

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACION DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS EN LA RECUPERACION DE LOS METALES NÍQUEL Y VANADIO DEL COQUE DE PETROLEO CON LA FINALIDAD DE EMPLEARLO COMO GENERADOR DE ENERGÍA.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el TSU Gómez A. Ángel D.
Para optar al Título de Ingeniero Químico

Octubre de 2014

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACION DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS EN LA RECUPERACION DE LOS METALES NÍQUEL Y VANADIO DEL COQUE DE PETROLEO CON LA FINALIDAD DE EMPLEARLO COMO GENERADOR DE ENERGÍA.

Tutor Académico: Prof. Francisco Yáñez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el TSU Gómez A. Ángel D.
Para optar al Título de Ingeniero Químico

Octubre de 2014

ACTA

Quienes suscriben, miembros de jurado designado por el Consejo de la Escuela de ingeniería Química, para examinar el Trabajo Especial de Grado titulado

“EVALUACION DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS EN LA RECUPERACION DE LOS METALES NÍQUEL Y VANADIO DEL COQUE DE PETROLEO CON LA FINALIDAD DE EMPLEARLO COMO GENERADOR DE ENERGÍA”.

Presentado ante la ilustre **Universidad Central de Venezuela** por el **T.S.U. Ángel D. Gómez A., C.I. 13.487.209.**, deja constancia de lo siguiente:

Hemos leído este trabajo y participado en su discusión, encontrando que el mismo es suficiente en contenido, calidad y extensión para cumplir con todos los requerimientos establecidos para optar al título de Ingeniero Químico.

En fe de lo cual se levanta la presenta acta en Caracas a los doce (12) días del mes de Noviembre de dos mil catorce (2014)

Prof. Francisco Yánez.
Tutor

Prof. Narciso Pérez
Jurado

Prof. Jaime Hernández.
Jurado

DEDICATORIA

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

A **dios**, por ser mi guía en todo momento.

A mis **padres, Nancy Álamo y Lionel Gómez** por su apoyo incondicional.

A mi **esposa, Susana González** por ser mi punto de apoyo en todos los aspectos de mi vida.

A mis **abuelos, Fernando Álamo y Juana silva** por ser piezas fundamentales en mi desarrollo personal.

A mis **tíos, Jesús Álamo y Eneira Palomo** por darme todo su apoyo en cada una de las decisiones que he tomado en mi vida.

A mis **amigos, José calderón, Edgar Malavé, Joan García, Gabriela Estrella, Jazmín Acevedo, Elvis Lara, Edgar Rivera, Carmen Segovia** por estar siempre presentes en cada uno de los acontecimientos de mi vida.

Ángel D. Gómez A.

EVALUACION DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS EN LA RECUPERACION DE LOS METALES NÍQUEL Y VANADIO DEL COQUE DE PETROLEO CON LA FINALIDAD DE EMPLEARLO COMO GENERADOR DE ENERGÍA.

**Tutor Académico: Francisco Yáñez.
Trabajo Especial de Grado**

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Química. Caracas Noviembre 2014.

RESUMEN

El coque es un subproducto del proceso de refinación del petróleo, el cual posee ciertas características que lo hacen elegible para ser utilizado como posible combustible, entre las cuales resaltan un alto poder calorífico, alto contenido de carbón y bajo contenido de cenizas, sin embargo la presencia de metales específicamente Níquel y Vanadio así como también azufre, hacen que su uso como combustible esté limitado.

Este trabajo pretende remover estos agentes contaminantes del coque de petróleo aplicando una técnica de lixiviación acida utilizando como fuente de energía la radiación con microondas, tomando en cuenta que La lixiviación es un proceso hidrometalúrgico que permite extraer un metal utilizando agentes químicos que permitan solubilizar dicho metal en un medio acuoso, entre los agentes químicos utilizados se tiene el ácido nítrico y ácido sulfúrico, donde se evaluará cuál de ellos tiene mayor capacidad de extraer dichos metales, mediante técnicas de análisis como la espectroscopia de absorción atómica aplicada al licor resultante de la extracción, la espectroscopia de plasma inducido ICP aplicada a las muestras de coque sometidas a extracción previa digestión completa, además de evaluar cuáles fueron los cambios presentados en el calor de combustión antes y después de la extracción.

Los análisis realizados mostraron una remoción parcial del níquel no así del vanadio y azufre.

Palabras Claves: Coque de Petróleo, Lixiviación, Microondas, Poder Calorífico, Extracción, Níquel, Vanadio, Azufre.

INDICE GENERAL

CAPÍTULO I	1
INTRODUCCION	1
CAPITULO II	2
II.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
II.3 OBJETIVOS(s).....	4
II.3.1. General.....	4
II.3.2. Específicos	4
ANTECEDENTES.....	5
CAPÍTULO III	8
FUNDAMENTOS TEORICOS.....	8
III.1 Coquificación. (Urpi, 2011)	8
III.2 Tipos de coque	8
III.2.1 Coque verde	8
III.2.1 Coque regular.....	9
III.2.2 Coque de Aguja.....	9
III.2.3 Coque de Recarburación.....	9
III.3.1 Coquificación Retardada	9
III.4 Metales en los Hidrocarburos (petróleo)	10
III.5 Microondas	12
III.5.1 Interacción de las Microondas con la Materia	12
III.5.2 Rotación del Dipolo	13
III.5.6 Conducción iónica	13
III.5.7 Reacciones en presencia de Microondas.....	13
CAPITULO IV	15
METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	15
IV.1 Determinación de las características fisicoquímicas del coque de petróleo	16
IV.1.2 Evaluación morfológica al coque de petróleo por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	17

IV.1.3 Estudio de las características químicas de las muestras de coque de petróleo.	18
IV.2 Determinación del tiempo máximo de exposición a la radiación por microondas.....	19
IV.3 Extracción asistida por microondas del níquel y vanadio del coque de petróleo, utilizando como solventes ácido nítrico y ácido sulfúrico.	19
IV.4 Extracción con Ácido Nítrico al 25% con tiempo variable.	20
IV.4.1 Extracción con Ácido Nítrico al 30% con tiempo variable.	21
IV.4.2 Extracción con Ácido Sulfúrico al 25% con tiempo variable.....	21
IV.4.3 Extracción con Ácido Sulfúrico al 30% con tiempo variable.....	21
CAPITULO V	22
RESULTADOS Y ANALISIS	22
V.1 Estudio granulométrico del coque de petróleo	22
V.2 Evaluación morfológica coque de petróleo por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	25
V.2.1 Lixiviación con ácido nítrico	25
V.2.1 Lixiviación con ácido sulfúrico.....	27
V.3 Análisis químico semicuantitativo por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX).....	28
V.3.1 Lixiviación con ácido nítrico.	29
V.3.1.1 Lixiviación con ácido nítrico al 25%	29
V.3.1.2 Lixiviación con ácido nítrico al 30%.....	30
V.3.2.1 Lixiviación con ácido sulfúrico al 25%.....	31
V.3.2.2 Lixiviación con ácido sulfúrico al 30%.....	32
V.4 Contenido de carbón y azufre presente en las muestras de coque de petróleo sometidas a lixiviación acida con ácido nítrico.	33
V.5 Contenido de níquel y vanadio presente en el licor obtenido a partir de la lixiviación con ácido nítrico.	45
V.6 Contenido de níquel y vanadio presente en las muestras de coque de petróleo sometidas a lixiviación con ácido nítrico.	40

INDICE DE TABLAS

Tabla.1 Condiciones de trabajo para técnica de digestión total empleada en ésta investigación.	6
Tabla. 2 Resultados obtenidos en el método de digestión III, comparados con el valor del certificado del estándar NIST 1634c.	7
Tabla N° 3 Tamices marca ASTM-E11 utilizados en el análisis.....	16
Tabla N°4 Masa de coque retenida en cada tamiz	23
Tabla N° 5. Contenido de carbón y Azufre en las muestras de coque sometidas a lixiviación con ácido nítrico.	33
Tabla N° 6. Contenido de carbono y Azufre en la muestra patrón de coque de petróleo.....	34
Tabla N°7. Contenido de carbono y Azufre en muestras de coque de petróleo lixiviado con ácido sulfúrico al 30%.....	34
Tabla N°8 Contenido de níquel y vanadio presente en el licor resultante de la lixiviación con ácido nítrico.	37
Tabla N° 9 Contenido de níquel y vanadio presente en el licor resultante de la lixiviación con ácido sulfúrico.	38
Tabla N° 10 Contenido de níquel y vanadio presente en las muestras solidas resultante de la lixiviación con ácido nítrico.	40
Tabla N°11 Contenido de níquel y vanadio presente en las muestras solidas resultante de la lixiviación con ácido sulfúrico.....	42
Tabla N°12. Peso de muestras tratadas con ácido nítrico al 25% a un tiempo determinado de exposición a las microondas.	47
Tabla N°13. Peso de muestras tratadas con ácido nítrico al 30% a un tiempo determinado de exposición a las microondas.	47
Tabla N°14. Peso de muestras tratadas con ácido sulfúrico al 25% a un tiempo determinado de exposición a las microondas.	47
Tabla N°15. Peso de muestras tratadas con ácido sulfúrico al 30% a un tiempo determinado de exposición a las microondas.	48

INDICE DE FIGURAS

Fig.1 Diagrama de flujo simplificado de la unidad de coquización retardada	10
Fig.3 Porfirina presente en la sangre.....	11
Fig. 2 Porfirina presente en la clorofila.....	11
clorofila	11
Fig.4 Flujograma Correspondiente a la Metodología Experimental	15
Fig.5 Tamizador WS.TYLER modelo Rx-812.....	16
Fig. 6 MEB Philips XL-30 acoplado con detector marca EDAX	17
Fig.7 Equipo LECO CS200	18
Fig.8 Microondas domestico modificado, con sistema de refrigeración incorporado.....	19
Fig.9 Diagrama de distribución de frecuencia	23
Fig. 10 Diagrama de distribución de frecuencia acumulada y pasada.	24
Fig. 13 Muestra patrón.....	28
Fig. 14 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido nítrico al 25% por 50 segundos.	29
Fig. 15 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido nítrico al 25% por 60 segundos.	29
Fig. 16 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido nítrico al 30% por 50 segundos.	30
Fig. 17 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido nítrico al 30% por 60 segundos.	31
Fig. 19 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido sulfúrico al 25% por 60 segundos.	32
Fig. 20 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido sulfúrico al 30% por 50 segundos	32
Fig. 21 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido sulfúrico al 30% por 60 segundos.	33
Fig. 22 Contenido de Azufre en muestras tratadas con Ácido Nítrico.....	35

Fig. 23 Contenido de carbón en muestras tratadas con Ácido Nítrico 36

Fig. 24 Contenido de níquel en el líquido resultante de la lixiviación con ácido nítrico 38

Fig. 26 Contenido de vanadio presente en la estructura carbonosa una vez realizado el tratamiento con ácido nítrico..... 41

Fig. 27 Contenido de níquel presente en la estructura carbonosa una vez realizado el tratamiento con ácido nítrico..... 41

CAPÍTULO I

INTRODUCCION

En la actualidad la alta disponibilidad de crudos pesados en el mercado ha llevado algunas refinerías a evaluar la posible instalación de nuevas unidades que permitan procesar crudos con éstas características a fin de obtener productos con mayor valor agregado, en consecuencia se generan residuos como el coque de petróleo que posee características que lo hacen elegible a ser usado como combustible, como lo es su alto poder calorífico y bajo precio.

Debido a regulaciones ambientales su uso como combustible ésta limitado, esto se debe a su alto contenido de azufre y presencia algunos metales específicamente níquel y vanadio, es por ello que los objetivos de éste trabajo es evaluar posibles métodos que permitan la extracción de estos contaminantes de esta forma impulsar su como combustible, además se podría minimizar el impacto ambiental que tiene la acumulación de éstas grandes montañas de desecho.

La radiación con microondas en presencia de soluciones acidas es la técnica a utilizar para la extracción de estos contaminantes, donde se pretende evaluar distintas soluciones acidas así como el tiempo de exposición a la radiación con microondas a fin de establecer las condiciones más adecuadas que permitan obtener mejores resultado, basándose en los porcentajes de recuperación de los distintos contaminantes.

CAPITULO II

II.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El Coque es un subproducto generado en el proceso de refinación del petróleo resultante de la pirolisis de las fracciones más pesadas, siendo la pirolisis un tratamiento térmico no tradicional que consiste en someter estas fracciones a altas temperaturas en ausencia o poco oxígeno evitando así la combustión directa, el coque de petróleo se caracteriza por tener un alto poder calorífico además de un bajo costo en comparación con el carbón y otros combustibles líquidos, lo que lo hace atractivo para ser utilizado como combustible en centrales térmicas, cementeras, industria metalúrgica entre otras. Sin embargo la presencia de algunos metales específicamente níquel y vanadio así como también azufre hacen que el uso de coque de petróleo como combustible esté limitado,

En la actualidad la oferta de crudos pesados en el mercado cada vez va en aumento, en caso de Venezuela lo que se produce en la faja petrolífera del Orinoco diariamente ha llevado a la estatal petrolera a idear formar que permitan consumir esas fracciones pesadas a través de nuevas unidades de craqueamiento que permiten obtener así más fracciones livianas de hidrocarburos con un mayor valor comercial, generando de ésta forma más coque de petróleo, siempre y cuando la producción este orientada a la obtención de hidrocarburos livianos, ya que si la misma se orienta a la obtención de aceites u aditivos se requerirá más de éstas fracciones pesadas de hidrocarburos por ende la producción de coque será menor.

A través del convenio entre Petróleos de Venezuela (PDVSA) y la Corporación Venezolana de Guayana (CVG) se puso en marcha un proyecto

que permitirá procesar alrededor de un millón 100mil toneladas de coque de petróleo al año provenientes de los mejoradores de la estatal petrolera a fin de obtener 550mil toneladas de coque calcinado esto según fuentes oficiales, Aunado a esto PDVSA suscribió un acuerdo en el 2011 con la empresa Italiana Energy Coal S.P.A para el desalojo del coque acumulado en Jose estado Anzoátegui en un plazo de 18 meses, sin embargo aún existen grandes montañas de este material acumulado en el complejo de Jose generando una gran contaminación ambiental, además de causar daños a la salud de los residentes de las zonas aledañas.

Venezuela tiene una producción actual de aproximadamente 12.000 toneladas diarias de coque genera en el Complejo Refinador de Paraguaná (Cardón y Amuay) y en los Complejos Mejoradores de Crudo de Petrozuata, Petrocaribe, Petrocedeño y Petropiar, (Jose, Estado Anzoátegui)

II.3 OBJETIVOS(s)

II.3.1. General

Evaluar el Método de Extracción asistida por microondas en la recuperación de los metales Níquel y Vanadio presentes en el Coque de petróleo a fin de utilizarlo como generador de energía.

II.3.2. Específicos

- Determinar las características fisicoquímicas del coque de petróleo.
- Determinar el tiempo máximo de exposición a la radiación por microondas en ensayos en recipiente abierto, como también mediante el porcentaje de recuperación de los metales.
- Comparar éste método extracción utilizando diferentes solventes a fin de establecer cual permite obtener un mayor porcentaje de los metales.

ANTECEDENTES

Mónica Krauter 2000: Realiza ensayos a muestras de coque de petróleo con radiación de energía asistida por microondas en presencia de ácido nítrico, inicia con la caracterización física de la muestras de coque a fin de determinar la cantidad de elementos presentes, además de realizar una caracterización morfológica a dichas muestras.

Se realiza una clasificación de las muestras de coque por tamaños de partículas con el fin obtener partículas de tamaño conocido, Posteriormente en un recipiente con tapa el cual cuenta con una válvula de venteo a fin de recoger los gases producidos en el ensayo se coloca la muestra en presencia del ácido nítrico, se sella el recipiente y se somete a radiación con microondas a un tiempo determinado. Una vez finalizado el tiempo tanto el líquido como las partículas de coque son sometidos a distintos análisis a fin de determinar el porcentaje de recuperación.

Hernan Elihu Alaya 2007: Establece un método de digestión total de hidrocarburos en un digestor a base de microondas para su posterior análisis de metales pesados (V, Ni, Co, Fe, Zn, Cr, Mn), por espectroscopia de masa con plasma inducido (ICP-MS) utilizando como referencia un estándar certificado NIST 1634c, para ello se tomaron muestras de petróleo de 5 yacimientos distintos las cuales fueron sometidos a distintas condiciones de presión y temperatura en un digestor MARS-Xpress en presencia de ácido nítrico. Las condiciones establecidas son las siguientes:

Tabla.1 Condiciones de trabajo para técnica de digestión total empleada en ésta investigación.

Autor / Año	TÉCNICA DE DIGESTIÓN TOTAL DE HIDROCARBUROS PARA ANÁLISIS DE METALES PESADOS			
Hernan Elihu Alaya 2007:	Método 1: A 250mg de muestra se le añadió 6ml de ácido nítrico (HNO ₃) y se somete a radiación con microondas.			
	Condiciones	Presión psi	Temperatura °C	Tiempo min
	1	250	150	15
	2	400	200	15
	Método 2: A 250mg de muestra precalentada a 40°C se le añadió 10ml de ácido nítrico (HNO ₃) y se somete a radiación con microondas.			
	Condiciones	Presión psi	Temperatura °C	Tiempo min
	1	250	200	15
	2	600	200	15
	Método 3: A 250mg de muestra precalentada a 40°C se le añadió 2ml de peróxido de Hidrogeno (H ₂ O ₂) al 30% y 6ml de ácido nítrico (HNO ₃) y se somete a radiación con microondas.			
	Condiciones	Presión psi	Temperatura °C	Tiempo min
	1	200	80	20
	2	400	160	20
	3	600	250	20

A través de los resultados obtenidos se puso en evidencia la eficacia del método III, tomando como referencia los valores del estándar NIST 1634c reportadas en el certificado del mismo.

Tabla. 2 Resultados obtenidos en el método de digestión III, comparados con el valor del certificado del estándar NIST 1634c.

Concentración en Partes por millón ppm = mg/kg			
Elemento	Valor certificado del NIST 1634c	Valor obtenidos método III	Porcentaje de desviación
Cobalto	0,151	0,1508	-0,13 %
Níquel	17,54	17,47	-0,39 %
Selenio	0,102	0,1323	+29,70 %
Vanadio	28,19	28,18	-0,04 %
Arsénico	0,1426	0,1451	+1,75%

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEORICOS

III.1 Coquificación. (Urpi, 2011)

La Coquificación es un proceso de craqueo térmico controlado del residuo de vacío u otra alimentación pesada, las reacciones químicas producidas en el proceso de Coquificación son reacciones de craqueo, de alquilación, deshidrogenación, paralelamente y debido a la inestabilidad de las olefinas formadas en estas reacciones se producen otras secundarias de polimerización y ciclación de olefinas, deshidrogenación de naftenos a aromáticos y condensación molecular para dar lugar al coque.

El coque es un material sólido, compuesto básicamente por carbono (90-95)% en peso e hidrogeno con una alta concentración de azufre que puede variar del 1 al 7 % en peso y presencia de metales especialmente vanadio y níquel, en función de la alimentación de la que proviene, según el proceso utilizado se obtienen diferentes tipos o calidades de coque.

III.2 Tipos de coque.

III.2.1 Coque verde (Urpi, 2011)

Utilizado como combustible en cementeras, industria cerámicas y centrales térmicas, su contenido de azufre puede variar entre 1 al 7 % peso, y se obtiene de la coquización de residuos de vacío con alto contenido en azufre, metales y Carbono Conradson.

III.2.1 Coque regular (Urpi, 2011)

Obtenido a partir de residuo de vacío de destilación directa de mejor calidad (bajo contenido de azufre y metales tipo parafinico) se utiliza en la industria del aluminio previa calcinación para eliminar volátiles y humedad.

III.2.2 Coque de Aguja (Urpi, 2011)

Se obtiene a partir de alimentación altamente aromática con bajo contenido de asfáltenos e impurezas (Aceites decantados de la unidad FCC, etc.), y se utiliza en la fabricación de electrodos.

III.2.3 Coque de Recarburación (Urpi, 2011)

Se obtiene a partir de cargas de muy bajo contenido de azufre (residuos de craqueo con vapor) y se utiliza previa calcinación en la industria del acero, en la obtención de pigmentos.

III.3.1 Coquificación Retardada.

El proceso de Coquificación retardada inicia en un horno con corto tiempo de residencia, donde se calienta la carga proveniente de la fraccionadora y lo continua de forma retardada en unas cámaras aisladas térmicamente, el tiempo de residencia de la carga dentro del horno debe ser mínima a fin de evitar la formación de coque dentro de las tuberías.

El proceso inicia al calentar el producto de fondo proveniente de la fraccionadora entre 482 °C y 507 °C, en un rango de presión que oscila entre los 15-80 psig, para luego ser enviada a los tambores de Coquificación donde tendrá lugar las reacciones de craqueo térmico, las fracciones más livianas de hidrocarburos obtenido se retiran por el tope de los tambores y

enviados nuevamente a la fraccionadoras, el tiempo de residencia necesario para que ocurra la Coquificación es de aproximadamente 24 horas, se requiere de al menos dos tambores que operen de forma alternada mientras en un tambor se lleva a cabo la Coquificación en el otro se retira el coque formado, antes de retirar el coque se despoja con vapor de agua a fin de recuperar aquellos hidrocarburos livianos que quedaron retenidos en el coque, luego se procede a enfriar y al cortado utilizando agua a alta presión y finalizando con la extracción mecánica del coque.

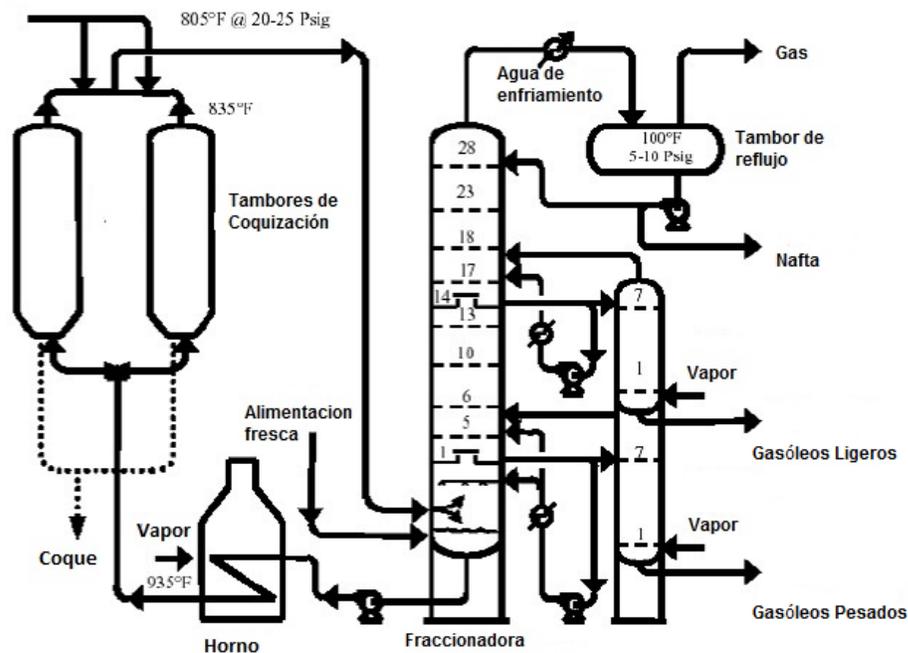


Fig.1 Diagrama de flujo simplificado de la unidad de coquización retardada

III.4 Metales en los Hidrocarburos (petróleo)

Los metales en los hidrocarburos así como la presencia de otros elementos como el azufre (S), están relacionados con las características de

los suelos donde se encuentre el petróleo, dichos elementos llegan al crudo mediante distintas transformaciones que ocurren durante el periodo de formación del petróleo.

A fin de entender la procedencia de los metales en el petróleo nos vamos a los orígenes del mismo, donde muchos científicos coinciden en que el petróleo proviene de la descomposición de materia animal y vegetal, lo que explica la presencia de compuestos organometálicos como la porfirina en el petróleo. Estos compuestos están formados por un anillo tetrapirrólico con un centro metálico, lo podemos encontrar en el grupo Hemo de la sangre donde su centro metálico es el hierro (Fe), así como también en la clorofila siendo el magnesio (Mg) su centro metálico.

Debido a las transformaciones a las cuales fue sometida ésta materia los centros metálicos son sustituidos a través del tiempo por vanadio (Va) en el caso del hierro (Fe), y el Níquel (Ni) sustituye al magnesio (Mg), tanto el níquel como el vanadio estarán presente en la roca que contendrá a el petróleo.

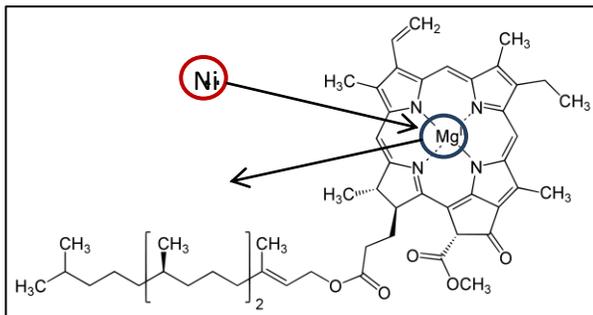


Fig. 2 Porphirina presente en la clorofila.

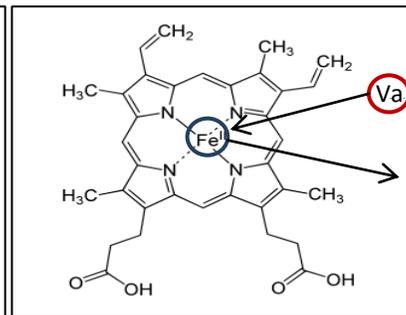


Fig.3 Porphirina presente en la sangre.

Éstas transformaciones se ven influenciadas por el potencial Redox que permite determinar el estado de oxidación del metal por lo tanto su disponibilidad, otro factor es el pH el cual tendrá influencia sobre la solubilidad del metal, ambos factores se conjugan y contribuyen a la presencia de estos metales en los hidrocarburo. Otro factor importante es el

radio iónico del metal, mientras más bajo sea el radio iónico mayor afinidad tendrá el metal en formar enlaces con el tetrapirrol.

III.5 Microondas

Las microondas son ondas electromagnéticas con longitud de ondas mayores que el infrarrojo, pero menores que las ondas de radio. Las microondas tienen longitud de onda aproximadamente en el rango de 30 cm (frecuencia = 1GHz) a 1 mm (300 GHz). También se incluye el rango de 1 GHz a 1000 GHz, aunque la mayoría de las aplicaciones van de 1 a 40 GHz.

El rango de microondas incluye: frecuencia ultra alta (UHF) (0,3 – 3 GHz), súper alta frecuencia (SHF) (3- 30 GHz) y extremadamente alta frecuencia (EHF) (30-300 GHz). La región entre 1000 GHz y 3000 GHz (submilímetro (<1 milímetro)) y 100 micrómetros se denomina la radiación terahertzio

III.5.1 Interacción de las Microondas con la Materia

Las microondas interactúan principalmente con los movimientos de rotación de moléculas gaseosas y con movimientos moleculares rotacionales en líquidos y sólidos. En esto se basa la capacidad de hornos de microondas para calentar, Los hornos comerciales utilizan un magnetrón para producir las microondas con una frecuencia aproximada de 2,45 GHz. (longitud de onda = 12.24 cm), en un horno de microondas el incremento de la temperatura ocurre haciendo que las moléculas de agua y otros compuestos vibren y roten con la radiación.

III.5.2 Rotación del Dipolo

Aquellas moléculas que son susceptibles a girar como las polares que por su condición de tener un extremo positivo y uno negativo hace que las ondas empujen los extremos eléctricamente cargados haciendo que la molécula comience a girar golpeándose violentamente entre ellas, ocasionando un incremento de la temperatura.

III.5.6 Conducción iónica

La conducción iónica al igual que la rotación dipolar se da por diferencias de carga, al estar expuestos a las microondas se generan un ciclo continuo de atracción repulsión por lo consiguiente la molécula comenzará a vibrar incrementándose de esta forma la temperatura

III.5.7 Reacciones en presencia de Microondas

El calentamiento por microondas es un proceso muy diferente al convencional, debido a que las microondas se acoplan directamente a las moléculas que están presente en la mezcla de reacción permitiendo alcanzar elevadas temperaturas en cortos periodos de tiempo, como el mecanismo no depende de la conductividad térmica del recipiente donde se lleve a cabo la reacción el resultado del calentamiento va ser instantáneo y localizado, dependerá de la capacidad que tengan las sustancias en reaccionar ante la polarización dipolar y/o conducción iónica.

La energía de activación es aquella que debe absorber un sistema de su entorno para que una reacción se lleve a cabo, una vez que se alcanza estos niveles de energía los reactivos pasan rápidamente a productos, no hay evidencia concluyente de que la radiación microondas afecte a la energía de activación, pero si está aceptado que la energía requerida para

vencer esa barrera y completar la reacción es suministrada más rápidamente que con el calentamiento convencional.

El uso de radiación asistida por microondas hace que aquellas muestras de difícil digestión, que antes necesitaban horas para descomponerse completamente, pueden llegar a digerirse en el horno de microondas en tan solo minutos. La ventaja de la digestión con horno microondas frente a la digestión en vaso abierto convencional es la posibilidad de controlar de forma precisa parámetros como la presión o la temperatura.

CAPITULO IV

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

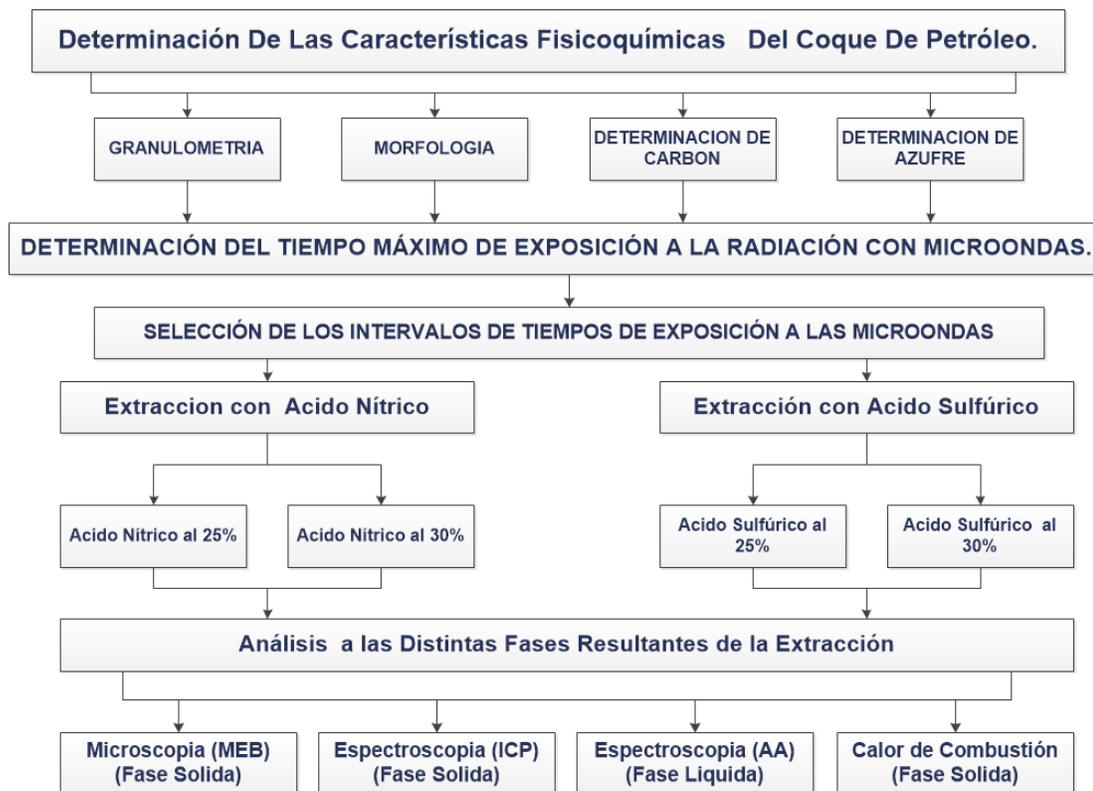


Fig.4 Flujograma Correspondiente a la Metodología Experimental

IV.1 Determinación de las características fisicoquímicas del coque de petróleo.

IV.1.1 Estudio granulométrico del coque de petróleo.

- Se empleó un tamizador marca WS.TYLER modelo RX-812 (ver fig. 5)



Fig.5 Tamizador WS.TYLER modelo Rx-812.

- Se utilizó tamices ASTM-E11 los cuales se acoplaron uno encima del otro colocando el de mayor abertura en la parte superior seguido de aquellos de menor aberturas ordenados de forma decreciente.

Tabla N° 3 Tamices marca ASTM-E11 utilizados en el análisis.

Nº MESH	Tamaño de poros (mm)
4	4,75
6	3,35
12	1,70
14	1,40
20	0,85
40	0,425
50	0,30

- Se colocó una cantidad determinada de muestra en el tamiz ubicado en la parte superior.
- Los tamices son asegurados en el equipo para luego ponerlo en funcionamiento por un periodo de tiempo de 20 minutos.

IV.1.2 Evaluación morfológica al coque de petróleo por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Químico Semicuantitativo por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX).

- Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Philips XL-30 con un filamento de hexaboruro de lantano (LaB_6), utilizando un detector de electrones secundarios (MEB-ES) para generar las imágenes y un Espectrómetro de Rayos X por dispersión de energía, marca EDAX DX4, para los análisis elementales semicuantitativo.



Fig. 6 MEB Philips XL-30 acoplado con detector marca EDAX

- Se realizó un análisis semicuantitativo por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Philips modelo XL30.
- Se colocaron las muestras en el porta muestra de aluminio y se procede a observar la morfología de las mismas a través del microscopio. El voltaje utilizado fue de 25 kV.

IV.1.3 Estudio de las características químicas de las muestras de coque de petróleo.

- Determinación de Carbón y Azufre presente en la muestras de coque de petróleo utilizando para ello un equipo LECO CS200.



Fig.7 Equipo LECO CS200

- Se colocó dentro del crisol un aproximado de 20mg de muestra, el cual contendrá algunos promotores de combustión como Virutas de acero y una mezcla de tungsteno-Estaño.
- Se colocó la muestra en el equipo para hacer la determinación correspondiente.

IV.2 Determinación del tiempo máximo de exposición a la radiación por microondas.

- Los ensayos se realizaron en un microondas domestico modificado el cual cuenta con un condensador de reflujo (Ver fig. 8).



Fig.8 Microondas domestico modificado, con sistema de refrigeración incorporado.

- Se colocó una cantidad de solución acida similar a la utilizada en el análisis en el balón de ebullición.
- Se acopló el condensador al balón de ebullición se hizo circular el agua de enfriamiento a través del mismo.
- Se sometió a radiación con microondas hasta que el sistema de enfriamiento no sea capaz de condensar los vapores generados en el balón de ebullición (1minuto).

IV.3 Extracción asistida por microondas del níquel y vanadio del coque de petróleo, utilizando como solventes ácido nítrico y ácido sulfúrico.

III.3.1 Materiales utilizados

- Balanza.
- Espátulas.

- Balón de ebullición.
- Condensador.
- Sistema de filtración al vacío.
- Horno microondas.

IV.3.2 Reactivos Utilizados.

- Ácido Nítrico al 25%
- Ácido Nítrico al 30%
- Ácido Sulfúrico al 25%
- Ácido Sulfúrico al 30%

IV.4 Extracción con Ácido Nítrico al 25% con tiempo variable.

- Se estableció una relación masa de coque ácido nítrico de 1:5.
- Se pesó la masa de coque de petróleo dentro del balón de ebullición.
- Se agregó la cantidad de ácido requerida para el ensayo la cual se estableció previamente.
- Se conectó el condensador al balón de ebullición y se hizo circular el agua de enfriamiento a través del mismo.
- Se estableció como tiempo inicial de exposición a la radiación con microondas 10seg.
- Se dejó enfriar la muestra y se filtró mediante un sistema de filtración al vacío para recuperar el líquido.
- Recuperar la parte sólida del ensayo y se seca en una estufa a 50°C.
- Se repite lo descrito en los puntos anteriores solo que se establece una variación en los tiempos de exposición a la radiación por microondas de 20, 30, 40, 50 y 60 seg.
- Se procede a realizar los respectivos análisis a las fases obtenidas de los ensayos.

- Fase sólida, análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis por espectroscopia de plasma inducido (ICP) y determinación del calor de combustión.
- Fase líquida, análisis por espectroscopia de absorción atómica (AA)

IV.4.1 Extracción con Ácido Nítrico al 30% con tiempo variable.

- Éste ensayo se realizó tomando en cuenta todos los puntos descritos en el ensayo de ácido nítrico al 25% con tiempo variable.

IV.4.2 Extracción con Ácido Sulfúrico al 25% con tiempo variable.

- Éste ensayo se realizó tomando en cuenta todos los puntos descritos en el ensayo de ácido nítrico al 25% con tiempo variable.

IV.4.3 Extracción con Ácido Sulfúrico al 30% con tiempo variable.

- Éste ensayo se realizó tomando en cuenta todos los puntos descritos en el ensayo de ácido nítrico al 25% con tiempo variable.

CAPITULO V

RESULTADOS Y ANALISIS

V.1 Estudio granulométrico del coque de petróleo

En la tabla N°4 se observa la distribución de los distintos tamaño de partículas que conforman la muestra de coque de petróleo, se utilizó para ello un juego de tamices con distintas denominaciones de malla (Mesh), correspondiente a un tamaño de abertura (Di), donde cada una de las mallas contendrá una fracción en peso (xi) de la masa total tamizada, la mayor retención de masa se evidencia en la malla N°12 cuyos tamaños de partículas estarán comprendidos entre 1,70mm y 3,35mm (ver fig. 9), la cual representa 44,54% de la masa total, siendo este rango de tamaños de partículas la que comúnmente son utilizadas en calderas, sin embargo existen calderas como las Stirling para carbón pulverizado capaz de producir una llama alta, su cámara de combustión es más grande que la utilizada para partículas de mayor tamaño, entre sus desventajas se tiene un alto costo inicial, tendencia a escorificar las paredes refractarias, mayor cantidad de cenizas.

El coque de petróleo en estudio posee un alto contenido de partículas con un tamaño mínimo requerido para su uso en calderas adecuadas a este tipo de combustible, tomando en cuenta que este porcentaje pudiese aumentar si se tomase en cuenta las partículas con tamaño superior a los 3,35mm, las cuales pueden ser sometidas a una reducción de tamaño para su uso en calderas.

Tabla N°4 Masa de coque retenida en cada tamiz

N° Mesh	Di mm	Peso gr	xi	xri	xpi	di	% Peso
4	4,76	0	0	0	1		
6	3,35	59,1958	0,1386	0,1386	0,8614	4,055	13,8564
12	1,70	190,2864	0,4454	0,5840	0,4160	2,525	44,5418
14	1,40	23,3952	0,0548	0,6387	0,3613	1,550	5,4763
20	0,850	43,8568	0,1027	0,7414	0,2586	1,125	10,2659
40	0,425	45,2255	0,1059	0,8473	0,1527	0,638	10,5863
50	0,300	43,3245	0,1014	0,9487	0,0513	0,363	10,1413
Bandeja		21,924	0,0513	1,0000	0,0000	0,150	5,1319
Masa Total		427,2082					

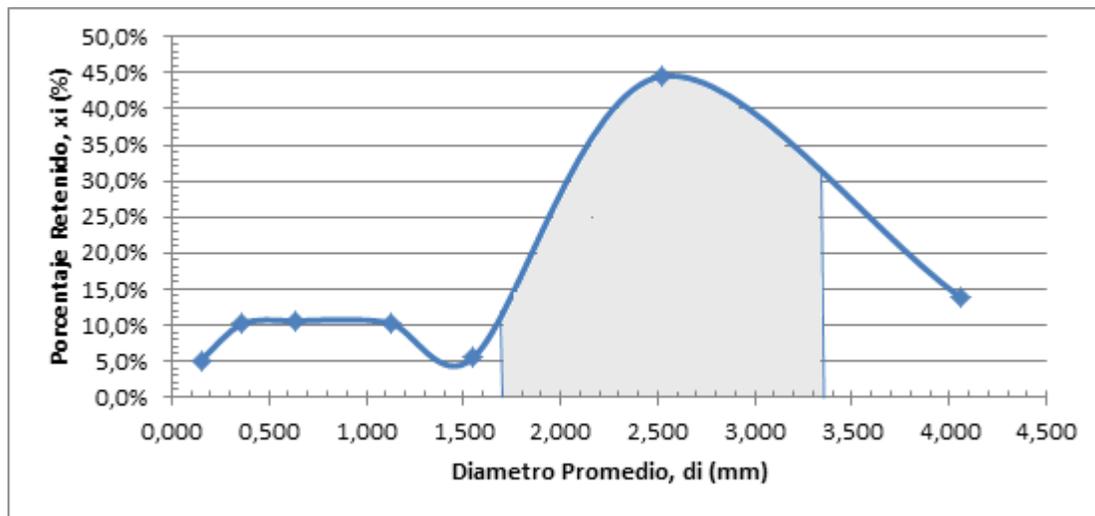


Fig.9 Diagrama de distribución de frecuencia

La figura N° 9 describe gráficamente la retención de partículas a lo largo de la torre de tamices utilizados, siendo la zona demarcada la que representa la mayor cantidad de masa retenida por tamiz, y que corresponde a la malla N° 12, si bien la masa retenida en esta malla representa un alto porcentaje de la masa total, también se pueden observar partículas más finas del lado izquierdo de la zona sombreada, la cuales podrían tener diámetros que van desde 0,3mm a 1,70mm, partículas a las cuales podrían dársele un uso distinto al de combustible, ejemplo de ello es como agregado en la producción de asfalto.

Del lado derecho de la zona sombreada se tienen partículas con diámetros que van desde 3,35mm a 4,76mm las cuales pueden ser sometidas a una reducción de tamaño bien sea para ser utilizado como combustible o como agregados en la producción de asfalto por lo tanto la reducción de tamaño se llevara a cabo según los requerimientos que se tenga.

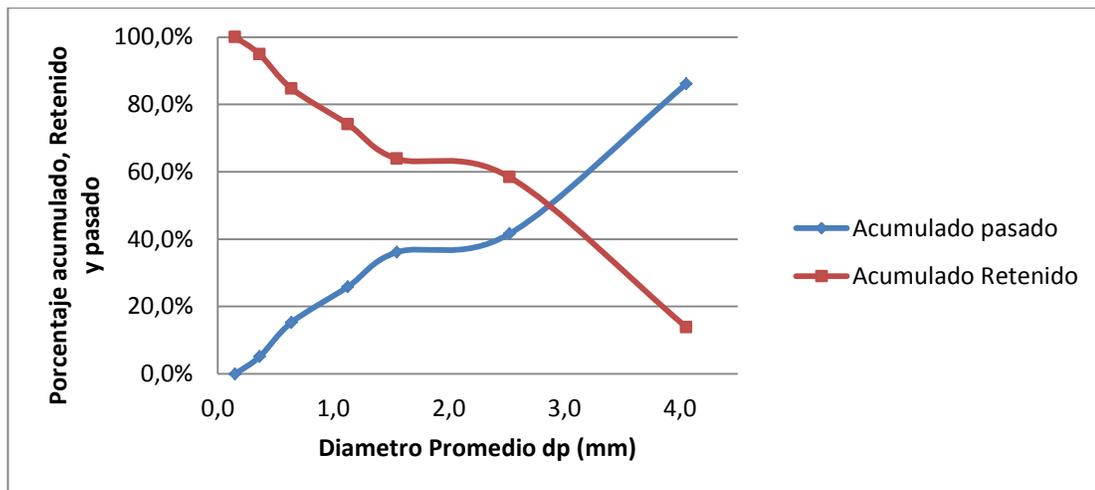
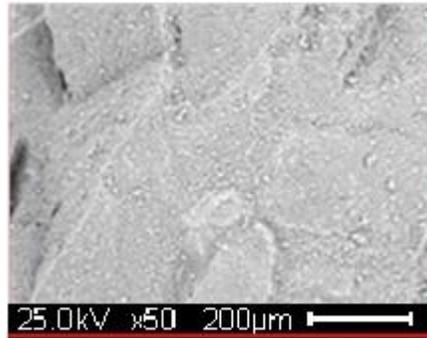


Fig. 10 Diagrama de distribución de frecuencia acumulada y pasada.

En la figura N° 10 se muestran las curvas que representan las fracciones acumulada retenida (x_{ri}) así como la fracción acumulada pasada (x_{pi}) a lo largo de cada uno de los tamices, si se analiza la curva que representa la masa acumulada retenida se observa que en los primeros tres tamices se encuentra retenida el 58,40% de la masa total, con una disminución progresiva de la masa acumulada a partir de allí, esto indica que el tamaño de partículas en la muestra de coque de petróleo analizada se encuentran partículas con diámetros promedio por encima de 1,70mm.

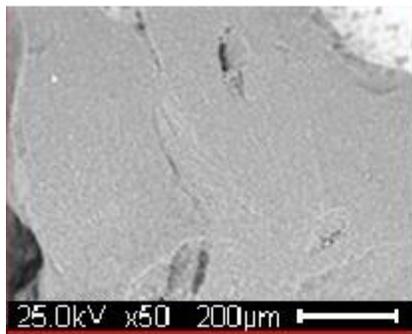
V.2 Evaluación morfológica coque de petróleo por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

V.2.1 Lixiviación con ácido nítrico

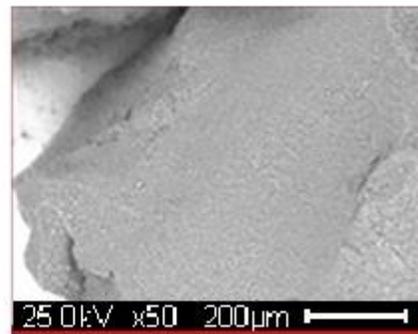


Muestra Patrón

Muestras tratadas con ácido nítrico al 30%

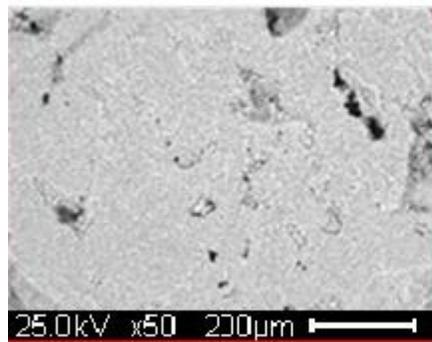


50 seg

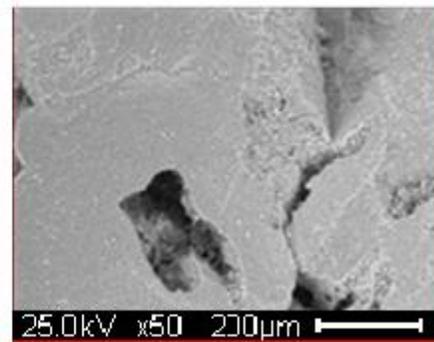


60 seg

Muestras tratadas con ácido nítrico al 25%



50 seg.



60 seg.

Fig. 11 Microscopia electrónica de barrido de muestras de coque sometidas a lixiviación con ácido nítrico.

La figura 11 muestra las imágenes correspondientes a la microscopia electrónica de barrido realizada a las muestras sometidas a lixiviación con ácido nítrico, comparando estas imágenes con la correspondiente a la muestra patrón se observan cambios en la microestructura a medida que se aumenta tanto la concentración del ácido así como el tiempo de exposición a la radiación con microondas, esto debido al ataque que ejerce el ácido sobre la superficie de la estructura carbonosa, incrementando de ésta forma la porosidad del material, esto hace que los metales que se encuentran en la zona más interna de la partícula de coque quede más expuesta por lo tanto hace más fácil su remoción al aumentar la disponibilidad de los centros metálicos con el aumento de la porosidad, también adquiere características de un carbón activado, por lo que el coque sometido a lixiviación acida también puede ser utilizado con este fin aparte de su uso como posible combustible.

V.2.1 Lixiviación con ácido sulfúrico.

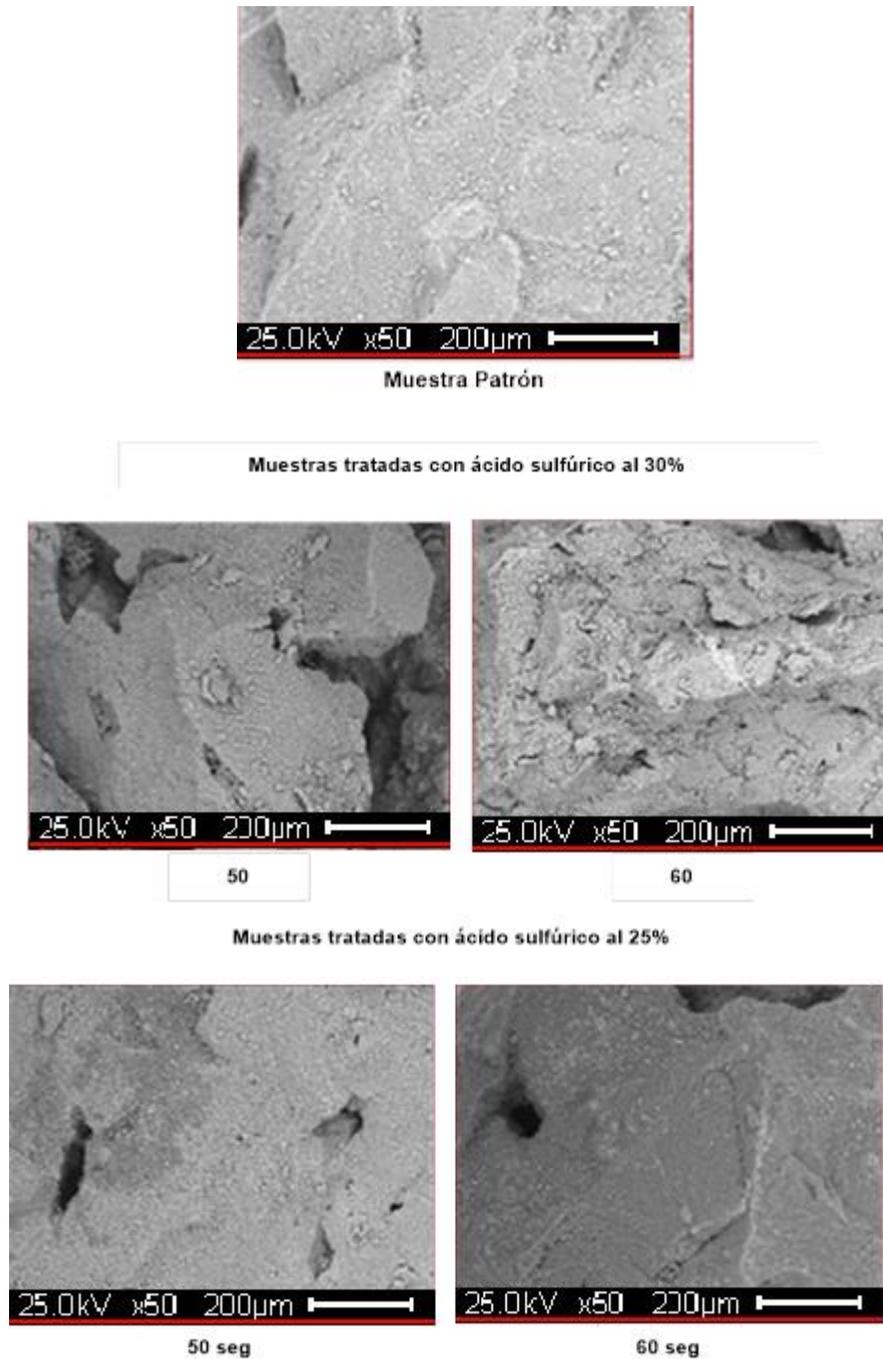
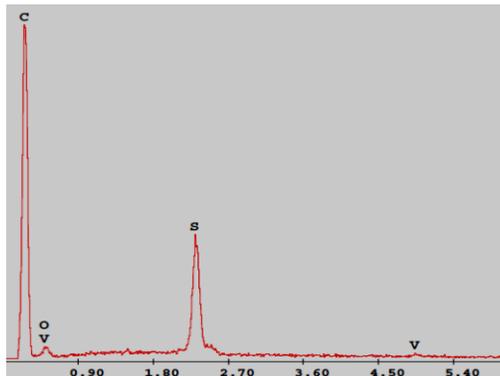


Fig. 12 Microscopia electrónica de barrido de muestras de coque sometidas a lixiviación con ácido sulfúrico.

En la figura N°12 se observan las imágenes de las muestras sometidas a lixiviación con ácido sulfúrico a distintas concentraciones y distintos tiempos de exposición a las microondas, allí ocurre un fenómeno similar a el descrito en las imágenes correspondiente a la lixiviación con ácido nítrico, sin embargo en éstas imágenes se observa un ataque mucho más agresivo sobre la superficie del coque por parte del ácido sulfúrico, siendo las muestras tratadas con ácido al 30% donde se evidenciaron mayores cambios en su superficie, siendo estas las condiciones que permitieron obtener un coque mucho más poroso por lo tanto con mejor opciones para ser utilizado como carbón activado, además de ser usado como posible combustible.

V.3 Análisis químico semicuantitativo por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX).

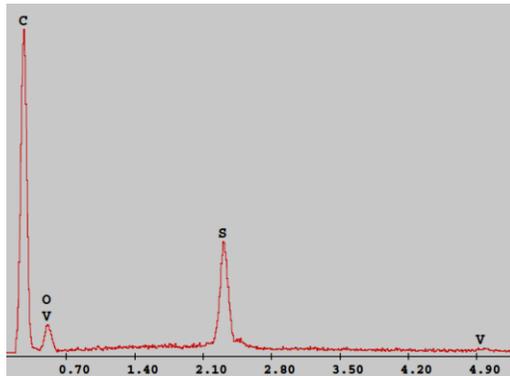


Element	Wt %	At %
C K	90.55	94.56
O K	4.53	3.55
S K	4.66	1.82
V K	0.26	0.06
Total	100.00	100.00

Fig. 13 Muestra patrón.

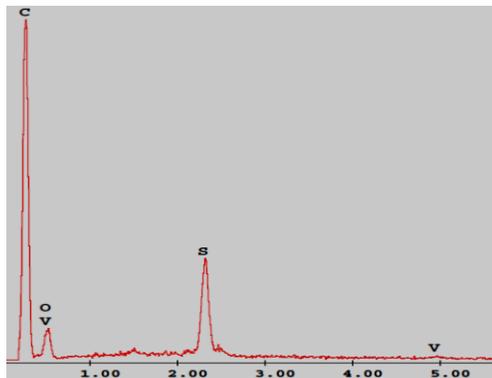
V.3.1 Lixiviación con ácido nítrico.

V.3.1.1 Lixiviación con ácido nítrico al 25%



Element	Wt %	At %
C K	84.29	89.34
O K	11.19	8.90
S K	4.25	1.69
V K	0.28	0.07
Total	100.00	100.00

Fig. 14 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido nítrico al 25% por 50 segundos.



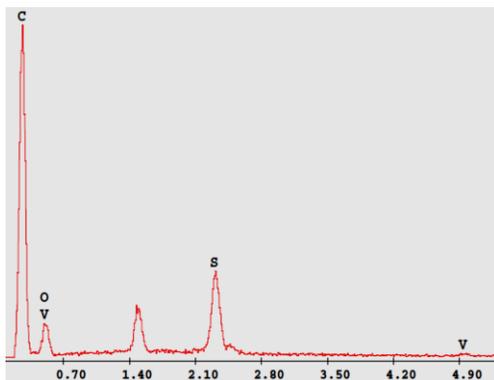
Element	Wt %	At %
C K	84.18	89.03
O K	11.88	9.44
S K	3.73	1.48
V K	0.21	0.05
Total	100.00	100.00

Fig. 15 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido nítrico al 25% por 60 segundos.

En las figuras 14 y 15 se muestran los resultados del análisis químico semicuantitativo realizado EDX a las muestras lixiviadas con ácido nítrico al 25% a distintos tiempos de exposición a las microondas, en ambas figuras se presentan los distintos elementos que la conforman evidenciando la presencia de vanadio en ambos casos y en proporciones similares, si se comparan con la muestra patrón (ver figura 13) se observa que no hubo variación en la cantidad de vanadio presente lo que hace presumir que no hubo una extracción del metal, sin embargo si se observa los gráficos de las

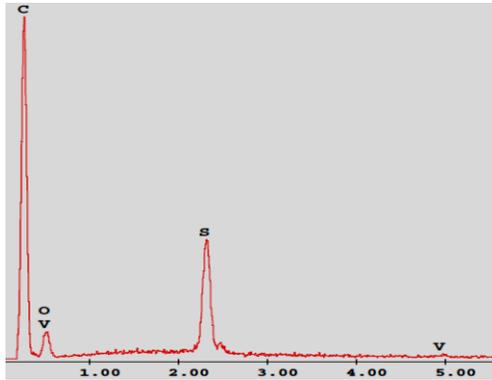
muestras se puede constatar que hubo un aumento del tamaño del pico correspondiente al vanadio en forma no elemental con respecto al mismo pico presente en el patrón, esto es indicativo de que el ácido nítrico podría formar compuestos de vanadio. En relación a los demás elementos que conforman la muestra se observa que no hubo una variación significativa en cuanto a cantidad de carbón presente tanto en las muestras como en el patrón, esto indica que se preservó la estructura carbonosa luego de la lixiviación ácida. El contenido de azufre no presentó mayores cambios, sólo se observó una mínima disminución de su contenido en las muestras con respecto al patrón, sin embargo estos resultados no permiten establecer si efectivamente hubo una mínima remoción de azufre, en el caso del oxígeno hay un claro repunte del contenido en las muestras comparado con el patrón, esto se debe a la oxigenación que experimentan las muestras a través del ácido nítrico.

V.3.1.2 Lixiviación con ácido nítrico al 30%



Element	Wt %	At %
C K	84.00	88.79
O K	12.35	9.80
S K	3.45	1.36
V K	0.20	0.05
Total	100.00	100.00

Fig. 16 Muestra sometida a lixiviación ácida con ácido nítrico al 30% por 50 segundos.



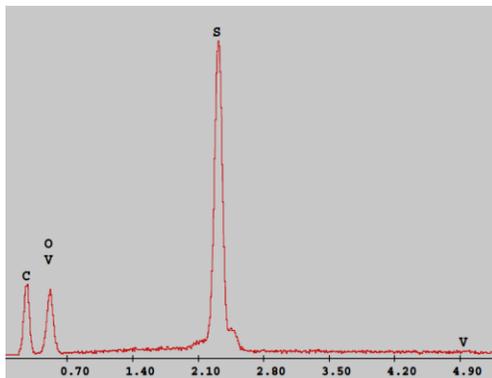
Element	Wt %	At %
C K	84.71	89.75
O K	10.57	8.41
S K	4.48	1.78
V K	0.24	0.06
Total	100.00	100.00

Fig. 17 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido nítrico al 30% por 60 segundos.

Las muestras de la figuras 16 y 17 describen un comportamiento similar al de las muestras tratadas con ácido al 25% en cuanto a proporciones de cada uno de los elementos presentes, por lo que un leve repunte en la concentración del ácido nítrico no tiene un mayor impacto sobre la muestras ya que si se toma en cuenta los resultados del análisis químico semicuantitativo por EDX, se puede observar que no hay mayores cambios si comparamos las cuatros muestras en estudios, sin embargo esto no quiere decir que las muestras se presenten cambios a nivel de morfología por incremento de la concentración del ácido.

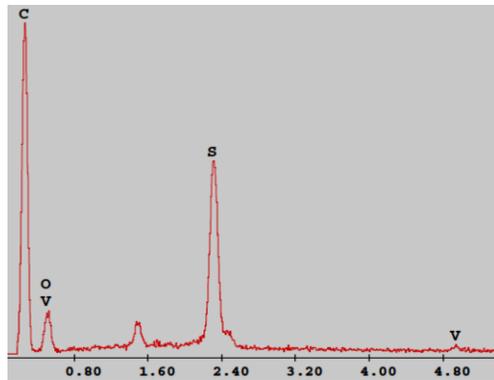
V.3.1 Lixiviación con ácido sulfúrico.

V.3.1.1 Lixiviación con ácido sulfúrico al 25%.



Element	Wt %	At %
C K	56.00	67.76
O K	27.12	24.63
S K	16.68	7.56
V K	0.20	0.06
Total	100.00	100.00

Fig. 18 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido sulfúrico al 25% por 50 segundos.

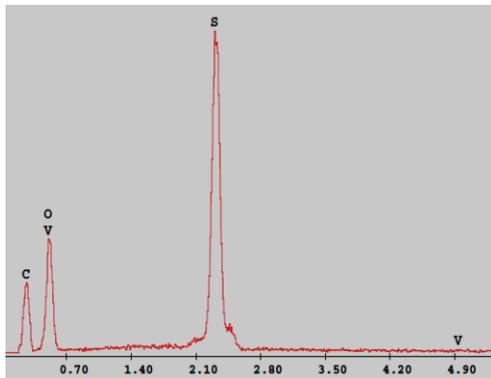


Element	Wt %	At %
C K	81.99	88.14
O K	11.52	9.30
S K	6.13	2.47
V K	0.36	0.09
Total	100.00	100.00

Fig. 19 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido sulfúrico al 25% por 60 segundos.

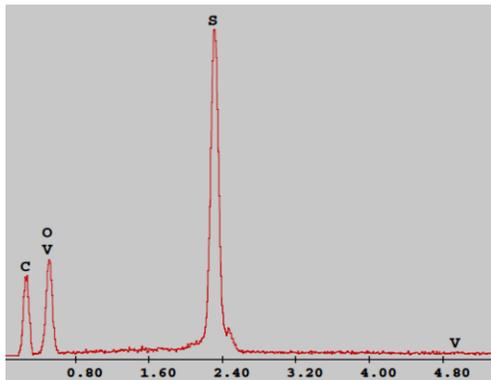
Las figuras 18 y 19 corresponden a las muestras tratadas con ácido sulfúrico al 25%, al igual que las muestras tratadas con ácido nítrico se evidencia la presencia de vanadio en proporciones similares, sin embargo hay que tomar en cuenta que hay un incremento considerable del contenido de azufre al igual que el oxígeno, ambos son aportados a la muestras por el ácido sulfúrico, en el pico correspondiente al oxígeno se encuentra también presente el vanadio al igual que en el caso del ácido nítrico solo que en mayor proporción, el incremento del azufre en las muestras por incorporación del ácido sulfúrico no pasa a formar parte de la estructura carbonosa sino que encuentra superficialmente como se comprueba en el análisis de azufre realizado a través del equipo LECO CS200 (ver tabla N°7).

V.3.1.2 Lixiviación con ácido sulfúrico al 30%



Element	Wt %	At %
C K	47.65	58.81
O K	36.64	33.95
S K	15.58	7.20
V K	0.14	0.04
Total	100.00	100.00

Fig. 20 Muestra sometida a lixiviación acida con ácido sulfúrico al 30% por 50 segundos.



Element	Wt %	At %
C K	54.18	65.60
O K	29.96	27.23
S K	15.69	7.12
V K	0.17	0.05
Total	100.00	100.00

Fig. 21 Muestra sometida a lixiviación ácida con ácido sulfúrico al 30% por 60 segundos.

Las figuras 20 y 21 corresponden a los resultados de las muestras lixiviadas con ácido sulfúrico al 30% donde se observa un comportamiento similar a las muestras tratadas con ácido sulfúrico al 25% con un incremento significativo del azufre y oxígeno producto de la interacción con el ácido sulfúrico, sólo que en este caso se presenta una mayor proporción de oxígeno, los valores correspondiente al vanadio se mantienen en comparación de las muestras anteriores.

V.4 Contenido de carbón y azufre presente en las muestras de coque de petróleo sometidas a lixiviación ácida con ácido nítrico.

Tabla N° 5. Contenido de carbón y Azufre en las muestras de coque sometidas a lixiviación con ácido nítrico.

Muestras	Concentración del ácido %	Tiempo seg	Carbón		Azufre	
M _{x3}	25	30	80,98	81,15	2,728	2,813
M _{x4}	25	40	84,94	90,36	2,900	3,199
M _{x5}	25	50	84,97	75,64	2,948	2,692
M _{x6}	25	60	86,14	89,26	2,946	3,002
Promedio	N/A	N/A	84,18		2,903	
M _{x9}	30	30	86,24	76,63	2,850	2,644
M _{x10}	30	40	94,16	87,75	3,149	2,995
M _{x11}	30	50	89,57	86,72	2,983	3,068
M _{x12}	30	60	85,99	85,08	3,117	2,981
Promedio	N/A	N/A	86,51		2,973	

En la tabla N°5 se observa la variación de carbón y azufre presente en la muestras sometidas a lixiviación con ácido nítrico, en condiciones distintas de concentración y tiempos de exposición a la radiación con microondas, donde en promedio el contenido de azufre presente en las distintas muestras se mantiene invariable, esto permite concluir que no hubo una remoción de azufre si se compara con la muestra patrón (ver tabla N°6) este comportamiento se puede visualizar con más detalle a través de la figura N°22.

Un fenómeno similar ocurre en el caso del carbón, donde la variación del contenido de carbón en las muestras con respecto al patrón es poca, esto permite inferir que el ataque con ácido no destruyó la matriz carbonosa siendo esto un factor importante en la generación de energía, para ver en detalle el comportamiento de esta variación ver figura N°23.

Tabla N° 6. Contenido de carbono y Azufre en la muestra patrón de coque de petróleo.

Muestras	Concentración del ácido %	Tiempo seg	Carbón		Azufre	
Patrón	N/A	N/A	77,45	84,57	2,48	2,826
Promedio	N/A	N/A	81,01		2,653	

Tabla N°7. Contenido de carbono y Azufre en muestras de coque de petróleo lixiviado con ácido sulfúrico al 30%.

Muestras	Concentración del ácido %	Tiempo seg	Carbón		Azufre	
M _{x23}	30	50	87,04	91,71	3,057	3,218
M _{x24}	30	60	83,38	86,81	2,956	3,243
Promedio			87,23		3,118	

En la tabla N°7 se muestra el contenido de azufre correspondiente a las muestras de coque lixiviado con ácido sulfúrico al 30%, estos resultados demuestran que el incremento de los valores de azufre presentado en el análisis semicuantitativo por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX), corresponde a un azufre de origen superficial no estructural, ya que si se compara con los resultados del EDX con los de la tabla N°7 no se asemejan entre sí, pero si se hace una comparación del contenido de carbón y azufre de la muestras tratada con ácido nítrico con los resultados de la tabla N°7, se puede observar cierta similitud tanto en el contenido de carbón como el de azufre, esto permite concluir que no hubo una remoción de azufre al igual que en las muestras tratadas con ácido nítrico, así como también se preservó la estructura carbonosa.

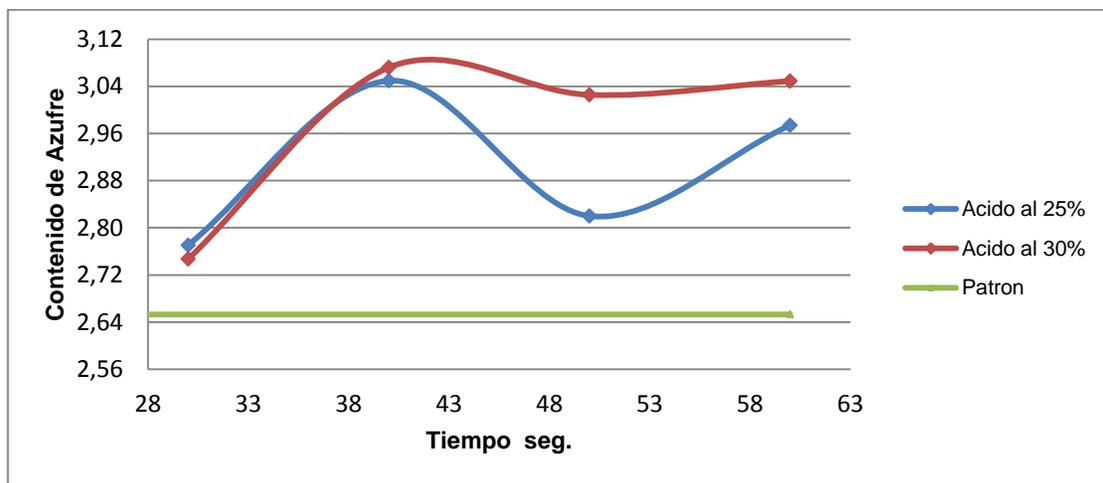


Fig. 22 Contenido de Azufre en muestras tratadas con Ácido Nítrico

Si se compara las muestras tratadas con ácido nítrico al 25% con las del ácido al 30% (ver figura N°22) se observa un comportamiento similar entre ambas curvas al inicio, sin embargo existe una disminución en el contenido de azufre para las muestra tratada con ácido al 25% entre los 40 y 50

segundos con un repunte en el contenido de azufre a partir de allí, el comportamiento ante descrito comparado con la cantidad de azufre obtenido en la muestra patrón (ver Tabla N°6) evidencia que no hay uniformidad en cuanto el contenido de azufre en la muestra de coque, ya que en la muestra patrón el contenido de azufre está inclusive por debajo con respecto aquellas muestras tratadas con ácido, por lo que es difícil precisar si hubo o no una disminución en el contenido de azufre debido a la lixiviación.

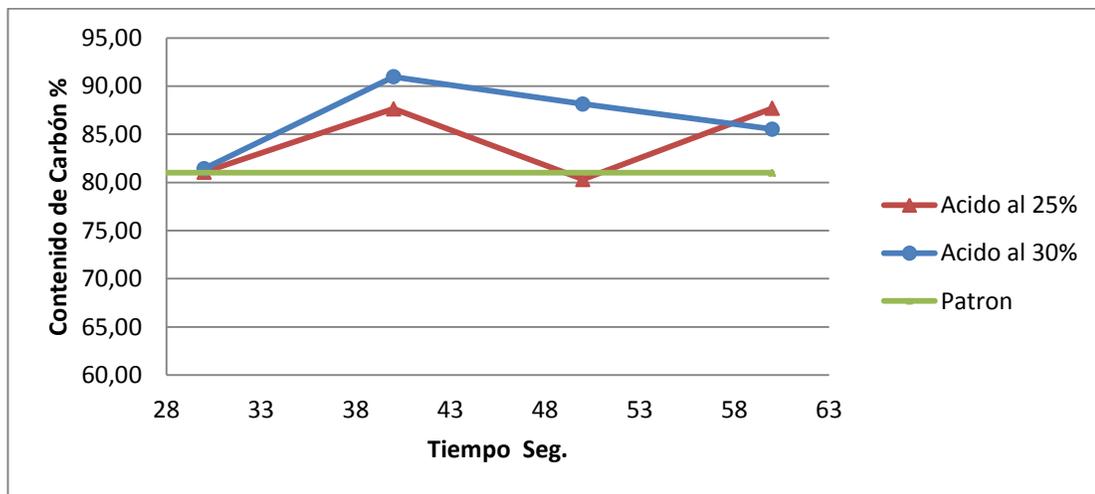


Fig. 23 Contenido de carbón en muestras tratadas con Ácido Nítrico

En la fig. 23 Se observa la variación del contenido de carbón en las muestras tratadas con ácido nítrico a distintas concentraciones y distintos tiempos de exposición a las microondas, el contenido de carbón de las distintas muestras se mantiene oscilando entre un 75 y 94 % (ver tabla N°5), si se hace una comparación de estas muestras con el patrón donde su valor promedio se encuentra alrededor del 81% (ver tabla N°8), se puede demostrar que el proceso de lixiviación acida asistida por microondas no afectan la estructura carbonosa la cual es esencial para su uso como combustible.

V.5 Contenido de níquel y vanadio presente en el licor obtenido a partir de la lixiviación con ácido nítrico.

Tabla N°8 Contenido de níquel y vanadio presente en el licor resultante de la lixiviación con ácido nítrico.

Muestras	Concentración del ácido %	Tiempo (Seg.)	Vanadio (ppm)	Níquel (ppm)
M _{x3}	25	30	No detectó	0,091
M _{x4}	25	40	No detectó	0,041
M _{x5}	25	50		
M _{x6}	25	60		
M _{x9}	30	30	No detectó	0,056
M _{x10}	30	40	No detectó	0,026
M _{x11}	30	50		
M _{x12}	30	60		

En la tabla N°8 se muestra la cantidad de metales recuperados en la lixiviación ácida específicamente presentes en el licor resultante, se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica para dicha determinación, se analizaron las muestras correspondiente a los 30 y 40 segundos de exposición a las microondas para muestras tratadas con ácido nítrico al 25 y 30 %, dando como resultados la no detección de vanadio en dicho licor, en el caso del níquel si hubo detección con concentraciones por debajo de 0,1 ppm tanto para el ensayo donde se utilizó ácido nítrico al 25% así como al 30%, esta baja cantidad de metales recuperados guarda relación con lo descrito en la morfología de las muestras, donde el ataque del ácido nítrico no fue tan agresivo en la superficie del coque como para dejar expuesto una mayor proporción de estos metales para su fácil remoción, las condiciones utilizadas también tienen cierta influencia sobre los resultados, ejemplo de ello es el factor tiempo, que permite que el ácido y la muestra interaccionen por periodos de tiempo más prolongados lo que aumenta la posibilidad de remover mayor cantidad de metales, no solo por el aumento del tiempo de contacto entre el ácido y la muestras sino también porque se alcanzan

temperaturas más elevadas que beneficiará al proceso de lixiviación. En la figura N°24 se observa gráficamente lo antes descrito en cuanto la cantidad de metales recuperados a distintas condiciones de tiempo y concentración del ácido empleado.

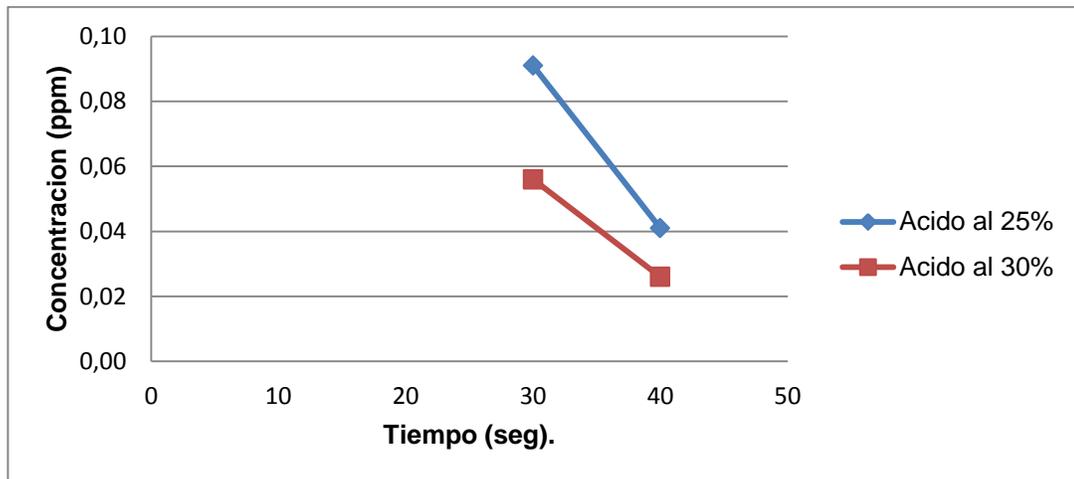


Fig. 24 Contenido de níquel en el líquido resultante de la lixiviación con ácido nítrico

Tabla N° 9 Contenido de níquel y vanadio presente en el licor resultante de la lixiviación con ácido sulfúrico.

Muestras	Concentración del ácido %	Tiempo (Seg.)	Vanadio (ppm)	Níquel (ppm)
M_{x15}	25	30	No detectó	0,951
M_{x16}	25	40	No detectó	0,964
M_{x17}	25	50		
M_{x18}	25	60		
M_{x21}	30	30	No detectó	1,083
M_{x22}	30	40	No detectó	1,072
M_{x23}	30	50		
M_{x24}	30	60		

La tabla N°9 muestra las cantidades de metales recuperados en la lixiviación con ácido sulfúrico, al igual que la tabla anterior se analizaron aquellas muestras que fueron sometidas a condiciones similares a las mostradas en la tabla N°8, en cuanto a tiempo de exposición a las

microondas y concentraciones del ácido empleado, dando como resultados la no detección de vanadio como ocurrió en el caso del ácido nítrico esto se debe a que superficialmente se encuentra en concentraciones muy bajas como se muestras en el análisis microscópico por lo que no entra entre los límites de detección del equipo, sin embargo en cuanto al níquel se logró recuperar diez veces la cantidad obtenida con el ácido nítrico alrededor de 1 ppm, esto demuestra que el ácido sulfúrico posee un poder de extracción superior al del ácido nítrico, confirmando de esta forma lo descrito en el estudio de morfología donde el aumento de la porosidad debido al ataque acido aumenta la posibilidad de obtener una mayor recuperación de los metales al estar más expuestos. En la figura N°25 se observa gráficamente lo antes descrito en cuanto la cantidad de metales recuperados a distintas condiciones de tiempo y concentración del ácido sulfúrico empleado.

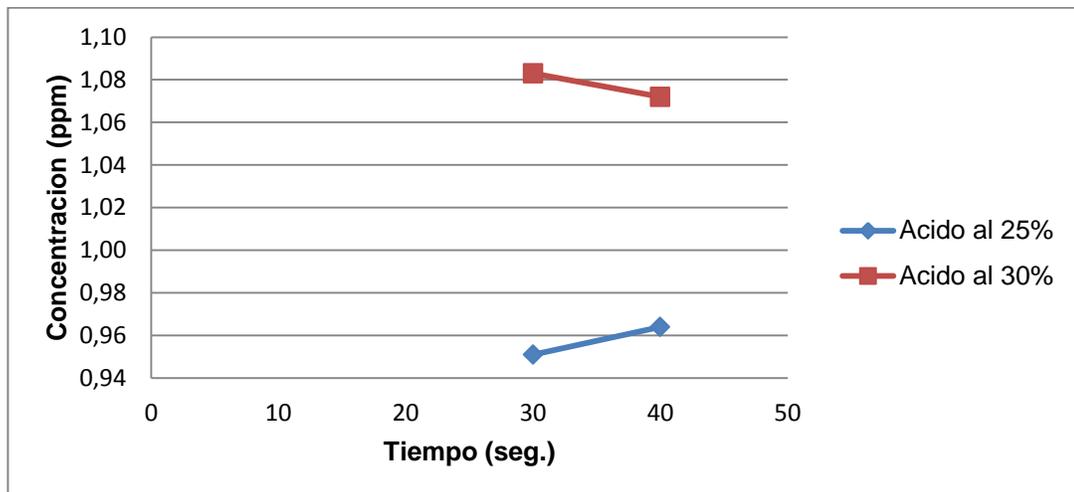


Fig. 25 Contenido de níquel en el líquido resultante de la lixiviación con ácido sulfúrico.

V.6 Contenido de níquel y vanadio presente en las muestras de coque de petróleo sometidas a lixiviación con ácido nítrico.

Tabla N° 10 Contenido de níquel y vanadio presente en las muestras solidas resultante de la lixiviación con ácido nítrico.

Muestras	Concentración del Ácido %	Tiempo (Seg.)	Vanadio (mg/Kg)	Níquel (mg/kg)
M_{x5}	25	50	2,133	451
M_{x6}	25	60	2,077	444
M_{x11}	30	50	1,842	407
M_{x12}	30	60	2,126	462
Patrón			1,902	413

En la tabla N°10 se muestran los resultados correspondientes a la digestión completa a la que fueron sometidas las muestras de coque de petróleo que resultaron de la lixiviación con ácido nítrico al 25 y 30%, para posteriormente ser analizadas por espectroscopia de plasma inducido (ICP), en estos resultados se observa que a pesar de que se extrajo cierta cantidad de níquel aún permanece dentro de la estructura carbonosa una proporción considerable tanto de níquel como de vanadio, inclusive estos valores se encuentran por encima de los valores de la muestra patrón (ver Fig. 26) en el caso del vanadio y la (fig. 27) que corresponde al níquel donde en ambos casos la proporción de los metales en las muestras se encuentran por encima del patrón lo que hace pensar que no hubo remoción alguna, sin embargo en análisis anteriores específicamente a los se le realizaron al licor se mostró que efectivamente hubo extracción de metales.

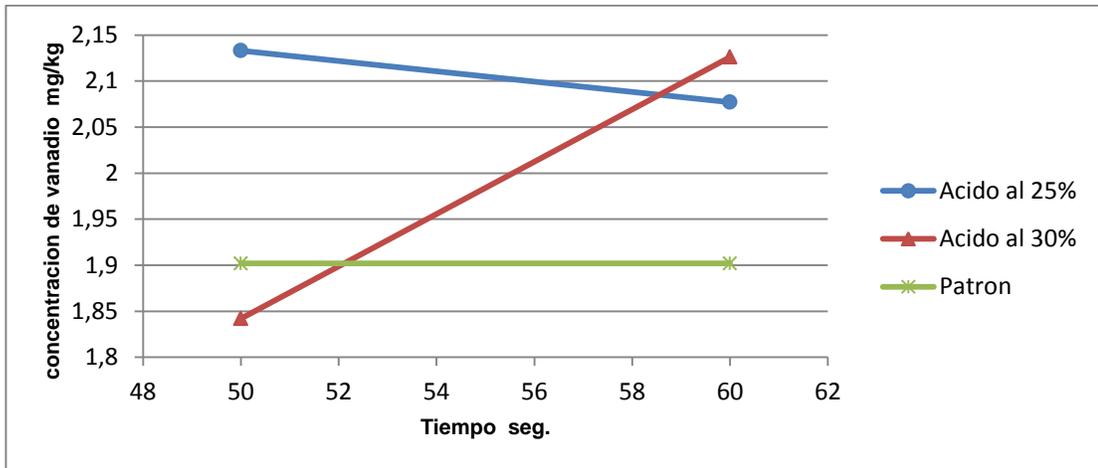


Fig. 26 Contenido de vanadio presente en la estructura carbonosa una vez realizado el tratamiento con ácido nítrico.

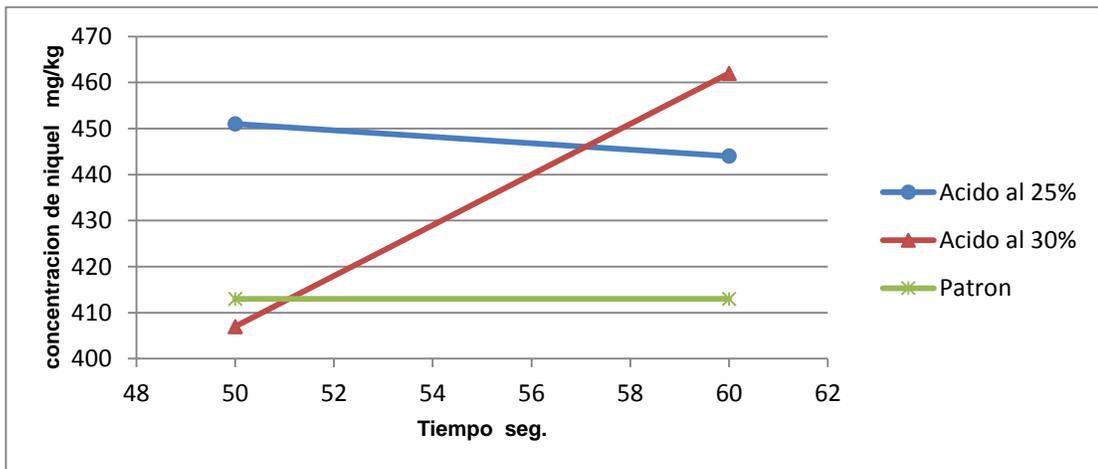


Fig. 27 Contenido de níquel presente en la estructura carbonosa una vez realizado el tratamiento con ácido nítrico.

Tabla N°11 Contenido de níquel y vanadio presente en las muestras solidas resultante de la lixiviación con ácido sulfúrico

Muestras	Concentración del Ácido %	Tiempo (Seg.)	Vanadio (ppm)	Níquel (ppm)
M_{x17}	25	50	1,967	426
M_{x18}	25	60	1,822	392
M_{x23}	30	50	1,762	371
M_{x24}	30	60	1,925	434
Patrón			1,902	413

En la tabla N°11 al igual que la tabla anterior se muestran los resultados correspondientes a la digestión completa a la que fueron sometidas las muestras de coque de petróleo que resultaron de la lixiviación con ácido sulfúrico al 25 y 30%, a fin de determinar la cantidad de metales que quedaron dentro de la matriz carbonosa luego del proceso de lixiviación, al igual que el caso anterior existe la presencia tanto de níquel como de vanadio con la salvedad de que al ser comparado con el patrón se evidencia una leve disminución del contenido de vanadio (ver fig. 28) al igual que el níquel (ver fig. 29), ahora si se hace una comparación de lo mostrado en las figuras 26 y 27 (muestras tratadas con ácido nítrico) con las figuras 28 y 29 (muestras tratadas con ácido sulfúrico), se puede apreciar que en el primer caso el contenido de níquel y vanadio presente en el patrón se encuentra por debajo del contenido de los mismos elementos en las muestras, en el segundo caso el contenido de níquel y vanadio presente en las muestras se encuentra por debajo de la muestra patrón, esto permite determinar que si bien no hubo una extracción total de los metales presentes, se puede decir que el ácido sulfúrico permitió remover una mayor proporción de estos elementos en comparación con el ácido nítrico

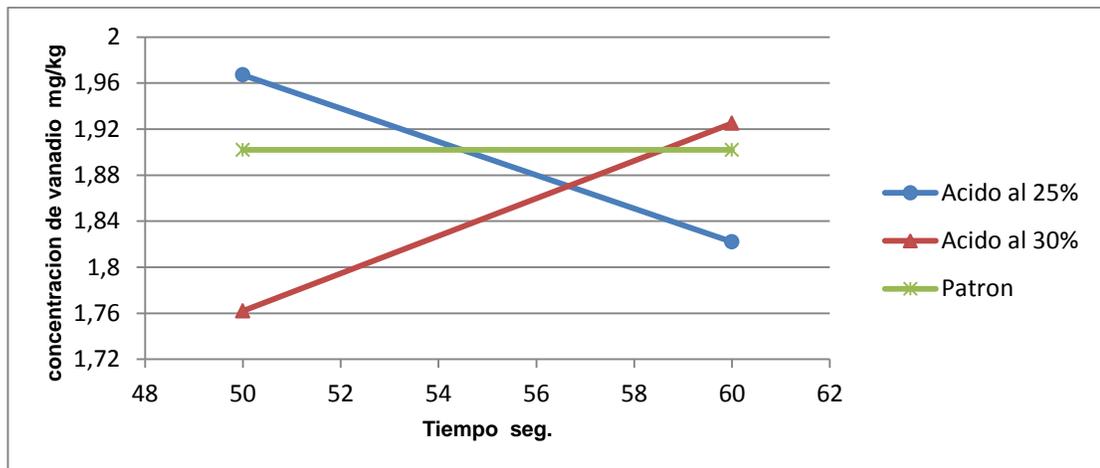


Fig. 28 Contenido de vanadio presente en la estructura carbonosa una vez realizado el tratamiento con ácido sulfúrico.

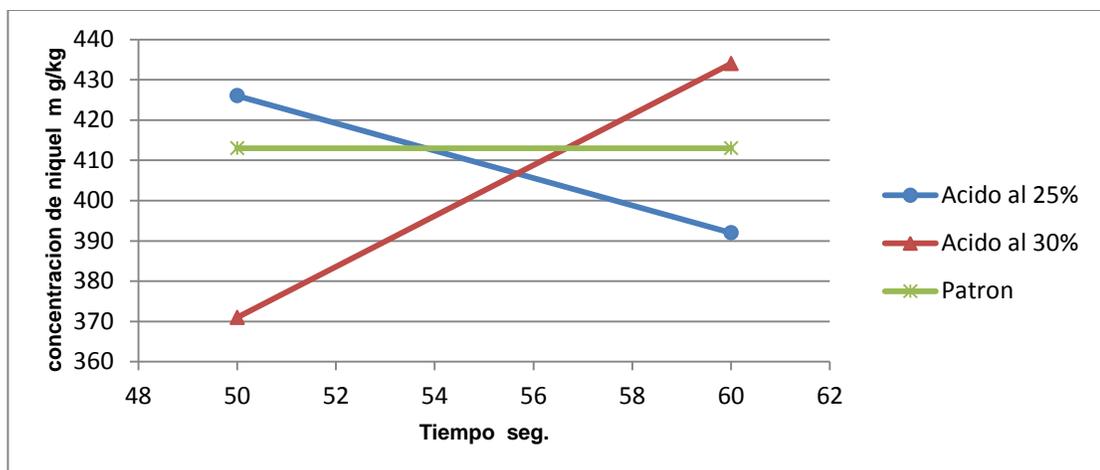


Fig. 29 Contenido de níquel presente en la estructura carbonosa una vez realizado el tratamiento con ácido sulfúrico.

VI CONCLUSIONES

- A través del método de extracción empleado así como las distintas condiciones utilizadas, se pudo recuperar cierta cantidad de níquel de la muestra de coque, no ocurre lo mismo con el vanadio ya que no se detecta presencia del mismo en el licor bien sea por encontrarse en muy baja concentración o porque no hubo recuperación alguna a pesar de estar presente en el análisis de microscopia.
- Se comprobó que durante el proceso de lixiviación aumenta la porosidad del coque de forma progresiva en función del tipo de ácido utilizado su concentración y tiempo de exposición, lo que lo hace elegible para un uso distinto al de combustible como por ejemplo carbón activado.
- El método de extracción utilizado no muestra ser eficiente en cuanto a la remoción de azufre se refiere, debido a que su concentración en las muestras permanece casi invariable a pesar de modificar variables como tipo de ácido concentración y tiempo de exposición.
- La estructura carbonosa se mantiene intacta en las muestras que fueron sometidas a lixiviación con distintos ácidos a distintas concentraciones, condición necesaria para su uso como combustible.
- Entre los solventes utilizados en la lixiviación, el ácido sulfúrico demostró ser más agresivo no solo en aumentar la porosidad de las muestras sino que también se obtuvo una cantidad de níquel.

VII RECOMENDACIONES

- Aumentar el tiempo de exposición a las microondas a fin de verificar cual será la mayor cantidad de metales que puede recuperarse utilizando ácido sulfúrico, para ello debe modificarse el sistema de refrigeración del sistema o realizar el calentamiento por etapas.
- Disminuir el tamaño de partículas de la masa de coque a fin de aumentar el área de contacto entre el ácido y las muestras a fin de mejorar la capacidad del ácido para extraer los metales.

Bibliografía

Carballido Reboredo, M. R. (2008). Síntesis asistida por microondas de compuestos de interés biológico e industrial: haloarenos, fulvenos, tricloropirrolidonas, azoles y flavonoides. Modelado de espectros de absorción electrónica de flavonoides. Santiago de Compostela.

Fontal, B. (2005). *El espectro Electromagnetico y sus aplicaciones*. Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química.

Handwerk, J. H. (2003). *Refino de Petroleo: Tecnologia y economia*.

Linares Corrales, A. C. (2003). Estudio de la Naturaleza quimica de la Carga al coquificado retardado y su relacion con el lecho de coque en el tambor. Caracas.

Portilla, H. E. (2007). *Tecnica de digestion total de hidrocarburos para analisis de metales pesados*. Santiago de Queretaro.

Robles, R., & Castro, A. J. (2002). *ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DE PROCESOS DE REFINACIÓN DEL PETRÓLEO*.

Silva, A. R. (2008). *Analisis del Consumo de Coque de Petroleo en Algunos Sectores Industriales*.

Urpi, J. (2011). *Tecnologia y Margen de Refino de Petroleo*. Madrid: Ediciones Dias Santos.

Wauquier, P. (2004). *El Refino del Petroleo. Petroleo Crudo Productos Petroliferos. Esquemas de Fabricacion*. España Madrid: Dias de Santos.

ANEXOS

Tabla N°12. Peso de muestras tratadas con ácido nítrico al 25% a un tiempo determinado de exposición a las microondas.

Muestras	Peso gr	Tiempo seg
M_{x1}	4,0054	10
M_{x2}	4,0536	20
M_{x3}	4,0213	30
M_{x4}	4,0204	40
M_{x5}	4,0081	50
M_{x6}	4,0480	60

Tabla N°13. Peso de muestras tratadas con ácido nítrico al 30% a un tiempo determinado de exposición a las microondas.

Muestras	Peso gr	Tiempo seg
M_{x7}	4,0585	10
M_{x8}	4,0147	20
M_{x9}	4,0177	30
M_{x10}	4,0119	40
M_{x11}	4,0201	50
M_{x12}	4,0366	60

Tabla N°14. Peso de muestras tratadas con ácido sulfúrico al 25% a un tiempo determinado de exposición a las microondas.

Muestras	Peso gr	Tiempo seg
M_{x13}	4,0025	10
M_{x14}	4,0695	20
M_{x15}	4,0153	30
M_{x16}	4,0014	40
M_{x17}	4,0138	50
M_{x18}	4,0088	60

Tabla N°15. Peso de muestras tratadas con ácido sulfúrico al 30% a un tiempo determinado de exposición a las microondas.

Muestras	Peso gr	Tiempo seg
M_{x19}	4,0042	10
M_{x20}	4,0254	20
M_{x21}	4,1664	30
M_{x22}	4,0270	40
M_{x23}	4,0024	50
M_{x24}	4,0366	60