z	3.00

**Tabla 13***Parámetros cristalográficos del Fe-Ni*

Sistema cristalino	Cúbico
Grupo Espacial	I m- 3 m
Número de grupo espacial	229
Alpha (°)	90.0000
Beta (°)	90.0000
Gamma (°)	90.0000
Densidad calculada (gr.cm <sup>-3</sup> )	8.04
Volumen de poro (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	23.42
Z	1.00

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

Mediante las técnicas de caracterización DRX y EDS 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.

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 (LaNiO<sub>3</sub>) es a 486 °C debido a la baja interacción con el soporte de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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.

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) determinó la composición química superficial del precursor después de calcinar el sólido precipitado y luego de realizar la co-impregnación, evidenciando en el primer caso la obtención de óxido de lantano para ser utilizado como soporte y en el segundo la presencia de La, Al, Fe y Ni en el precursor final.

Los precursores de catalizadores según los difractogramas por Difracción de Rayos X presentan estructura cristalina hexagonal, atribuida principalmente al soporte de alúmina.

## 5.2 Recomendaciones

Realizar la co-impregnación con soluciones de hierro y níquel 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.

Para comparar la composición química de los precursores de catalizador se recomienda utilizar la técnica de Fluorescencia de Rayos X.

Efectuar la caracterización de los precursores de catalizador mediante la técnica analítica de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) para conocer su estructura interna.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, A. (2001). *Preparación y caracterización de catalizadores de Pt, soportado en TiO<sub>2</sub>, y ZrO<sub>2</sub>, estabilizados con La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la eliminación de óxido nítrico. Tesis de Pregrado.* Instituto Tecnológico de Toluca. Recuperado de:  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/33/046/33046502.pdf](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/33/046/33046502.pdf)
- Alonso, F., Ramírez, S., Ancheyta, J., & Mavil, M. (2008). Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados: Un caso de estudio. *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 24(2), 55-69. Recuperado de: <https://doi.org/0188-4999>
- Amiri, F., Yaghmaei, S., Mousavi, S. M., & Sheibani, S. (2011). Recovery of metals from spent refinery hydrocracking catalyst using adapted *Aspergillus niger*. *Hydrometallurgy*. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.008>
- Aung, K. M. M., & Ting, Y. P. (2005). Bioleaching of spent fluid catalytic cracking catalyst using *Aspergillus niger*. *Journal of Biotechnology*, 116(2), 159–170. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.10.008>
- Balintova, M., & Petrilakova, A. (2011). Study of pH influence on selective precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Chemical Engineering Transactions*, 25, 345–350. Recuperado de: <https://doi.org/10.3303/CET1125058>
- Ballard, A. E., & Martinson, L. E. (1944). States Patent Office US236463A.
- Carburos Metálicos (2019). Aplicaciones para laboratorios de analítica. Recuperado el 12 febrero de 2019 de: <http://www.carburos.com/industries/Analytical-Laboratories/analytical-lab-applications/product-list/inductively-coupled-plasma-icp->

analyticallaboratories.aspx?itemId=8E471387439C4B518218FC44F3748E3D

Castro, L., & Iriarte, M. E. (2011). Catalizadores sol-gel basados en Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efecto de la preparación y el pretratamiento sobre la performance en el reformado seco de metano. *Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía*, 08(237). Recuperado de: [http://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/2011/hyfuse\\_n\\_2011/trabajos/08-237.pdf](http://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/2011/hyfuse_n_2011/trabajos/08-237.pdf)

Chi, R., & Xu, Z. (1999). A solution chemistry approach to the study of rare earth element precipitation by oxalic acid. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 30(B), 189–195. Recuperado de: <https://doi.org/10.1007/s11663-999-0047-0>

Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. . (2007). Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. In *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* (Second). Recuperado de: <https://doi.org/10.1002/3527602658.ch4>

Cotillo, M., Picasso, G., & Sun Kou, R. (2017). CATALIZADORES BASADOS EN Ni<sub>x</sub> Fe<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO A ETILENO. *Revista Sociedad Química de Perú*, 91–105(1), 410–418. Recuperado de: <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v83n1/a09v83n1.pdf>

Dimas, G. (2015). *Síntesis y aplicación de catalizadores bimetálicos Pt y Pd con Fe sobre alúmina en la desorción del furfural y la hidrogenación del 2-metilfurano. Tesis Doctoral*. Universidad Autónoma de Nuevo León. Recuperado de: <http://eprints.uanl.mx/9200/1/1080215062.pdf>

Fernández, B., Lobo, L., & Pereiro, R. (2018). Atomic Absorption Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Capabilities. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and*

*Chemical Engineering* (3rd ed.). Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14116-2>

Fogler, H. S. (2008). *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. (PEARSON EDUCATION, Ed.) (Cuarta). México D.F.

Frisbie, S. (2014.) Calcinación. Recuperado el 20 de febrero de 2019 de: <http://calcinacion.blogspot.com/2014/02/calcinacion-la-calcinacion-es-el.html>

Gaviria, C., Restrepo, J., & Bustamante, O. (2007). Notas de clase, línea de metales preciosos. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia.

Geus, J. (2007). Catalyst preparation Science and Engineering: production supported catalyst by impregnation and (Viscous) drying. New York Estados Unidos: Taylor & Francis Group.

Goula, M., Charisiou, N., Siakavelas, G., & Papageridi, K. (2015). Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  addition on Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts to produce  $\text{H}_2$  from glycerol. *International Conference "Industrial Waste and Wastewater Treatment and Valorization"*. Recuperado de: [http://uest.ntua.gr/iwwatv/proceedings/pdf/Goula\\_2\\_full\\_paper\\_FINAL.pdf](http://uest.ntua.gr/iwwatv/proceedings/pdf/Goula_2_full_paper_FINAL.pdf)

Goldwasser M., Rivas, M., Pietri, E., Pérez-Zurita, M., Cubeiro, M., Grivobal-Constant, A., & Leclercq, L. Perovskites as catalysts precursors: synthesis and characterization. *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical*, 228(1-2), 325-331 (2005).

Hattori, T., Inoko, J., & Murakami, Y. (1976). Catalytic Activity of Lanthanide of Butane Oxides in Oxidation of Butane. *Journal of Catalysis*, 72, 60–72.

Hagen, J. (2006). *Industrial Catalyst: Heterogeneously Catalyzed Processes in Industry*. Mannheim, Germany: Wiley-VCH.

Haron, W., Wisitsoraat, A., Sirimahachai, U., & Wongnawa, S. (2018). A simple synthesis and

characterization of  $\text{LaMO}_3$  (M=Al, Co, Fe, Gd) perovskites via chemical co-precipitation method. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 40(3), 484–491. Recuperado de: <https://doi.org/10.14456/sjst-psu.2018.64>

Institut für seltene Erden und Metalle (2016). Los precios actuales de Mercado de la tierra más comúnmente utilizada rara. Recuperado 05 de enero de 2019 de: <http://institut-seltene-erden.de/es/actuales-e-hist%C3%B3ricosw-de-los-preciosw-del-mercado-de-tierras-raras-gangigsten/>

IPIECA. (2014). Petroleum refinery waste management and minimization. An IPIECA Good Practice Guide. *The Global Oil and Gas Industry Association for Environmental and Social Issues*, 1–50. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.019>

Ipohorski, M., & Bozzano, P. b. (2013). Microscopía Electrónica de Barrido en la Caracterización de Materiales. *Ciencia e Investigacion*, 63(3), 43–53. Recuperado de: <https://doi.org/10.1093/nq/s10-IV.96.358-a>

Innocenzi, V., Ferella, F., de Michelis, I., & Vegliò, F. (2015). Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 92–97. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.014>

Kasprzyk-Hordern, B. (2004). Chemistry of alumina , reactions in aqueous solution and its application in water treatment . *Advances in colloid and Interface Science* 110. Recuperado de: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.02.002>

Keith, L., Misra, C., Perrotta, A., Wefers, K., & Williams, F. (2007). Aluminum Oxide. En

- Ullmann's (Ed.). Encyclopedia of Industrial Chemistry (pp. 140) Berlín Alemania: John Wiley & Sons
- Lloyd, L. (2011). Handbook of Industrial Catalyst: Industrial Catalyst. London: Springer.
- López, L. (2012). *Efecto de contenido de Co sobre las propiedades hidrosulfurantes de catalizadores soportados sobre alúmina-magnesio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO) y alúmina-lantano (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*. Instituto Politécnico Nacional.
- López, R. (2019). Open Course Ware Universidad del País Vasco. Recuperado el 17 de mayo de 2019 de: <https://ocw.ehu.es/>
- Lugo, S., González-Cortés, Aray, Rodulfo-Baechler, I., Del Castillo, C., Loaiza-Gil, H., Imbert, F., Figueroa, H., Pernía, W., Rodríguez, A., Delgado, O., Casanova, R., Mendiáldua, J., & Rueda, F. (2007). On the structure and surface properties of NiO/MgO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Influence of the support composition and preparation method. *Journal of Materials Science*, 42, 6532-6540
- Marafi, M., & Stanislaus, A. (2008). Spent hydroprocessing catalyst management: A review: Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods, *Journal of Materials Science*, 43, 1-26.
- Mc Cann, M. (2008). Metalurgia y metalistería. Industrias manufactureras. (82-83)
- Micromeritics. (n.d.). Temperature-Programmed Reduction Using the AutoChem. In *One Micromeritics Drive* (pp. 2–3). Recuperado de: [www.micromeritics.com](http://www.micromeritics.com)
- Montañez, M. (2011). *Catalizadores de níquel obtenidos desde hidrotalcita sintetizada por coprecipitación e hidrólisis de urea, para la producción de hidrógeno por reformado autotérmico de etanol*. Recuperado de: <http://www.bdigital.unal.edu.co/57963/1/1094242044.2013.pdf>

- Natesakhawat, S., Oktar, M., & Ozkan, U. (2005). Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in steam reforming of propane. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*. 241, 133-146.
- Ocon J., Tojo, G. Problemas de Ingeniería Química Tomo II 1980 Madrid Aguilar SA Ediciones 111-235
- Rattanaphra, D., & Suwanmanee, U. (2013). Synthesis of lanthanum oxide powder by precipitation method Synthesis and characterization of rare earth catalyst for biodiesel production View project. Burapha University International Conference 2013 Burapha University, Thailand.
- Rocha, E. (2000). *Principios Básicos de Espectroscopía: Espectrometría de absorción atómica*. 123–203. Recuperado de <https://www.google.com/search?q=LECTURA+Nº+9+ESPECTROMETRÍA+DE+ABSORCIÓN+ATÓMICA&oq=LECTURA+Nº+9+ESPECTROMETRÍA+DE+ABSORCIÓN+ATÓMICA&aqs=chrome..69i57.565j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8>
- Rodríguez, Alfonso, Rueda, Fulgencio, Casanova, Rodrigo, Mendialdua, Juan, González-Cortés, Sergio L, Aray, Ismael, Delgado, Oduber, Imbert, Freddy E, Rodolfo-Baechler, Serbia M., & Del Castillo, Héctor L. (2003). Caracterización másica y superficial del catalizador Nio/Mgo-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Influencia de la composición del soporte. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 23(2), 72-77. Recuperado de [http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S025569522003000200009&lng=es&tlng=es](http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S025569522003000200009&lng=es&tlng=es)
- agua. *Influencia del soporte y de la adición de Pt* (Universidad Autónoma de Madrid).
- Sabaj, I. (2010). *Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados*

*de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor. Tesis de Pregrado.* Universidad de Chile, Santiago.

Sánchez, M. (2008). *Desarrollo de catalizadores de Ni para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua. Influencia del soporte y de la adición de Pt. Tesis Doctoral.* Universidad Autónoma de Madrid, Madrid. Recuperado de: [https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/1319/16484\\_sanchez\\_sanchez\\_cruz.pdf?sequence=1](https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/1319/16484_sanchez_sanchez_cruz.pdf?sequence=1)

Sánchez, H. (2017). *Recuperación de óxido de lantano del catalizador agotado de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC). Tesis de Pregrado.* Escuela Politécnica Nacional. Quito.

Servicios Técnicos de Investigación. (2012). *Técnicas de Análisis Químico Superficies.*

Singh, P. (2005). Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on sintering of Alumina (NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ROURKELA; Vol. 17). Recuperado de: <https://doi.org/10.1143/jjap.17.2151>

Skoog, D., Holler, F. J., & Stanley R. Crocu. (2008). *Principios de análisis instrumental.* (McGRAW-HILL, Ed.) (Sexta). España. Recuperado de: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Soe, N., Shwe, L., & Lwin, K. (2008). Study on Extraction of Lanthanum Oxide from Monazite Concentrate. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 2(10), 226–229.

Sugunam, S., & Sherly, K. (1994). Catalytic activity of lanthanum oxide for the reduction of



- cyclohexanone. *Indian Journal of Chemistry*, 33(October 1994), 937–940.
- Taylor, R., & Schrader, G. (1991) *Industries Chemistry Engineering* 30 (1991)
- Toapanta, G. (2018). *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. Tesis de Pregrado*. Universidad de las Fuerzas Armadas-ESPE. Latacunga. Recuperado de:  
<http://repositorio.espe.edu.ec/handle/21000/15037>
- Treybal, R. (1955). Operaciones de Transferencia de Masa. In *McGRAW HILL* (2nd ed., Vol. 2).
- Valange, S.,Beauchaud, A.,Barrault, J., Gabelica, Z., Daturi, M., & Can, J. (2007). *Journal Catalysis*, 251-113.
- Villavicencio, J. (2016). *Obtención de alúmina activada y su aplicación como soporte de catalizador. Tesis de Pregrado*. Escuela Politécnica Nacional. Quito. Recuperado de:  
<http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/14482>
- Xu, L., Li, D., & Xiao, Y. (1992). An Expert System for Solvent Extraction of Rare Earths. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 32(5), 437–442. Recuperado de:  
<https://doi.org/10.1021/ci00009a007>
- Zayas, M. (2005). *Síntesis por sol-gel y caracterización de catalizadores Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> para la eliminación del óxido nítrico. Tesis de Pregrado*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla. Recuperado de:  
[https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/37/022/37022041.pdf?r=1&r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/37/022/37022041.pdf?r=1&r=1)
- Zhang, Q., Ji, Z., Zhou, J., Zhao, X., & Lan, X. (2012). Preparation of Lanthanum Oxide Nanoparticles by Chemical Precipitation Method. *Materials Science Forum*, 724, 233–236.

Recuperado de: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.724.233>

# **ANEXOS**



# ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS  
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

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

**CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA**

## CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por el señor: **Alex Patricio Maza Beltrán.**

En la ciudad de Latacunga, al primer día del mes de julio del 2019.

Aprobado por:

Ing. Caterine Donoso MSc.

**DIRECTORA DEL PROYECTO**

Dr. Rer Nat, Ph.D. Roman Rodríguez

**DIRECTOR DE CARRERA**

Certificado por:

Abg. Darwin Albán

**SECRETARIO ACADÉMICO**

