

# **ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL**



**Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas**

**Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales**

**“TRATAMIENTO PREVIO PARA LA DISPOSICIÓN DEL  
CATALIZADOR USADO PROVENIENTE DE LA UNIDAD DE FCC  
DE LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS (REE)”**

**PROYECTO INTEGRADOR**

Previa a la obtención del Título de:

**INGENIERO QUÍMICO**

Presentado por:

**Carlos Eduardo Azadobay Loor**

**Aracelly Stephanie Tapia Mendoza**

Guayaquil – Ecuador

Año: 2016

## **AGRADECIMIENTO**

Al finalizar esta etapa de mi vida agradezco eternamente a Dios por darme la voluntad y las fuerzas necesarias para poder cumplir esta meta.

A mis Padres por estar junto a mí y por brindarme su apoyo incondicional, que fue uno de los motores que impulsaron mi voluntad para poder alcanzar uno de mis objetivos personales.

A mi director de tesis MSc. Raúl Serrano por su valiosa guía, al Ing. Tyrone Alcívar y a la Ing. Karen Guarco por ser uno de los pilares principales para la realización del proyecto.

A mis amigos David Salinas, Karen Quimí, Mariuxi Márquez y en especial a Andrea Rosado por ayudar y por formar parte de esta etapa de mi vida.

A mi compañera Aracelly Tapia, por su ayuda y su total entrega en la realización del proyecto.

**Carlos Eduardo Azadobay Loor**

## **AGRADECIMIENTO**

A Dios, quien guía mis pasos y me brinda fortaleza para continuar cada día, los malos momentos no se comparan con sus infinitas bendiciones.

A mi mamá, quien lucha cada día buscando siempre lo mejor para mí, por tu amor y apoyo incondicional, este triunfo también es tuyo.

A mi papá, por su apoyo y sacrificios realizados, mejores días nos esperan.

A Mafer, por estar siempre pendiente de nosotros, gracias por tanto ñaña, a mi familia, por ser un apoyo fundamental durante toda mi vida.

A mi tutor, MSc. Raúl Serrano, por todos los guías y consejos brindados, a la Ing. Andrea Quinde y especialmente al Ing. Carlos Marchán, por la valiosa información que nos brindaron para el desarrollo del presente proyecto.

A mis amigos, y a mis compañeros de O-I, por todas las risas compartidas, y por darme ánimos para seguir adelante en los momentos de dificultad.

A Tyrone, Andrea, Don Nestorio, por su constante ayuda.

**Aracelly Tapia Mendoza**

## **DEDICATORIA**

A Dios, a mis padres, hermanos y amigos.

**Carlos Eduardo Azadobay Loor**

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

**Aracelly Tapia Mendoza**

## **TRIBUNAL DE GRADUACIÓN**

---

**Ing. Pablo Tejada**  
**PRESIDENTE DEL TRIBUNAL**

---

**MSc. Raúl Serrano**  
**DIRECTOR DEL PROYECTO**

---

**Ing. Bernardo Mora**  
**VOCAL PRINCIPAL**

## **DECLARACIÓN EXPRESA**

La responsabilidad del contenido de este Proyecto de Graduación nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la Escuela Superior Politécnica del Litoral.

---

Aracelly Stephanie Tapia Mendoza

---

Carlos Eduardo Azadobay Loor

## RESUMEN

Durante el proceso de craqueo catalítico fluido FCC, el catalizador usado se contamina con metales pesados, que provocan la inactividad de su función catalítica, y dificultan su reutilización y posterior disposición final.

La REE es el principal productor de gasolinas con alto RON, mediante el proceso de FCC, sin embargo, en nuestro país no se realiza ningún tratamiento para los catalizadores gastados de esta unidad.

El presente trabajo es un estudio a escala de laboratorio, sobre el tratamiento ácido al catalizador agotado de la Unidad de FCC de la REE, a fin de lograr la mayor remoción de los metales pesados que causan su envenenamiento.

El catalizador gastado tiene una densidad aparente (ABD) de  $0.93 \text{ g/cm}^3$  y un tamaño promedio de partícula (APS) de  $87 \text{ }\mu\text{m}$ , sus concentraciones de metales pesados fueron: Cobre (Cu) 20.61 ppm, Níquel (Ni) 76.22 ppm, Vanadio (V) 407.68 ppm, Cadmio (Cd)  $<0.001 \text{ ppm}$ , y, Plomo (Pb) 24.81 ppm.

El desarrollo experimental se desarrolló con 1% de sólidos en 100 ml de la solución ácida, variando las concentraciones del ácido y tiempos de contacto.

Los mejores resultados fueron obtenidos mediante el tratamiento del catalizador con ácido fosfórico a una concentración 2.5 M y tiempo de contacto 5 horas, obteniendo una remoción del 78% de Níquel y un 95% de

Vanadio, en base al contenido inicial de estos metales en el catalizador usado. Con estos resultados, el catalizador tratado cumple con la Legislación Ambiental vigente, TULSMA, Anexo 2: Criterios de la Calidad del Suelo.

**Palabras Clave:** FCC, catalizador agotado, metales pesados, tratamiento ácido, TULSMA, límites permisibles, inactividad, función catalítica.

## ABSTRACT

During the process of fluid FCC catalytic cracking, the catalyst is contaminated with heavy metals, which cause the inactivity of its catalytic function, and make it difficult to reuse and subsequent final disposal.

The REE is the leading producer of gasoline for high RON, through the FCC process, however, in our country there is no treatment for the spent catalysts of this unit.

This work is a scale laboratory study, about the acid treatment done to the spent catalyst of FCC's unit from Esmeraldas refinery, in order to achieve the highest percentage of removed heavy metals.

The spent catalyst has an apparent density (ABD) of 0.93 g/cm<sup>3</sup> and an average particle size of 87 μm (APS), its heavy metal concentrations were:



copper (Cu) 20.61 ppm, nickel (Ni) 76.22 ppm vanadium (V) 407.68 ppm, cadmium (Cd) < 0.001 ppm, and lead (Pb) 24.81 ppm.

The best results in terms of removal of the spent catalyst metals (Ni, V), that were obtained by a treatment with phosphoric acid catalyst, and the optimum conditions of the catalyzer were: concentration of the acid 2.5 M and 5 hours of contact time, obtaining a removal of 78% of nickel and a 95% of vanadium, based on the initial content of these metals in the catalyst used.

With these results, the treated catalyst fulfills with the current environmental legislation, TULSMA, annex 2: Criteria of the Quality of the Soil.

**Key words:** FCC, exhausted catalyst, heavy metals, acid treatment, TULSMA, permissible limits, inactivity, catalytic function.

## ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTO .....	ii
AGRADECIMIENTO .....	iii
DEDICATORIA .....	iv
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN .....	v
DECLARACIÓN EXPRESA .....	vi
RESUMEN .....	vii
ABREVIATURAS .....	xvi
SIMBOLOGIA .....	xix
ÍNDICE DE GRÁFICAS.....	xviii
ÍNDICE DE TABLAS .....	xix
INDICE DE ILUSTRACIONES .....	xxi
INTRODUCCIÓN .....	xxiii
CAPITULO I .....	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	1
1.1. Problemática .....	2
1.2. Justificación del Problema.....	4
1.3. Hipótesis .....	6
1.4. Objetivos .....	6
1.4.1. Objetivos Generales.....	6

1.4.2.	Objetivos Específicos.....	7
1.5.	Metodología General.....	7
1.5.1.	Fase I: Recolección de muestras y su caracterización .....	7
1.5.2.	Fase II: Experimentación y desarrollo del tratamiento .....	8
1.5.3.	Fase III: Análisis de resultados .....	9
CAPITULO II.....		10
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....		10
2.1.	Generalidades del Proceso de Craqueo Catalítico Fluido FCC ...	11
2.2.	Unidad de FCC de la Refinería Estatal de Esmeraldas (REE).....	16
2.2.1.	Condiciones de operación de la REE.....	17
2.3.	Características del catalizador de FCC.....	21
2.3.1.	Composición .....	23
2.3.1.1.	Zeolita .....	24
2.3.1.2.	Matriz .....	27
2.3.1.3.	Aditivos .....	27
2.3.2.	Características .....	28
2.3.2.1.	Densidad aparente (ABD).....	28
2.3.2.2.	Resistencia al desgaste .....	28
2.3.2.3.	Actividad del catalizador .....	29
2.3.2.4.	Selectividad del catalizador.....	29
2.3.2.5.	Distribución del tamaño de partículas (PSD) .....	30
2.3.2.6.	Diámetro y volumen de poro .....	31

2.3.2.7.	Superficie específica .....	32
2.3.3.	Características del catalizador de FCC de la REE .....	33
2.3.4.	Desactivación de catalizadores.....	34
2.3.4.1.	Ensuciamiento.....	35
2.3.4.2.	Sinterización.....	37
2.3.4.3.	Envenenamiento metálico .....	37
2.4.	Metales Pesados.....	39
2.4.1.	Cadmio.....	40
2.4.2.	Vanadio.....	41
2.4.3.	Níquel.....	42
2.4.4.	Cobre .....	43
2.4.5.	Plomo .....	43
2.5.	Legislación Ambiental .....	44
2.6.	Métodos de tratamiento para el catalizador agotado de FCC .....	51
2.6.1.	Procesos Hidrometalúrgicos .....	52
2.6.1.1.	Referencia del tratamiento por medio de lixiviación ácida .....	54
CAPITULO III .....		59
METODOLOGÍA .....		59
3.1.	Metodología en general .....	60
3.2.	Caracterización Físico – Química y Mineralógica del Catalizador Fresco proveniente de la Unidad de FCC de la REE .....	61
3.2.1.	Propiedades físicas del Catalizador Fresco .....	61

3.2.1.1.	Determinación de la densidad aparente.....	61
3.2.1.2.	Determinación de la granulometría .....	62
3.2.2.	Análisis Químico del Catalizador Fresco.....	64
3.2.2.1.	Determinación del contenido de Metales Pesados .....	65
3.2.3.	Caracterización Mineralógica del Catalizador Fresco .....	68
3.2.3.1.	Análisis Morfológico y determinación de la composición química del catalizador mediante Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).....	68
3.2.3.2.	Determinación de la composición mineralógica del Catalizador mediante Difractometría de Rayos X (DRX) .....	70
3.3.	Caracterización físico – química del Catalizado Agotado proveniente de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas.....	71
3.4.	Desarrollo experimental: Tratamiento químico al Catalizador Agotado proveniente de la Unidad de FCC de la REE .....	71
3.4.1.	Cálculo del porcentaje de remoción de los metales pesados.....	76
3.5.	Caracterización Mineralógica del Catalizador Tratado de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas .....	77
CAPITULO IV.....		78
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....		78
4.1.	Caracterización Físico-Química y Mineralógica del Catalizador Fresco proveniente de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas...	79
4.1.1.	Propiedades físicas del Catalizador Fresco .....	80
4.1.1.1.	Determinación de la densidad aparente.....	80

4.1.1.2.	Determinación de la granulometría .....	81
4.1.2.	Análisis Químico del Catalizador Fresco.....	83
4.1.3.	Caracterización Mineralógica del Catalizador Fresco .....	84
4.1.3.1.	Análisis Morfológico y determinación de la composición química del catalizador mediante Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).....	84
4.1.3.2.	Determinación de la composición mineralógica del Catalizador mediante Difractometría de Rayos X (DRX) .....	90
4.2.	Caracterización Físico-Química del Catalizador Gastado de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas .....	92
4.2.1.	Propiedades Físicas del Catalizador Gastado .....	93
4.2.1.1.	Determinación de la densidad aparente.....	93
4.2.1.2.	Determinación de la granulometría .....	94
4.2.2.	Análisis Químico del Catalizador Gastado.....	95
4.3.	Normativa Ambiental para la disposición final del catalizador usado según el Criterio de Calidad del Suelo del TULSMA.....	96
4.4.	Desarrollo experimental: Tratamiento Químico al Catalizador Agotado .....	98
4.4.1.	Tratamiento basado en la concentración del ácido teóricamente requerida para la remoción de los metales .....	99
4.5.	Caracterización Mineralógica del Catalizador Tratado de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas .....	107

4.5.1. Análisis Morfológico y determinación de la composición química del catalizador mediante Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).....	107
4.5.2. Determinación de la composición mineralógica del Catalizador mediante Difractometría de Rayos X (DRX) .....	115
CAPITULO V.....	117
CONCLUSIONES y recomendaciones .....	117
5.1. Conclusiones .....	118
5.2. Recomendaciones.....	120
ANEXOS ... ..	124
BIBLIOGRAFÍA .....	125

## ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica Del Litoral
LEMAT	Laboratorio de Ensayos y Metrología de Materiales
FCC	Craqueo Catalítico Fluidizado
MTBE	Metil tert-butil éter
HDS	Hidrodesulfuración
pH	Potencial de Hidrogeno
TULSMA	Texto Unificado de Legislación Ambiental Del Ecuador
Cd	Cadmio
Ni	Níquel
V	Vanadio
Cu	Cobre
Pb	Plomo
EAA	Espectrofotometría de absorción atómica



## SIMBOLOGÍA

Ton	tonelada
día	día
mg	miligramo
Kg	kilogramo
cm	centímetro
g	gramo
cc	centímetro cúbico
$\mu$	micrones
Å	Ángstrom

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

<b>Gráfica 1.</b> Distribución granulométrica del catalizador fresco .....	88
<b>Gráfica 2.</b> Comparación de la distribución granulométrica entre el catalizador fresco y el gastado .....	101
<b>Gráfica 3.</b> Contenido de Níquel respecto al tiempo .....	108
<b>Gráfica 4.</b> Contenido de Vanadio con respecto al tiempo .....	109
<b>Gráfica 5.</b> Tratamiento ácido a un tiempo de 3 horas .....	110
<b>Gráfica 6.</b> Tratamiento ácido a un tiempo de 5 horas .....	110

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Fracciones producidas en la unidad de FCC.....	13
<b>Tabla 2.</b> Distribuciones típicas del tamaño de partícula del catalizador de FCC .....	32
<b>Tabla 3.</b> Propiedades típicas de un catalizador Flex-Tec.....	36
<b>Tabla 4.</b> Reacciones durante la regeneración del catalizador FCC .....	39
<b>Tabla 5.</b> Criterios de Calidad del Suelo .....	50
<b>Tabla 6.</b> Criterios de Remediación o Restauración.....	51
<b>Tabla 7.</b> Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios. ....	53
<b>Tabla 8.</b> Desechos caracterizados como peligrosos.....	54
<b>Tabla 9.</b> Listado No. 1: Desechos Peligrosos por Fuente Específica .....	55
<b>Tabla 10.</b> Reutilización de catalizadores.....	56
<b>Tabla 11.</b> Composición química del catalizador desactivado .....	59
<b>Tabla 12.</b> Porcentajes de recuperación de los elementos de interés.....	59
<b>Tabla 13.</b> Composición química del catalizador gastado .....	60
<b>Tabla 14.</b> Tamices usados para el análisis granulométrico del catalizador...	68
<b>Tabla 15.</b> Condiciones de trabajo de los ensayos de lixiviación con ácidofosfórico.....	80
<b>Tabla 16.</b> Condiciones de trabajo de los ensayos de lixiviación con ácido sulfúrico.....	80

<b>Tabla 17.</b> Análisis granulométrico del catalizador fresco.....	86
<b>Tabla 18.</b> Concentración promedio de metales pesados en el catalizador fresco.....	89
<b>Tabla 19.</b> Composición química referente al espectro de la Ilustración 14. ...	94
<b>Tabla 20.</b> Composición química referente al espectro de la Ilustración 15. ...	95
<b>Tabla 21.</b> Fases presentes en el catalizador fresco.....	96
<b>Tabla 22.</b> Análisis granulométrico del catalizador agotado .....	100
<b>Tabla 23.</b> Concentración promedio de metales pesados en el catalizador agotado .....	102
<b>Tabla 24.</b> Comparación entre los Criterios de Calidad del suelo y el catalizador gastado de la FCCU de la REE .....	103
<b>Tabla 25.</b> Contenido de metales pesados en el catalizador fresco y gastado .....	105
<b>Tabla 26.</b> Tratamiento con ácido fosfórico Contenido de Metales Pesados.....	106
<b>Tabla 27.</b> Selección del mejor tratamiento de remoción de metales.....	106
<b>Tabla 28.</b> Porcentajes de remoción de metales pesados.....	108
<b>Tabla 29.</b> Composición química referente al punto en la Ilustración 19. ....	115
<b>Tabla 30.</b> Fases presentes en el catalizador tratado .....	117

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

<b>Ilustración 1.</b> Configuraciones características de la unidad de FCC .....	14
<b>Ilustración 2.</b> Unidad de FCC (UOP) con regenerador de alta eficiencia.....	19
<b>Ilustración 3.</b> Consumo Global de Catalizadores.....	23
<b>Ilustración 4.</b> Composición hipotética de un catalizador FCC .....	24
<b>Ilustración 5.</b> Estructura de las zeolitas .....	26
<b>Ilustración 6.</b> Esquema de la estructura de zeolitas tipo X, Y.....	28
<b>Ilustración 7.</b> Modelo de ensuciamiento por deposición de carbono en un catalizador soportado .....	38
<b>Ilustración 8.</b> Recuperación de metales con ác. sulfúrico a 250 g/L y 10% sólidos .....	62
<b>Ilustración 9.</b> Esquema del método para el tratamiento del catalizador .....	65
<b>Ilustración 10.</b> MEB del catalizador fresco usando el Detector ETD (1mm)	91
<b>Ilustración 11.</b> MEB del catalizador fresco usando el Detector ETD (20um)	91
<b>Ilustración 12.</b> MEB del catalizador fresco usando el Detector BSED (100um).....	92
<b>Ilustración 13.</b> MEB del catalizador fresco usando el Detector BSED (20um) .....	93
<b>Ilustración 14.</b> MEB del catalizador fresco por medio de EDS (20um).....	94
<b>Ilustración 15.</b> MEB del catalizador fresco por medio de EDS (20um) por contraste de número atómico.....	95
<b>Ilustración 16.</b> Difractograma del catalizador fresco	97

<b>Ilustración 17.</b> MEB del catalizador tratado usando el Detector ETD (1mm) .....	111
<b>Ilustración 18.</b> MEB del catalizador fresco usando el Detector ETD (100 um) .....	113
<b>Ilustración 19.</b> MEB del catalizador tratado usando el Detector BSED (100um).....	113
<b>Ilustración 20.</b> MEB del catalizador tratado por medio de EDS (20um) ....	115
<b>Ilustración 21.</b> MEB del catalizador tratado por medio de EDS (20um) en la fractura de una partícula .....	116
<b>Ilustración 22.</b> Composición química referente al punto en la Ilustración 20. .....	116

## INTRODUCCIÓN

Durante la refinación del petróleo se producen una variedad de productos mediante procesos físicos y químicos. El primer paso se cumple en las torres de destilación atmosférica donde las condiciones de operación pueden ajustarse para poder procesar un amplio intervalo de alimentaciones, desde crudos ligeros hasta pesados.

Dentro de las columnas de destilación, los líquidos y los vapores se separan en fracciones de acuerdo a su rango de ebullición. Las fracciones más ligeras, incluyendo gasolinas y gas, vaporizan y van a la parte superior de la torre donde se condensan; los líquidos medianamente pesados, como querosene y la fracción diésel, se quedan en la parte media; y los líquidos más pesados y gasóleos ligeros primarios, se separan más abajo, mientras que los más pesados en el fondo.

Los productos destilados son tratados en unidades posteriores y sometidas a nuevos procesos como craqueo, reformado, alquilación, polimerización e isomerización para obtener mezclas de productos, que posteriormente se separan mediante fraccionamiento, extracción, hidrotratamiento y endulzamiento entre otros, de esta forma se producen finalmente derivados del petróleo netamente comerciales, más útiles y de mejor calidad. (Kraus, s.f.)

El proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado FCC también conocido como Fluid Catalytic Cracking por sus siglas en inglés, es considerado el corazón central de la Refinería Estatal de Esmeraldas REE, por ser uno de los procesos más importantes durante la refinación, ya que el catalizador que se comporta como un fluido móvil y suspendido, entra en contacto con la materia prima y rompe las largas cadenas de hidrocarburos convirtiendo el gasóleo pesado proveniente de la destilación al vacío en gasolina de alto octanaje, gases livianos, gases olefínicos y otros productos.

Durante el proceso de craqueo, se deposita coque sobre el catalizador desactivándolo, por lo cual se debe regenerar continuamente. Cuando el catalizador entra en contacto con la alimentación, se contamina con metales pesados presentes en los gasóleos, los cuales lo desactivan y si no es tratado apropiadamente debe ser desechado. Cuando el catalizador alcanza una determinada concentración de metales pesados que supere las 1000ppm (Serrano, 2015) según la Ecuación 1, éste debe ser cambiado.

$$[\text{Cu}] + [\text{Cd}] + 4[\text{V}] + 14[\text{Ni}] \geq 1000 \text{ ppm} \quad \text{Ec. 1}$$

El catalizador gastado proveniente del proceso de Craqueo Catalítico Fluido FCC de la Refinería Estatal de Esmeraldas REE es considerado como un desecho peligroso, por la legislación ambiental vigente en el país, debido a su alta concentración de metales pesados. Por tanto, nuestra investigación está enfocada a evaluar las características que tiene dicho catalizador y



analizar el tratamiento que debe recibir para cumplir los límites permisibles dentro de las leyes ambientales a fin de reducir el impacto del mismo durante su disposición final, sobre el suelo, y minimizar la cantidad que debe ser llevada a un relleno de seguridad.

# **CAPITULO I**

## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

## 1.1. Problemática

El principal objetivo de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) de la Refinería Estatal Esmeraldas “REE” es la producción de gasolinas de alto octanaje a partir del Gasóleos de la unidad de Destilación al Vacío, que permite garantizar el abastecimiento de las gasolinas comerciales a todo el Ecuador.

Los catalizadores de FCC en uso actualmente, referidos a los zeolíticos, tienen una estructura como malla molecular y se los obtiene en forma artificial, llevando sus componentes más importantes como son: silicato de sodio, aluminato de sodio, y otros por múltiples pasos hasta lograr una estructura cristalina de gran área específica y volumen de poro. (Carrera, 2013)

El catalizador entra en contacto con la materia prima y el vapor, a una alta temperatura en un ambiente de presión regulada, a continuación, con ayuda del catalizador se rompen las largas cadenas de hidrocarburos líquidos con alto punto de ebullición, para obtener moléculas mucho más cortas, que caen en el rango de ebullición de las gasolinas. Así pues, la acción de los catalizadores y permiten la conversión de los hidrocarburos pesados, aumenta en número de octano e incrementa la producción de propileno. (Gary & Handwerk, 2003)

Sin embargo existen algunos factores que afectan su funcionamiento y pueden desactivar la actividad del catalizador, entre ellos tenemos: envenenamiento si se produce una fuerte adsorción química de impurezas sobre la superficie del catalizador, bloqueándolo e impidiendo que se produzca la reacción; los contaminantes como metales alcalinos (sodio, litio, potasio y bario) o metales pesados (plomo, mercurio, bismuto, estaño, zinc, cadmio, cobre, hierro, níquel y vanadio) (Carrera, 2013); bloqueo físico de la superficie del catalizador con coque; sinterización o envejecimiento debido a la exposición prolongada a altas temperaturas en fase gaseosa.

Actualmente se emplean 2 ton/día de catalizador fresco y se generan así mismo aproximadamente la misma cantidad, 2 ton/día, de catalizador gastado, el cual es considerado un desecho peligroso. Se estima que existe un aproximado de 1500 toneladas de catalizador gastado en las instalaciones de la Refinería Esmeraldas, el cual lleva almacenado desde 2012. (Azadobay & Tapia, 2016)

En Ecuador, lastimosamente no se realiza ningún tratamiento para los catalizadores gastados de la unidad de FCC, a diferencia de otros países que han previsto cierta reutilización de los catalizadores o tienen métodos más adecuados para lograr una disposición final segura.

## 1.2. Justificación del Problema

La Refinería Estatal de Esmeraldas posee una gran cantidad de catalizador gastado proveniente del FCC acumulado, generando así un residuo considerado peligroso por su contenido de metales pesados, el cual en la actualidad no recibe ningún tratamiento, y es almacenado para ser reenviado al exterior.

En investigaciones anteriores (Cadena, 2015) realizada al catalizador gastado de la REE por parte de la Universidad Internacional SEK, se determina la concentración de ciertos metales pesados por medio de Espectrofotometría de Absorción atómica, donde la concentración promedio de Níquel es de 46.1 mg/Kg mientras que la concentración promedio de Vanadio es de 201.44 mg/Kg. Así mismo, otro estudio (Barrera et al., 2015) publicado en la Revista Politécnica de la Escuela Politécnica Nacional reportan porcentajes mayores de dichos contaminantes en la composición química del catalizador, 2.2% en el caso del Vanadio y 1.2% para el Níquel.

Un claro problema presente en la REE es la acumulación este catalizador en bodegas los cuales llevan almacenados mucho tiempo sin tratamiento, por lo que tienen una gran cantidad de material toxico que necesita de un urgente tratamiento para su disposición final, ya que en la actualidad éstos tienen un alto contenido de metales

pesados en el catalizador usado, este contenido de metales pesados podrían ser perjudiciales al medio ambiente y para el mismo proceso si lo desea reutilizar o depositarlo en los suelos.

Dentro de la Normativa legal, el Acuerdo Ministerial No. 142, nos muestra el Listado Nacional de Sustancias Químicas Peligrosas, Desechos Peligrosos y Especiales, dentro del cual se mencionan a los Catalizadores agotados que contienen alguno de los siguientes elementos: Ni, Pd, Pt, V, Mn, As, Se, Cd, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Sc, Co, Cu, Y, Nb, Hf, W, Ti, Cr, Ni, Zn, Mo, Zr, Ta, Re como parte de ellos. El catalizador en estudio proveniente de la Refinería de Estatal de Esmeraldas, por tanto, es parte de este listado al contener contaminantes metálicos como Ni, V, Cu.

Dentro de la Normativa ecuatoriana vigente en términos de gestión ambiental, impacto ambiental y manejo de recursos, aplicada en el desarrollo de la presente investigación tomaremos como base principalmente dos textos reglamentarios. En primer lugar, el Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, en el Libro VI se muestran las Normas de Calidad ambiental para los recursos suelo, agua y aire. Segundo, el Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador, el cual tiene por objetivo controlar, fiscalizar y auditar la

gestión ambiental en las actividades hidrocarburíferas en todo el territorio ecuatoriano.

En razón del alto costo que ocasiona al país la gestión y envío del catalizador gastado, para ser tratado fuera del país (alrededor de \$600/Tonelada), nuestro proyecto está orientado a determinar y cuantificar los metales pesados que envenenan al catalizador y a partir de esto, proponer un método para ser tratado dentro del país, teniendo como ventaja una reducción de los costos de tratamiento.

### **1.3. Hipótesis**

A través de la presente investigación, se espera lograr una remoción del 60% del contenido de metales pesados en el catalizador usado de FCC de REE, empleando para el efecto el lavado químico con ácidos.

### **1.4. Objetivos**

#### **1.4.1. Objetivos Generales**

- Remover el catalizador gastado de la unidad de FCC de la Refinería Estatal de Esmeraldas, los metales pesados contenidos en el mismo, por medio del lavado con ácidos.

#### **1.4.2. Objetivos Específicos**

- Determinar el contenido de metales pesados en el catalizador nuevo, así como en el catalizador usado.
- Evaluar el porcentaje de remoción de los metales pesados en el catalizador usado.
- Determinar si el catalizador cumple con las normativas ambientales para su disposición final.
- Determinar la concentración óptima del ácido a aplicar en la extracción de metales pesados.
- Verificar el cumplimiento de los límites permisibles del contenido de metales pesados en el catalizador usado y tratado con ácido.

#### **1.5. Metodología General**

##### **1.5.1. Fase I: Recolección de muestras y su caracterización**

Esta fase abarca el proceso de autorización por parte de la Refinería Estatal de Esmeraldas, para la recolección de las muestras de catalizador nuevo y gastado de la unidad de FCC, la revisión bibliográfica de las características y tratamientos realizados al catalizador agotado de FCC, y finalmente, la



caracterización físico-química de la muestra significativa del catalizador nuevo y usado, para de esta forma conocer cuáles son sus características al inicio del tratamiento y poder determinar la eficiencia del método escogido para lograr la remoción de metales pesados en el mismo.

### **1.5.2. Fase II: Experimentación y desarrollo del tratamiento**

En esta fase se detalla el método escogido para el tratamiento del catalizador usado de FCC de la REE, así mismo, los análisis necesarios para evaluar los resultados. El tratamiento escogido para la remoción de metales de la muestra, se define como un lavado químico con ácidos.

Durante el desarrollo de esta técnica, se consideran diferentes condiciones del tratamiento como: diversas concentraciones de la solución extractante, eficiencia de remoción para cada solución, y tiempo óptimo de extracción. También se analizan los resultados al usar porcentajes de sólidos de la muestra diferentes. Se analiza el poder de remoción de dos ácidos, uno débil como el ácido fosfórico y uno fuerte como el ácido sulfúrico.

### **1.5.3. Fase III: Análisis de resultados**

En la última fase se analiza el contenido de metales pesados presentes en el lixiviado obtenido después de cada tratamiento, mediante espectrofotometría. A través de un balance de masas, se cuantifica el porcentaje remanente de cada metal en el catalizador tratado. Los metales analizados son principalmente, Níquel y Vanadio. Además, se evalúa el tratamiento más eficiente y los costos que ocasiona su implementación.

# **CAPITULO II**

## **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

## **2.1. Generalidades del Proceso de Craqueo Catalítico Fluido FCC**

El propósito principal de la unidad de FCC es convertir las fracciones de petróleo de alto punto de ebullición denominados gasóleos de vacío en combustibles de alto valor comercial, como GLP y gasolinas a presiones y temperaturas moderadas. Dentro de los principales productos que se pueden obtener se encuentra la gasolina con alto octanaje de 90 a 92 RON y GLP con una gran concentración de olefinas. La eficiencia del proceso radica en el uso del catalizador, el cual se comporta como un fluido, móvil y suspendido (Serrano, 2015) y se contacta íntimamente con la carga produciendo el craqueo de los hidrocarburos.

El craqueo catalítico nos permite mejorar las condiciones de operación en comparación con el craqueo térmico, siendo así por ejemplo, que las presiones de trabajo disminuyen desde 20 kg/cm<sup>2</sup> para el caso térmico hasta 1 y 1,5 kg/cm<sup>2</sup> (cuando se usan catalizadores), además se tiene una mayor producción de naftas con un alto octanaje, una alta calidad de propano y propileno, butilenos, isobutanos y butanos; estas corrientes son la materia prima para los procesos Petroquímicos. (Hernández, s.f.). En la Tabla 1 se detallan los productos y las concentraciones que usualmente son obtenidos en un proceso de FCC.

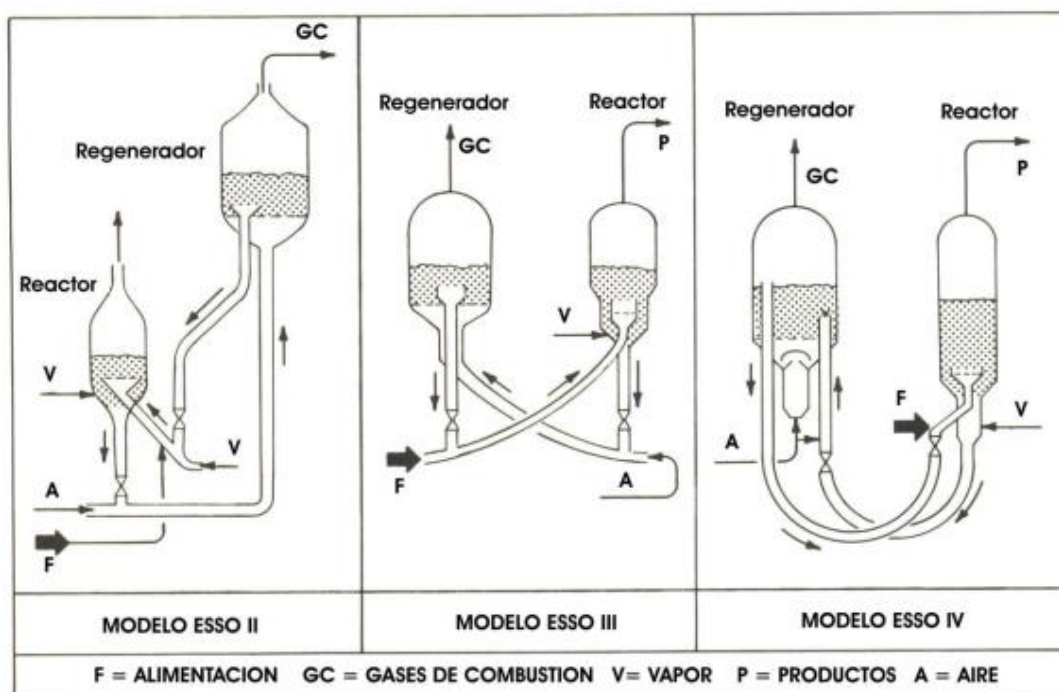
**Tabla 1.** Fracciones producidas en la unidad de FCC

<b>PRODUCTO</b>	<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>PORCENTAJE</b>	<b>DESTINO</b>
<b>Gas Residual</b>	Metano-etano-etileno	2%	Combustible y Petroquímica
<b>Propano</b>	Propano-propileno	15%	Despacho
<b>Butano</b>	Butano-buteno	21%	MTBE-Alkilación-Despacho
<b>Nafta</b>	Ron 90 a 94	41%	Almacenamiento de naftas
<b>Diesel Oil</b>	Cetano 47	10%	HDS- Almacenamiento de Gasóleos
<b>GO Pesado</b>	Insaturado	5%	Se reprocesa en FCC
<b>Coque</b>	Insaturado	6%	Se quema en la Unidad

**Fuente:** (Hernández, s.f.)

La alimentación de gasóleo a un proceso de craqueo catalítico convencional tiene usualmente un punto de ebullición entre los 350 – 550°C y proviene principalmente de los fondos de la torre de destilación atmosférica y gasóleos livianos y pesados de la torre de destilación al vacío, aunque también puede recibir una pequeña parte de los productos de la viscorreducción y del proceso de coquización; la carga a su vez puede estar completamente o parcialmente hidrotratada o no haber pasado por dicho proceso (Sadaghbeigi, 2012).

Las unidades de craqueo tienen tres partes fundamentales: reactor (riser) es el lugar donde se produce el craqueo de hidrocarburos; despojador (stripper), elimina hidrocarburos adsorbidos en el catalizador mediante arrastre por vapor; regenerador, produce el calor necesario para que las reacciones de craqueo sucedan mediante la combustión con aire del coque depositado en el catalizador (Imanol, 2013).



**Ilustración 1.** Configuraciones características de la unidad de FCC  
**Fuente:** (Gary & Handwerk, 2003)

A menudo las unidades se diseñan para que exista una recuperación del calor (Ilustración 1), la reacción de regeneración es exotérmica por lo que puede aportar la energía necesaria para que se dé la reacción y para que el alimento llegue a su temperatura de reacción. La

alimentación previamente calentada en un rango de 320-450°C se pone en contacto con el catalizador dentro del reactor, el cual conforme se va desarrollando la reacción en el elevador (riser), a temperaturas entre 470 – 510°C, se desactiva por la formación de coque que se deposita en su superficie. Existe entonces una separación entre los productos formados (gases de craqueo) y el catalizador. Antes de ser enviado al regenerador, el catalizador pasa al stripper, en la parte superior del reactor, donde se elimina el aceite o cualquier producto líquido adherido sobre la superficie del mismo por agotamiento con vapor. (Gary & Handwerk, 2003)

El catalizador gastado con un porcentaje de 0.5 – 1.5% de coque cae por gravedad dentro del regenerador donde dichos depósitos se eliminan mediante combustión con aire, la temperatura del catalizador a la salida del regenerador se encuentra entre 600 – 680°C. La desactivación del catalizador o pérdida de la actividad catalítica por la formación de coque en su superficie es un proceso muy rápido que oscila entre 10 a 15 minutos, por lo cual el catalizador regenerado, debe trasladarse continuamente del reactor al regenerador y de regreso al reactor. (Sadaghbeigi, 2012)

Continuamente, se debe agregar una circulación de catalizador nuevo, para equilibrar las pérdidas que se puedan tener durante el proceso de

regeneración. Dentro del regenerador, se quema el coque, el cual es una mezcla de carbono (C) e hidrógeno (H) que, al quemarse en el regenerador, puede producir dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) y agua (H<sub>2</sub>O). El carbono que se quema puede ser completo (CO<sub>2</sub>) o parcial (mezcla de CO y CO<sub>2</sub>). El monóxido de carbono, a su vez, puede quemarse en CO<sub>2</sub> y alcanzar la máxima combustión:

Combustión completa:  $C + O_2 \rightarrow CO_2 + \text{Calor}$

Combustión parcial:  $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + \text{Calor}$

Combustión de CO:  $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + \text{Calor}$

Todas estas reacciones en el regenerador, liberan calor. Si la unidad se opera para la combustión total, la cantidad máxima de calor que se libera genera la mayor temperatura del catalizador. Esto, a su vez, disminuye la velocidad de circulación del catalizador y la producción total de coque (lo que también significa una mayor producción de líquido) para un requisito de energía determinado. El catalizador es más limpio y activo, lo que compensa la pérdida de conversión debida a la menor circulación del catalizador. La temperatura del catalizador durante la combustión de CO puede alcanzar los 705 °C a 730 °C (UOP, 2016).



## **2.2. Unidad de FCC de la Refinería Estatal de Esmeraldas (REE)**

La unidad de craqueo catalítico fluidizado, ha sido una parte integral y el corazón de las refinerías de petróleo, alrededor del mundo desde 1942, ya que permite utilizar los recursos de petróleo crudo de una forma más eficiente y refinarlos en productos más ligeros para los que existe una mayor demanda.

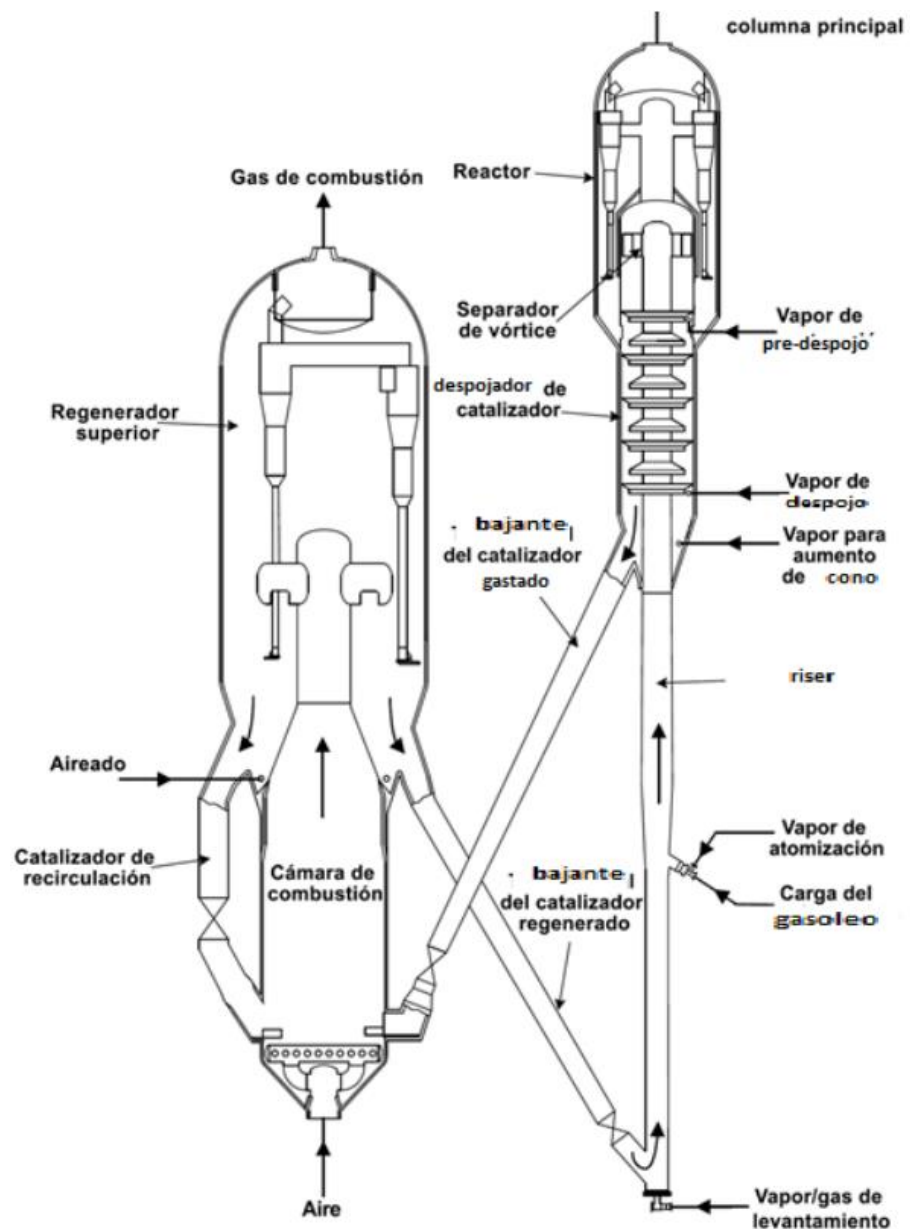
A finales de 2015 la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) de la Refinería Estatal de Esmeraldas retomó su funcionamiento tras ser sometido a un mantenimiento y repotenciación, durante el cual se realizó el cambio del reactor y regenerador que son equipos de más de 20 metros de altura y de 200 toneladas de peso. Mediante este proceso de modernización se logra incrementar la capacidad operativa de la FCCU de 18000 a 20000 barriles por día (Araujo, 2015).

A pesar de que la unidad está en capacidad de utilizar el residuo atmosférico como alimentación y procesarlo, para convertirlo en productos de mayor valor, el máximo rendimiento de acuerdo a las características de diseño sería posible con características del crudo de 28 grados API y bajo contenido de azufre (entre 0.5 y 1%), una calidad de alimentación superior a la que se ha venido procesando en los últimos años en la refinería (Diario El Universo, 2015).

### **2.2.1. Condiciones de operación de la REE**

La Ilustración 2 es un modelo de la actual FCCU de la Refinería de Esmeraldas, UOP PROCESS INTERNATIONAL INC. es la compañía estadounidense que estuvo a cargo del estudio, análisis, diseño e ingeniería básica del nuevo conjunto del Reactor-Regenerador durante la Repotenciación de la Refinería, basados en una capacidad de 20000 BPD (Villavicencio, 2015).

El catalizador gastado se almacena en tolvas y cuando se cuenta con el stock suficiente se lleva a confinamiento según los procedimientos de seguridad. El equipo anterior estaba diseñado para procesar una alimentación de 100% gasóleo, por lo cual el inventario de catalizador era de 80 toneladas, mientras que después de la Repotenciación de la Refinería el equipo nuevo se diseñó para procesar 80% gasóleo y 20% proveniente de los fondos de La Torre de Destilación Atmosférica, los fondos tienen un alto contenido de metales pesados que agotan al catalizador rápidamente, por tanto su inventario se incrementó a 145 toneladas de catalizador. El inventario se refiere a la cantidad de catalizador circulando entre el reactor y el regenerador.



**Ilustración 2.** Unidad de FCC (UOP) con regenerador de alta eficiencia

**Fuente:** (UOP, 2016)

Como se mencionó anteriormente, la unidad de FCC está diseñada para procesar hasta un 20% de crudo sin embargo debido a que la unidad es prácticamente nueva las pruebas solo se han realizado con gasóleo de vacío. La capacidad de la unidad es de 20000

barriles pero el flujo de salida tiene un error aproximado del 2% debido a pérdidas dentro del proceso. Los principales productos de la REE son gasolina, LPG, gas seco que sirve como combustible para los hornos y calderas de la Refinería, aceites cíclicos pesado y ligero, y fuel oil como residuo de la destilación fraccionada.

La conversión que se maneja en volumen es de un 55% para la gasolina, 20% en LPG, 15% en ACL y ACP y una conversión total en productos livianos entre el 77-79%. Esta conversión viene dada por las características del catalizador que se está usando dependiendo de cuál de los productos se desea en mayor cantidad.

A nivel industrial, para diseñar los catalizadores, los proveedores necesitan información acerca de los parámetros bajo los cuales se va a trabajar y cuál es el producto que la Refinería necesita priorizar más. Por ejemplo, a mayor contenido de tierras raras se genera un mayor rendimiento de gasolina pero con menor octanaje, sin embargo a menor contenido de tierras raras la producción de gasolina disminuye pero el octanaje de la misma aumenta. En el caso de la Refinería de Esmeraldas se prioriza la producción de gasolina, ya que es el producto con mayor demanda en nuestro país.

De acuerdo a los análisis que semanalmente se realizan al catalizador gastado por parte del proveedor tenemos la actividad

catalítica, distribución del tamaño de partícula, área superficial, contenido de metales (como Níquel, Vanadio, Sodio, Cobre), porcentaje de aditivos y de carbón.

Existen diversas señales dentro del proceso que indican el posible envenenamiento del catalizador, por ejemplo, mientras no se realice ningún cambio en los parámetros de operación, cuando se produce un exceso de coque en el catalizador se encuentra contaminado con vanadio, el aumento de la cantidad de hidrógeno en el flujo de descarga gaseosa se debe a la contaminación por Níquel (la medida más importante del grado de envenenamiento es el ratio de volumen hidrógeno/metano en el gas del producto, un ratio superior a 1.0 indica un grado significativo de envenenamiento, mientras que un ratio normal está entre 0.3 a 0.8), una disminución en el porcentaje de conversión se debe a envenenamiento con Sodio. Una vez confirmado el envenenamiento del catalizador con los análisis respectivos se procede a realizar un cambio de inventario.

Con el mantenimiento y repotenciación que se le dio a la Refinería, se hizo el cambio de proveedor de catalizador de FCC, a uno producido por la marca Basf. Para asegurarse que un cambio de marca o tipo de catalizador se ha realizado completamente, el

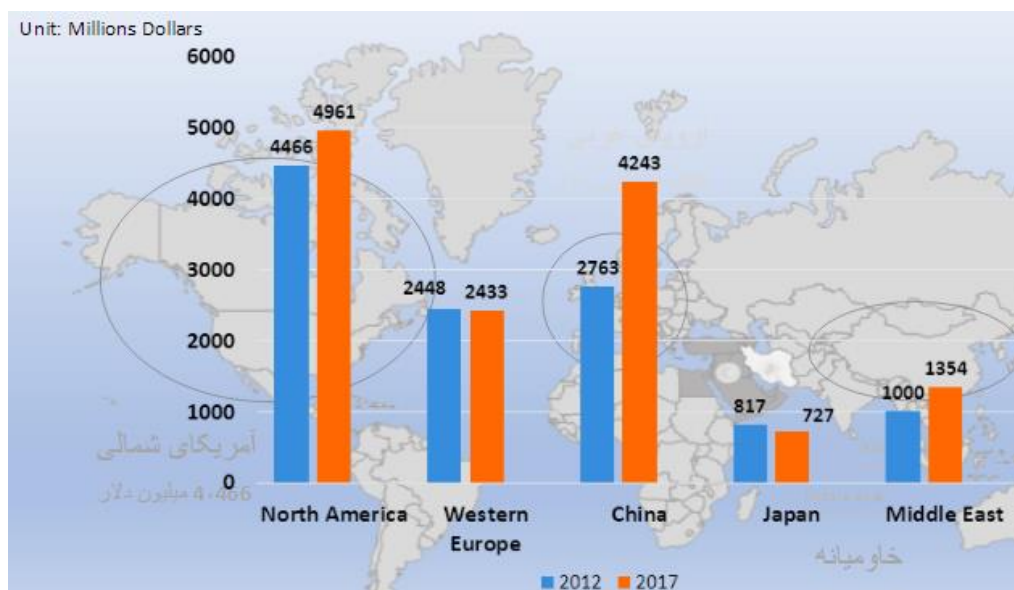
contenido de Magnesio (actúa como trazador) que se mide semanalmente en el catalizador debe mantenerse constante.

Esta información se obtuvo directamente de los Ingenieros de Campo de la Refinería Estatal de Esmeraldas, durante la visita técnica efectuada por los autores, el día 25 de Junio del 2016, y que permitió la obtención de la muestra a tratar.

### **2.3. Características del catalizador de FCC**

El papel del catalizador es acelerar las reacciones y como consecuencia reducir el tiempo que se tarda en alcanzar el equilibrio. (Avery, 1982). Teóricamente los catalizadores no se consumen durante la reacción por lo que se necesita poca cantidad del mismo, en la práctica si se consumieran durante algún paso, éste debe ser regenerado posteriormente. (Aragón, 2016)

La Ilustración 3 nos muestra el crecimiento que ha tenido el consumo de catalizadores a nivel mundial, esto se debe a que más del 90% de los procesos de fabricación de químicos y más del 20% de todos los productos industriales emplean etapas catalíticas, los cuales generan \$16 billones en negocios alrededor del mundo. ((CITC), 2015)



**Ilustración 3.** Consumo Global de Catalizadores

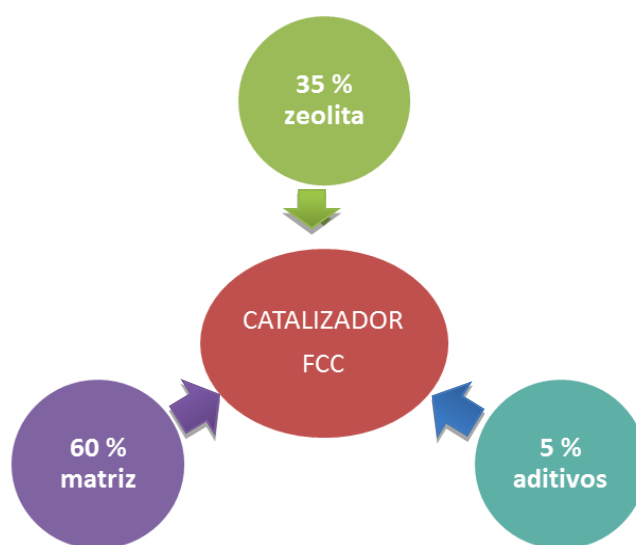
**Fuente:** ((CITC), 2015)

Para la refinación del petróleo es de vital importancia el uso de catalizadores, los cuales pueden aumentar la eficiencia del proceso hasta un 90%, permiten separar la mezcla de hidrocarburos que lo componen, optimizando la calidad y cantidad de los subproductos, disminuyendo los costos de producción, y además permiten condiciones menos severas de presión y temperatura.

Las zeolitas son usadas en varios sectores a nivel industrial debido a su alta capacidad adsorbente o como intercambiadores iónicos, un importante ejemplo es su uso como catalizadores en uno de los

principales procesos de refinación, el craqueo catalítico de las fracciones pesadas del petróleo (Escardino, 2007).

### 2.3.1. Composición



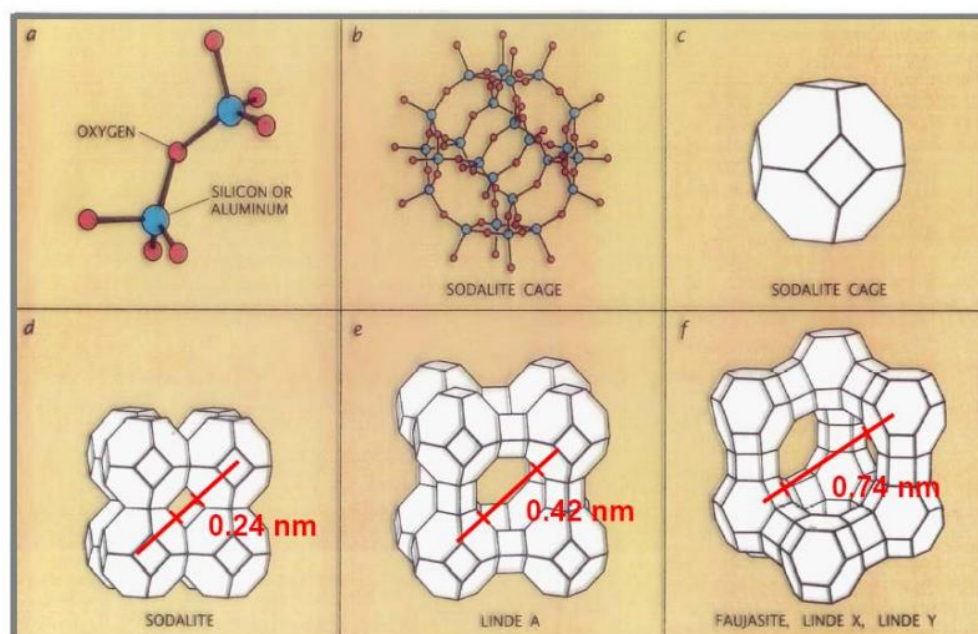
**Ilustración 4.** Composición hipotética de un catalizador FCC  
**Fuente:** (Sadaghbeigi, 2012)

Los catalizadores de craqueo catalítico fluido son productos sintéticos cristalinos en forma de finas partículas y constituyen una combinación compleja de tecnologías. La Ilustración 4 muestra los porcentajes aproximados de los componentes de un catalizador de FCC.



### 2.3.1.1. Zeolita

También conocida como tamiz molecular, ya que los iones y moléculas presentes en la reacción pueden entrar o salir fácilmente de los espacios abiertos "poros" que poseen en su estructura (Gordeszeolite.com, s.f.), constituye el componente clave de los catalizadores FCC y están formados por una red tridimensional de tetraedros de alúmina y sílice unidos entre sí por átomos de oxígeno. Las propiedades de la zeolita así como la cantidad dentro del catalizador pueden variar y ajustarse a los requisitos de rendimiento de producto de cada refinería, pero su porcentaje en peso oscila entre el 10 – 50% (Mosquera, 2016).



**Ilustración 5.** Estructura de las zeolitas

**Fuente:** (THOR Specialties Inc., s.f.)

Las zeolitas usadas en la producción de catalizadores FCC son la versión sintética de las zeolitas de origen natural denominadas Faujasitas, su estructura se muestra en la Ilustración 5, éstas pueden ser del tipo X, Y, ZSM-5. Las del tipo X, Y tienen esencialmente la misma estructura cristalina, sin embargo las zeolitas X tienen una menor proporción de sílica – alúmina y una menor estabilidad térmica que las zeolitas Y. Las del tipo ZSM-5 son zeolitas versátiles que permiten incrementar la producción de olefinas y octano. (Sadaghbeigi, 2012)

La composición empírica de una zeolita puede representarse de la siguiente forma:

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot wH_2O,$$

Donde: n es la valencia del catión M,

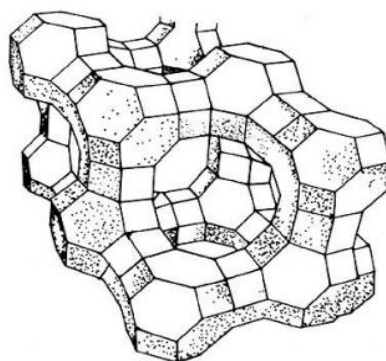
y representa el contenido de sílice, puede variar entre 2 y 10,

w representa el agua contenida en los espacios vacíos de la estructura.

Generalmente, cuando y toma valores entre 2-3 es considerada zeolita X y cuando toma valores más altos se considera zeolita Y (Auerbach, Carrado, & Dutta, 2003). Un esquema de éste tipo de zeolitas se muestra en la Ilustración 6.

En la actualidad, prácticamente todos los catalizadores contienen zeolitas tipo Y debido a su alta relación sílica-alúmina

(SAR) que produce un aumento en su actividad y selectividad, y consecuentemente, su bajo número de APC (representan los sitios potencialmente activos por unidad de celda) el cual define la actividad catalítica de la zeolita al ser promotores de iones carbonios, responsables del inicio de las reacciones de craqueo. (Hernández, s.f.)



**Ilustración 6.** Esquema de la estructura de zeolitas tipo X, Y  
**Fuente:** (Anderson, 1975)

Su capacidad de intercambio catiónico (CIC) se debe a que son uno de los pocos minerales "con carga negativa" presentes en la naturaleza, los cuales están en equilibrio debido a la presencia de iones intercambiables, tales como sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) y magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), estos pueden ser fácilmente sustituidos por otros cationes en una solución acuosa, sin que la estructura del aluminosilicato se vea afectada. (Gordeszeolite.com, s.f.)

### **2.3.1.2. Matriz**

Un segundo componente activo se incluye en el catalizador convencional. Se encuentra en un 20% en peso dentro del catalizador, es normalmente una alúmina activa, y su finalidad es la conversión de las moléculas de gran tamaño y peso de la alimentación, difíciles de procesar para el tamiz molecular. También protege el tamiz molecular contra contaminantes en la alimentación de la FCCU. (UOP, 2016)

### **2.3.1.3. Aditivos**

Son agregados a fin de mejorar el rendimiento del proceso y aportar las condiciones necesarias para cumplir con los estrictos requisitos de emisiones de la FCCU. Estos aditivos aportan ventajas como: mayor octanaje de gasolina, mayores rendimientos de olefinas livianas, como propileno, mejores características de combustión del coque en el regenerador y menores emisiones de SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>.

El fósforo, generalmente definido como % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, es un indicador del aditivo usado para la optimización de olefinas y octanajes. (UOP, 2016)

## **2.3.2. Características**

### **2.3.2.1. Densidad aparente (ABD)**

Está medido en gr/cc y su valor afecta directamente a la circulación y fluidización del catalizador dentro del reactor y el regenerador, siendo así que a valores altos se presenta una fluidización deficiente y a valores bajos pérdidas en el inventario del catalizador (Passamonti, 2006). Éste parámetro en catalizadores nuevos varía de 0.7 a 0.9 g/cc, mientras que en los catalizadores de equilibrio es un tanto superior (UOP, 2016).

### **2.3.2.2. Resistencia al desgaste**

Éste parámetro también conocido como resistencia a la atrición indica la resistencia y dureza que tiene un catalizador. Un catalizador más resistente a la atrición produce una menor cantidad de partículas pequeñas, y por lo tanto una menor pérdida de las mismas en los ciclones del reactor. El índice de atrición para un catalizador ideal varía entre 3 a 7 (Mosquera, 2016). Actualmente, se puede obtener una buena resistencia a la atrición con no más de un 50 a un 60 % de material activo por partícula de catalizador (UOP, 2016).

### **2.3.2.3. Actividad del catalizador**

La actividad del catalizador se refiere a la conversión de alimentación alcanzada, relacionando los productos obtenidos con la cantidad de catalizador usado en el proceso. Puede utilizarse para evaluar el rendimiento de la unidad. La actividad del catalizador se ve afectada por diversos factores: las condiciones de operación como la temperatura del reactor y la calidad de la alimentación, contaminantes presentes como vanadio y sodio (Sadaghbeigi, 2012). El proveedor de catalizador está encargado de medir periódicamente la actividad del catalizador de equilibrio, analizando de esta forma su desempeño en la unidad y vida útil.

### **2.3.2.4. Selectividad del catalizador**

Los valores de selectividad registrados de un catalizador de equilibrio relacionan las tendencias de éste a formar coque, gases de C1-C4 e hidrógeno con aquellas de un catalizador de referencia estándar bajo la misma conversión, dependen del tipo de catalizador y de los diferentes grados de contaminación por metales como Ni y V. Usualmente se agregan pasivadores ambientales, entre los que se incluye al antimonio, el cual evita

que las alimentaciones con alto contenido de níquel desactiven permanentemente al catalizador (Félix, 2006).

### 2.3.2.5. Distribución del tamaño de partículas (PSD)

El PSD es un importante indicador de las características de fluidización, la eficiencia de los ciclones y la resistencia al desgaste del catalizador, la Tabla 2 muestra los valores típicos de PSD para un catalizador FCC.

**Tabla 2.** Distribuciones típicas del tamaño de partícula del catalizador de FCC

<b>Tamaño de partículas (micrones)</b>	<b>Porcentaje en peso (%)</b>
< 20 $\mu$	1
< 40 $\mu$	10
< 60 $\mu$	40
< 80 $\mu$	65
< 100 $\mu$	90
< 150 $\mu$	100

Fuente: (Sadaghbeigi, 2012)

El rango promedio para la distribución del tamaño de partícula se encuentra entre 40 y 150  $\mu$ m (Sadaghbeigi, 2012). La distribución de partículas grandes genera en el catalizador un

arrastre mínimo con los gases que salen y, de esta manera, pérdidas mínimas. (UOP, 2016)

#### **2.3.2.6. Diámetro y volumen de poro**

Un catalizador de FCC es un material muy poroso, cuyos poros alojan los lugares catalíticos o activos del mismo y tienen diámetros en un rango de 2 a 100 nm. De acuerdo al tamaño, podemos distinguir tres tipos de poros, aquellos con diámetro  $> 500 \text{ \AA}$  (Angstrom) se denominan macroporos, entre 20-500  $\text{\AA}$  mesoporos, y los que tienen diámetro  $< 20 \text{ \AA}$  microporos (IUPAC, 1997). El volumen de poro nos indica el volumen hueco por unidad de masa del sólido y se relaciona directamente con el área específica del catalizador. El volumen de poros se mide en cc/g. Generalmente, para el catalizador de equilibrio, el volumen de poros, se encuentra dentro del rango de 0.25 a 0.4 cc/g. (Carrera, 2013)

El contenido de zeolita incrementa el volumen de poro. Las zeolitas son el factor que más aporta a los microporos donde se encuentran los lugares ácidos de Bronsted (lugares donantes de protones) y los cuales determinan la actividad y selectividad del catalizador de FCC. La matriz activa del catalizador,



generalmente alúmina aporta a los mesoporos, donde se manifiestan los lugares ácidos de Lewis (receptor de electrones) y contribuyen al craqueo de los materiales más pesados de la alimentación. Los macroporos o poros de accesibilidad, permiten que las moléculas grandes de hidrocarburos accedan al área catalíticamente activa de los mesoporos y microporos. (UOP, 2016)

#### **2.3.2.7. Superficie específica**

La superficie de un catalizador de FCC, generalmente, se registra con dos valores separados: la primera cuyo valor es normalmente el mayor se refiere a la superficie ocupada por los microporos, que es la superficie de la zeolita; y la segunda se refiere a la superficie de los mesoporos y macroporos. La superficie total del catalizador es la suma de las dos superficies. Para catalizadores convencionales nuevos, el área de superficie generalmente va de 150 a 260 m<sup>2</sup>/g. Durante la refinación se pierde una cantidad considerable de zeolita por lo que las superficies típicas para un catalizador de FCC de equilibrio son menores y deben hallarse dentro del rango de 75 a 150 m<sup>2</sup>/g (UOP, 2016).

El método BET (Brunauer, Emmet, & Teller, 1938) basado en la adición continua de un gas no polar, comúnmente nitrógeno, el cual “es adsorbido” sobre la superficie porosa del sólido, nos permite estimar el área superficial, tamaño y volumen del poro.

### **2.3.3. Características del catalizador de FCC de la REE**

Actualmente la Refinería de Esmeraldas obtiene su catalizador de la compañía americana Basf, con sede en New Jersey. El catalizador usa una tecnología basada en una plataforma de Matrices de Estructura Distribuida (Distributed Matrix Structures DMS) la cual permite aumentar la producción de gasolina, y está denominada como Flex-Tec®. Tiene una forma particular en la estructura de sus poros y a diferencia de otros catalizadores, el precraqueo se produce en la superficie externa de la zeolita. Dentro de los beneficios tenemos una mejor selectividad, alta actividad y una menor producción de coque y gas. (BASF.com, 2016)

Flex-Tec es un catalizador para el proceso de Craqueo Catalítico Fluido, diseñado para condiciones de operación en las que se procesan grandes alimentaciones de crudo residual

Las características típicas del catalizador usado en la REE se muestran en la Tabla 3, estas propiedades pueden ser personalizadas según la necesidad de cada refinería, por lo que se tiene un rango de valores aceptables para las características de este tipo de catalizador producido por la empresa BASF.

**Tabla 3.** Propiedades típicas de un catalizador Flex-Tec

<b>Composición química</b>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%peso)	37-43
Na <sub>2</sub> O (%peso)	0.25-0.40
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	225-330
<b>Densidad</b>	
ABD (g/cm <sup>3</sup> )	0.71-0.86
<b>Tamaño de partícula</b>	
APS (µm)	75
0-40, %	12

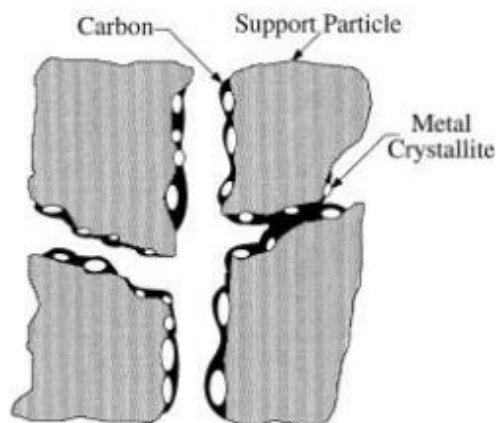
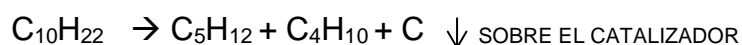
**Fuente:** (refiningonline.com, s.f.)

#### 2.3.4. Desactivación de catalizadores

Durante el proceso de ruptura catalítica, el catalizador se desactiva debido a sustancias presentes en la carga de hidrocarburo que se depositan sobre su superficie. Además, es sometido a tratamientos térmicos que modifican su comportamiento, hasta disminuir drásticamente su actividad catalítica.

### 2.3.4.1. Ensuciamiento

Se denomina de esta forma cuando la desactivación es rápida y se debe a una deposición o a un bloqueo de la superficie, la separación del sólido depositado se denomina regeneración. En la Ilustración 7 se muestra el modelo de ensuciamiento ocasionado por la deposición de coque sobre el catalizador de craqueo catalítico y se produce bajo la siguiente reacción: (Levenspiel, 1990)



**Ilustración 7.** Modelo de ensuciamiento por deposición de carbono en un catalizador soportado

**Fuente:** (Bartholomew, 2001)

El coque está compuesto principalmente por carbón, pero además también contiene hidrógeno y pequeñas cantidades de

azufre y moléculas de nitrógeno orgánico. Los compuestos de azufre y nitrógeno transportados con el catalizador hacia el regenerador ocasionan problemas de tipo ambiental cuando se eliminan del catalizador por combustión, ya que forman SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> en el gas de combustión del regenerador (UOP, 2016).

**Tabla 4.** Reacciones durante la regeneración del catalizador FCC

Reacciones	Kcal/kg de C, H <sub>2</sub> o S	BTU/lb de C, H <sub>2</sub> o S
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$	2,200	3,968
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	5,600	10,100
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	7,820	14,100
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	28,900	52,125
$S + xO \rightarrow SO_x$	2,209	3,983
$N + xO \rightarrow NO_x$		

Fuente: (Sadaghbeigi, 2012)

El catalizador gastado ingresa al regenerador con un contenido de coque entre el 0.5 y 1.5 % p/p), durante la regeneración se produce la quema del coque siguiendo las reacciones descritas en la Tabla 4 y finalmente se obtienen niveles de coque en el catalizador regenerado de 0,05 % p/p o menos.

#### **2.3.4.2. Sinterización**

Implica la modificación de la estructura de la superficie del catalizador y está causada por su exposición a condiciones extremas. Las altas temperaturas durante la regeneración ocasionan que las moléculas de la fase activa se aglomeren, disminuyendo la superficie activa del catalizador (Bartholomew, 2001). Los regeneradores de las FCCU actuales funcionan con temperaturas  $>700$  °C por lo cual la actividad catalítica va disminuyendo conforme se produce su continua recirculación del reactor al regenerador y viceversa.

#### **2.3.4.3. Envenenamiento metálico**

Se produce debido a la fuerte adsorción química de reactivos, productos o impurezas presentes en la carga de alimentación y que ocupan los sitios activos del catalizador. Este tipo de desactivación por agentes venenosos puede ser reversible o irreversible (Carberry, 1976). Dentro de los venenos que atacan al catalizador se encuentran los metales alcalinos y los metales pesados. La presencia de níquel, vanadio, hierro y cobre en la alimentación cuando se depositan en el catalizador, ocasionan

reacciones no deseadas como deshidrogenación y formación coque. (Sadaghbeigi, 2012)

En presencia de vapor dentro del regenerador, el vanadio forma un ácido vanádico de movilidad alta que migra rápidamente por todo el cristal de zeolita y reacciona con el aluminio de la red cristalina, con lo que se forma vanadato de aluminio, el cual destruye la zeolita y produce pérdida de la actividad del catalizador. El cobre está presente en concentraciones muy inferiores a las del níquel, por lo que, generalmente, no representa un problema. El níquel se convierte, así, en el factor negativo más importante en la generación de productos no deseados.

La contaminación del catalizador con sodio, litio, calcio o potasio puede deberse a la presencia de sales en la carga. Las sales de sodio permiten la sinterización de la estructura cristalina de la zeolita a temperaturas más bajas. La desalinización adecuada de la alimentación reduce estos contaminantes. (UOP, 2016)

Una relación de hidrógeno y metano en la descarga gaseosa de productos,  $H_2/CH_4$ , para un catalizador no contaminado debe variar de 0.3 a 0.8, mientras que un valor de 1 o más indica contaminación por metales. Otro indicador se muestra en la

Ecuación 1 y nos indica que cuando el catalizador alcanza una determinada concentración de metales pesados que supere las 1000 ppm, éste debe ser cambiado.

$$[\text{Cu}] + [\text{Fe}] + 4 [\text{V}] + 14[\text{Ni}] \geq 1000 \quad \text{Ec. 1}$$

#### **2.4. Metales Pesados**

Los metales pesados son aquellos elementos de la tabla periódica que tienen una densidad 5 veces mayor a la del agua y con un número atómico mayor a 20, sin considerar a los metales alcalinos y alcalinotérreos. Los productos más pesados de la destilación también pueden contener metales pesados debido al pobre fraccionamiento producido en el proceso, otras de las afectaciones, como se ha nombrado anteriormente, se vivencia en el envenenamiento del catalizador utilizado en el craqueo catalítico de lecho fluidizado de la refinería.

La mayor parte de los metales que se encuentra contenido en algún tipo de suelo son móviles a pH ácidos, el pH es un parámetro muy importante al momento de querer movilizar estos metales que se encuentran de manera muy elevada, una vez que los metales son removidos del suelo se los puede precipitar en un ambiente moderadamente alcalino. (Miliarium.com, 2001)



El catalizador se ve afectado por metales pesados que son atrapados en la red tridimensional de la zeolita, el vanadio y el níquel envenenan el catalizador lo que produce una reducción en la actividad del catalizador y una mayor producción de coque en la regeneración. Para reducir este efecto, se usan aditivos organometálicos para que estos formen otros compuestos que no perjudiquen al catalizador en el proceso, como por ejemplo el estaño y el bismuto que tienen la capacidad de actuar sobre el vanadio y el níquel.

#### **2.4.1. Cadmio**

El cadmio es un metal que tiene propiedades físicas y químicas similares a las del zinc, es usado para recubrir otros metales y protegerlos de la corrosión por su electrodeposición, también es usado en la industria del plástico como estabilizador térmico.

Las plantas no se ven afectadas con la presencia del cadmio, sin embargo, puede llegar a acumularse en ellas hasta llegar a concentraciones tóxicas para los seres humanos. Un suelo se puede considerar contaminado por cadmio cuando llega a concentraciones mayores o iguales a 5 ppm. (Repetto, 1995)

El cadmio se adhiere al suelo por bajas concentraciones de fosfatos, al entrar en contacto con éstos, forma compuestos que son

insolubles, la solubilidad depende principalmente del pH, ya que si es muy básico, el cadmio se vuelve insoluble, por lo que se puede precipitar en medios alcalinos. (Bautista, 1999)

#### **2.4.2. Vanadio**

El vanadio es un metal blando, brillante, se lo puede encontrar formando compuestos con algunos minerales además se lo utiliza para realizar aleaciones para mejorar las características de estos tipos de materiales.

Una gran cantidad de vanadio es liberado a la atmósfera en la combustión de algunos derivados del petróleo como el cloruro de vanadio y el óxido de vanadio, la mayor parte de la concentración de vanadio en el ambiente es por la refinación de petróleo crudo. La combustión de los productos de la refinación del petróleo tal como la gasolina liberan estos compuestos.

El vanadio afecta claramente en el proceso de FCC, ya que junto a los demás metales que son considerados como metales pesados disminuyen la actividad del catalizador utilizado en el proceso, para este tipo de problema se utiliza óxido de estaño como parte de los aditivos. El vanadio es atrapado en el catalizador debido a su composición de tierras raras.

### 2.4.3. Níquel

Es un metal de transición y se encuentra ubicado en el bloque d específicamente en la parte central de la tabla periódica, los metales que se encuentran en este lugar son muy duros, sus puntos de fusión y de ebullición son muy altos y son buenos conduciendo la electricidad y el calor. El níquel liberado a la atmósfera por plantas que combustionan productos del petróleo, basura entre otros, se encuentra en el aire o en los suelos, el que se encuentra en el aire es liberado por medio de la lluvia para después alojarse en los suelos. Se conoce que el níquel cuando se encuentra depositado en suelos ácidos puede ser movilizado y formar parte de las aguas subterráneas.

En los suelos agrícolas las concentraciones normales del níquel se encuentran entre 5 a 500 ppm, en los suelos no agrícolas la concentración se encuentra entre a 4 a 80 ppm, se han encontrado suelos muy contaminados por parte de este metal transformándolo en un ambiente peligro, se han encontrado concentraciones elevadas de este metal, de 24000 ppm, en suelos cerca de refinerías (BVSDE, 2016).

#### **2.4.4. Cobre**

El cobre forma parte de los metales de transición, es muy maleable y conduce con facilidad la electricidad. Puede formar compuestos con sus dos valencias, las soluciones que contengan cobre con su estado de oxidación +2 suelen tomar un color azulado y las soluciones que contengan cobre con su estado de oxidación +1 suelen presentarse de forma incolora.

El cobre afecta a las plantas que se encuentran en suelos contaminados, esto se lo puede presenciar en las fábricas que lo producen, ya que a sus alrededores la vegetación es muy pobre y muy pocos tipos de plantas son capaces de sobrevivir a estos suelos contaminados (copperalliance.es, 2016). La disponibilidad del cobre se ve influenciado por el pH del medio donde se encuentra ya que a pH bajos es muy probable que sea absorbida por las plantas porque su disponibilidad aumenta. (Bloodnick, 2016)

#### **2.4.5. Plomo**

Es un metal pesado que se encuentra en la naturaleza, por lo general como sulfuro de plomo, es muy soluble en ácido nítrico y otros ácidos orgánicos, e insoluble en ácido fosfórico, sulfúrico y clorhídrico ya que forma sales insolubles (Stockhardt, 1887). Es de color blanco

azulado, pero al entrar en contacto con el ambiente se forma una capa de óxido en la superficie lo que hace que se ponga de color gris.

En las plantas el plomo no cumple alguna función específica y su absorción es de forma moderada, el plomo se acumula por lo general en las raíces. Al aumentar el pH y la temperatura en el suelo el plomo no es absorbido (Bautista, 1999).

## **2.5. Legislación Ambiental**

El catalizador gastado de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas, es considerado como un desecho peligroso de acuerdo a la Legislación Ambiental vigente, si se lleva a cabo un tratamiento del mismo, en el cual se remuevan los metales pesados que contiene, la disposición final de este desecho podría ser en el suelo. Motivo por el cual, se procede a revisar las Leyes ambientales que especifiquen los diversos parámetros que definen la calidad de los suelos, y los límites permisibles (principalmente los valores correspondientes a las concentraciones de metales pesados) para la identificación de suelos remediados para sitios de uso agrícola o industrial.

Mediante Decreto Ejecutivo N° 3.399, el 28 de noviembre del 2002 se expide El Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio

del Ambiente (TULSMA) el cual es publicado parcialmente en el Registro Oficial No. 725 el 16 de diciembre de 2002, y cuya publicación total se encuentra en la Edición Especial No. 2 del Registro Oficial, con fecha 31 de marzo del 2003, ratificando su total vigencia y aplicabilidad en todo el territorio nacional.

El Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, consta de nueve libros y agrupa la legislación secundaria ambiental, incluyendo las políticas básicas ambientales del Ecuador, para facilitar a los ciudadanos el acceso a la normativa ecuatoriana vigente en la Ley de Gestión Ambiental. Es un texto reglamentario muy detallado sobre la legislación enfocada en su totalidad al tema ambiental, a los impactos ambientales, al régimen forestal y afines, etc.

En el Libro VI: Calidad Ambiental, Anexo 2: Norma de calidad ambiental del recurso suelo y criterios de remediación para suelos contaminados, podemos extraer los límites permisibles de contaminantes de un suelo, basados en los criterios de calidad del mismo. La Tabla 5 nos indica los diversos parámetros, las unidades de medición y los valores máximos que determinan la calidad del suelo según las normas reglamentarias ecuatorianas, TULSMA.

**Tabla 5.** Criterios de Calidad del Suelo

Sustancia	Unidades (Concentración Peso Seco)	en	Suelo
<b>Parámetros Generales</b>			
Conductividad	mmhos/cm		2
PH			6 a 8
Relación de Adsorción de Sodio (Índice SAR)			4
<b>Parámetros Inorgánicos</b>			
Arsénico (inorgánico)	mg/kg		5
Azufre (elemental)	mg/kg		250
Bario	mg/kg		200
Boro (soluble en agua caliente)	mg/kg		1
Cadmio	mg/kg		0.5
Cobalto	mg/kg		10
Cobre	mg/kg		30
Cromo Total	mg/kg		20
Cromo VI	mg/kg		2.5
Cianuro (libre)	mg/kg		0.25
Estaño	mg/kg		5
Flúor (total)	mg/kg		200
Mercurio	mg/kg		0.1
Molibdeno	mg/kg		2
Níquel	mg/kg		20
Plomo	mg/kg		25
Selenio	mg/kg		1
Vanadio	mg/kg		25
Zinc	mg/kg		60
<b>Parámetros Orgánicos</b>			
Benceno	mg/kg		0.05
Clorobenceno	mg/kg		0.1
Etilbenceno	mg/kg		0.1
Estireno	mg/kg		0.1
Tolueno	mg/kg		0.1
Xileno	mg/kg		0.1
PCBs	mg/kg		0.1
Clorinados Alifáticos (cada tipo)	mg/kg		0.1
Clorobencenos (cada tipo)	mg/kg		0.05
Hexaclorobenceno	mg/kg		0.1
Hexaclorociclohexano	mg/kg		0.01
Fenólicos no clorinados (cada tipo)	mg/kg		0.1
Clorofenoles (cada tipo)	mg/kg		0.05
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) cada tipo	mg/kg		0.1

El valor numérico del Índice de Adsorción de Sodio (SAR) es la concentración requerida para que un suelo produzca todo tipo de cultivos.

**Fuente:** (TULSMA. LIBRO VI, 2002)

Del Anexo II, Libro VI, anteriormente señalado, también se tiene información sobre los niveles máximos de concentración de

contaminantes de un suelo en proceso de remediación o restauración de acuerdo a su uso, estos valores son mostrados en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Criterios de Remediación o Restauración

(Valores máximos permitidos)

Sustancia	Unidades	Uso del suelo			
		Agrícola	Residencial	Comercial	Industrial
<b>Parámetros Generales</b>					
Conductividad	mmhos/cm	2	2	4	4
pH		6 a 8	6 a 8	6 a 8	6 a 8
<b>Parámetros Inorgánicos</b>					
Arsénico (inorgánico)	mg/kg	12	15	15	15
Azufre (elemental)	mg/kg	500	-	-	-
Bario	mg/kg	750	500	2000	2000
Boro (soluble en agua caliente)	mg/kg	2	-	-	-
Cadmio	mg/kg	2	5	10	10
Cobalto	mg/kg	40	50	300	300
Cobre	mg/kg	63	63	91	91
Cromo Total	mg/kg	65	65	90	90
Cromo VI	mg/kg	0.4	0.4	1.4	1.4
Cianuro (libre)	mg/kg	0.9	0.9	8.0	8.0
Estaño	mg/kg	5	50	300	300
Flúor (total)	mg/kg	200	400	2000	2000
Mercurio (inorgánico)	mg/kg	0.8	2	10	10
Molibdeno	mg/kg	5	10	40	40
Níquel	mg/kg	50	100	100	100
Plata	mg/kg	20	20	40	40
Plomo	mg/kg	100	100	150	150
Selenio	mg/kg	2	3	10	10
Talio	mg/kg	1	1	1	1
Vanadio	mg/kg	130	130	380	380
Zinc	mg/kg	200	200	380	380

Fuente: (TULSMA. LIBRO VI, 2002)



De la misma forma, se toma en consideración ciertos parámetros establecidos en el Reglamento Sustitutivo del Reglamento Ambiental para las Operaciones Hidrocarburíferas en el Ecuador (RAHOE), expedido mediante Decreto No. 1215, el cual regula todas las operaciones hidrocarburíferas y afines llevadas a cabo en nuestro país, y que son susceptibles de producir impactos ambientales.

Del capítulo XII: Límites permisibles, Anexo 2: Parámetros, valores máximos referenciales y límites permisibles para el monitoreo ambiental interno rutinario y control ambiental, tenemos la siguiente información:

- Los límites permisibles a aplicarse dependen del uso posterior a darse al suelo remediado, el cual constará en el respectivo Programa o Proyecto de Remediación aprobado por la Subsecretaría de Protección Ambiental, estos valores máximos son presentados en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Límites permisibles para la identificación y remediación de suelos contaminados en todas las fases de la industria hidrocarburífera, incluidas las estaciones de servicios.

<b>Parámetro</b>	<b>Expresado en</b>	<b>Unidad</b> 1)	<b>Uso agrícola</b> 2)	<b>Uso industrial</b> 3)	<b>Ecosistemas sensibles</b> 4)
<b>Hidrocarburos totales</b>	TPH	mg/kg	<2500	<4000	<1000
<b>Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs)</b>	C	mg/kg	<2	<5	<1
<b>Cadmio</b>	Cd	mg/kg	<2	<10	<1
<b>Níquel</b>	Ni	mg/kg	<50	<100	<40
<b>Plomo</b>	Pb	mg/kg	<100	<500	<80

1) Expresado en base de sustancia seca (gravimétrico; 105°C, 24 horas).

2) Valores límites permisibles enfocados en la protección de suelos y cultivos.

3) Valores límites permisibles para sitios de uso industrial (construcciones, etc.).

4) Valores límites permisibles para la protección de ecosistemas sensibles tales como Patrimonio Nacional de Áreas Naturales y otros identificados en el correspondiente Estudio Ambiental.

**Fuente:** (RAHOE, 2001)

El RAHOE nos muestra una clasificación de desechos procedentes de todas las fases de explotación, producción, transporte, almacenamiento, industrialización y comercialización de la industria hidrocarburífera, y además, nos presenta opciones de tratamiento y disposición final de dichos residuos. Dentro de los cuales nos es de interés el tipo de desecho mencionado en la Tabla 8. Es así, que el Reglamento

Hidrocarburífero contempla la posible revalorización de los desechos de catalizadores gastados, en la medida que esto sea posible.

**Tabla 8.** Desechos caracterizados como peligrosos\*

<b>Código</b>	<b>Tipo de desecho</b>	<b>Reducción, tratamiento y disposición</b>
<b>A2030</b>	Desechos de catalizadores	Regeneración y reutilización en cuanto sea posible

\* Conforme a la clasificación de desechos peligrosos del Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación; vigente desde 1992

**Fuente:** (RAHOE, 2001)

Finalmente, en el Acuerdo Ministerial No. 142, Registro Oficial No. 856 se expiden el Listado Nacional de Sustancias Químicas Peligrosas, Desechos Peligrosos y Especiales. En el Anexo B: Listados Nacionales de Desechos Peligrosos, se menciona a los catalizadores agotados que contienen metales como Níquel y Vanadio, entre otros, como un desecho peligroso.

Para categorizar al catalizador gastado de FCC como peligroso, solo se toma a consideración si dentro de su composición se tienen uno o más de los metales mencionados en la Tabla 9, sin especificar valores máximos para las concentraciones de los mismos.

**Tabla 9.** Listado No. 1: Desechos Peligrosos por Fuente Específica

<b>CIIU</b>	<b>Descripción de categorías</b>	<b>CRITB</b>	<b>Código</b>	<b>Código Basilea</b>
<b>19</b>	Fabricación de productos de la refinación del petróleo y coque			
	Catalizadores agotados que contienen alguno de los siguientes elementos: Ni, Pd, Pt, V, Mn, As, Se, Cd, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Sc, Co, Cu, Y, Nb, Hf, W, Ti, Cr, Ni, Zn, Mo, Zr, Ta, Re.	T	C.19.12	A2030

**Fuente:** (Acuerdo Ministerial No. 142, 2012)

## 2.6. Métodos de tratamiento para el catalizador agotado de FCC

La gran concentración de metales que poseen los catalizadores es el factor más importante que complica su valorización. Sin embargo, mientras los metales que contenga, posean mayor valor comercial, las posibilidades de recuperación y reciclaje aumentan.

En la Tabla 10. se muestran diferentes alternativas de revalorización según sea el tipo de catalizador agotado.

**Tabla 10.** Reutilización de catalizadores

<b>CATALIZADOR AGOTADO</b>	<b>RECUPERACIÓN DE METALES</b>	<b>MATERIA PRIMA EN CEMENTERAS</b>	<b>NUTRIENTES DE FÓSFORO</b>
<b>Polimerización</b>	-	-	Sí
<b>FCC</b>	Sí	Sí	-
<b>Hidrocracking</b>	Sí	-	-
<b>Hidrotratamiento</b>	Sí	Sí	-
<b>Reformado de vapor</b>	Sí	-	-
<b>Unidad de desulfuración</b>	Sí	-	-

Fuente: (Castells, 2000)

Se puede gestionar los residuos de catalizadores agotados considerados como peligrosos de diversas formas, entre las cuales podemos mencionar la regeneración, producción de zeolitas sintéticas, recuperación de metales, lixiviación ácida, lixiviación básica, adición puzolánica, entre otros.

### 2.6.1. Procesos Hidrometalúrgicos

La Hidrometalurgia abarca una serie de procesos físico-químicos, en los cuales, mediante una disolución acuosa, sea un ácido, una base o una sal, se logra la concentración de los metales presentes en

depósitos naturales en la corteza terrestre o en fuentes de reciclaje, y una posterior recuperación de los mismos (Román, 1992).

Generalmente, estos procesos se desarrollan en tres etapas secuenciales. La primera, es una disolución o lixiviación de los metales provenientes del sólido que los contiene mediante una solución acuosa de un ácido, una base o una sal.

La lixiviación es un proceso unitario de extracción sólido-líquido, donde ocurre una transferencia de masas, y se puede dar a presiones altas o a presión atmosférica, en reactores abiertos o cerrados, a temperatura ambiente o bajo calentamiento, con agitación mecánica (el proceso es más rápido y eficaz) o sin ella (Román, 1992).

La segunda etapa, se basa en el procesamiento y transformación de los metales disueltos en el lixiviado y comprende, según sea el caso, la purificación y/o concentración de los mismos, puede realizarse mediante adsorción con carbón activado, resinas de intercambio iónico, entre otros. La última etapa, es una recuperación de los metales de interés, mediante la precipitación de los mismos. (Domic, 2001)

### **2.6.1.1. Referencia del tratamiento por medio de lixiviación ácida**

Existen diferentes estudios que corroboran la eficiencia del proceso de lixiviación como base para la recuperación de metales en catalizadores agotados. En sus investigaciones (de la Torre, Guevara, & Nepas, 2009) por parte de la Escuela Politécnica Nacional, en Quito-Ecuador, realizan diferentes ensayos de lixiviación ácida y alcalina para la recuperación de Níquel del catalizador desactivado, considerado como desecho, proveniente del proceso de hidrogenación de una empresa productora de aceites vegetales en la ciudad de Quito.

Sus experimentaciones se basan en la lixiviación de la muestra inicial y de la muestra sometida a un tratamiento térmico de calcinación a 600°C, bajo las siguientes condiciones: se trabaja a temperatura ambiente, con 5% de sólidos, con agitación a 700 rpm durante 24 horas. Las soluciones lixiviantes fueron: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>4</sub>OH, con una concentración constante de 20g/L cada una.

En la Tabla 11. Se detalla la composición química de la muestra inicial.

**Tabla 11.** Composición química del catalizador desactivado

Elemento	%Peso
Níquel	28.6
Sodio	7.9
Calcio	0.14
Hierro	0.5

**Fuente:** (de la Torre, Guevara, & Nepas, 2009)

Los resultados obtenidos en sus investigaciones, como parte de la recuperación de los elementos de interés, se muestran en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Porcentajes de recuperación de los elementos de interés

<i>Agente lixivante concentración (20 g/L)</i>	<i>Recuperación elementos en solución (%)</i>			
	<i>Níquel</i>	<i>Sodio</i>	<i>Calcio</i>	<i>Hierro</i>
HCl	68,5	1,2	0,2	12,7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	88,2	0,9	0,0	21,6
HNO <sub>3</sub>	74,1	0,3	0,2	12,1
NH <sub>4</sub> OH	0,4	0,3	0,0	0,0

**Fuente:** (de la Torre, Guevara, & Nepas, 2009)



En cuanto a la lixiviación ácida, sus resultados presentan valores aceptables en la disolución del Níquel, sin embargo, se tienen porcentajes de recuperación bajos para el sodio y mucho más pequeños para el calcio. Mientras que el ensayo de lixiviación usando  $\text{HNO}_3$ , ha demostrado una recuperación del Níquel mínima.

Otras investigaciones (Barrera et al., 2015), realizadas al catalizador gastado de FCC de la REE por parte de la Universidad Politécnica Central, evalúa diferentes agentes lixiviantes a diferentes concentraciones, con diversos porcentaje de sólidos y tiempos de lixiviación. El catalizador agotado presenta una alta concentración de metales pesados, los valores se muestran en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Composición química del catalizador gastado

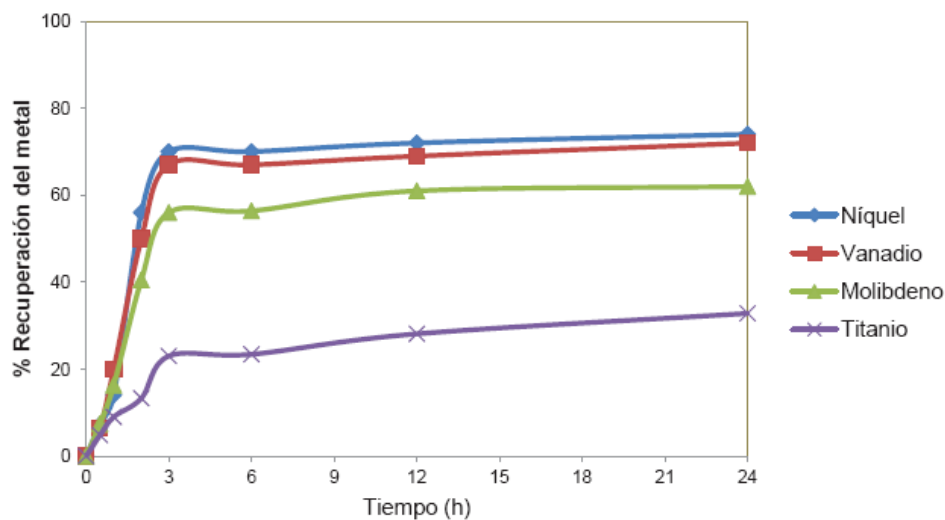
<b>ELEMENTO</b>	<b>CONTENIDO (%)</b>
<b>Aluminio</b>	30.4
<b>Silicio</b>	29.7
<b>Vanadio</b>	2.2
<b>Molibdeno</b>	1.6
<b>Titanio</b>	1.4
<b>Níquel</b>	1.2

Fuente: (Barrera et al., 2015)

Los ácidos orgánicos que evaluaron fueron: oxálico, cítrico, y tartárico, a diferentes concentraciones, sin embargo, los porcentajes de recuperación no fueron buenos, por lo que en los siguientes ensayos usaron ácidos inorgánicos: sulfúrico, nítrico, fluorhídrico, a diferentes concentraciones: 50, 100, 150, 200 y 250 g/L.

Como resultado de la experimentación (Barrera et al., 2015) tienen que el ácido fluorhídrico es el que posee una mejor selectividad con todos los metales de interés, sin embargo debido a su utilización, escogen al ácido sulfúrico a una concentración 250 g/L como mejor agente lixivante, dando recuperaciones de hasta el 70%, lo cual se logra con 10% de sólidos y un tiempo de lixiviación de 3 horas.

Una de las conclusiones de sus experimentaciones (Barrera et al., 2015), es la importancia del tiempo de lixiviación durante la remoción de metales pesados; como se observa en la Ilustración 10, a partir de las 3 horas el porcentaje de recuperación del metal empieza a ser constante.



**Ilustración 8.** Recuperación de metales con ácido sulfúrico a 250 g/L y 10% sólidos

**Fuente:** (Barrera et al., 2015)

En base a la bibliografía revisada, y conociendo que la lixiviación ácida es el método más eficaz en la remoción de metales pesados, el tratamiento propuesto se basa en un lavado químico con ácidos para el catalizador agotado de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas.

# **CAPITULO III**

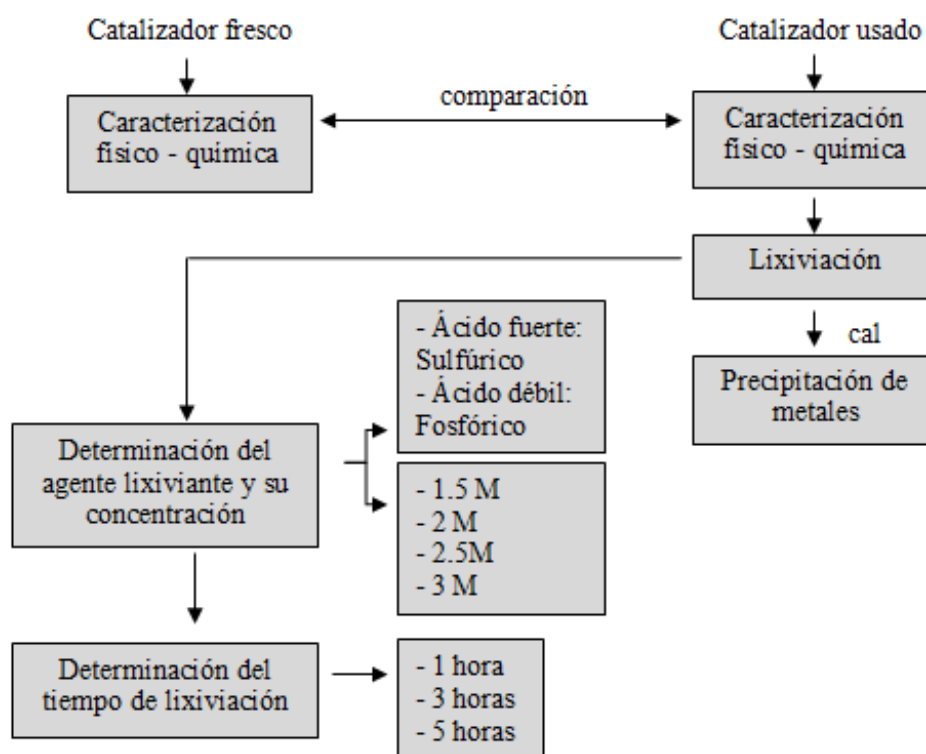
## **METODOLOGÍA**

### 3.1. Metodología en general

Las muestras necesarias fueron recolectadas de la Unidad de Catalíticas I de la Refinería Estatal de Esmeraldas. A fin de conocer las propiedades del catalizador y los cambios que sufre durante el proceso de FCC, se tomaron muestras del catalizador fresco, almacenado en la Tolva F-V23, y, muestras del catalizador gastado, almacenado en la Tolva F-V24; aproximadamente 1 Kilo de cada una de ellas.

La caracterización físico – química del catalizador es el aspecto más importante previo al desarrollo y aplicación del método escogido para su tratamiento. De esta forma, se logra definir las condiciones iniciales del catalizador, y posteriormente realizar una comparación con las características del catalizador al final del tratamiento, determinando la eficacia en la remoción de los metales de interés y verificando si cumple o no con la legislación vigente en el país.

Dado que los metales contenidos en el catalizador gastado de FCC de la REE son más solubles a pH bajos, se escogieron dos soluciones ácidas para su lixiviación, este proceso es básicamente un lavado químico en donde se procede a evaluar la eficiencia de los agentes lixiviantes mediante experimentaciones variando sus concentraciones y tiempos de contacto. En la Ilustración 11 se muestra un breve esquema del proceso a realizar.



**Ilustración 9.** Esquema del método para el tratamiento del catalizador  
**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

## 3.2. Caracterización Físico – Química y Mineralógica del Catalizador Fresco proveniente de la Unidad de FCC de la REE

### 3.2.1. Propiedades físicas del Catalizador Fresco

#### 3.2.1.1. Determinación de la densidad aparente

La densidad aparente se define como el cociente entre una masa determinada del sólido y el volumen que ocupa el mismo, éste

valor comprende también el volumen de poro que se encuentra entre las partículas. Está influenciada por la composición del catalizador, especialmente el contenido de zeolita. La densidad real del catalizador es un tanto mayor que su densidad aparente, ya que este último toma en cuenta las características de porosidad de la muestra.

**Equipos y Materiales:**

- Balanza analítica (ADAM PW 254  $\pm$  0.0001g)
- Probeta (50  $\pm$  0.5ml)
- Espátula

**Procedimiento:**

Se tara en una balanza analítica el peso de la probeta que se va a usar, se coloca la cantidad de muestra que sea necesaria hasta alcanzar un volumen conocido y se registra su peso. La densidad aparente se obtiene al dividir el peso de la muestra para el volumen que alcanzó en la probeta, sus unidades son g/cm<sup>3</sup>.

**3.2.1.2. Determinación de la granulometría**

El análisis fue realizado bajo el Método de ensayo normalizado para la determinación granulométrica de agregados finos y

gruesos ASTM C136-05, el cual cubre la distribución por tamaño de las partículas mediante el uso de una serie de tamices colocados sucesivamente.

**Equipos y Materiales:**

- Balanza analítica (ADAM PW 254  $\pm$  0.0001g)
- Sistema mecánico de tamización
- Juego de tamices (ASTM)

**Procedimiento:**

Para la determinación de la distribución de partícula de la muestra se emplea un tamizador mecánico y una serie de tamices ASTM. El juego de tamices tienen un número de malla de 100, 140, 200 y 325, los cuales se muestran en la Tabla 14.

Una muestra de 300 gr de catalizador es colocada en la parte superior del juego de tamices (los cuales han sido ordenados de forma decreciente, de acuerdo al tamaño de abertura de la malla) y se agita de 7 a 10 minutos según establece la norma.

Finalmente se determina la masa retenida en cada tamiz para calcular los porcentajes de masa respectivos, el resultado de la



suma total de las masas retenidas no deben variar más del 0.3% de la masa original de la muestra.

**Tabla 14.** Tamices usados para el análisis granulométrico del catalizador

<b>Número de malla</b>	<b>Tamaño de abertura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>100</b>	150
<b>140</b>	106
<b>200</b>	75
<b>325</b>	45

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

Con los datos obtenidos es posible realizar una curva granulométrica para la muestra y determinar el  $d_{50}$  de la misma, este valor se refiere al tamaño de abertura de malla por la cual pasa el 50% de la muestra.

### **3.2.2. Análisis Químico del Catalizador Fresco**

El catalizador de FCC es envenenado por metales pesados que son atrapados en la red tridimensional de la zeolita. Estos metales provenientes de la carga de alimentación a la Unidad de Craqueo Catalítico Fluido, se depositan progresivamente durante el proceso, produciendo una reducción en la actividad del catalizador,

reacciones no deseadas como deshidrogenación y formación de coque (Sadaghbeigi, 2012). Una vez que el catalizador es desechado, la gran concentración de metales pesados que posee, lo constituyen un desecho peligroso. Por tanto, los metales pesados que se analizan como parte de la caracterización, tanto para el catalizador fresco como para el agotado son níquel, vanadio, cadmio y cobre, además de plomo.

#### **3.2.2.1. Determinación del contenido de Metales Pesados**

Ya que se conoce cuáles son los metales que causan envenenamiento al catalizador y se depositan en él, definiendo así, los metales a analizar, la cuantificación de los metales pesados presentes en la muestra fue realizada mediante el Método de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) con atomización de Llama. La técnica se basa en que todo metal puede emitir luz a una longitud de onda característica, y así mismo, puede absorber luz a dicha longitud de onda. Cuando un átomo en estado fundamental absorbe energía, pasa a un estado de excitación, para volver a su estado inicial, emite radiación con una frecuencia determinada, la cantidad de energía absorbida es proporcional a la concentración atómica de la especie absorbente. (Razmilic, s.f.)

**Equipos y Materiales:**

- Espectrómetro de absorción atómica (iCE 3000 - Thermo Scientific) y sistemas complementarios.
- Fuentes de gas / combustible: Aire / Acetileno, Óxido Nitroso / Acetileno.
- Patrones de concentraciones conocidas para los metales Cd, Co, Ni, V y Pb.
- Mezcla oxidante: agua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> en relación 3:1)
- Vasos de precipitación 250 ± 5%ml
- Vidrio de reloj
- Plancha de calentamiento
- Balanza analítica (ADAM PW 254 ± 0.0001g)
- Pipetas 10 ± 0.5ml

**Procedimiento:***Limpieza del material de vidrio*

Todo el material de vidrio es lavado primeramente con una solución jabonosa o con detergente, y después con una solución diluida de HNO<sub>3</sub> al 10%. Finalmente es enjuagado con abundante agua destilada y secado en una estufa.

### Digestión de la muestra

La muestra fue sometida a un proceso de digestión con agua regia, a fin de disolver por completo los metales contenidos en la muestra, de esta manera puede ser analizada en forma líquida mediante Espectrometría AA. Se pesó aproximadamente 0.2 gr de la muestra, la cual fue colocada en un vaso de precipitación para ponerse en contacto con la sustancia digestora, se cubrió el vaso con un porta reloj y se sometió a calentamiento a una temperatura de 120°C durante 3 horas.

Finalmente, se filtró la muestra con papel filtro marca Whatman grado 40 y se enrasó en un matraz volumétrico de 50 ml con agua destilada. La sustancia digestora escogida fue una combinación de  $\text{HCL}_{(\text{CONC})}$  al 35% y  $\text{HNO}_{3(\text{CONC})}$  al 68% en una relación 3:1 en volumen, denominada agua regia tiene un poder altamente oxidante.

### Lectura de la muestra digestada en el Espectrofotómetro AA

Previo al análisis de los metales de interés: Cobre, Cadmio, Plomo, Níquel y Vanadio, se procede a construir una curva patrón o de calibración. Cada metal tiene una longitud de onda

propia, por lo cual se analizan por separado, y usan su propia lámpara de cátodo hueco como fuente radiante, ésta es instalada cada vez que se realiza la lectura del metal.

Se usa la atomización con llama para convertir los átomos en su estado fundamental, la mezcla de gases depende de la temperatura a la que se disocian (según el Método SM 3111 se usa la mezcla aire/acetileno para metales como Ni, Cu, Cd, Pb y óxido nitroso/acetileno para el Vanadio). Finalmente pasa por un detector que registra la intensidad de luz recibida y presenta el valor de la lectura del metal.

### **3.2.3. Caracterización Mineralógica del Catalizador Fresco**

#### **3.2.3.1. Análisis Morfológico y determinación de la composición química del catalizador mediante Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)**

Este ensayo es realizado mediante un microscopio electrónico, el cual usa un haz de electrones para dar lugar a una interacción sobre la materia, es decir sobre la superficie de la muestra sólida en estudio. Este mecanismo permite que el equipo sea capaz de producir imágenes de gran resolución de la superficie de la

muestra, haciendo posible el análisis morfológico de todo tipo de muestras sólidas.

El funcionamiento del equipo se basa esencialmente en los siguientes ejes: una fuente de electrones o fuente de luz sobre la muestra, lentes electromagnéticos que enfocan el haz de electrones de la mejor forma, sistema que capta los efectos causados por el haz de electrones sobre la muestra y permita su visualización. (Cañada, 2011)

**Equipo:**

Microscopio de Barrido Electrónico Marca FEI INSPECT

**Procedimiento:**

Una de las ventajas del análisis mediante microscopía es la pequeña cantidad de muestra que se necesita, ésta fue colocada sobre una cinta conductora de carbón y posteriormente se procede a su escaneo. Durante el análisis se usó un Detector ETD (Everhart–Thornley Detector) de electrones secundario para observar el relieve y morfología de la muestra, un Detector BSED (Backscattered Electron Detector) de electrones retrodispersados que permite el análisis por contraste de número atómico, y, un Detector EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) que

permite el análisis químico elemental por Espectroscopía de Energías Dispersas.

### **3.2.3.2. Determinación de la composición mineralógica del Catalizador mediante Difractometría de Rayos X (DRX)**

El ensayo se basa en la difracción de Rayos X, y permite el análisis cuantitativo y cualitativo de las fases cristalinas de un sólido, ya que las distancias interatómicas en las sustancias cristalinas son parecidas a las longitudes de onda de los rayos x. Este fenómeno físico se produce cuando una radiación proveniente del tubo de rayos x, a una determinada longitud de onda, incide sobre la muestra, y sale reflejado (se dispersa) a un ángulo determinado.

El equipo cuenta también con un detector electrónico, el cual va registrando la intensidad del haz reflejado. La estructura cristalina de la muestra se determina gracias a la intensidad en función del ángulo formado, la cual se muestra en el difractograma y es comparada con los espectros característicos de cada fase cristalina. (Wolf, 1980)

#### **Equipo:**

Difractómetro de Rayos X marca PANalytical modelo X'Pert PRO

**Procedimiento:**

Entre 1 a 2 gr de catalizador fueron colocados en el portamuestras, previamente limpiado, luego fue colocado dentro del equipo. Como fuente de radiación se usó el anticátodo de cobre, el cual tiene una longitud de onda de  $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ , como condiciones de operación de la lámpara se encuentran una tensión de 45 KV y una corriente de 40 mA, dentro de un rango de  $5^\circ - 40^\circ$ .

**3.3. Caracterización físico – química del Catalizado Agotado proveniente de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas**

Para la caracterización del Catalizador Agotado se siguieron los procedimientos descritos en los literales 3.2.1 *Caracterización Física* y 3.2.2. *Caracterización Química*.

**3.4. Desarrollo experimental: Tratamiento químico al Catalizador Agotado proveniente de la Unidad de FCC de la REE**

La lixiviación es una técnica ampliamente usada dentro de los procesos hidrometalúrgicos, este proceso consiste en la disolución de los metales de interés presentes en el sólido por medio de una solución acuosa. El lavado químico con ácidos o, en este caso,



lixiviación ácida, fue el tratamiento escogido para la remoción de los metales presentes en el catalizador, ya que se conoce que los ácidos tienen buenos resultados en la extracción de los metales pesados. Los metales de interés a analizar durante el tratamiento, son aquellos que durante la caracterización del catalizador gastado, se encuentren fuera de los límites permisibles según la Tabla 4: Criterios de la Calidad del Suelo, especificado en el Anexo 2, Libro VI del TULSMA.

Para las pruebas realizadas al catalizador agotado de la unidad de FCC de la REE se usaron dos soluciones lixiviantes (ácido sulfúrico y ácido fosfórico) y para cada uno de ellos se variaron condiciones como: concentración del agente extractante y tiempo de lixiviación.

De esta forma, se analizan los mejores porcentajes de remoción de los metales de interés y se determina el mejor tratamiento para el catalizador. A su vez se evalúa que porcentajes de remoción, permiten que la nueva concentración de metales pesados presentes en el catalizador tratado, se encuentre dentro de los límites permisibles, según la Legislación Ambiental vigente.

#### **Equipos y Materiales:**

- Vasos de precipitación 250  $\pm$  5%ml
- Vidrio de reloj

- Plancha de agitación (ThermoScientific)
- Agitadores magnéticos
- Balanza analítica (ADAM PW 254  $\pm$  0.0001g)
- Pipetas 10  $\pm$  0.5ml
- Matraz Volumétrico 100  $\pm$  0.1ml

**Procedimiento:**

Los vasos de precipitación a usar son lavados tal y como se indica en el literal 3.2.2.1. *Limpieza del material de vidrio.*

*Cálculo de la concentración requerida del agente lixiviante*

La concentración teóricamente requerida de los ácidos, usados como agentes lixiviantes, se determina calculando el número de moles necesarios para reaccionar con el contenido total de metales pesados analizados durante la caracterización del catalizador agotado. El resultado de la concentración sería una relación metal:ácido equivalente a 1:1, se varían estas relaciones a 1:2 y 1:3 a un tiempo determinado. Sin embargo de acuerdo a las experimentaciones realizadas, los porcentajes de remoción son relativamente buenos pero no son suficientes para cumplir con la legislación vigente. Por tanto, según la bibliografía revisada (Barrera et al., 2015), para mejores resultados se empieza a trabajar con porcentajes de sólidos

bajos y concentraciones del extractante que van desde 1.5 hasta 2.5 g/L

*Ensayos realizados variando tiempo y concentraciones del lixivante*

Para las pruebas realizadas, las soluciones lixiviantes escogidas son ácido fosfórico y ácido sulfúrico, a diferentes concentraciones, usando 1 gr de catalizador agotado en 100 ml del lixivante (1% de sólidos). Los tiempos evaluados fueron de 3 y 5 horas, para cada caso.

En cada ensayo se pesa 1 gr de catalizador agotado en un vaso de precipitación de 250 ml y se coloca 100 ml de la solución ácida a una de las concentraciones previamente establecidas.

El vaso es cubierto para simular un reactor Batch, y de esa forma acercarse a las condiciones de operación que se tendrían a nivel industrial, si el tratamiento fuera implementado. La muestra es puesta en agitación a 350 rpm durante un tiempo definido, y después de esto es filtrada.

En la Tabla 15 y 16 se presentan las condiciones de trabajo que fueron tomadas durante los ensayos de remoción de metales para cada agente lixivante usado.

**Tabla 15.** Condiciones de trabajo de los ensayos de lixiviación con ácido fosfórico

Agente lixiviante	Ácido fosfórico			
Concentración del agente lixiviante (M)	1.5	2	2.5	3
Tiempo de lixiviación (horas)	3		5	
Cantidad de muestra	1 gr			
Volumen de solución ácida	100 ml			
Temperatura de lixiviación	Temperatura ambiente			
Velocidad de agitación	350 rpm			

Elaborado por: (Azadobay &amp; Tapia, 2016)

**Tabla 16.** Condiciones de trabajo de los ensayos de lixiviación con ácido sulfúrico

Agente lixiviante	Ácido sulfúrico		
Concentración del agente lixiviante (M)	1.5	2	2.5
Tiempo de lixiviación (horas)	3		5
Cantidad de muestra	1 gr		
Volumen de solución ácida	100 ml		
Temperatura de lixiviación	Temperatura ambiente		
Velocidad de agitación	350 rpm		

Elaborado por: (Azadobay &amp; Tapia, 2016)

Los metales pesados de interés presentes en el lixiviado o solución filtrada son analizados mediante Espectrometría AA, según se indica en el literal 3.2.2.1.

Finalmente, mediante un balance de masas se calcula el contenido teórico de los metales pesados remanentes en el catalizador tratado, el cual corresponde a una diferencia entre el contenido promedio de los metales presentes en el catalizador agotado y el contenido analizado en el lixiviado obtenido después del tratamiento, y se evalúa si el catalizador tratado cumple o no con los límites permisibles registrados en la legislación ambiental, mediante una comparación con los valores establecidos dentro de las Tablas 4, 5, y 6, presentadas en el literal 2.5.

#### **3.4.1. Cálculo del porcentaje de remoción de los metales pesados**

Una vez analizada la concentración de los metales pesados presentes en el lixiviado, estos valores son relacionados con su contenido promedio al inicio del tratamiento (concentraciones obtenidas al caracterizar el catalizador agotado) y de esa forma se calcula el porcentaje de remoción de cada metal para cada condición de trabajo definida, el cual a su vez es un indicativo de la eficacia de cada tratamiento.

### **3.5. Caracterización Mineralógica del Catalizador Tratado de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas**

Para la caracterización del Catalizador Tratado se siguieron los procedimientos descritos en los literales 3.2.3. Caracterización Mineralógica, en los que se incluyen los ensayos especificados en los literales 3.2.3.1. Análisis Morfológico y determinación de la composición química del catalizador mediante Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), y, 3.2.3.2. Determinación de la composición mineralógica del Catalizador mediante Difractometría de Rayos X (DRX).

# **CAPITULO IV**

## **Resultados y Análisis de Resultados**

#### **4.1. Caracterización Físico-Química y Mineralógica del Catalizador Fresco proveniente de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas**

Los análisis referentes a la caracterización del catalizador nuevo fueron realizados a fin de conocer ciertas características del catalizador antes de entrar al proceso de craqueo catalítico fluido, y así mediante una comparación con las características del catalizador gastado, poder analizar los cambios que sufre debido al proceso de FCC.

Una de los aspectos más importantes a analizar es el contenido de metales presentes en el catalizador durante cada etapa, el catalizador fresco el cual no ha pasado por el proceso de FCC, el catalizador gastado, el cual se sabe tiene un mayor contenido de metales debido al envenenamiento que sufre durante el FCC, y, el catalizador tratado, del cual se ha removido la mayor cantidad de metales.

Dentro de los parámetros físicos analizados están la determinación de la densidad aparente y la granulometría de la muestra. Para los parámetros químicos se analizó el contenido de metales pesados. Y por último, la caracterización mineralógica consistió en un análisis morfológico y determinación de la composición química del catalizador mediante Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), y, la



determinación de la composición mineralógica del Catalizador mediante Difractometría de Rayos X (DRX).

#### **4.1.1. Propiedades físicas del Catalizador Fresco**

##### **4.1.1.1. Determinación de la densidad aparente**

Se realizaron tres pruebas para analizar la densidad aparente del catalizador fresco y de esa forma obtener un resultado más confiable. El valor promedio obtenido para la densidad aparente del catalizador de FCC de la REE es  $0.87 \text{ g/cm}^3$ .

Según la empresa UOP (Universal Oil Products) en general se define el rango ideal de este parámetro entre  $0.7$  a  $0.9 \text{ g/cm}^3$  para los catalizadores nuevos, el resultado obtenido se encuentra dentro de este rango por lo cual es un valor aceptable.

Dentro de la información otorgada por el proveedor BASF para el catalizador tipo Flex-Tec, usado actualmente en la Refinería de Esmeraldas, el rango típico para este parámetro se encuentra entre  $0.71$ - $0.86 \text{ g/cm}^3$ . El resultado obtenido en nuestro análisis es ligeramente mayor, pero no genera una

diferencia significativa, dado que estos rangos pueden ser modificados de acuerdo a la necesidad de cada refinería.

#### 4.1.1.2. Determinación de la granulometría

El análisis granulométrico fue realizado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias, mediante una serie de tamices estandarizados ASTM, la información sobre los tamices y los porcentajes de masa retenidos en cada uno de ellos, se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 17.** Análisis granulométrico del catalizador fresco

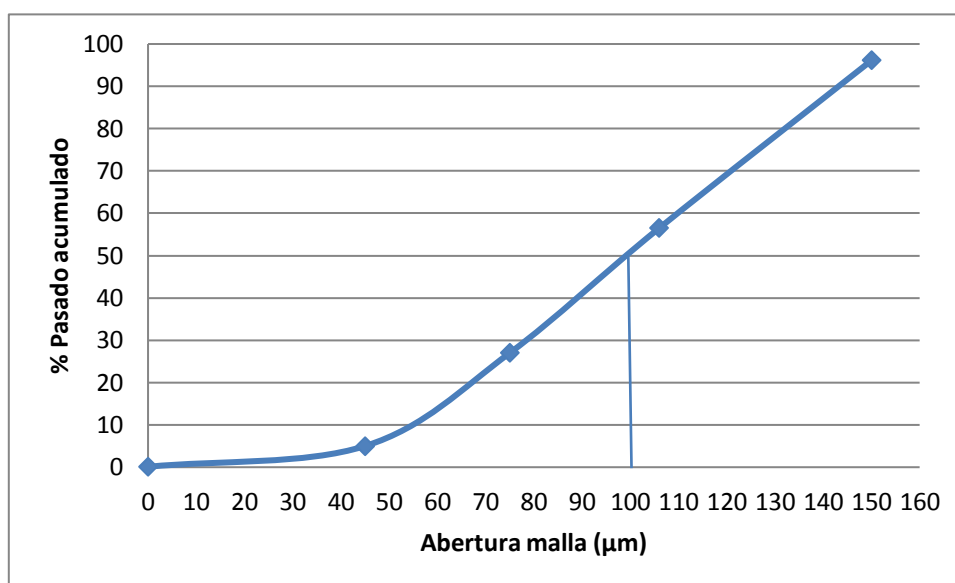
# Malla	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	% Retenido	% Retenido acumulado	% Pasado Acumulado
100	150	3.9	3.9	96.1
140	106	39.6	43.5	56.5
200	75	29.5	73	27
325	45	22	95	5
Fondo		4.9	99.9	0.1

Elaborado por: (Azadobay & Tapia, 2016)

El Gráfico 1. presenta una curva granulométrica para el catalizador fresco, y relaciona el porcentaje total de catalizador que puede pasar por un tamaño de abertura en específico. El

tamaño promedio de partícula (APS) se define como el tamaño de abertura de la malla por el cual pasa el 50% de la muestra.

El análisis muestra un APS para el catalizador fresco de 100  $\mu\text{m}$  el cual se encuentra dentro del rango promedio, entre 40-150  $\mu\text{m}$  (Sadaghbeigi, 2012), para el tamaño de partícula promedio de un catalizador del proceso de craqueo catalítico fluido.



**Gráfico 1.** Distribución granulométrica del catalizador fresco  
**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

El valor típico para el tamaño promedio de partícula, según la empresa proveedora del catalizador de FCC de la Refinería de Esmeraldas, BASF, es de 75  $\mu\text{m}$ , menor al resultado obtenido, sin embargo las características del catalizador Flex-Tec, usado actualmente, pueden cambiar de acuerdo a las necesidades de

cada refinería y no representa un problema ya que la FCCU de la REE está diseñada para trabajar con catalizadores con un tamaño de partícula relativamente grande.

#### **4.1.2. Análisis Químico del Catalizador Fresco**

El catalizador de FCC es un producto sintético cristalino, compuesto principalmente por: una zeolita, éstos son aluminosilicatos que forman la red tridimensional de tetraedros de alúmina y sílice, una matriz, generalmente una alúmina activa y aditivos, que mejoran el rendimiento del proceso, a partir de esto, para la caracterización química solo se analizarán los metales de interés.

Como se indicó en la Metodología, para la caracterización química, fue necesario realizar una digestión ácida a una muestra de catalizador fresco para luego ser analizada mediante Espectrometría de Absorción Atómica. Se procedió a digerir y analizar muestras del catalizador por tres ocasiones, de esta manera se pueden tener concentraciones promedio más representativas de todo el catalizador. En la Tabla 18. se muestran las concentraciones promedio de los metales de interés que fueron analizados.

**Tabla 18.** Concentración promedio de metales pesados en el catalizador fresco

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Concentración promedio</b>
<b>Cobre (Cu)</b>	mg/Kg	12.50
<b>Níquel (Ni)</b>	mg/Kg	14.05
<b>Vanadio (V)</b>	mg/Kg	30.48
<b>Cadmio (Cd)</b>	mg/Kg	<0.001
<b>Plomo (Pb)</b>	mg/Kg	16.88

**Fuente:** Laboratorio de Espectrometría – ESPOL

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

Aún sin haber pasado por el proceso de craqueo catalítico fluido, la muestra de catalizador fresco contiene metales pesados dentro de su composición. Con lo cual, se puede suponer, que es un catalizador que alguna vez fue agotado y que ha sido regenerado para su nuevo uso.

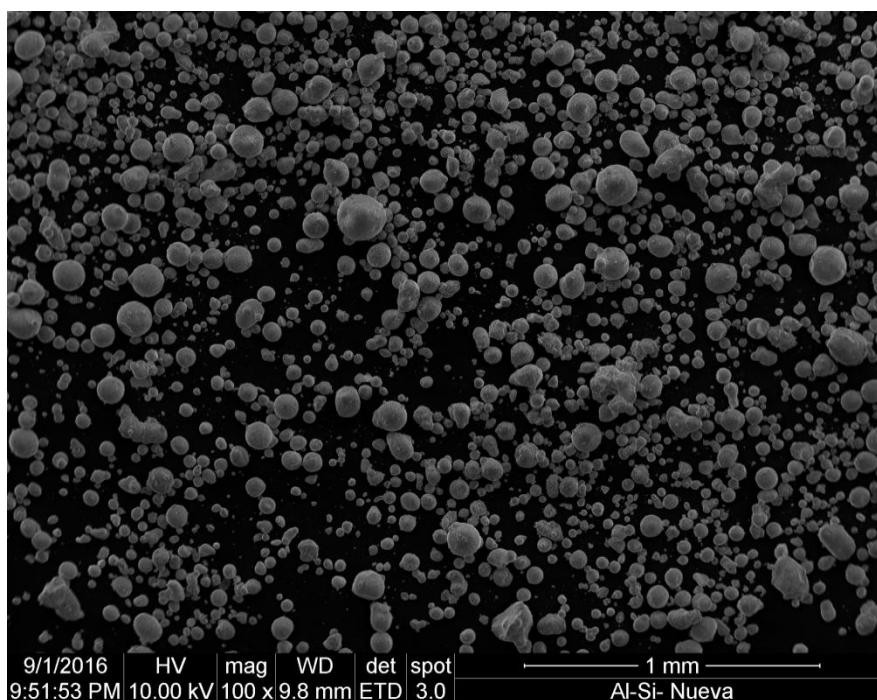
#### **4.1.3. Caracterización Mineralógica del Catalizador Fresco**

##### **4.1.3.1. Análisis Morfológico y determinación de la composición química del catalizador mediante Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)**

La técnica de Microscopía de Barrido Electrónico nos permite obtener múltiple información sobre la superficie de una muestra.

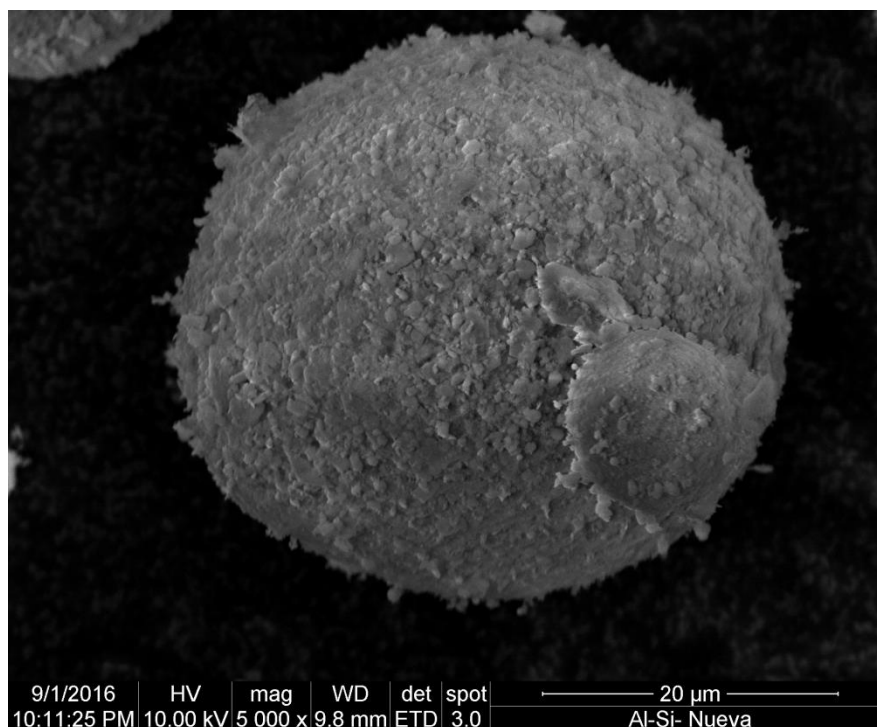
Su funcionamiento se basa en una interacción entre un haz de electrones y la superficie del material a analizar.

El análisis sobre la Morfología de la muestra fue posible gracias al uso del detector de electrones secundarios (ETD). La Ilustración 10. es una imagen capturada tomando como referencia una distancia de 1mm, se puede observar que las partículas del catalizador fresco de la unidad de FCC de la REE, tienen una geometría predominantemente esférica.



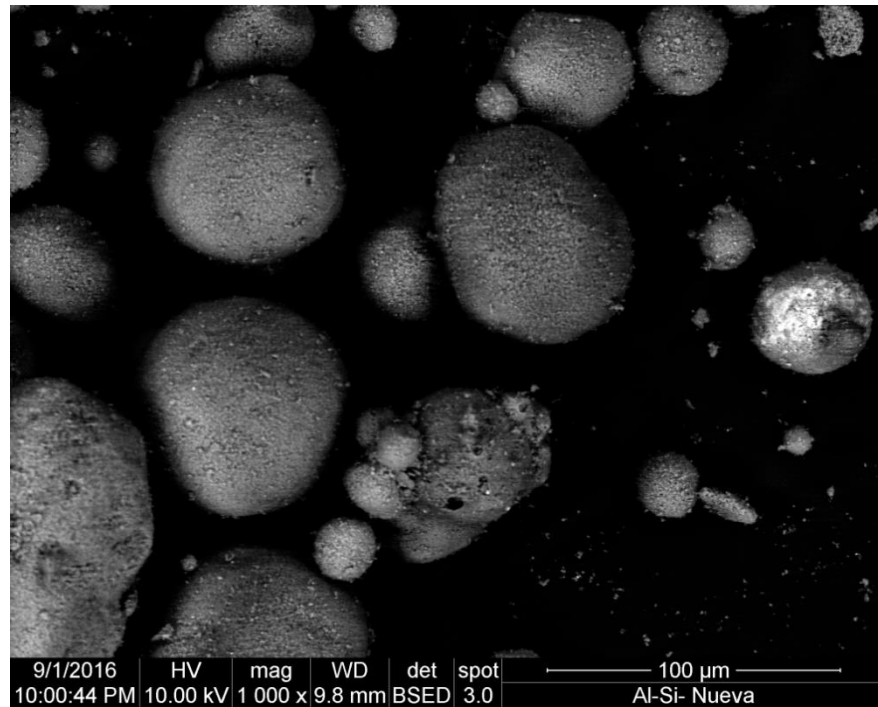
**Ilustración 10.** MEB del catalizador fresco usando el Detector ETD (1mm)  
**Fuente:** LEMAT – ESPOL

La Ilustración 11 nos permite observar con una mayor resolución la geometría esférica de una partícula a 20  $\mu\text{m}$ .

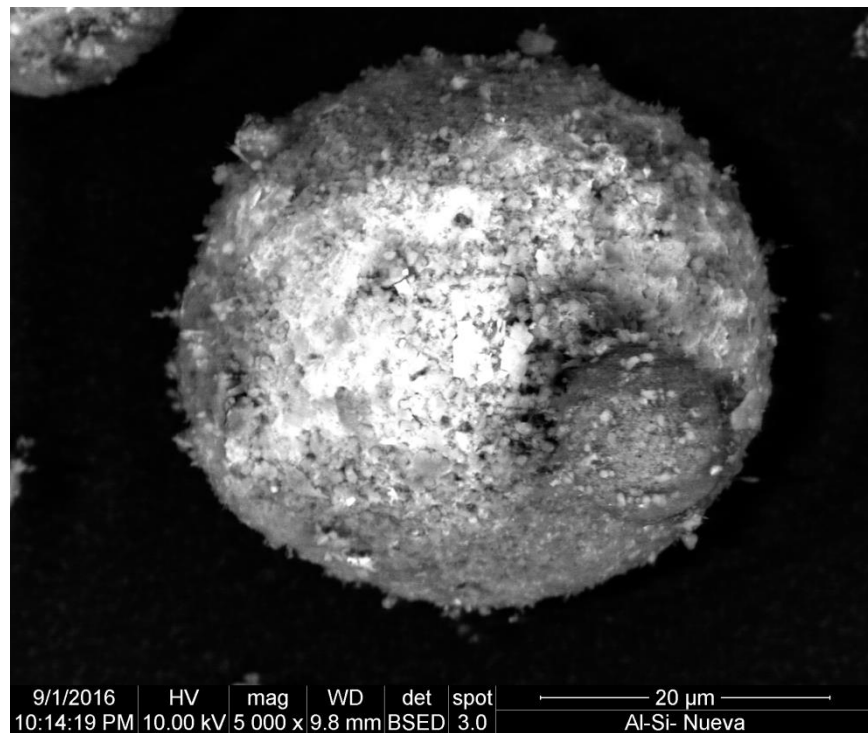


**Ilustración 11.** MEB del catalizador fresco usando el Detector ETD (20um)  
**Fuente:** LEMAT – ESPOL

El análisis por electrones retro dispersados mediante el Detector BSED, el cual permite comparar las partículas por medio del contraste por número atómico. De esta forma, si una partícula o parte de ella aparece más brillante que el resto, indica la presencia de un elemento de mayor peso atómico. Por medio del análisis de Espectrometría AA, se pudo determinar la presencia de metales pesados, lo cual se confirma con la Ilustración 12 y 13.



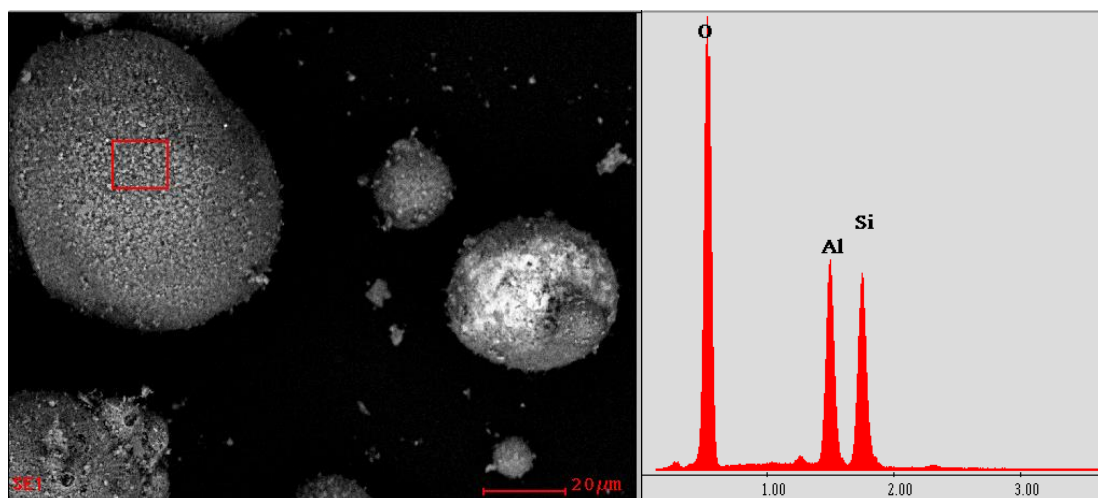
**Ilustración 12.** MEB del catalizador fresco usando el Detector BSED (100 $\mu$ m)  
**Fuente:** LEMAT – ESPOL



**Ilustración 13.** MEB del catalizador fresco usando el Detector BSED (20 $\mu$ m)  
**Fuente:** LEMAT – ESPOL



Un análisis semicuantitativo para conocer la composición química en un punto o área determinada, es posible gracias a la Espectroscopía por energías dispersas. La Ilustración 14. nos muestra el espectro en un área seleccionada de la muestra, presenta picos altos para los elementos Aluminio y Silicio, lo cual se debe a que el catalizador tiene un gran porcentaje de zeolita en su composición, la cual es básicamente un alúmino silicato. La composición química referente al espectro analizado, se muestra en la Tabla 19.



**Ilustración 14.** MEB del catalizador fresco por medio de EDS (20um)  
**Fuente:** LEMAT – ESPOL

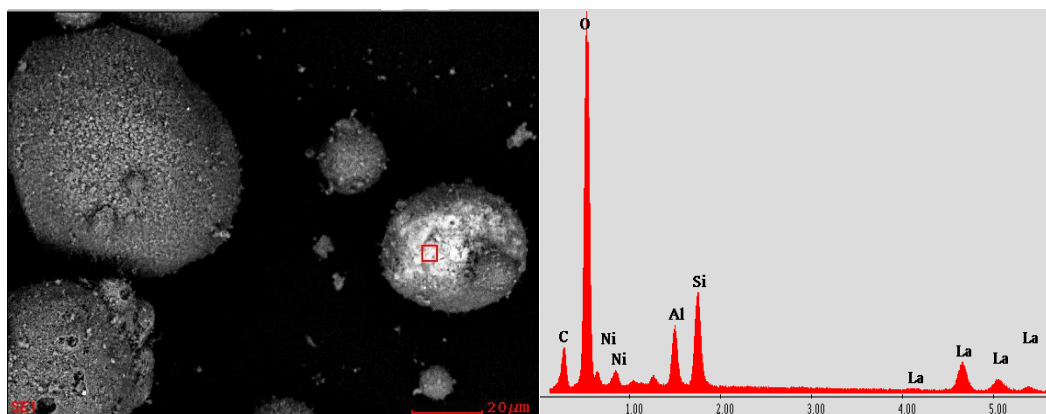
**Tabla 19.** Composición química referente al espectro de la Ilustración 14.

Elemento	%Peso
O	46.2
Al	24
Si	29.8

Fuente: LEMAT – ESPOL

Elaborado por: (Azadobay & Tapia, 2016)

La Ilustración 15. nos muestra el espectro y la Tabla 20. la composición química en un punto donde se conoce que existe la presencia de elementos de peso atómico elevado.



**Ilustración 15.** MEB del catalizador fresco por medio de EDS (20um) por contraste de número atómico

Fuente: LEMAT – ESPOL

**Tabla 20.** Composición química referente al espectro de la Ilustración 15.

<b>Elemento</b>	<b>% Peso</b>
<b>C</b>	6.7
<b>Al</b>	5.2
<b>Si</b>	9.7
<b>O</b>	23.6
<b>Ni</b>	4.6
<b>La</b>	50

**Fuente:** LEMAT – ESPOL

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

#### **4.1.3.2. Determinación de la composición mineralógica del Catalizador mediante Difractometría de Rayos X (DRX)**

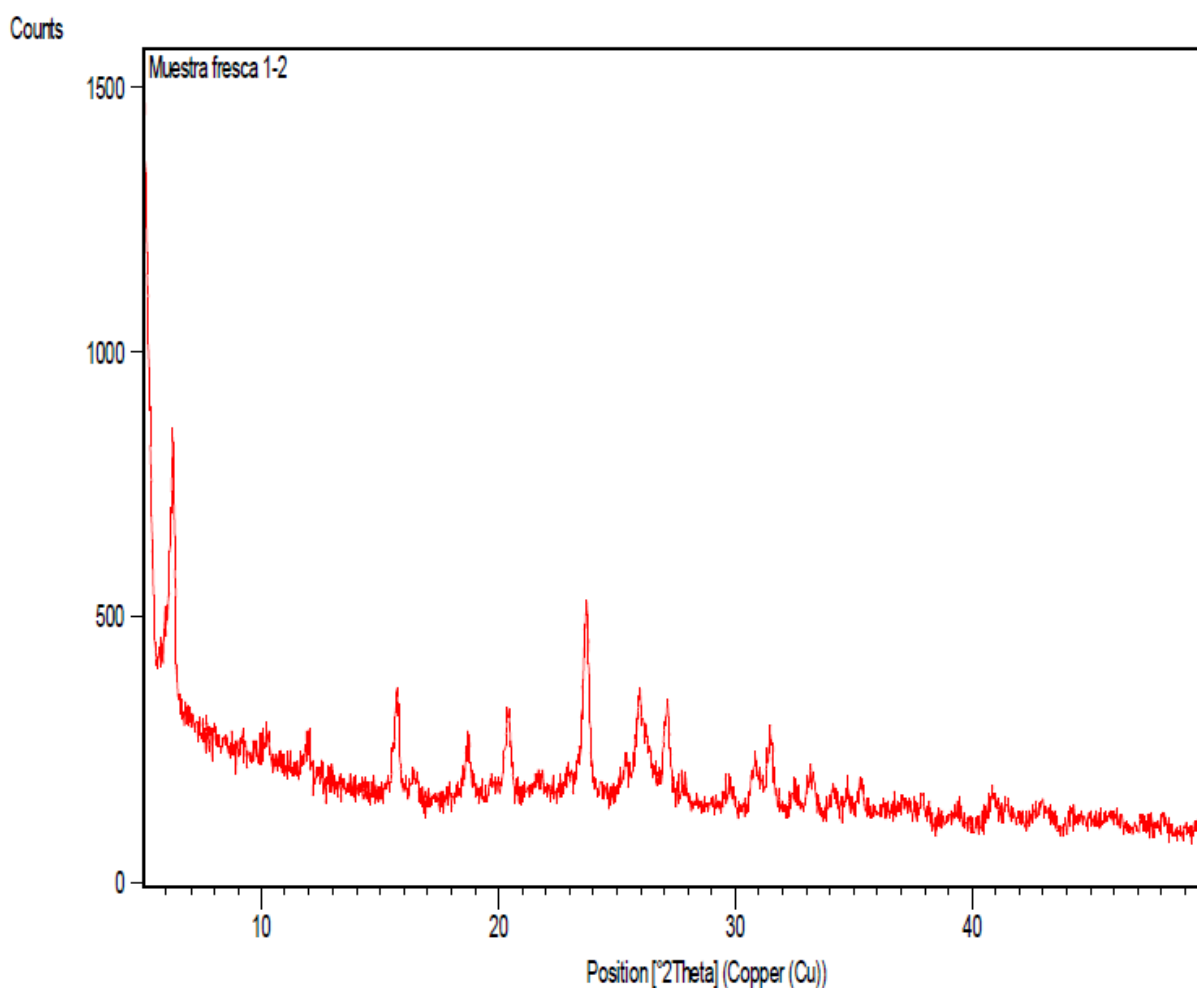
Mediante la Difractometría de Rayos X es posible analizar e identificar cualitativamente las fases de una muestra cristalina, el método consiste en hacer incidir un haz de rayos x sobre una muestra, la cual vuelve a emitir dichas radiaciones en todas direcciones, un detector mide la intensidad y dirección de los rayos difractados, dando como resultado un espectro con el cual se puede identificar los componentes cristalinos de la muestra. La Tabla 21. muestra los componentes cristalinos que fueron identificados durante el ensayo y en la Ilustración se presenta el difractograma obtenido del mismo.

**Tabla 21.** Fases presentes en el catalizador fresco

<b>Componente</b>	<b>Fórmula</b>
Faujasita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Sillimanita	$\text{Al}_2\text{SiO}_5$

**Fuente:** LEMAT – ESPOL

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

**Ilustración 16.** Diffractograma del catalizador fresco

**Fuente:** LEMAT – ESPOL

El catalizador de FCC está compuesto por una zeolita sintética del tipo faujasita, la cual forma la red tridimensional de tetraedros y es la principal responsable del craqueo de las moléculas de hidrocarburos. En el difractograma, Ilustración 16, los picos más altos representan este material identificado como faujasita.

Los demás picos del difractograma fueron identificados como sillimanita, un silicato de aluminio que representa la matriz sobre la cual esta soportada la zeolita, y le ayuda a la conversión de las moléculas más grandes de hidrocarburos, difíciles de procesar.

#### **4.2. Caracterización Físico-Química del Catalizador Gastado de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas**

La caracterización del catalizador gastado fue realizada a fin de conocer ciertas características de la muestra después de pasar por el proceso de craqueo catalítico fluido, y antes del tratamiento a implementar para la remoción de los metales pesados

El parámetro más importante analizado es el contenido de metales presentes en el catalizador gastado, el cual mediante una

comparación con el catalizador tratado nos permite evaluar la eficiencia de cada tratamiento.

Dentro de los parámetros físicos analizados están la determinación de la densidad aparente y la granulometría de la muestra. Para los parámetros químicos se analizó el contenido de metales pesados.

#### **4.2.1. Propiedades Físicas del Catalizador Gastado**

##### **4.2.1.1. Determinación de la densidad aparente**

Al igual que con el catalizador fresco, se realizaron tres pruebas para analizar la densidad aparente del catalizador gastado y de esa forma obtener un resultado más confiable. El valor promedio para la densidad aparente del catalizador gastado de FCC de la REE es  $0.93 \text{ g/cm}^3$ . Es muy importante la medición periódica de este parámetro durante el proceso de craqueo catalítico fluido, ya que nos ayuda a monitorear la circulación y fluidización dentro del reactor y el regenerador, además ayuda a detectar problemas de atrición en el catalizador. Como es de esperarse, la densidad aparente del catalizador gastado con respecto al catalizador fresco, resultó ser un tanto superior.

#### 4.2.1.2. Determinación de la granulometría

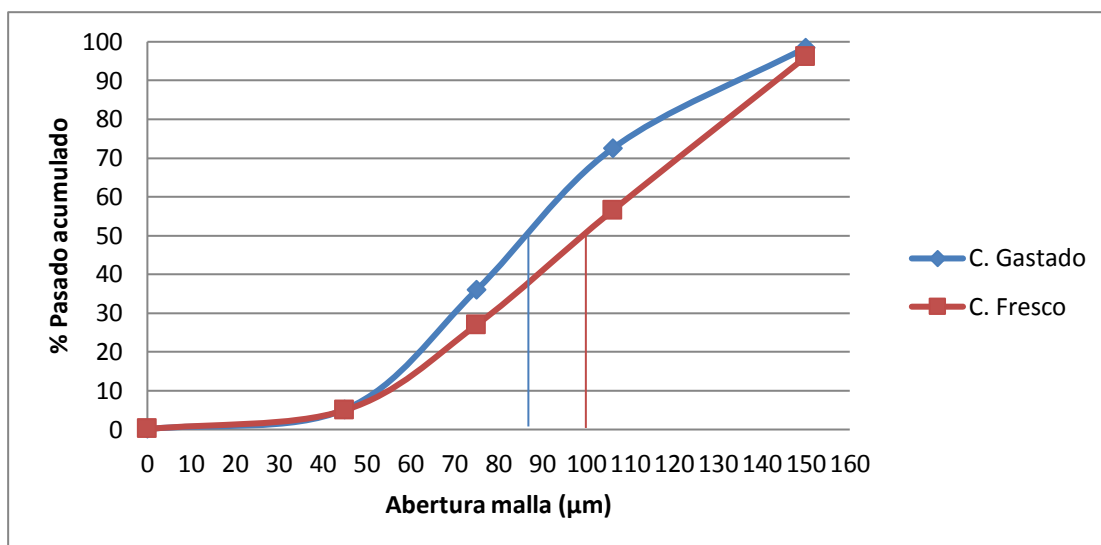
Se procedió a realizar el análisis al igual que con el catalizador fresco, los porcentajes de masa retenidos en cada tamiz, se muestran en la Tabla 21.

**Tabla 22.** Análisis granulométrico del catalizador agotado

# Malla	Abertura (µm)	% Retenido	% Retenido Acumulado	% Pasado Acumulado
100	150	1.5	1.5	98.5
140	106	26	27.5	72.5
200	75	36.5	64	36
325	45	30.8	94.8	5.2
Fondo		5.1	99.9	0.1

Elaborado por: (Azadobay & Tapia, 2016)

A partir del Gráfico 2. se puede definir un tamaño de partícula promedio para el catalizador gastado de 87 µm. En la misma gráfica es posible comparar la distribución granulométrica entre el catalizador fresco y el gastado, es notable que durante el craqueo catalítico fluido las partículas de catalizador se vuelven más pequeñas, esto se debe al desgaste que sufren durante el proceso, especialmente durante la regeneración.



**Gráfico 2.** Comparación de la distribución granulométrica entre el catalizador fresco y el gastado  
**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

#### 4.2.2. Análisis Químico del Catalizador Gastado

Como es de conocimiento, para la caracterización química fue necesario realizar una digestión ácida a una muestra de catalizador fresco para luego ser analizada mediante Espectrometría de Absorción Atómica. Se procedió a digerir y analizar muestras del catalizador por tres ocasiones, de esta manera se pueden tener concentraciones promedio más representativas de todo el catalizador gastado.

En la Tabla 22. se muestran las concentraciones promedio de los metales de interés que fueron analizados.



**Tabla 23.** Concentración promedio de metales pesados en el catalizador agotado

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Concentración promedio</b>
<b>Cobre (Cu)</b>	mg/Kg	20.61
<b>Níquel (Ni)</b>	mg/Kg	76.22
<b>Vanadio (V)</b>	mg/Kg	407.68
<b>Cadmio (Cd)</b>	mg/Kg	<0.001
<b>Plomo (Pb)</b>	mg/Kg	24.81

**Fuente:** Laboratorio de Espectrometría - ESPOL

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

Es evidente que durante el proceso de craqueo catalítico fluido se produce una contaminación del mismo con metales pesados. El Vanadio fue el elemento que presenta el mayor incremento en la concentración del catalizador agotado, seguido del Níquel. Se puede corroborar entonces, con respecto a la bibliografía consultada, que los metales que más afectan al catalizador disminuyendo su actividad catalítica, hasta el punto de desactivarlo, son principalmente el Níquel y Vanadio.

#### **4.3. Normativa Ambiental para la disposición final del catalizador usado según el Criterio de Calidad del Suelo del TULSMA**

Para la implementación del tratamiento propuesto, a fin de remover los metales pesados presentes en el catalizador gastado de la unidad de FCC de la REE, en la Tabla 24. se realiza una comparación entre las

concentraciones de metales existentes en el catalizador gastado con los límites permisibles según el Criterio de Calidad del Suelo establecidos en el Libro VI del TULSMA, Anexo 2.

**Tabla 24.** Comparación entre los Criterios de Calidad del suelo y el catalizador gastado de la FCCU de la REE

Parámetro	Unidad	Criterio de Calidad del Suelo	Catalizador Gastado	Cumple?
Cobre (Cu)	mg/Kg	30	20.61	Sí
Níquel (Ni)	mg/Kg	20	76.22	No
Cadmio (Cd)	mg/Kg	0.5	<0.001	Sí
Vanadio (V)	mg/Kg	25	407.68	No
Plomo (Pb)	mg/Kg	25	24.81	Sí

Elaborado por: (Azadobay & Tapia, 2016)

Por tanto, durante el tratamiento ácido al catalizador gastado, se analizarán los metales que no cumplen los Criterios de Calidad del Suelo, es decir se evaluará la eficiencia de cada tratamiento según el porcentaje de remoción del Níquel y Vanadio, y, se escogerá como mejor tratamiento, aquel que permita remover los metales por debajo de los límites permisibles del Criterio analizado anteriormente.

#### 4.4. Desarrollo experimental: Tratamiento Químico al Catalizador Agotado

Previo al tratamiento, uno de los parámetros iniciales más importantes a conocer es el contenido de metales en el catalizador, antes y después de que sea sometido al craqueo catalítico fluidizado; estos valores son el punto de partida para definir las condiciones de trabajo.

En la Tabla 25. se observa la diferencia entre el contenido de metales pesados en el catalizador antes y después del FCC.

**Tabla 25.** Contenido de metales pesados en el catalizador fresco y gastado

<b>CATALIZADOR</b>			
<b>METALES</b>	<b>Unidades</b>	<b>NUEVO</b>	<b>GASTADO</b>
<b>Cadmio(Cd)</b>	mg/Kg	<0,001	<0,001
<b>Cobre(Cu)</b>	mg/Kg	12,50	20,61
<b>Níquel(Ni)</b>	mg/Kg	14,05	76,22
<b>Plomo(Pb)</b>	mg/Kg	16,88	24,81
<b>Vanadio(V)</b>	mg/Kg	30,48	407,68

Elaborado por: (Azadobay & Tapia, 2016)

#### 4.4.1. Tratamiento basado en la concentración del ácido teóricamente requerida para la remoción de los metales

Durante este ensayo como primer paso, se calculó la concentración teóricamente necesaria para la remoción de los metales. Para lograr una relación 1:1, la concentración del ácido fue 0.8 M. Se definió así los tratamientos T1, T2, T3 bajo las relaciones molares de 1:1, 1:2 y 1:3 respectivamente.

**Tabla 26.** Concentraciones de metales en el catalizador después del tratamiento

Metales	Unidades	T1	T2	T3
Níquel	mg/Kg	383.2	371.1	341.8
Vanadio	mg/Kg	61.8	60.6	59.9

**Fuente:** Laboratorio de Espectrometría - ESPOL  
**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

Los resultados que se muestran en la Tabla 26 se refieren a las concentraciones de metales presentes en el catalizador después del tratamiento. Al compararlos con los límites permitidos por el Criterio de Calidad de Suelo del TULSMA, para Níquel y Vanadio 20 y 25 ppm respectivamente, es notable que no se logran concentraciones del catalizador tratado por debajo de dichos límites.

Dado que los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, se procedió a realizar el tratamiento bajo condiciones de trabajo diferentes: mayor tiempo de retención y menor porcentaje de sólidos. Las mismas condiciones fueron establecidas para el tratamiento con ácido fosfórico y ácido sulfúrico

#### 4.4.2. Tratamiento con Ácido Fosfórico

El ácido fosfórico es una sustancia inorgánica, su peso molecular es de 98 g/mol y es considerado un ácido débil. Posee tres constantes disociación, para efectos del tratamiento se tomará en cuenta la de mayor valor,  $7.25 \times 10^{-3}$ . Los valores obtenidos de la remoción de metales se muestran en la Tabla 27.

**Tabla 27.** Contenido metales en catalizador tratado – Trat. ácido fosfórico

<b>Ácido Fosfórico</b>		
<b>Tratamiento</b>	<b>5 Horas</b>	
	<b>Ni</b>	<b>V</b>
<b>Conc. ácido (M)</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>
2.5	16,72	20,17

**Fuente:** Laboratorio de Espectrometría - ESPOL

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

En los diferentes tratamientos realizados con ácido fosfórico los niveles de níquel y vanadio disminuyeron en un gran porcentaje,

teniendo como resultado, valores que se encuentran por debajo de los límites permitidos en cuanto a concentración de metales según el Criterio de Calidad de Suelo.

**Tabla 28.** Selección del mejor tratamiento de remoción de metales

<b>Ácido Fosfórico</b>				
<b>Tratamiento</b>	<b>3 Horas</b>		<b>5 Horas</b>	
<b>Concentración ácido (M)</b>	<b>Ni</b>	<b>V</b>	<b>Ni</b>	<b>V</b>
	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>
<b>1.5</b>	-	-	-	-
<b>2</b>	-	-	-	-
<b>2.5</b>	X	-	X	X
<b>3</b>	X	X	X	-

**Fuente:** Laboratorio de Espectrometría - ESPOL

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

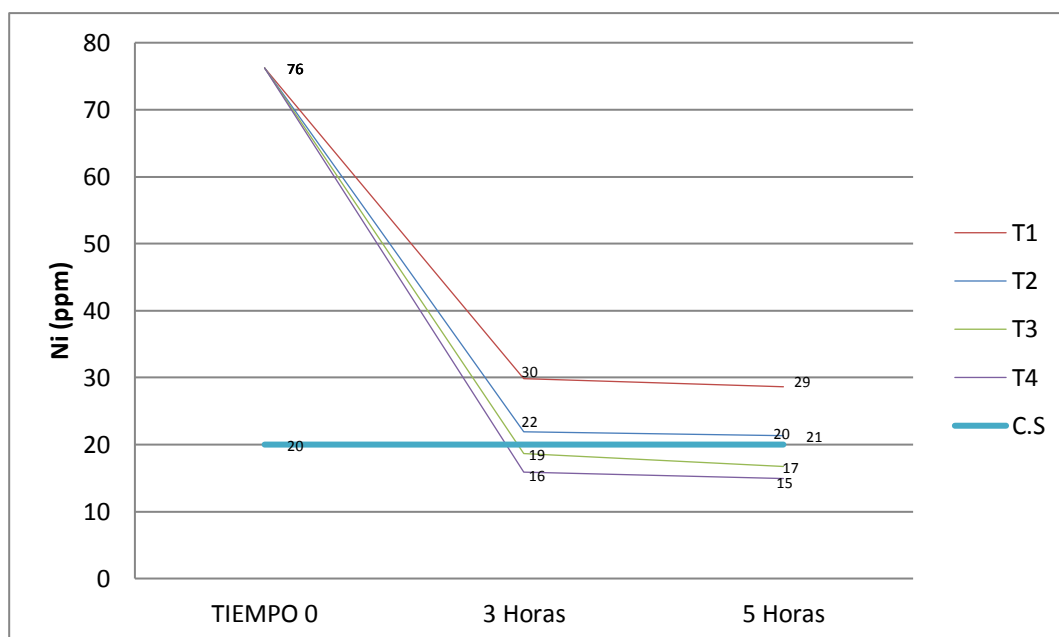
La selección del mejor tratamiento se representa en la Tabla 28 (las X representan las condiciones que permiten el cumplimiento de los límites permisibles), para ésto, los valores de la Tabla 27 son comparados con los límites permitidos según el criterio de Calidad de Suelo, presente en el TULSMA, Libro VI, Anexo 2.

Como se puede ver el contenido de níquel cumple con el límite permitido a una concentración mayor o igual a 2.5 en cualquiera de los dos tiempos establecido para el tratamiento; sin embargo, el contenido de vanadio se encuentran en un rango permitido cuando

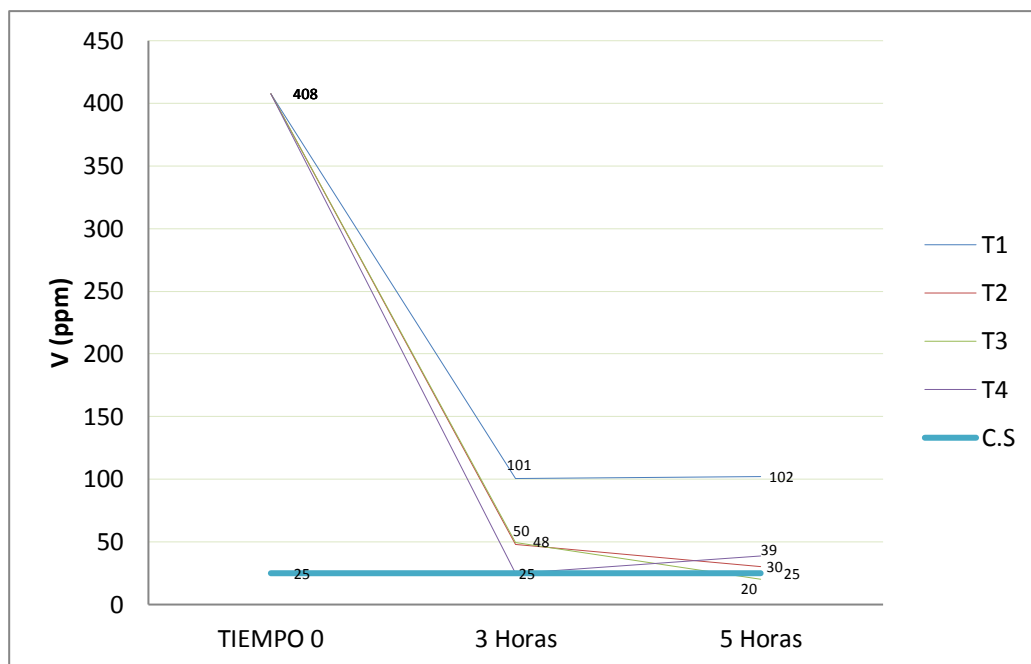
la concentración del ácido es 2.5 molar y con un tiempo de 5 horas o, a una concentración 3 molar en un tiempo de 3 horas.

Dado los resultados obtenidos, se define las condiciones óptimas para el tratamiento a una concentración de 2.5 M y con un tiempo de retención de 5 horas.

Los Gráficos 3 y 4 muestran el contenido de los metales, Ni y V respectivamente, en los diferentes tiempos de retención. Así mismo, se observan las condiciones de trabajo que permiten el cumplimiento de la Normativa Ambiental Analizada.



**Gráfico 3.** Contenido de Níquel respecto al tiempo  
**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)



**Gráfico 4.** Contenido de Vanadio con respecto al tiempo  
**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

Como resultado del tratamiento con ácido fosfórico al catalizador gastado de la Unidad de FCC, se obtuvieron porcentajes de remoción muy altos, que sobrepasan el 70%, estos datos se encuentran la Tabla 29.

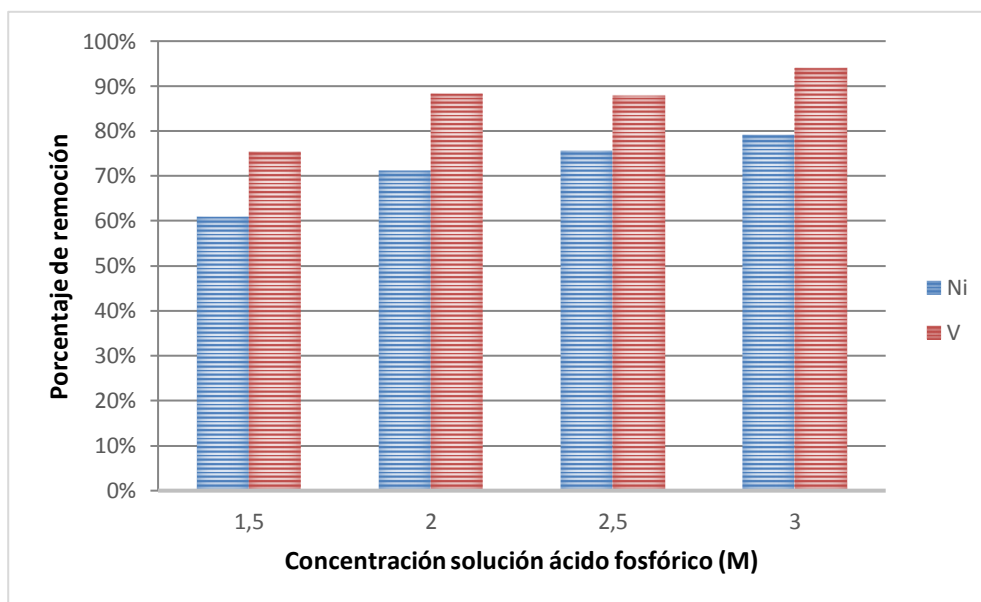


**Tabla 29.** Porcentajes de remoción de metales pesados

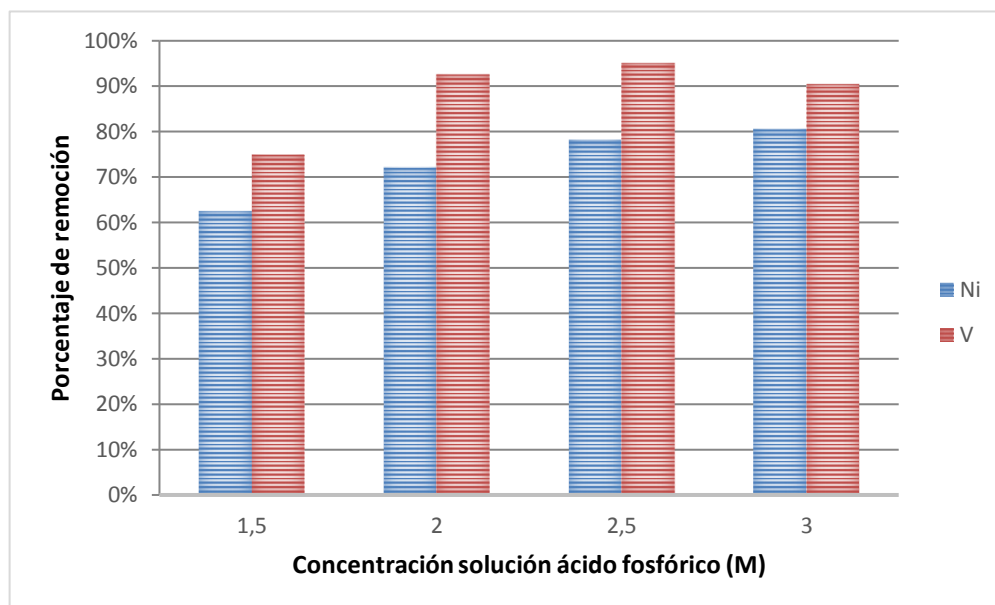
		<b>Ácido Fosfórico</b>			
<b>Tratamiento</b>		<b>3 Horas</b>		<b>5 Horas</b>	
		Ni	V	Ni	V
<b>Conc. ácido (M)</b>		%	%	%	%
<b>T1</b>	<b>1.5</b>	61	75	62	75
<b>T2</b>	<b>2</b>	71	88	72	93
<b>T3</b>	<b>2.5</b>	76	88	78	95
<b>T4</b>	<b>3</b>	79	94	80	90

Elaborado por: (Azadobay & Tapia, 2016)

Los porcentajes de remoción de los metales pesados: Níquel y Vanadio mostrados en la Tabla 28, también son representados mediante un diagrama de barras en los Gráficos 5 y 6.

**Gráfico 5.** Tratamiento ácido a un tiempo de 3 horas

Elaborado por: (Azadobay & Tapia, 2016)



**Gráfico 6.** Tratamiento ácido a un tiempo de 5 horas  
**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

Las condiciones de trabajo para el tratamiento del catalizador muestran mejores resultados, mayores porcentajes de remoción y son más favorables para mediante el uso del ácido fosfórico, en comparación con el ácido sulfúrico.

Las concentraciones de los metales obtenidas en el catalizador tratado después del tratamiento con los dos ácidos son comparados en la Tabla 30.

**Tabla 30.** Comparación tratamientos con ácido fosfórico y sulfúrico

Ácido	Tratamiento	Conc (M)	3 Horas		5 Horas	
			Ni	V	Ni	V
			mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Fosfórico	T1	1.5	29,83	100,58	28,63	102,18
	T2	2	21,93	48,08	21,33	30,28
	T3	2.5	18,63	49,68	16,73	20,18
	T4	3	15,93	24,88	14,93	38,98
Sulfúrico	T1	1.5	20,93	162,48	17,93	119,78
	T2	2	0,53	68,78	8,33	83,88
	T3	2.5	9,53	100,28	0,00	60,98

Fuente: Laboratorio de Espectrometría - ESPOL

Elaborado por: (Azadobay &amp; Tapia, 2016)

**Tabla 31.** Selección del mejor tratamiento comparando los dos ácidos

Ácido	Tratamiento	3 Horas		5 Horas	
		Ni	V	Ni	V
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Fosfórico	T1	-	-	-	-
	T2	-	-	-	-
	T3	X	-	X	X
	T4	X	X	X	-
Sulfúrico	T1	X	-	X	-
	T2	X	-	X	-
	T3	X	-	X	-

Elaborado por: (Azadobay &amp; Tapia, 2016)

En la Tabla 31 se muestran que condiciones cumplen con los límites permitidos en la Legislación Ambiental; estos valores nos permiten determinar que el ácido sulfúrico no tiene mayor acción sobre vanadio, a diferencia del ácido fosfórico, que presenta una mayor selectividad en la remoción de ese metal.

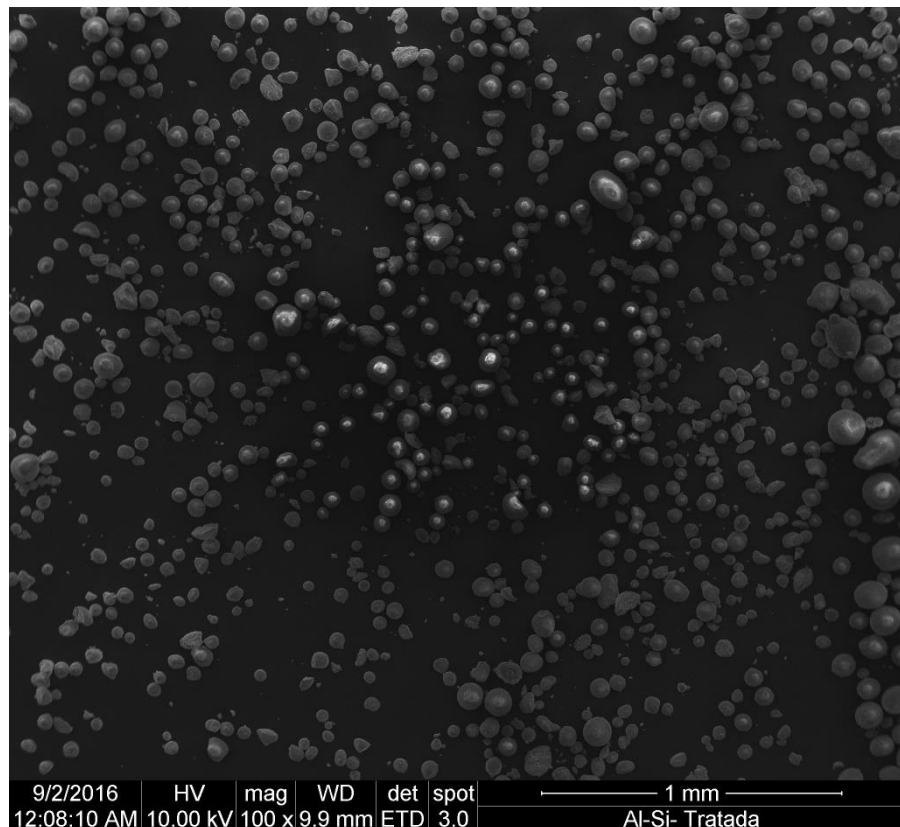
#### **4.5. Caracterización Mineralógica del Catalizador Tratado de la Unidad de FCC de la Refinería de Esmeraldas**

Mediante los ensayos de Microscopia de Barrido Electrónico (SEM), y Difractometría de Rayos X es posible observar la morfología e identificar las fases cristalinas de la muestra, de esa manera mediante una comparación con el catalizador fresco, podemos analizar los cambios que ha sufrido en su estructura debido al proceso de craqueo catalítico fluido.

##### **4.5.1. Análisis Morfológico y determinación de la composición química del catalizador mediante Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)**

Durante el análisis al catalizador tratado, se usaron los mismos detectores que con el análisis al catalizador fresco, siendo posible de esa forma, su comparación.

El análisis sobre la Morfología de la muestra fue posible gracias al uso del detector de electrones secundarios (ETD). La Ilustración 16. es una imagen capturada tomando como referencia una distancia de 1mm, se observa que las partículas del catalizador tratado de la unidad de FCC de la REE al igual que el catalizador fresco, tienen una geometría predominantemente esférica, sin embargo para este caso, también se evidencian partículas fracturadas. Además, es notable que la muestra tratada presenta un menor tamaño de partícula, en comparación con la muestra fresca,

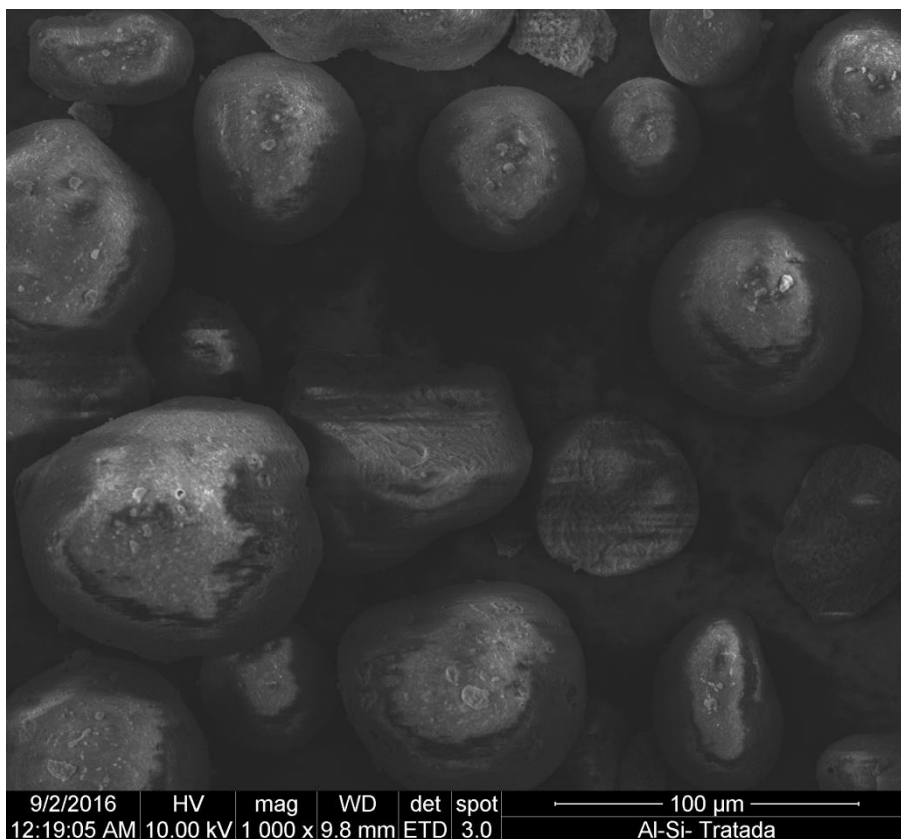


**Ilustración 17.** MEB del catalizador tratado usando el Detector ETD (1mm)

**Fuente:** LEMAT – ESPOL

La fracturación de las partículas y la disminución de su tamaño, se debe a las condiciones bajo las cuales fue sometida la muestra original durante el proceso de regeneración en la unidad de FCC.

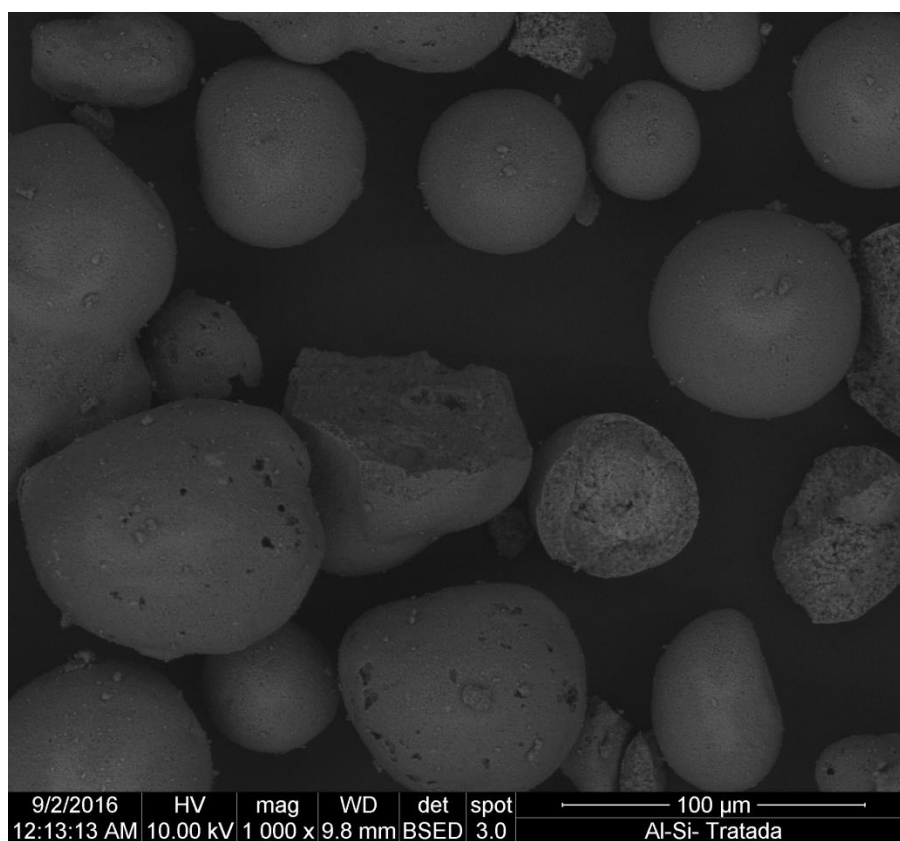
La Ilustración 17. tomada con el mismo detector, nos permite observar con una mayor resolución la geometría esférica y la fracturación de ciertas partículas, a una distancia de 100  $\mu\text{m}$ . La presencia de cierta brillantez en las partículas, se debe al relieve de la misma, y no a una diferencia del número atómico.



**Ilustración 18.** MEB del catalizador fresco usando el Detector ETD (100  $\mu\text{m}$ )

**Fuente:** LEMAT – ESPOL

El análisis por electrones retro dispersados fue realizado gracias al uso del Detector BSED, este tipo de detector permite comparar las partículas por medio de un contraste de número atómico. De esta forma, es notable cuando una partícula o parte de ella presenta un elemento de mayor peso atómico que el resto de sus componentes.

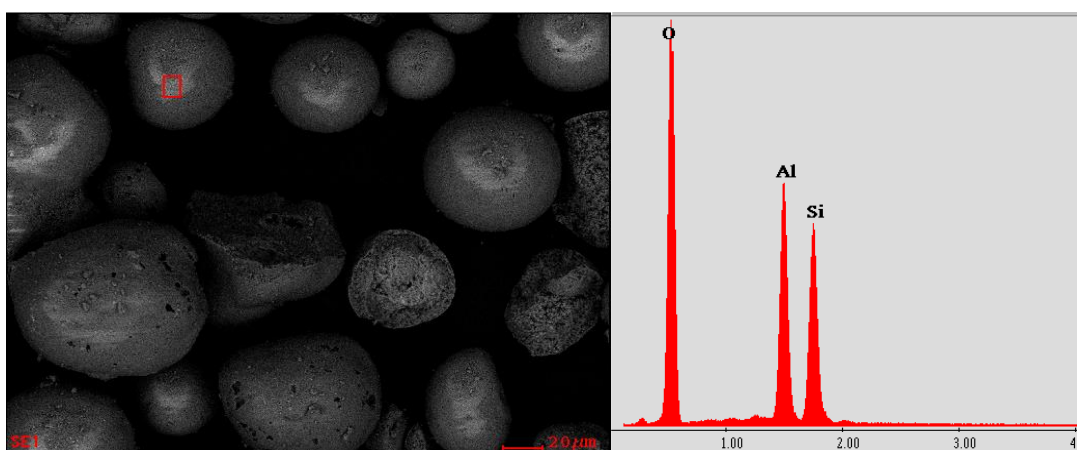


**Ilustración 19.** MEB del catalizador tratado usando el Detector BSED (100um)

**Fuente:** LEMAT – ESPOL

A diferencia del ensayo realizado al catalizador fresco, la muestra tratada no presenta los puntos brillantes característicos de elementos de mayor número atómico, como se evidencia en la Ilustración 18. Ésto confirma el análisis de Espectrometría AA realizado al lixiviado obtenido del tratamiento y que mediante balance de masas nos indica una concentración mínima de metales pesados en el catalizador tratado.

La Ilustración 19. nos muestra el espectro del catalizador tratado mediante un análisis semicuantitativo de Espectroscopía por energías dispersas, el cual debido a la presencia de las zeolitas, presenta picos altos para los elementos Aluminio y Silicio. La composición química del punto sobre el cual se realizó el análisis, se muestra en la Tabla 32.



**Ilustración 20.** MEB del catalizador tratado por medio de EDS (20um)  
**Fuente:** LEMAT – ESPOL



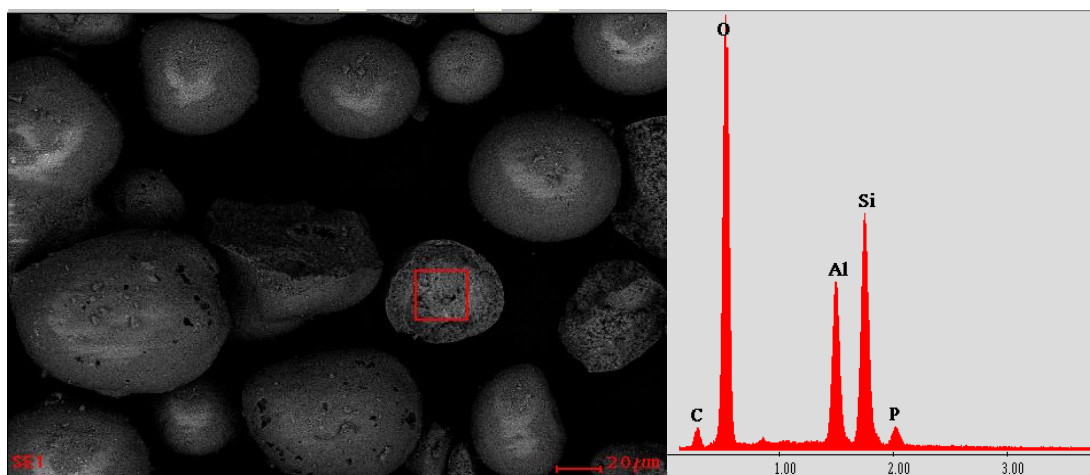
**Tabla 32.** Composición química referente al espectro de la Ilustración 19.

Elemento	% Peso
O	42.0
Al	27.1
Si	30.8

**Fuente:** LEMAT - ESPOL

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

La Ilustración 20. nos muestra el espectro y la Tabla 33. la composición química en un punto donde existe la fracturación de una partícula. El espectro muestra una pérdida de aluminio en la composición de la partícula, posiblemente debido a la acción del vanadio durante el envenenamiento que sufre el catalizador de FCC y que destruye a la zeolita.



**Ilustración 21.** MEB del catalizador tratado por medio de EDS (20um) en la fractura de una partícula

**Fuente:** LEMAT – ESPOL

**Tabla 33.** Composición química referente al espectro de la Ilustración 20

<b>Elemento</b>	<b>% Peso</b>
O	42.4
C	7.2
Al	16.6
Si	30.5
P	3.1

**Fuente:** LEMAT - ESPOL

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

#### 4.5.1.1. Comparación entre el catalizador fresco y el tratado

De acuerdo al análisis MEB realizado al catalizador fresco y al catalizador tratado, es notable una diferencia en la Morfología de ambas muestras. El catalizador fresco tiene una geometría predominantemente esférica, mientras que el catalizador tratado presenta una disminución en el tamaño de partícula y varias de ellas fracturadas. Estos cambios en la superficie del catalizador tratado se deben a problemas de atrición generados durante el proceso de craqueo catalítico fluidizado.

Por esta razón, la regeneración del catalizador para una posible reutilización dentro de la refinería no sería posible.

En la Tabla 34 se muestra la composición de las muestras obtenidas mediante un análisis por Espectroscopía por energías dispersas (EDS), el catalizador fresco presenta una composición basada en aluminio y silicio, típica de la composición de la zeolita y matriz del catalizador, el catalizador tratado además de esos elementos presenta carbono residual, debido a la coquización durante el proceso de FCC y fósforo, debido al tratamiento ácido al que fue sometido

**Tabla 34.** Comparación de la composición entre Catalizador Fresco y Tratado

Elemento	%Peso	
	Catalizador Fresco	Catalizador Tratado
<b>Si</b>	29.8	30.5
<b>Al</b>	24.0	16.6
<b>C</b>	-	7.2
<b>O</b>	46.2	42.4
<b>P</b>	-	3.1

**Fuente:** LEMAT – ESPOL

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

#### 4.5.2. Determinación de la composición mineralógica del Catalizador mediante Difractometría de Rayos X (DRX)

Mediante la Difractometría de Rayos X se pudo analizar e identificar las fases de la muestra tratada, el método consiste en hacer incidir un haz de rayos x sobre una muestra.

La Tabla 35. muestra los componentes cristalinos que fueron identificados durante el ensayo y en el Anexo 2 se presenta el difractograma obtenido del mismo.

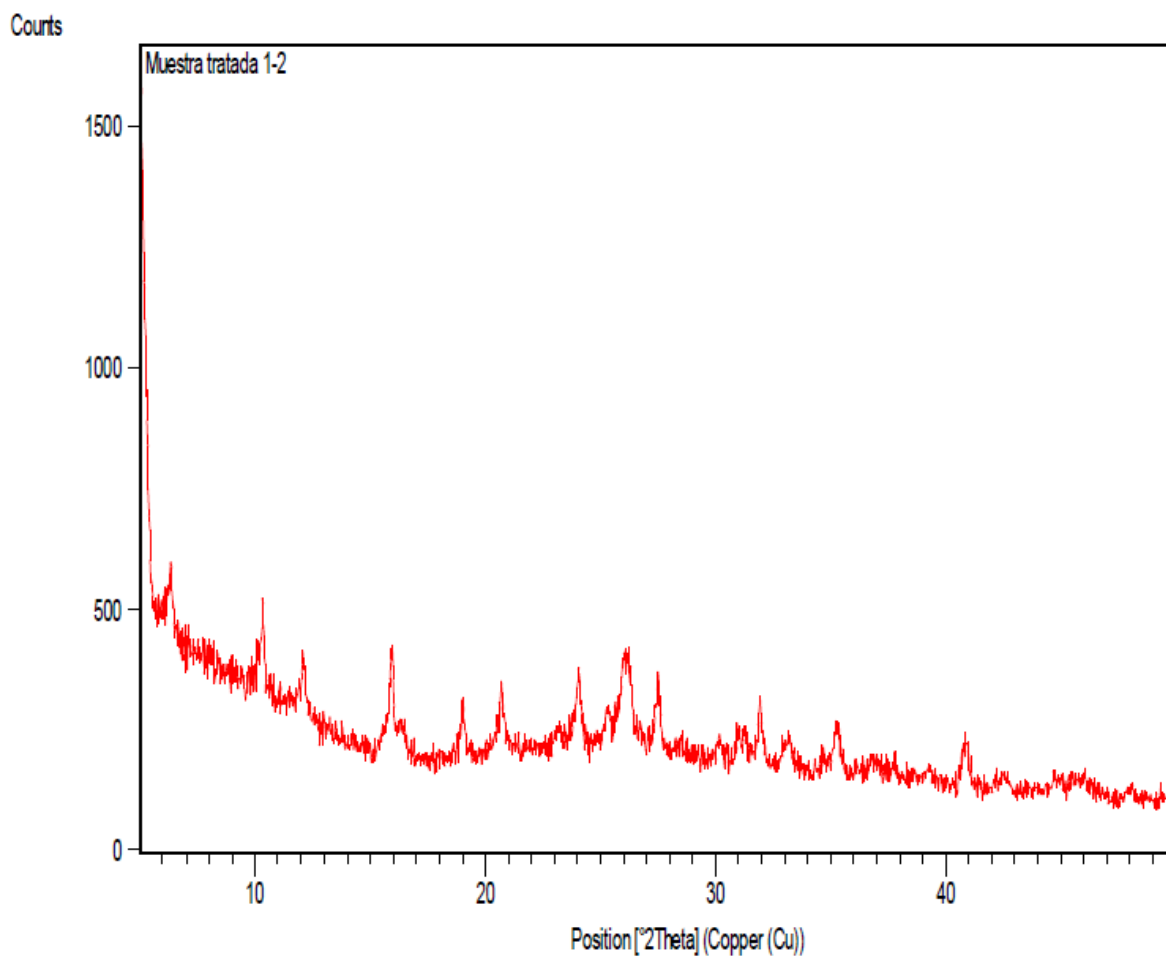
**Tabla 35.** Fases presentes en el catalizador tratado

<b>Componente</b>	<b>Fórmula</b>
Faujasita	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Mullita	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
Óxido de silicio	$\text{SiO}_2$
Fosfato de Manganeso	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$

**Elaborado por:** (Azadobay & Tapia, 2016)

En el difractograma del catalizador tratado, Ilustración 22, se muestran picos identificados como faujasita, característicos del catalizador de FCC. La mullita es un mineral, perteneciente a la categoría de los silicatos y que puede tener enlaces iónicos con metales como el aluminio, suele estar asociado a la sillimanita,

forma parte por tanto, de la matriz del catalizador. Además, se identificaron óxido de silicio y fosfato de manganeso.



**Ilustración 22.** Difractograma Muestra Tratada  
**Fuente:** LEMAT - ESPOL

# **CAPITULO V**

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 5.1. Conclusiones

- Dentro de las características físicas del catalizador fresco analizado tenemos: densidad aparente (ABD)  $0.87 \text{ g/cm}^3$ , y, tamaño promedio de partícula (APS)  $100 \text{ }\mu\text{m}$ , estos valores difieren de los rangos típicos otorgados por el proveedor del catalizador tipo Flex-Tec de la empresa BASF, usado actualmente por la REE, sin embargo no representa ningún problema durante el proceso.
- Dentro de las características químicas del catalizador fresco, se analizó el contenido de metales pesados, los resultados fueron: Cobre (Cu) 12.50 ppm, Níquel (Ni) 14.05 ppm, Vanadio (V) 30.48 ppm, Cadmio (Cd)  $<0.001 \text{ ppm}$ , y, Plomo (Pb) 16.88 ppm.
- Mediante la Microscopía de Barrido Electrónico (MEB) se pudo determinar la geometría predominantemente esférica del catalizador fresco.
- Los minerales presentes en el catalizador fresco, de acuerdo al análisis de Difractometría de Rayos X (DRX) fueron: Faujasita, y, Sillimanita, que equivale a la matriz del catalizador; esto concuerda con lo expuesto en los textos teóricos de que el catalizador es un silicato de alúmina.

- Dentro de las características físicas del catalizador gastado analizado tenemos: densidad aparente (ABD)  $0.93 \text{ g/cm}^3$ , y, tamaño promedio de partícula (APS)  $87 \text{ }\mu\text{m}$ , esto se debe a que existe una reducción del tamaño, que sufre el catalizador durante el proceso de craqueo catalítico fluido.
- Dentro de las características químicas del catalizador gastado, el contenido de metales pesados presentes son: Cobre (Cu) 20.61 ppm, Níquel (Ni) 76.22 ppm, Vanadio (V) 407.68 ppm, Cadmio (Cd)  $<0.001 \text{ ppm}$ , y, Plomo (Pb) 24.81 ppm.
- De acuerdo a la Legislación Ambiental vigente en el país, tanto el catalizador gastado como el catalizador fresco, exceden los límites permitidos de la Calidad de Suelos, referente a la concentración máxima permitida de los metales Níquel y Vanadio, en el caso de que fueran dispuestos en el mismo, sin ningún tratamiento.
- Los mejores resultados en cuanto a remoción de los metales del catalizador gastado (Ni, V), fueron obtenidos mediante el tratamiento del catalizador con ácido fosfórico.
- Las condiciones óptimas para llevar a cabo el tratamiento con ácido fosfórico, fueron las siguientes: concentración del ácido 2.5 M y tiempo de contacto 5 horas, obteniendo una remoción del 78% de



Níquel y un 95% de Vanadio, en base al contenido inicial de estos metales en el catalizador usado.

- Con la implementación del mejor tratamiento, anteriormente descrito, el catalizador tratado cumple con la Legislación Ambiental vigente, TULSMA, Anexo 2: Criterios de la Calidad del Suelo.
- Mediante un análisis MEB se determinó la morfología del catalizador tratado, la cual a pesar de tener una geometría predominantemente esférica, presenta fracturas y reducción del tamaño de partícula. Estos problemas de atrición hacen imposible la regeneración del catalizador.

## **5.2. Recomendaciones**

- Complementar la investigación, con la precipitación de los metales a partir de la solución concentrada, usando alcalinizantes comunes como cal hidratada o soda cáustica; ya que los fosfatos tienen la ventaja de ser insolubles a un pH medio-alto (entre 6 y 9).
- Difundir los resultados obtenidos en la presente investigación, dentro de la ESPOL y de toda la comunidad universitaria del país.

- Difundir los resultados obtenidos a la Gerencia de Refinación de EP PETROECUADOR, y al Ministerio del Ambiente (MAE) proporcionando información para poder iniciar un estudio que permita la gestión y disposición final de este desecho sólido más eficiente y económica.
- Continuar con la investigación a mayor escala (nivel piloto), para establecer el diseño de una planta de tratamiento y los costos que demandaría este proceso.
- De implementarse una planta de tratamiento, las condiciones óptimas del proceso se deben basar en un análisis por cada lote de catalizador agotado a tratar.
- Una vez tratado, el catalizador puede usarse en el proceso de restauración de los suelos del tipo agrícola, como parte de la reforestación de bosques, por ejemplo con especies con fines comerciales: Teca, balsa, caucho, etc.

# ANEXOS

# ANEXO I – PROCEDIMIENTOS REALIZADOS



**Imagen 1** Digestión del catalizador fresco y gastado



**Imagen 2** Tratamiento con ácido fosfórico



**Imagen 3** Tratamiento realizados a diferentes concentraciones



**Imagen 1** Muestra filtrada

## ANEXO I – RECOLECCION DE LA MUESTRA

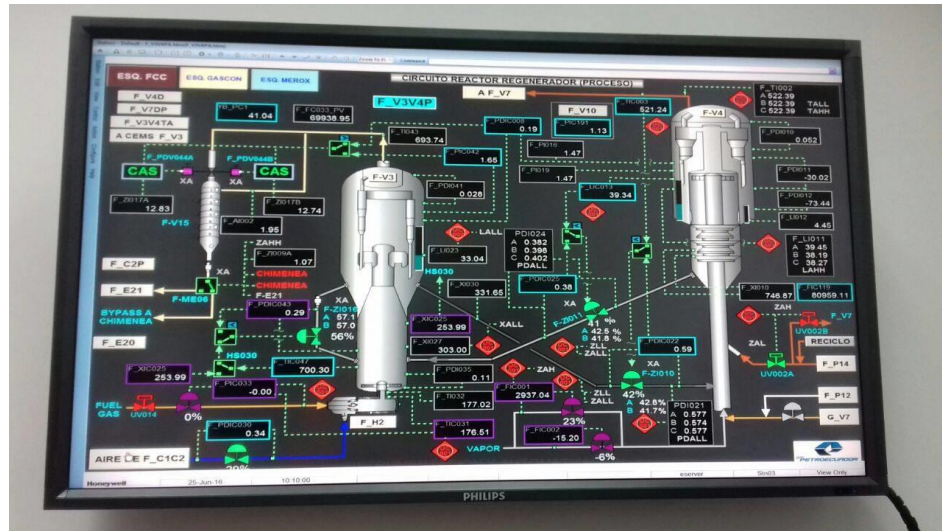


Imagen 2 Panel de control de la unidad de FCC



Imagen 3 Tolva de almacenamiento del catalizador nuevo

# **BIBLIOGRAFÍA**

### Bibliografía

- Alonso, F., Ramírez, S., & Ancheyta, J. (2008). Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotreatmento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*.
- Azadobay, C., & Tapia, A. (2016). *Informe de Visita a Refinería Estatal de Esmeraldas*. Guayaquil.
- Barrera et al. (2015). Recuperación de Níquel, Vanadio y Molibdeno del Catalizador Agotado de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC). *Revista Politécnica*, 36(2).
- Cadena, A. (2015). *Disposición segura del catalizador del catalizador usado de la Refinería Estatal de Esmeraldas "REE" mediante la inertización química*. Quito: Universidad Internacional SEK.
- Cañada, P. (2011). *SCAI, Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación. Unidad de Microscopía Electrónica de Barrido*. Recuperado el 4 de Agosto de 2016, de [http://www.scai.uma.es/servicios/area\\_microscopia/sem/sem.html](http://www.scai.uma.es/servicios/area_microscopia/sem/sem.html)
- Carrera, H. (2013). *Evaluación y Caracterización del Catalizador del Proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado*. Quito, Ecuador: Univesidad Central del Ecuador.
- de la Torre, E., Guevara, A., & Nepas, A. (2009). LIXIVIACIÓN DE RESIDUOS DE CATALIZADORES USADOS EN LA REFINACIÓN

DE. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.*

Degrémont. (1979). *Manual Técnico del Agua.* Bilbao.

Domic, M. (2001). *Hidrometalurgia. Fundamentos, procesos y aplicaciones.* Santiago de Chile.

Gary, J., & Handwerk, G. (2003). *Petroleum Refining. Technology and Economics.* New York, USA: Reverté, S.A.

Hernández, G. (s.f.). *Cracking Catalítico Fluido.* Recuperado el 10 de Julio de 2016, de <http://www.gustato.com/petroleo/crackingcf.html>

Imanol. (2013). *Ingeniería Química.net.* Recuperado el Agosto de 2016, de <http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/320-refino-del-petroleo-vii-craqueo-catalitico-fcc>

Razmilic. (s.f.). *ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA.* Merck Química Chilena Soc. Ltda.

refiningonline.com. (s.f.). *Flex-Tex. Product Data Sheet.* Recuperado el 4 de Agosto de 2016, de [http://www.refiningonline.com/engelhardkb/prod/BASF\\_DS\\_Flex-Tec\\_BF7758.pdf](http://www.refiningonline.com/engelhardkb/prod/BASF_DS_Flex-Tec_BF7758.pdf)

Román, F. (1992). *Introducción a la recuperación y reciclado de los metales no férreos.* Instituto Tecnológico GeoMinero de España.

Sadaghbeigi, R. (2012). *Fluid Catalytic Cracking. Handbook* (Tercera ed.). United States: Elsevier Inc.



Serrano, R. (2015). Craqueo Catalítico Fluido, FCC. Guayaquil, Ecuador:  
Escuela Superior Politécnica del Litoral.

UOP, A. (Junio de 2016). Manual de Operaciones Generales. Unidad de FCC  
con Reactor VSS, Regenerador de combustor, Enfriador de  
catalizador. Esmeraldas, Ecuador: PetroEcuador.

Wolf, D. (1980). *La Difractometría de Rayos X y su aplicación en la Geología  
y el estudio de materias primas*. Programa Académico de Geología e  
Ingeniería Geológica.