



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



DESARROLLO DE UN CATALIZADOR PARA LA OXIDACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE (SO_2) A PARTIR DE LAS CENIZAS DE COMBUSTIÓN DEL FUEL OIL

Prof. Carlos Romero

Tutor académico.

Prof. Hugo Gallipoli

Tutor industrial.

Autores:

Moreno, Anny. C.I. 18 641 681.

Ramos, Víctor. C.I. 19 861 590.

Valencia, Julio de 2012





DEDICATORIA

Todo nuestro esfuerzo, nuestro empeño, nuestro trabajo y todo lo que ha tenido que ver con la realización de esta investigación experimental lo dedicamos a Dios nuestro Señor sobre todas las cosas. Que este logro sea por y para su gloria, a través de nuestros conocimientos y capacidades.

A nuestros padres, Melania Mora, Ángel Moreno, Rosmary Torrealba y Víctor Ramos, firmes y fieles compañeros, merecen este logro tanto como nosotros.

Al consentimiento de las familias Godoy Suárez y Ramos Torrealba: Sebastián Josué Ramos Godoy, hijo primogénito de uno de nosotros, causa de la alegría inmensa que desborda nuestros corazones.

A nuestros hermanos, Daniel, Jesús, Rosalba y Rosangela, son y serán siempre parte de nuestros éxitos.

A nuestros familiares más queridos, siempre pendientes de nuestros avances y nuestras necesidades, en especial a Juan Mora, Betilde Mora, Ramona Ramos, Rafaela Ramos e Ismael Flores.

A nuestras abuelas Silveria Moreno y Edita Linares de Ramos, son la raíz de nuestras vidas, la historia de nuestras familias y el motivo de felicidad de toda una generación.

A nuestros abuelos, Victoriano Ramos y Rosario Mora (nonito), que desde el cielo celebran con nosotros todos los logros y triunfos alcanzados.



AGRADECIMIENTOS

De parte de los autores de este trabajo especial de grado, realizado con mucho esfuerzo y dedicación, hacemos llegar los más sinceros agradecimientos a todas y cada una de las personas e instituciones que tomaron parte en nuestra formación profesional y en la culminación exitosa de ésta investigación.

A Dios nuestro señor y a María Santísima nuestra madre, por haber permitido que alcanzáramos la exitosa culminación de éste trabajo, acompáñennos siempre en todo momento de nuestras vidas.

Agradecemos especialmente el apoyo incondicional e infinito prestado por nuestros padres Melania Mora, Rosmary Torrealba y Víctor Ramos, gracias infinitas por darnos la vida y la educación y por contribuir en cada uno de nuestros logros, los amamos.

A nuestra casa de estudios, la ilustre Universidad de Carabobo, luz de una tierra inmortal, convertida en nuestro segundo hogar, cuna de ideas y pensamientos transformadores que nos permitieron transitar el camino de la formación académica y profesional durante todos estos años.

A nuestros tutores, Lcdo. Hugo Gallipoli y Prof. Carlos Romero, excelentes guías y modelos profesionales, gracias por todo el apoyo y la colaboración brindada.

A todo el personal de la cooperativa INPROIN, R.L., que permitieron el desarrollo y culminación de éste trabajo gracias al uso de sus instalaciones, equipos y capital humano.

A todo el personal del Laboratorio Central de la empresa Venezolana del Vidrio, C.A., especialmente a Natacha Malavé, por la colaboración prestada en la realización de ensayos experimentales a través del uso de equipos de alta tecnología.

A nuestros familiares Rosalba Moreno, Daniel Ramos y Albertina Ramos, por todo el apoyo prestado en momentos de aprietos, Dios les bendiga y les devuelva en gracias toda la colaboración brindada.

A todos aquellos que siempre estuvieron a nuestro lado, dándonos apoyo moral en los momentos de debilidad y celebrando los momentos de éxito, en especial a Ricardo Cárdenas, Rosangela Moreno y a Erika Godoy.



SUMARIO

Este trabajo de investigación se contó con el desarrollo de un catalizador para la reacción de oxidación del Dióxido de Azufre utilizando las cenizas de combustión del fuel oil como fase activa. Para tal fin, se establecieron una serie de objetivos que permitieron la obtención de un material con características adecuadas al el uso previsto.

La metodología utilizada contempló la aplicación de un tratamiento de purificación de las cenizas disponibles para su adecuación como fase activa del catalizador, la selección y utilización del material de soporte catalítico, la manufactura de las piezas catalíticas, la caracterización de las mismas y la evaluación de su desempeño.

El procedimiento aplicado para la purificación de las cenizas de combustión consistió en un tratamiento térmico en un horno industrial, con base en los métodos de purificación de minerales de Vanadio aplicados en algunas industrias de la República del Perú. El material de soporte seleccionado fue la arcilla gres, tomando como referencia el trabajo de **Acosta y Zanotty (2003)**. Para la fabricación del catalizador se aplicó el procedimiento de cementado como método de incorporación másica y se dio a las piezas la forma de anillos Raschig tomando como referencia el trabajo de **Agujera y Chávez (2003)**. Las pruebas de caracterización fueron realizadas en el Laboratorio Central de la empresa Venezolana del Vidrio, C.A., dónde se utilizó el equipo SHIMADZU EDX-900 para el análisis por fluorescencia de rayos X, a una muestra del catalizador fabricado para determinar su composición másica. Los ensayos de evaluación de las piezas fabricadas fueron realizados en las instalaciones de la Cooperativa INPROIN, R.L., mediante el montaje de un banco de pruebas que consistía en el ensamblaje de una serie de equipos e instrumentos que permitieron determinar la funcionalidad del catalizador en la reacción estudiada.

Entre las conclusiones más resaltantes obtenidas se tiene que el diseño experimental de ensayos y verificación, permitió la eficaz fabricación de un catalizador para la reacción oxidación del Dióxido de Azufre(SO_2) en fase gas, utilizando las cenizas de combustión del fuel oíl como fase activa; con el tratamiento aplicado a las cenizas de combustión de Fuel Oíl se puede reducir la presencia de compuestos azufrados en un 90,14 % y materia orgánica no



deseada en un 35,48%; el método de cementado, aplicado para la fabricación de las piezas catalíticas, permitió obtener un material con una estabilidad estructural suficiente para los fines previstos. El catalizador fabricado contiene en su composición másica Dióxido de Silicio (SiO_2) en un 50,28%, Trióxido de Aluminio (Al_2O_3) en un 42,99% y Pentóxido de Vanadio (V_2O_5) en un 5,11%, entre otros compuestos.

El desempeño del catalizador en la reacción de oxidación de SO_2 a SO_3 para obtener H_2SO_4 en solución acuosa, es muy bueno, obteniéndose un rendimiento promedio de la reacción de $(76,8 \pm 0,2) \%$ y una conversión catalítica aproximadamente igual al valor del rendimiento; el precio estimado del catalizador presenta una disminución del 49% respecto a los costos de catalizadores similares en el mercado internacional y los beneficios del desarrollo de un catalizador a partir de los desechos de combustión del Fuel Oil, superan los costos de fabricación en una relación de 1,41 unidades.

Las recomendaciones más resaltantes que derivaron del estudio realizado contemplaban el estudio de otros métodos de diseño experimental para la realización de las pruebas llevadas a cabo; mejorar las condiciones del sistema de banco de pruebas a fin de evitar condiciones no deseadas; aplicar otros métodos para el tratamiento a las cenizas de combustión del Fuel Oil enfocados a la obtención del Pentóxido de vanadio en un mayor grado de pureza; realizar el estudio de área superficial y porosidad de las piezas catalíticas, con el fin de conocer mejor las características físicas del material, que pudieran incidir en la reacción de oxidación estudiada y la realización de trabajos futuros que permitan estudiar la cinética de la reacción en presencia del catalizador fabricado.



ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Introducción	1
Capítulo I. Planteamiento del problema.	3
1.1 Descripción del problema.	3
1.2 Formulación del problema.	5
1.2.1 Situación actual	5
1.2.2 Situación deseada	6
1.3 Objetivos.	6
1.4 Justificación.	7
1.5 Limitaciones.	8
Capítulo II. Marco Teórico.	9
2.1 Antecedentes de la investigación.	9
2.2 Fundamentos Teóricos.	12
2.2.1 Catálisis de las reacciones químicas.	13
2.2.2 Clasificación de catálisis.	13
2.2.3 Tipos de catalizadores.	15
2.2.4 Propiedades de los catalizadores.	16
2.2.5 Características de los materiales para la manufactura de catalizadores.	18
2.2.6 Las arcillas	18
2.2.7 Selección del catalizador.	20



2.2.7.1 Características deseables del catalizador.	21
2.2.8 Obtención del Pentóxido de vanadio y su utilidad en la catálisis heterogénea.	22
2.2.9 Caracterización de los catalizadores sólidos.	24
2.2.9.1 Método de fluorescencia de rayos X.	24
2.2.10 Fundamentos, aplicaciones y limitaciones para el análisis químico cuantitativo.	27
Capítulo III. Marco Metodológico.	31
3.1 Tipo de trabajo y de investigación.	31
3.2 Metodología.	31
3.2.1 Establecer el diseño experimental.	32
3.2.1.1 Revisión bibliográfica.	32
3.2.1.2 Proceso catalítico.	32
3.2.1.3 Diagrama de causa-efecto.	32
3.2.1.4 Identificación de las variables controladas y no controladas.	34
3.2.1.5 Elaboración del diseño experimental.	34
3.2.2 Tratamiento de la ceniza de combustión del fuel-oíl.	34
3.2.2.1 Reconocimiento de la ceniza.	34
3.2.2.2 Selección de la muestra de materia prima.	35
3.2.2.3 Búsqueda de la bibliografía sobre tratamientos de cenizas.	35



3.2.2.4 Adecuación de las cenizas.	35
3.2.2.5 Composición de las cenizas luego del tratamiento.	36
3.2.3 Fabricar el catalizador combinando la parte activa y el soporte.	36
3.2.3.1 Búsqueda de bibliografía referente sobre soportes catalíticos.	36
3.2.3.2 Selección del material aglutinante para el catalizador.	37
3.2.3.3 Búsqueda de bibliografía referente a la cementación.	37
3.2.3.4 Aplicación del método de cementación.	38
3.2.3.5 Horneado del catalizador.	38
3.2.4 Caracterización del catalizador e identificación de especies de Vanadio.	39
3.2.4.1 Búsqueda de textos referentes a las reacciones de oxidación de SO ₂ .	39
3.2.4.2 Instrumentación para el banco de prueba.	39
3.2.4.3 Realización de las pruebas de caracterización.	40
3.2.4.4 Comparación de la composición contra referencias de la caracterización.	40
3.2.4.5 Análisis de la data	40



3.2.5 Estabilidad estructural del catalizador y su comportamiento en la reacción de oxidación.	41
3.2.5.1 Estabilidad estructural en medio ácido con temperatura variable.	41
3.2.5.2 Estabilidad estructural en medio básico con temperatura variable.	41
3.2.5.3 Estabilidad estructural en medio neutro con temperatura variable.	42
3.2.5.4 Reconocimiento del método de operación en el banco de pruebas.	42
3.2.5.5 Operación del banco de pruebas con el sistema catalítico.	42
3.2.5.5.1 Especificaciones de los equipos utilizados para el ensamblaje del arreglo para la reacción de oxidación del dióxido de azufre.	42
3.2.5.6 Recolección de los datos experimentales.	48
3.2.5.7 Rendimiento de la reacción y conversión catalítica.	48
3.2.5.8 Análisis de los datos obtenidos.	48
3.2.6 Relación beneficio/costo en la fabricación del catalizador.	48
3.2.6.1 Búsqueda de precios y volúmenes a nivel comercial.	48
3.2.6.2 Diagnostico de disposición de materia prima.	48
3.2.6.3 Estimación de costos de materia prima y energía.	49



3.2.6.4 Estimación de costos de catalizador.	49
3.2.6.5 Comparación de precios de catalizadores comerciales.	49
3.2.6.6 Determinación de la relación beneficio/costo del catalizador.	49
Capítulo IV. Resultados y Discusiones.	51
4.1 Establecer el diseño experimental.	51
4.1.1 Análisis de factores.	51
4.2 Tratamiento de las cenizas de combustión del Fuel Oil.	57
4.3 Fabricar el catalizador combinando la parte activa y el soporte.	60
4.4 Caracterización del catalizador e identificación de especies de Vanadio.	62
4.5 Estabilidad estructural del catalizador y su comportamiento en la reacción de oxidación.	64
4.6 Relación beneficio/costo en la fabricación del catalizador.	78
Conclusiones	82
Recomendaciones	84
Apéndice A. Métodos y procedimientos experimentales.	85
Apéndice B. Cálculos Típicos.	100
Apéndice C. Anexos.	107
Referencias.	



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentaje promedio de metales en las cenizas de combustión de Fuel-oíl.	4
Tabla 2. Comportamiento de material arcilloso en las etapas de cocción.	20
Tabla 3. Identificación de las variables controladas y no controladas.	58
Tabla 4. Datos experimentales antes y después del tratamiento a las cenizas.	59
Tabla 5. Cuantificación de los compuestos removidos de las cenizas por el tratamiento.	60
Tabla 6. Cantidades de materia prima utilizada para la fabricación del catalizador con suficiente agua.	64
Tabla 7. Resultados cuantitativos del análisis por fluorescencia de rayos X.	66
Tabla 8. Estabilidad estructural del catalizador en medio neutro a 100 °C.	68
Tabla 9. Estabilidad estructural del catalizador en medio neutro a 60 °C.	69
Tabla 10. Estabilidad estructural del catalizador en medio neutro a 35 °C.	70
Tabla 11. Estabilidad estructural del catalizador en medio ácido a 100 °C.	71
Tabla 12. Estabilidad estructural del catalizador en medio ácido a 60 °C.	72
Tabla 13. Evaluación de la estabilidad estructural del catalizador en medio ácido a 35 °C.	73
Tabla 14. Estabilidad estructural del catalizador en medio básico a 100 °C.	74



Tabla 15. Estabilidad estructural del catalizador en medio básico a 60 °C.	74
Tabla 16. Estabilidad estructural del catalizador en medio básico a 35 °C.	75
Tabla 17. Desempeño del catalizador en el banco de prueba.	76
Tabla 18. Titulación de la muestra obtenida en la reacción de oxidación.	78
Tabla 19. Normalidad, moles, rendimiento y conversión para la reacción de oxidación.	80
Tabla 20. Costos de mano de obra para la preparación del catalizador.	83



ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proceso de reacción con catalizador.	14
Figura 2. Pentóxido de vanadio sólido.	22
Figura 3. Pentóxido de vanadio moldeado.	23
Figura 4. Equipo para la fluorescencia de rayos X.	25
Figura 5. Esquema del diagrama de causa-efecto.	38
Figura 6. Piezas después del moldeado.	38
Figura 7. Esquema para la obtención de Acido sulfúrico por contacto simple.	45
Figura 8. Horno para la quema de Azufre.	45
Figura 9. Reactor de lecho fijo.	46
Figura 10. Tanque de recolecciones Acido sulfúrico y bomba para la recirculación.	47
Figura 11. Diagrama de instrumentación y tuberías del banco de pruebas.	48
Figura 12. Diagrama de flujo en el banco de pruebas.	49
Figura 13. Diagrama de causa-efecto del proceso de desarrollo de un catalizador, a partir de desechos de combustión.	56
Figura 14. Diagrama de causa-efecto simplificado del proceso de desarrollo de un catalizador, a partir de desechos de combustión.	57
Figura 15. Oxido ferroso después del tratamiento térmico.	61
Figura 16. Catalizadores de Pentóxido de vanadio luego de la cocción.	63
Figura 17. Evaluación de la pieza catalítica en medio neutro.	71
Figura 18. Variación del pH en función del tiempo en la corrida experimental 1.	77



Figura 19. Variación del pH en función del tiempo en la corrida experimental 2.	77
Figura 20. Variación del pH en función del tiempo en la corrida experimental 3.	77
Figura 21. Menú Principal.	89
Figura 22. Análisis.	89
Figura 23. Mantenimiento.	90
Figura 24. Configuración del Instrumento.	90
Figura 25. Calibración del instrumento.	91
Figura 26. Seleccionar Grupo.	92
Figura 27. Condición del Grupo.	93
Figura 28. Tabla Periódica.	93
Figura 29. Información del elemento.	94
Figura 30. Nombre de las muestras Estándar.	95
Figura 31. Valores de los estándares.	95
Figura 32. Programación de muestra.	96
Figura 33. Registro de muestra.	97
Figura 34. Manual control.	98
Figura 35. Ventana de análisis.	100



Figura 36. Selección del grupo analítico.	100
Figura 37. Nombre de la muestra.	101
Figura 38. Tabla de Resultados.	101



INTRODUCCIÓN

En este trabajo especial de grado se estudia la oportunidad de introducir al mercado nacional venezolano, un producto basado en la recuperación de Pentóxido de vanadio; desarrollando un catalizador para la oxidación del Dióxido de azufre (SO_2) a partir de las cenizas de combustión del fuel-oil. El objetivo principal de la investigación es obtener un catalizador para la oxidación del Dióxido de azufre (SO_2) a partir de las cenizas de combustión del fuel-oil. Para cumplir con éste propósito es necesario cumplir con los siguientes objetivos específicos: establecer un diseño experimental que permita la evaluación de las variables involucradas en el desarrollo de catalizadores, realizar un tratamiento a la ceniza generada en la combustión del fuel-oil, a fin de reducir la presencia de compuestos y sustancias que puedan interferir en el desempeño de los catalizadores, fabricar el catalizador utilizando la combinación de parte activa y soporte más adecuada, tomando en cuenta el método de fabricación más prometedor, caracterizar el sistema catalítico fabricado con la finalidad de verificar la presencia de especies estables de Vanadio, evaluar la estabilidad estructural del catalizador fabricado y su comportamiento durante la reacción de oxidación del Dióxido de azufre (SO_2), determinar la relación beneficio/costo en la fabricación de catalizadores para aplicaciones petroquímicas a partir de materias primas nacionales.

Este trabajo se realiza bajo parámetros de síntesis orgánica a través de la catálisis heterogénea. Se realiza para analizar la influencia de la parte activa en el catalizador a desarrollar.

La metodología de esta investigación se lleva a cabo mediante una secuencia de pasos que se inician con la aplicación de un tratamiento de purificación de las cenizas de combustión; posteriormente se realiza la preparación de los mismos aplicando mezclado y moldeado de las piezas en estudio.

La evaluación de los catalizadores se lleva a cabo en diferentes formas, entre las cuales se tiene una evaluación de la superficie del sólidos exponiendo el material en diferentes medios y a ciertas condiciones, posteriormente se realiza una prueba de fluorescencia de rayos X para las caracterización del material y finalmente el objetivo principal de esta investigación el estudiar la efectividad de material catalítico en una reacción de oxidación mediante un proceso de arranque,



operación y parada ya establecida.

Este trabajo está estructurado en cuatro capítulos de la manera siguiente: En el capítulo uno se presenta el planteamiento del problema, la justificación, limitaciones y objetivos que se pretenden alcanzar. El capítulo el marco teórico. El capítulo tres abarca la metodología donde se exponen todos y cada uno de los pasos a seguir para lograr el cumplimiento de los objetivos. En el capítulo cuatro se exponen análisis y discusiones de todos los resultados obtenidos incluyendo tablas y gráficos.

El estudio abarca todo lo concerniente a la técnica de tratamiento de las cenizas, el mezclado de la parte activa y la arcilla utilizada, como también las pruebas de caracterización y de oxidación.

Este estudio accede a analizar el efecto del tratamiento de desulfuración en el proceso de eliminación de materia orgánica interferente y sulfatos, mediante herramientas como la fluorescencia el cual permite cuantificar los porcentajes de la muestra antes y después de dicho tratamiento.

La preparación del material cerámico y el desecho sólido (ceniza), se obtuvo empleando una temperatura de cocción de 710°C por espacio de 1 hora, además, piezas fabricadas con un 20 % de ceniza, se pudieron evaluar en un banco de pruebas que modela paramétricamente la oxidación catalítica del Dióxido de azufre a nivel industrial, por otra parte, el rendimiento de la reacción **(76,8 ± 0,02)%**

Dada la experiencia recopilada durante la fase experimental de esta investigación, se recomienda continuar los estudios referentes al mejoramiento del catalizador y a su aplicación en las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos. Se recomienda a la línea de investigación en desarrollo, establecer alianzas estratégicas con las empresas generadoras de éste tipo de material para poder continuar los estudios y obtener un producto de excelente calidad para la comercialización en el País como en el exterior.



CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En este capítulo se da a conocer el problema en estudio, especificándose su propósito, la situación actual y deseada, así como el objetivo general y los específicos de la investigación. De igual manera las razones que justifican la investigación, las limitaciones y el alcance.

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La energía eléctrica es un medio que no plantea ningún problema de contaminación, pero sí lo hacen las emisiones producidas por las centrales térmicas y plantas petroquímicas, las cuales utilizan como fluido de trabajo para producir energía eléctrica o térmica.

En un sistema de generación de vapor, intervienen generalmente dos procesos; estos son: la combustión de combustibles fósiles para generar energía calórica que se transfiere al vapor, y la refrigeración para la condensación de vapor. En el primer proceso, el agua desmineralizada es convertida en vapor en el interior de las calderas por medio del calor que se produce por la combustión de fuel oil. Los gases de combustión salen por un ducto o chimenea y en su camino se encuentran con un precipitador multiciclónico y un sistema neumático para el transporte y recolección de cenizas volantes que provienen de la combustión del fuel oil.

Las centrales termoeléctricas y petroquímicas de nuestro país utilizan fuel-oíl como combustible; durante el proceso se depositan cenizas que contienen elementos como el Azufre, Níquel, Aluminio, Vanadio, entre otros, que tienen origen en el petróleo. Las cenizas no son lanzadas al ambiente, sino que son recogidas y almacenadas en depósitos adecuados para estos fines. Los metales mencionados representan impurezas del crudo; ahora dicha presencia de metales y su posible recuperación, resulta interesante para Venezuela, que ha sido un importante productor de petróleo desde hace varias décadas



Existen investigaciones precedentes (Aguilera y Chávez, 2003), donde se han caracterizado las cenizas de combustión del fuel oil en las calderas de la planta termoeléctrica “Planta Centro”, en Morón estado Carabobo, mostrando los siguientes resultados:

Tabla 1. Porcentaje promedio de metales en las cenizas de combustión de Fuel-oil .

Vanadio	Magnesio	Calcio	Sodio	Hierro	Níquel	Aluminio	SO4
24,01	5,69	0,26	0,97	21,83	5,02	0,40	16,93

Fuente: Vegas (2002).

Como se puede observar, dado el alto contenido en Hierro y Vanadio, el residuo representa una oportunidad para desarrollar un catalizador para reacciones dentro de la rama de la catálisis heterogénea, con esto, las cenizas no representarían un desecho sólido sino que pasarían a ser un subproducto valioso de la combustión de fósiles en nuestro país.

Los catalizadores, son fabricados a partir de óxidos soportados en arcillas (los óxidos son formados por la calcinación de cenizas), mediante la técnica de incorporación másica, para que los elementos activos se dispersen uniformemente sobre una estructura de carácter porosa. Los óxidos son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interaccionan con el oxígeno; dicha habilidad de actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química.

De manera general estos catalizadores sólidos son metales y óxidos de metales soportados en materiales inertes, como por ejemplo Hierro-Óxido de Molibdeno soportado en zeolita, muy común en la producción de Formaldehído, Vanadio-Óxido de vanadio sobre arcillas, recomendado y mejor aplicado en la obtención de ácido sulfúrico por oxidación del Dióxido de azufre, siendo este el ejemplo inorgánico más importante dentro de este tipo de reacciones.

En nuestro país, gran parte del suministro de catalizadores para catálisis heterogénea, se obtiene a través de importaciones, lo que se refleja en un aumento de los costos de procesos y productos. Sin embargo, existe una amplia gama de materiales de desechos que pueden



aprovecharse para la fabricación de sistemas catalíticos que tengan aplicaciones importantes dentro de la industria química y petroquímica nacional.

Tomando en cuenta la problemática planteada, el presente trabajo experimental tiene como propósito el aprovechamiento de desechos industriales y de materiales considerados como fuentes potenciales de contaminación, para darle una utilidad económica y ambiental, con la que se logre la disminución de importaciones, la simplificación del manejo de material de desecho y una salida ante la producción de pasivos ambientales.

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La necesidad que se presenta de trabajar en base al desarrollo sostenible del planeta y en función de optimizar al máximo los procesos según las variantes economías mundiales, lleva a la empresa petroquímica venezolana a una situación que la compromete a innovar en materia tecnológica. En este sentido, ¿Podría desarrollarse un catalizador para aplicaciones petroquímicas, a partir de la combustión del fuel oil y así aprovechar los desechos producidos en la industria termoeléctrica nacional?

1.2.1 Situación actual

La producción de catalizadores heterogéneos está, hoy día, prácticamente limitada a las grandes empresas transnacionales que los desarrollan y manufacturan en el extranjero. Esta situación tiene gran incidencia en los costos de inversión para las empresas petroquímicas de los países que, como Venezuela, deben importarlos, sumado a la necesidad de renovación del catalizador cada cierto tiempo y las grandes cantidades de este material que se requiere para llevar a cabo ciertas reacciones. Por otro lado, se cuenta con una gran cantidad de material de desecho obtenido de la combustión del fuel-oil en las calderas de la planta termoeléctrica “Planta Centro”, ubicada en Morón, estado Carabobo. Dichas cenizas representan un residuo inutilizado que se almacena en grandes cantidades y que representa un problema logístico y ambiental para la industria y la comunidad.



1.2.2 Situación deseada

Describir un proceso desarrollado para la producción de catalizadores heterogéneos a partir de las cenizas de combustión del fuel-oíl, que puedan ser evaluados y caracterizados para adecuarlos a los procesos petroquímicos, representa una alternativa viable en cuanto a la reducción de costos de inversión industrial y a la vez de los procesos y los productos finales. Además, proporciona una salida conveniente y eficaz para la eliminación de los residuos contaminantes y a su vez genera cierto nivel de independencia económica y tecnológica que impulsa el desarrollo de la nación.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Obtener un catalizador para la oxidación del Dióxido de azufre (SO_2) a partir de las cenizas de combustión del fuel-oil.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Establecer un diseño experimental que permita la evaluación de las variables involucradas en el desarrollo de catalizadores.
2. Realizar un tratamiento a la ceniza generada en la combustión del fuel-oil, a fin de reducir la presencia de compuestos y sustancias que puedan interferir en el desempeño de los catalizadores.
3. Fabricar el catalizador utilizando la combinación de parte activa y soporte más adecuada, tomando en cuenta el método de fabricación más prometedor.
4. Caracterizar el sistema catalítico fabricado con la finalidad de verificar la presencia de especies estables de Vanadio y de conocer algunas características físicas importantes.
5. Evaluar la estabilidad estructural del catalizador fabricado y su comportamiento durante la reacción de oxidación del Dióxido de azufre (SO_2).
6. Determinar la relación beneficio/costo en la fabricación de catalizadores para aplicaciones



petroquímicas a partir de materias primas nacionales.

1.4 JUSTIFICACIÓN

Las emisiones producidas por las centrales térmicas y plantas petroquímicas presentan distintos problemas logísticos y de contaminación, ya que, al utilizarse combustibles fósil para el trabajo calderas o generadores de vapor se producen cenizas o partículas volantes por medio de la combustión de hidrocarburos para generar energía calórica que se transfiere al vapor, y a la refrigeración para la condensación del vapor. Durante la combustión, los materiales que forman las cenizas se convierten en óxidos que interactúan para formar una gran variedad de compuestos inorgánicos.

En Venezuela, la producción de catalizadores heterogéneos es prácticamente nula y los grandes volúmenes requeridos en el país son importados en su totalidad; además estos son muy costosos, principalmente porque el material catalítico debe pasar por un proceso de purificación muy riguroso de molienda, lixiviado, decantación, intercambio iónico, cristalización y calcinación, lo que equivale a un elevado gasto energético y por ende alto costo del producto final.

Por otra parte, si se considera la problemática ambiental que representa los depósitos de cenizas se tiene que la búsqueda de solución a este tipo de problemas siempre será un factor importante y más aún si se obtienen beneficios económicos.

Se justifica la presente investigación, debido a que la evaluación de catalizadores es hoy en día, un prerequisite en el desarrollo y optimización en la producción de ácido sulfúrico, ya que representa menor costo de construcción e instalación, menor consumo y almacenamiento de material, menor demanda de infraestructura, menor costo de operación, mayor seguridad (reducción tanto de emisiones tóxicas como explosiones), mayor precisión en la experimentación y empleo de muestras representativas.

Finalmente, los autores de éste proyecto tenemos un alto grado de compromiso e interés personal a nivel profesional, debido a los conocimientos que se adquieren en el área de la catálisis



heterogénea; además, se busca impulsar el perfeccionamiento de una tecnología propia para lograr un desarrollo pleno en las industrias petroquímicas del País.

1.5 LIMITACIONES

La principal limitación del trabajo la representa la naturaleza del estudio a realizar, debido a la complejidad de la determinación, cualitativa o cuantitativa, de productos colaterales o de la eficiencia de la reacción. Otro de los obstáculos posibles en el desarrollo de un catalizador es contar con un eficiente banco de pruebas para la validación y caracterización del mismo durante la reacción, debido a la alta complejidad de los procesos para el estudio de la oxidación del dióxido de azufre.



CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan antecedentes a la investigación y fundamentos teóricos de la misma. Se exponen las definiciones más ligadas a la cinética de las reacciones catalíticas, con sólidos y productos dentro del reactor de lecho fijo y se introducen aspectos involucrados con el catalizador empleado; muchos conceptos respecto a la Catálisis Heterogénea quedan sobreentendidos, ya que resulta imposible detallar todo lo que a ésta concierne.

2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.

Aguilera y Chávez (2003), evaluaron la oxidación catalítica del Etanol variando las formas geométricas del catalizador en un reactor de lecho fijo.

La metodología de esta investigación se llevó a cabo mediante una secuencia de pasos que se iniciaron con la elaboración de catalizadores sólidos de diferentes formas geométricas (anillos raschig, esferas, cubos, pastillas de dos tamaños); se realizó la caracterización de éstos mediante análisis de difracción de rayos X y área superficial para originar un criterio de selección acerca de las formas de catalizadores a evaluar en el banco de pruebas. Se buscaron modelos matemáticos que se ajustasen a los comportamientos obtenidos de moles convertidos de etanol y rendimiento de oxidación en función de la alimentación de sustrato y por último se seleccionó la mejor forma geométrica del catalizador sólido a utilizar en la transformación catalítica de etanol.

Las conclusiones más resaltantes que arrojó el estudio fue que los catalizadores en forma de anillos rasching y los esféricos son los que proporcionaron condiciones de estabilidad adecuadas, durante la reacción química, mientras que los cubos y pastillas generaron turbulencia en el fluido propiciando inestabilidad en el sistema, es por esto que los últimos no fueron evaluados en el banco de pruebas. Ambas formas geométricas, en esferas y anillos, obtuvieron un alto rendimiento en flujos bajos, pero se recomendó utilizar anillos rasching como la forma geométrica óptima de catalizadores a emplear para flujos bajos.

Acosta y Zanotty (2003), establecieron el aprovechamiento de las características de alto contenido en Hierro y Vanadio de un material sólido producido durante la combustión del fuel oil, y comprobaron su utilidad como material activo en el desarrollo de catalizadores sólidos,



específicamente para la oxidación del etanol por contacto con el catalizador en un reactor de lecho fijo. De ésta forma, se pretendió generar una alternativa para la solución del pasivo ambiental que genera éste tipo de materiales, sobre todo en las plantas termoeléctricas que utilizan combustibles fósiles en sus procesos.

La metodología empleada para cumplir con el propósito de éste trabajo se llevó a cabo mediante una secuencia de pasos que se inician con la investigación documental, observación directa del campo de trabajo, posteriormente se procede a la elaboración de un diagrama causa-efecto para el análisis de las variables involucradas en el proceso, una vez realizados estos pasos se procedió a determinar las condiciones de operación de los equipos para la fabricación, evaluación y caracterización de los catalizadores, y de acuerdo a los resultados obtenidos se plantearon alternativas de mejoramiento del proceso.

Las conclusiones a las que llegaron fueron que entre los factores que más influyen en la eficiencia del catalizador están: cantidad de material catalítico, tratamiento térmico de la pieza, área geométrica del lecho, flujo molar del alcohol y temperatura del lecho catalítico.

Khorfan y col. (2002), estudiaron las posibilidades para recuperar Pentóxido de vanadio por medio de disoluciones de catalizadores agotado en un medio ácido adecuado y oxidando el Vanadio a un estado de oxidación más alto.

La metodología que se llevo a cabo para extraer el Vanadio fue un proceso de tres pasos que incluyó la lixiviación del acido, oxidación y precipitación. Por último, el ácido sulfúrico se utilizó en diferentes concentraciones, sólida y líquido, intercambiando los tiempos y temperaturas. Una alta variedad relación sólido/líquido en la lixiviación se establecieron para obtener alta concentraciones de Pentóxido de vanadio y el consumo bajo de ácido permitió la precipitación directa, sin el uso de extracción por disolventes orgánicos.

Las concusiones más relevantes de la investigación mostraron que el Ácido sulfúrico fue la mejor solución de lixiviación para recuperar el Pentóxido de vanadio. La eficiencia de la recuperación disminuyó al aumentar la concentración del ácido. La eficiencia de lixiviación fue alta con una concentración de vanadio en el catalizador agotado muy baja menor a la unidad y, siendo finalmente factible disminuir la cantidad del catalizador en los desechos por lo cual, se disminuyó la contaminación al medio ambiente.



Lozano (1999), estudió la posibilidad de recuperar el Vanadio contenido en los catalizadores agotados procedentes de la fabricación del Ácido sulfúrico, proponiendo un método de tratamiento que sirviera de alternativa a la deposición o vertido de los mismos. Se estudió en detalle el proceso de lixiviación de los catalizadores y la extracción con disolvente del Vanadio contenido en las lejías procedentes de la fase de lixiviación mediante el uso de una amina primaria de la forma RNH_2 .

La metodología utilizada se basó en la simulación de un circuito industrial de lavado con el fin de reproducir el comportamiento real del catalizador agotado, proponer las condiciones de proceso y verificar la no toxicidad del residuo final obtenido. La recuperación del vanadio contenido en las lejías procedentes del proceso de lixiviación se realizó mediante la técnica de extracción con disolventes orgánicos, empleando la amina primaria como agente de extracción y disoluciones amoniacaes como agente de reextracción. El Vanadio se recuperó tras precipitación como Metavanadato amónico y posterior calcinación, para obtener finalmente Pentóxido de Vanadio de calidad comercial.

Los resultados obtenidos permitieron proponer un mecanismo de extracción del Vanadio (V) con esta amina en medio ácido, verificándose la extremada importancia que el pH juega en el proceso y fijando el rango adecuado para las variables: relación O/A, composición de la fase orgánica, pH, velocidad de agitación y velocidad de separación de fases, las cuales fueron simuladas para un proceso industrial.

Akita y col. (2004), realizaron un estudio experimental referente a la recuperación de Vanadio y Níquel a partir de las cenizas de combustión del fuel oil, bajo condiciones que no requerían ajustes especiales en el ambiente del desarrollo del trabajo.

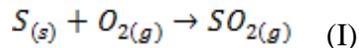
La metodología utilizada constó de un proceso de lixiviación en dos etapas, bajo presión atmosférica y sin calcinación. En la primera etapa de lixiviación se arrastró el Níquel presente en la escoria utilizando Cloruro de amonio (NH_4Cl) como disolvente. Seguidamente, en la segunda etapa de lixiviación se logró separar el Pentóxido de vanadio con el uso de Carbonato de sodio (Na_2CO_3) como disolvente. La precipitación del Níquel separado se logró con la adición de Sulfuro de sodio (Na_2S), mientras que la del Vanadio, como Metavanadato de amonio, se logró con la adición de Cloruro de amonio.



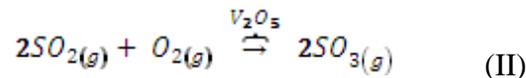
Los resultados mostraron una alta concentración de Vanadio en la extracción, además de alto rendimiento en la reacción de precipitación reflejándose en la cantidad de cristales de metavanadato de amonio formados.

2.2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

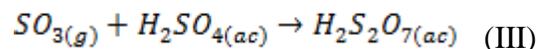
El Acido sulfúrico es la sustancia más importante de la industria química mundial. En escala industrial se prepara quemando, primero Azufre en aire:



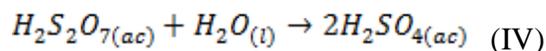
Después viene el paso clave de convertir el Dióxido de azufre en Trióxido de azufre mediante contacto con la superficie del Pentóxido de vanadio sólido.



Aunque el Trióxido de azufre reacciona con agua para producir el Acido sulfúrico, forma una bruma de finas gotas de H_2SO_4 con vapor de agua que es difícil de condensar. En lugar de ello, el Trióxido de azufre primero se disuelve en acido sulfúrico a 98% en masa para formar Óleum ($H_2S_2O_7$):



En el tratamiento con agua se puede generar Acido sulfúrico concentrado:



Una reacción en la cual los reactantes y el catalizador no están en la misma fase (estado) es una reacción heterogénea. Este tipo de catalizadores generalmente producen una superficie donde las sustancias pueden reaccionar, estos catalizadores funcionan adsorbiendo alguno de los reactantes,



debilitando el enlace en cuestión hasta el punto en que el otro reactante rompe dicho enlace. La adsorción es la adherencia de una sustancia a la superficie de otra.

2.2.1 Catálisis de las reacciones químicas

La catálisis es el proceso a través del cual se incrementa la velocidad de una reacción química. El proceso de catálisis implica la presencia de una sustancia que, si bien es cierto, es parte del sistema en reacción, la misma se puede llevar a cabo sin la primera. Ésta sustancia se llama catalizador. Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción, reaccionando, regenerándose y que puede ser recuperado al final de la reacción (**Enrique C. B., 2008**).

Se clasifican en dos clases generales: homogénea y heterogénea, donde es necesario establecer diferencias entre ambas, pero no sin antes definir al componente más importante que la hace posible: *el catalizador*. Se refiere a sustancias químicas capaces de ejercer sobre las reacciones químicas, una influencia aceleradora o inhibidora; generalmente, estas sustancias permanecen sin cambio al final de la reacción no significando que no tome parte de la reacción. Partiendo del concepto de energía de activación (mínima cantidad de energía que se necesita para iniciar una reacción) el mecanismo de catálisis se efectúa cuando ésta disminuye en presencia del catalizador, esto significa el aumento de la velocidad de la reacción debido a que hace posible un mecanismo alterno que posee menor energía libre de activación que la del proceso no catalizado. Para entender mejor este proceso, se define la velocidad de una reacción como el cambio en la concentración de reactivos o productos con respecto al tiempo, siendo los reactivos consumidos, mientras se forman los productos de reacción.

2.2.2 Clasificación de catálisis

La catálisis se clasifica en función de la naturaleza química del medio de la reacción. A partir del número de fases presentes es posible agrupar en: Catálisis homogénea y heterogénea o de contacto. La primera tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. El catalizador actúa cambiando el mecanismo de reacción, es

decir, se combinan con alguno de los reactivos para formar un intermedio inestable que se combina con más reactivo dando lugar a la formación de los productos, al mismo tiempo que se regenera el catalizador.

La figura 1, muestra el diagrama de una reacción catalizada, mostrando como varía la energía (E) de las moléculas que participan en la reacción durante el proceso de reacción (tiempo, t). Todas las moléculas contienen una cantidad determinada de energía, que depende del número y del tipo de enlaces presentes en ella. Los sustratos o reactivos, (A y B) tienen una energía determinada, y el o los productos (AB en el gráfico), otra.

Si la energía total de los sustratos es mayor que la de los productos (por ejemplo como se muestra en el diagrama), una reacción exotérmica, y el exceso de energía se desprende en forma de calor. Por el contrario, si la energía total de los sustratos es menor que la de los productos, se necesita tomar energía del exterior para que la reacción tenga lugar, lo que se denomina reacción endotérmica.

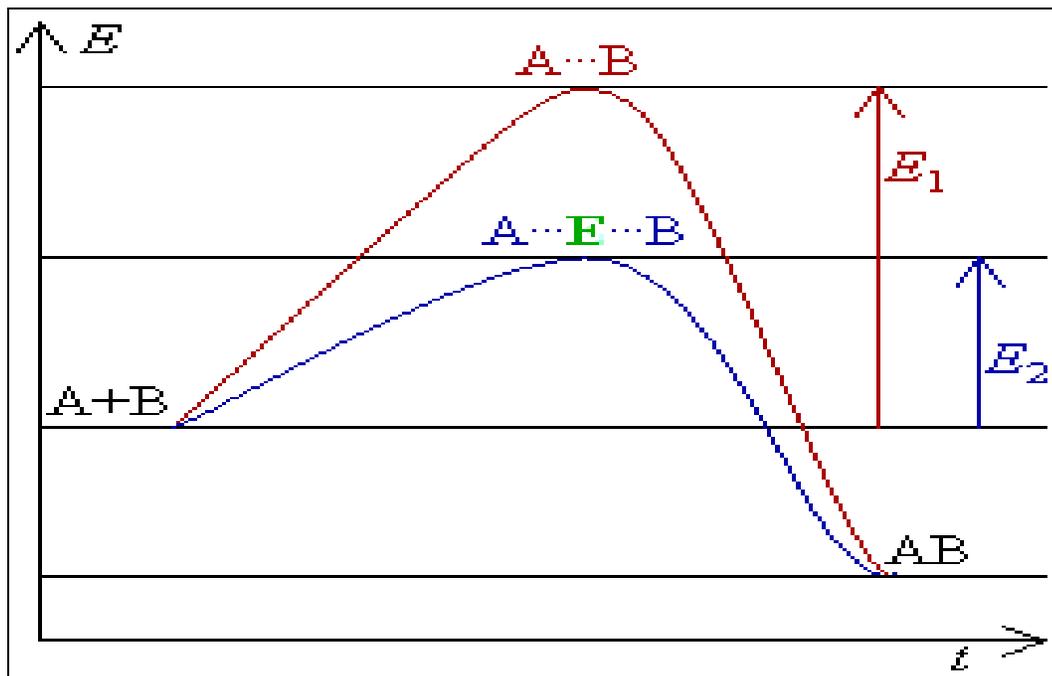


Figura 1. Proceso de reacción con catalizador.



Es importante resaltar, que en este tipo de catálisis predomina la ausencia de efectos de envenenamiento tan frecuentes. Uno de los inconvenientes de la catálisis homogénea es la dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante. Con base en esta inconveniencia se han intentado diseñar "catalizadores homogéneos soportados", en los cuales se desea inmovilizar el complejo metálico activo sobre un soporte como sílice, alúmina o carbón. Sin embargo en muchos casos esto no es posible, ya que la entidad catalítica activa no es el complejo inicialmente introducido a la reacción, sino una especie derivada de él.

En la catálisis heterogénea, una superficie sólida actúa como catalizador, mientras que las sustancias que reaccionan químicamente están en fase líquida o gaseosa. Este tipo de catálisis tiene una enorme importancia tecnológica. Aquí los catalizadores son materiales capaces de absorber moléculas de reactivo en sus superficies, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos, o debilitando sus enlaces disminuyendo la energía de activación. Los productos abandonan el catalizador cuando se forman, y este queda libre para seguir actuando. Los catalizadores heterogéneos más usados son metales u óxidos de metales finamente divididos, como por ejemplo el Hierro, el Platino, el Níquel, el Trióxido de aluminio.

Este tipo de catálisis tiene una enorme importancia en nuestra vida cotidiana, ya que el 90% de los procesos de fabricación de productos químicos en el mundo emplean la catálisis heterogénea en una forma u otra. Así, por ejemplo, se la utiliza ampliamente en la industria química para reducir la contaminación ambiental, o en la fabricación de amoníaco, que es un fertilizante imprescindible en la agricultura y, por lo tanto, en las industrias asociadas a ellas como es la industria de alimentos (**Valenzuela Leyva M, 2010**).

2.2.3 Tipos de Catalizadores

Los catalizadores pueden ser: Porosos, Tamices moleculares, Monolíticos, Soportados y No soportados.

- Porosos: Es el catalizador que contiene un área considerable debido a sus poros, ejemplos: el platino sobre alúmina (utilizado para la reformación de naftas de petróleo para tener



octanajes altos), el hierro (utilizado en síntesis de amoníaco), el Níquel Raney (empleado para la hidrogenación de aceites vegetales y animales) entre otros.

- Tamices moleculares: En estos materiales los poros son tan pequeños que solo admiten moléculas pequeñas, pero impiden la entrada de las de gran tamaño, y se derivan de sustancias naturales, como ciertas arcillas y zeolitas, o bien son totalmente sintéticos como es el caso de algunos aluminosilicatos cristalinos. Estos tamices constituyen la base de catalizadores altamente selectivos; los poros controlan el tiempo de residencia de diversas moléculas cerca de la superficie catalíticamente activa, hasta un grado que en esencia permite que sólo las moléculas deseadas reaccionen.
- Monolíticos: Estos pueden ser porosos o no porosos, se emplean en procesos donde son importantes la caída de presión y la eliminación de calor. Ejemplo típico son el reactor de grasa de platino, que se emplea en la oxidación del amoníaco durante la manufactura de ácido nítrico, así como en los convertidores catalíticos que se usan para oxidar contaminantes del escape de automóviles.
- Soportados: Es cuando el catalizador consta de diminutas partículas sobre un material activo dispersado sobre una sustancia menos activa llamada soporte, con frecuencia, el material activo es un metal puro o una aleación metálica. Algunos ejemplos son el convertidor catalítico automotriz de lecho empacado, el catalizador de platino soportado en alúmina, que se emplea en reformación de petróleo y el Pentóxido de vanadio sobre Sílice, que se utiliza para oxidar dióxido de azufre en manufactura de ácido sulfúrico.
- No soportados: Es cuando no consta de esas diminutas partículas mencionadas en el catalizador soportado solo para diferenciar uno de otro, ejemplo la grasa de platino para oxidación de amoníaco, el hierro promovido para síntesis de Amoníaco y el catalizador para deshidrogenación de sílice-alúmina, que se usa en la manufactura de butadieno.



2.2.4 Propiedades de los catalizadores

Un catalizador es una sustancia que proporciona a una reacción un mecanismo alternativo que tiene una menor energía de activación. No es consumido en la reacción, ni afecta a sus aspectos termodinámicos (calor de reacción, equilibrio químico, etc.). Un catalizador es homogéneo cuando está presente en la misma fase que los reactivos y heterogéneo cuando está en fase distinta. Debido a que la reacción catalítica ocurre en la interfase entre el fluido y el sólido, es esencial que el área interfasial sea grande para lograr una velocidad de reacción significativa. En muchos catalizadores el área está dada por la estructura interna porosa (es decir el sólido contiene muchos poros finos, cuya superficie constituye el área necesaria para una velocidad de reacción alta). El área que tienen algunos materiales porosos es sorprendentemente grande.

La mayoría de los catalizadores no mantienen su actividad al mismo nivel por periodos indefinidos, sino que experimentan desactivación, es decir, la actividad catalítica disminuye con el transcurso del tiempo. La desactivación del catalizador en ocasiones se debe a:

1. El fenómeno de envejecimiento, el cual puede ser, por ejemplo, un cambio gradual en la estructura de la superficie del cristal.
2. Envenenamiento que consiste en formación irreversible de depósitos sobre la superficie del sitio activo.
3. Contaminación o coquificación, que es la formación de depósitos de carbono o de otro material sobre toda la superficie.

La desactivación puede ser muy rápida, como en el proceso de desintegración catalítica de naftas de petróleo, donde la coquificación del catalizador requiere que éste sea retirado en pocos minutos de la zona de reacción.

El diseño de catalizadores consiste en optimizar las propiedades químicas, catalíticas, físicas y mecánicas de las partículas. Un catalizador funciona satisfactoriamente si su estructura y composición están optimizadas. Hay que tener en cuenta que sus propiedades físicas, químicas y catalíticas están mutuamente relacionadas. Por ejemplo, la actividad



aumenta con la porosidad, ya que mejora el acceso de los reactivos, y con la superficie, al aumentar el área disponible para la reacción. Sin embargo, el área superficial disminuye al aumentar la porosidad. Además, la resistencia mecánica del catalizador disminuye a niveles no aceptables en operaciones industriales cuando la porosidad es superior al 50%. Por otro lado, actividades iniciales muy elevadas se sacrifican en ocasiones para conseguir una vida útil más prolongada y/o mayores selectividades.

2.2.5 Características de los materiales para la manufactura de catalizadores

La importancia de los materiales de manufacturas para catalizadores heterogénea está relacionada con todos los aspectos antes mencionados en cuanto a conceptos cinéticos, catalíticos y lo referente a materiales. El catalizador fabricado en la presente investigación ha sido concebido a partir de la idea de utilizar un desecho sólido proveniente de una planta termoeléctrica, el mismo es producto de la combustión del fuel oil y actualmente no tiene utilidad práctica; este desecho tiene buena calidad en el contenido de Pentóxido de vanadio, lo que aumenta su valor como precursor catalítico; a continuación se encontraran aspectos teóricos importantes sobre los materiales utilizados en la consecución de los objetivos de este trabajo.

2.2.6 Las arcillas

Antes de realizar una definición de las arcillas es importante resaltar que los materiales conocidos como plásticos son aquellos que pueden adsorber agua formando una película que le da las siguientes características: fácil manejo, maleabilidad, moldeabilidad y modelabilidad (se pueden colocar en moldes); estas características hacen que estos materiales sean muy eficientes en las labores artesanales. Debido a las características de las arcillas, se definen como sustancias minerales plásticas compuesta de silicatos de aluminio, aunque generalmente están compuestos por mezclas de otros materiales como los plásticos (caolín) y los no plásticos o anti-plásticos como el cuarzo y la arena que actúan como fundentes en el proceso de transformación de los materiales dentro del horno. Por otra parte, es muy importante definir la sinterización:

Es el estado intermedio en la cocción de una cerámica, en donde la fase líquida no ha



comenzado pero las reacciones del estado sólido o inter-cristalizaciones han comenzado, dando lugar a un descenso en la porosidad y un aumento en la resistencia. Para la determinación de esta temperatura se dice que oscila entre 0,55 y 0,6 veces la temperatura de fusión del material.

De acuerdo al uso, las arcillas se dividen en dos grupos: Las de alfarería y las utilizadas en la fabricación de loza, entre estas últimas se encuentran: el gres, refractarias y porcelanas. Las arcillas son apreciadas debido a las calidades y cualidades de sus pastas. Para que se puedan reconocer estos dos factores después de cocida se explican detalladamente a continuación:

- a.- Cuando tiene color rojo amarillento y su textura es porosa, recibe el nombre de terracota o alfarería. Cuecen a baja temperatura (900 – 1000) °C, están compuestas por pastas de grano fino de gran plasticidad.
- b.- Cuando el color tiende al blanco y su textura es porosa recibe el nombre de loza. Estas son muy plásticas y cuecen hasta 1200 °C, la adición de óxidos metálicos disminuyen aún más la temperatura de cocción, ya que, estos funden a menos de 1200 °C.
- c.- Cuando presentan un color entre amarillo y gris presentando textura poco porosa, recibe el nombre de gres y tienen como característica la resistencia a las altas temperaturas siendo variable su plasticidad dependiendo del proceso de secado y cocción de la pieza.
- d.- Cuando presenta un color blanco semitransparente, mostrando una textura impermeable recibe el nombre de porcelana. Presentan un tacto sonoro y un aspecto vitrificado.

Todas las arcillas tienen la propiedad de encogerse durante el proceso de secado y cocción, este efecto es mayor cuando la arcilla contiene menor cantidad de materiales anti-plásticos.

En el presente trabajo se utiliza el gres como soporte del catalizador y como se describió anteriormente este se encuentra en el renglón de los materiales cerámicos. Para obtener el máximo rendimiento en la fabricación de una pieza es necesario realizar un tratamiento por medio del calor, como mínimo hasta el estado de la sinterización, es decir, hasta una temperatura al rojo de unos 600 °C. La cocción implica dos fases: el calentamiento y el enfriamiento. Durante la cocción tienen lugar cambios químicos y físicos bastante complejos, en primer lugar el sinterizado, luego una serie de fusiones en el material hasta que se llega al eutéctico. La arcilla se va expandiendo ligeramente hasta llegar a 900 °C, a partir de este punto comienza a mermar, ya que, las partículas se acercan entre sí y van ocupando sus posiciones para formar el cristal.



Cuando se forma una cierta proporción de cristal, la masa cerámica comienza a fluir, este es el denominado punto de deformación del cuerpo cerámico. Estas expansiones e inversiones dan lugar a cambios moleculares que afectan el volumen del sólido.

Tabla 2. Comportamiento de material arcilloso en las etapas de cocción.

Temperatura (°C)	Descripción
Ambiente a 100	El agua mezclada que le da características plásticas al material se desprende en forma de vapor.
100 a 200	El agua adsorbida se desprende y comienzan a quemarse los materiales orgánicos.
500 a 600	Se pierde el agua de combinación química y se forma un nuevo material cerámico. A la temperatura de 550 K ocurre la inversión del cuarzo.
600 a mas	Se continúa quemando material orgánico. Existe una cierta expansión en volumen hasta 800 K y comienza la vitrificación, de esta forma las partículas se empaquetan de una forma más unida y empieza el encogimiento.

2.2.7 Selección del catalizador

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro masivo (el agente activo solo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

- El agente activo: es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser conductores metálicos, aislantes y semiconductores. Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados. Los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir.



Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación.

- El soporte: Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas entre las cuales cabe destacar las siguientes: mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterizado de los sitios activos por efecto de la alta temperatura; facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejora las características mecánicas. Los soportes sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias, cavidades que reciben el nombre de poros.
- El promotor: Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias son poco activas, o no lo son, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. No siempre es posible explicar exactamente la acción del promotor; si bien en algunos casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre reactantes y catalizador.

2.2.7.1 Características deseables del catalizador

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

- Actividad catalítica: Se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La actividad puede incrementarse



usualmente elevando la temperatura, aunque solo de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o incrementar reacciones indeseables.

- **Selectividad de un catalizador:** Es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más productos deseados. Varía usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador, y por lo cual se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas.
- **Estabilidad:** Es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años según el tiempo de reacción). **Valenzuela Leyva M (2010).**

2.2.8 Obtención del Pentóxido de vanadio y su utilidad en la catálisis heterogénea

El Pentóxido de vanadio V_2O_5 , es un compuesto químico de color anaranjado con una notable capacidad para catalizar reacciones. El Pentóxido de vanadio es un catalizador del tipo redox (que cede o capta electrones del sistema, dependiendo de la reacción). Tiene una estructura cristalina ortorrómbica y una geometría molecular de bipirámide trigonal distorsionada. Es un óxido anfótero (puede comportarse como ácido o como base) y es una sustancia fácilmente reducible.



Figura 2. Pentóxido de vanadio sólido.



Figura 3. Pentóxido de vanadio moldeado.

De acuerdo a lo indicado en la tabla 1 de la composición porcentual promedio de metales contenidos en las cenizas derivadas de la combustión del Fuel-oíl. Se puede apreciar que el desecho de combustión del Fuel oíl utilizado como combustible en calderas y hornos de plantas termoeléctricas, contiene cantidades apreciables de Pentóxido de vanadio lo que refleja es una de las fuentes principales del material. Esta característica, tiene su origen en los fósiles venezolanos, los mismos contienen cantidades apreciables de vanadio metálico que durante el proceso de la combustión se transforman en óxidos, siendo el más estable de ellos el Pentóxido de vanadio. La mayoría de las veces, este metal se encuentra asociado con otros como el hierro, níquel, etc. Otras fuentes son, piedras, catalizadores gastados, y otros residuos que necesariamente deben ser pasados por procesos de molienda, lixiviado, decantación, intercambio iónico, extracción y calcinado en contacto con aire a una temperatura un poco menor al punto de fusión de los óxidos. Estos procesos tan rigurosos son los responsables del alto costo de las sales de vanadio. En el presente trabajo se ha considerado tan importante el hecho de que este material contenga pentóxido de vanadio, debido a la gran aplicación en las reacciones de oxidación en presencia de oxígeno. Una de las causas de su utilidad es que el vanadio es uno de los metales que forma



óxidos muy estables que durante la reacción no permanecen como metales reducidos, sino que se oxidan y reducen permanentemente durante la reacción, generando una gran movilidad electrónica responsable de la actividad de este tipo de catalizador, cabe destacar que esto sucede con reactivos de corrientes gaseosas en presencia del oxígeno. En trabajo como el realizado por Bond en el año 1974, se ha demostrado que el oxígeno de red de los metales que forman óxidos estables está involucrado en la reacción de oxidación de alcoholes e hidrocarburos. Por otra parte, el Pentóxido de Vanadio se encuentra ubicado dentro del grupo de los óxidos metálicos tipo n, los cuales, tienen la propiedad de ser semiconductores de la electricidad. Esta conducción eléctrica se realiza a través de electrones casi libres, debido a un exceso de los mismos en la red. Aunque generalmente, este tipo de óxidos son no activos como catalizadores de oxidación, el V_2O_5 es una excepción, debido a su capacidad para mantenerse en un estado de transición con deficiencia electrónica en la red, facilitándose la conducción por huecos. Además, debe conocerse que el Pentóxido de vanadio es uno de los óxidos que al ser utilizado como catalizador ofrece mayor resistencia a los venenos.

2.2.9 Caracterización de los catalizadores sólidos

2.2.9.1 Métodos de Fluorescencia de rayos X.

Los espectros de rayos X característicos se excitan cuando se irradia una muestra con un haz de radiación X de longitud de onda suficientemente corta. Las intensidades de los rayos X fluorescentes resultantes son casi 1000 veces más bajas que la de un haz de rayos X obtenido por excitación directa con electrones. El método de fluorescencia requiere de tubos de rayos X de alta intensidad, de unos detectores muy sensibles y se sistemas ópticos de rayos X adecuados (**María Cecilia Valentinuzzi, 2009**).

La intensidad es un factor importante, puesto que afectará al tiempo que se necesitará para medir el espectro. Es necesario que sean detectados y recibidos un determinado número de cuantos en el detector para que el error estadístico de la medición se reduzca lo suficiente. La sensibilidad del análisis, contemplada como la concentración detectable más baja de un determinado elemento en la muestra, dependerá de la relación pico-radiación de fondo para las

líneas espectrales. Se presentan pocos casos de interferencia espectral, debido a la relativa simplicidad de los espectros de rayos X.

Cuando se irradia con un haz de rayos X una muestra de composición desconocida, esta emitirá las radiaciones características de los elementos que la componen. Si podemos identificar la longitud de onda o energía de cada una de estas radiaciones características, podremos conocer los elementos que componen la muestra, y si podemos medir sus intensidades, podremos conocer sus respectivas concentraciones.

Espectrómetro de fluorescencia de rayos X.

El sistema general para la excitación, dispersión y detección de la radiación fluorescente con un espectrómetro de cristal plano se muestra en la figura siguiente:



Figura 4. Equipo para la fluorescencia de rayos X.

En él, se dispone la muestra en el porta-muestras, que se suele hacer girar para mejorar la uniformidad de exposición, y se irradia con un haz de rayos X primarios sin filtrar, lo que



provoca que el elemento presente emita sus líneas fluorescentes características. Una porción del haz fluorescente dispersada es *colimada* por una rendija de entrada al *goniómetro* y dirigida a una superficie plana del cristal analizador. Las líneas de radiación, reflejadas de acuerdo con la ecuación de Bragg, pasan a través de un *colimador auxiliar* o rendija de salida hacia el detector, en donde la energía de los cuantos de rayos X se convierte en impulsos eléctricos o conteos. La rendija primaria, el cristal analizador y la rendija secundaria están colocados en el círculo focal, de manera que la Ley de Bragg siempre se cumple durante la rotación del goniómetro, ya que el detector gira a una velocidad angular el doble de la del cristal (**María Cecilia Valentinuzzi, 2009**).

Para poder excitar una radiación fluorescente es necesario que la radiación primaria tenga una longitud de onda menor que la arista de absorción de las líneas del espectro deseado, de modo que la radiación continua puede ser válida para ello. En el análisis cualitativo, por lo general es deseable trabajar con el voltaje más alto posible en el tubo de rayos X, con el objeto de asegurar que el mayor número de elementos de la muestra produzcan una excitación fluorescente. Esto también garantizará la máxima intensidad de fluorescencia para cada elemento en el análisis cuantitativo. Sin embargo, en los dos casos, el tubo de rayos X debe tener un voltaje un poco menor que el máximo obtenible, si se desea emplear condiciones de excitación selectiva para no obtener la fluorescencia de todos los elementos presentes sino los que interesan, o cuando se vayan a excitar líneas de longitud de onda muy largas, con objeto de reducir al mínimo la dispersión de la radiación primaria a través del sistema, manteniendo baja la intensidad del espectro continuo de longitud de onda corta.

El sistema analizado anteriormente es el de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitudes de onda, llamado así porque el espectro de fluorescencia policromático emitido por la muestra al ser excitada por un haz de radiación producido por un tubo de rayos X, es descompuesto en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda, al difractarse en un monocristal de espaciado conocido. El haz difractado para cada posición angular incide sobre un detector de gas proporcional de flujo o centelleo, que convierte los fotones en impulsos eléctricos.



En los últimos años ha tenido un gran desarrollo una variante que es la espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión de energías, que surge de la utilización de semiconductores, principalmente de Silicio y Litio, como detectores de los rayos X. La relativamente elevada resolución de estos (entre 160-180 eV) permite descomponer el espectro de fluorescencia en sus componentes monocromáticas en función de la diferencia entre sus energías, de modo que el propio detector actúa como agente separador. En este caso, el detector recibe el espectro total emitido por todos los elementos de la muestra a la vez. Para cada fotón de rayos X incidente, el detector genera un impulso eléctrico cuya altura será proporcional a la energía del fotón; los distintos impulsos eléctricos generados son separados y almacenados en función de su valor con ayuda de un analizador de altura de impulsos multicanal.

2.2.10 Fundamento, aplicaciones y limitaciones para el análisis químico cuantitativo.

Entre sus ventajas, podemos destacar que su campo de aplicación es para cualquier elemento de número atómico mayor que 4 (Berilio). Su simplicidad reside en que el espectro de emisión de rayos X es muy sencillo de obtener y de interpretar, por lo que la posición de las líneas no depende del tipo de compuesto ni por el estado físico que presente. Las interferencias espectrales son relativamente infrecuentes, aunque hay que considerar los posibles efectos de matriz que pueden suponer efectos de absorción y de refuerzo de las líneas analíticas.

Se trata de un método no destructivo en el sentido de que la muestra no sufre daños durante el análisis. Es además no destructivo en el sentido de que frecuentemente no es necesaria la toma de muestras, por lo que el equipo puede ser dispuesto para acomodar objetos de grandes dimensiones. Las muestras analizadas pueden volver a analizarse las veces que se desee sin que sufran daños (muestras patrones, piedras preciosas, pruebas judiciales, objetos de arte, antigüedades, etc). Existen ciertas limitaciones a este carácter no destructivo, ya que algunos materiales pueden deteriorarse cuando están sometidos durante largos periodos a una intensa irradiación con rayos X.

Las muestras pueden encontrarse en una gran variedad de formas, tales como sólidos,



pastillas, polvos, líquidos, películas finas e incluso gases. El material puede ser metal, mineral, cerámico, vidrio, plástico, tela, papel, etc. La forma y tamaño también puede ser muy variable. Es aplicable a un rango de concentraciones amplio, desde 0,001 % hasta 100%, en los casos más favorables. Es suficiente la construcción de una única recta de calibrado para todo el intervalo de concentraciones sin necesidad de dividirlo por zonas. La sensibilidad es mayor cuanto mayor es el número atómico del elemento presente y menores los números atómicos de los que forman la matriz.

Para el análisis cualitativo, el ángulo que es formado entre el cristal y la radiación de fluorescencia incidente se aumenta de forma gradual, para que las líneas de fluorescencia apropiadas se reflejen a ciertos ángulos bien definidos. En una operación automática, la intensidad se registra en una gráfica enrollada en forma de una serie de picos, que corresponden a líneas de fluorescencia superpuestas a una radiación de fondo que se produce por la dispersión general. La gráfica también registra la posición angular del detector en grados del ángulo 2θ . Los datos adicionales para la identificación se pueden obtener a partir de las alturas relativas (o áreas relativas en algunos casos especiales) de los picos, del potencial de excitación crítico y del análisis de las alturas de los impulsos.

Para el análisis cuantitativo se mide la intensidad de una línea característica del elemento analizado. Se fija el goniómetro a 2θ del pico y se recogen los conteos para un periodo de tiempo fijo, o se mide el tiempo necesario para recoger un determinado número de cuentas. A continuación se fija el goniómetro en una posición cercana del espectro, en donde una exploración previa haya mostrado que solo existe radiación de fondo. Normalmente pueden acumularse 200.000 cuentas en 1 o 2 minutos para los principales elementos de una muestra, mientras que las cuentas de la radiación de fondo requieren más tiempo de análisis. La intensidad de línea neta, es decir, del pico menos el fondo, expresada en cuentas por segundo, se relaciona con la concentración del elemento por medio de una curva de calibración.

El tamaño y la forma de las partículas son importantes y determinan el grado de absorción o dispersión del haz incidente. Los patrones y las muestras deben molerse a la misma finura de malla, de modo que los errores causados por las diferencias en la densidad aparente pueden evitarse adicionando un patrón interno a la muestra. Los polvos se prensan en forma de pastillas en una prensa para muestras metalográficas, o se transforman en una solución sólida



fundiéndolos con bórax. Las muestras líquidas son de más fácil manejo, por lo que si un sólido puede disolverse en forma conveniente, su análisis se simplifica bastante y se mejora la precisión del ensayo.

Antes de relacionar la intensidad de la radiación fluorescente con la concentración del elemento que la emite, generalmente es necesario corregir los efectos de la matriz; una dilución de la matriz evitará que se presenten efectos de absorción considerables. Las muestras se diluyen fuertemente con un material que tenga una baja absorción, como el almidón en polvo, Carbonato de litio, negro de humo, goma arábica o bórax. La concentración de los elementos perturbadores de la matriz se reduce y lo mismo sucede con la fluorescencia medida. Sin embargo, el método más práctico para aplicar una corrección sistemática es mediante el empleo de un patrón interno, el cual es válido solo si los elementos de la matriz afectan a la línea de referencia y a la línea analítica exactamente de la misma forma.

La elección del elemento de referencia depende de las posiciones relativas de las líneas características y de las aristas de absorción del elemento a determinar, del elemento de referencia y de los elementos perturbadores responsables de los efectos de matriz. Si la línea de referencia o de la línea analítica es absorbida selectivamente o aumentada por un elemento de la matriz, la relación de la línea interna patrón a la línea analítica no es una verdadera medida de la concentración del elemento a determinar. La absorción preferente de una línea ocurrirá si un elemento perturbador tiene una arista de absorción entre las líneas de comparación. La intensidad de una línea puede aumentarse cuando un elemento de la matriz absorbe radiación primaria para después emitir radiación fluorescente que, a su vez, es absorbida por un elemento de la muestra y hace que la fluorescencia de esta sea más intensa. De esta forma, si la fluorescencia de la matriz está situada entre las aristas de absorción de los elementos analíticos y patrón interno, es posible obtener un aumento selectivo de la intensidad de las líneas.

El análisis de fluorescencia de rayos X es lo bastante preciso como para competir en exactitud con los métodos químicos por vía húmeda para el análisis de los constituyentes principales.

El análisis simultáneo de varios elementos es posible por medio de equipos automáticos,



que disponen de monocromadores semifijos con sistemas ópticos montados en torno a un tubo de rayos X centralmente localizado alrededor de la posición de la muestra. Cada cristal se ajusta para reflejar una línea fluorescente a su detector asociado. Una unidad registradora compatible permite que ambas señales, la de rayos X y la óptica, sean registradas en el mismo dispositivo.

Entre sus desventajas y limitaciones, se cita la necesidad de disponer de patrones generalmente caros, aunque no se deterioran; además, existe una cierta problemática en el análisis de los elementos ligeros, por su baja sensibilidad debida a fenómenos de absorción. Como la penetración es baja, pueden influir efectos de microheterogeneidad, por el tamaño de partícula y textura de la superficie, lo que supone una variación de una muestra a otra. Al establecer la técnica analítica, como ya se ha indicado, es necesario contemplar los efectos de matriz (absorción y refuerzo) por el gran número de parámetros a considerar. Por último, comentar que el coste de la instrumentación es bastante elevado, y además requiere equipo adicional (hornos, molinos, prensas, etc) para la preparación de las muestras, junto con acondicionadores de aire, componentes y accesorios caros (**María Cecilia Valentinuzzi, 2009**).



CAPITULO III

MARCO METODOLÒGICO

En este capítulo se describe la metodología seguida en cada objetivo específico, para evaluar la oxidación catalítica de dióxido de azufre, usando el catalizador empacado en un reactor de lecho fijo. Se explica el tipo de investigación y se exponen generalidades acerca del método científico.

3.1 Tipo de trabajo y de investigación

Este trabajo permite a los autores consolidar conocimientos sobre sistemas reaccionantes importantes que son desarrollados a nivel industrial. Representa un trabajo de cambio ya que consiste en la recolección de datos directamente de la realización donde ocurren los hechos.

Esta investigación proporcionará la evaluación de las variables involucradas en el desarrollo del catalizador, ya que es un tema poco estudiado en nuestro país, representa una trayectoria experimental que consiste en evaluar las condiciones de efectividad y capacidad para la obtención de ácido sulfúrico, en consecuencia a esto, se debe realizar una caracterización que permita obtener los parámetros necesarios para su evaluación. Las investigaciones descriptivas constituyen el punto de partida de las líneas de investigación, su objetivo es determinar la situación de las variables involucradas en el estudio en un momento dado con relación a su presencia o ausencia, la frecuencia con que se presenta un fenómeno (incidencia o prevalencia) y características; entonces la investigación es del tipo descriptiva experimental (SAMPIERI, R. 2006).

3.2 Metodología

Respecto al diseño y fabricación de catalizadores para reacciones inorgánicas, la metodología utilizada consta de un conjunto de procedimientos lógicos a través de los cuales se plantea proponer un método de fabricación del catalizador a partir de un desecho sólido, rico en vanadio para su posterior evaluación y caracterización.

A fin de mejorar los procedimientos de recolección de datos y obtención de resultados, se plantean una serie de pasos ordenados que establecen la importancia y significación de las



acciones y fenómenos que son objeto de esta investigación.

3.2.1 Establecer un diseño experimental.

3.2.1.1 Búsqueda de la bibliografía.

Se realizó una investigación en distintas fuentes de información sobre el desarrollo de catalizadores heterogéneos. Se consultaron distintas revistas (AKITA, y col. 2004) y documentos del tipo científico en la web, entre los que destacaron publicaciones de institutos y universidades, tanto nacionales como internacionales sobre el aprovechamiento de desechos de combustión para la fabricación de catalizadores. En cuanto a los textos consultados, destacaron investigaciones anteriores de la facultad de ingeniería de la Universidad de Carabobo correspondientes a la línea de investigación a la cual pertenece el presente trabajo.

3.2.1.2 Proceso catalítico.

Para conocer a fondo el proceso catalítico a estudiar se exploraron los documentos, revistas e investigaciones consultadas, los métodos utilizados en trabajos anteriores, el desempeño de los catalizadores fabricados anteriormente y su comportamiento en las reacciones en las cuales fueron evaluados, además se estudiaron las variables que afectaron los procesos realizados en los textos y documentos consultados.

3.2.1.3 Diagrama de causa-efecto.

El diagrama de causa-efecto es una representación de varios elementos (causas) del sistema en estudio, que pueden contribuir al efecto a considerar. En este diagrama se presentaron de manera ordenada todos los elementos y variables que inciden directa o indirectamente sobre el proceso de desarrollo de un catalizador a partir de desechos de combustión. Para el caso específico del cual es objeto el presente estudio, se consideró el proceso de desarrollo de un catalizador para la oxidación del Dióxido de azufre en tres etapas: fabricación del catalizador, caracterización del catalizador fabricado y la evaluación del sistema catalítico obtenido.

Para la aplicación de este método se comenzó por llevar a cabo una estrategia denominada “lluvia de ideas”, con la cual se obtuvo la mayor cantidad de variables que podían incidir sobre el proceso de desarrollo de un catalizador. Todas estas ideas recogidas fueron analizadas y organizadas en un diagrama denominado “espina de pescado” ó diagrama de Ishikawa (en honor a su creador) en el cual se clasificaron utilizando un criterio denominado “6M”, dónde se tendrán 6 categorías: Maquinaria, Medio ambiente, Mano de obra, Método, Medición y Materiales.

El esquema del diagrama de espina de pescado utilizado se presenta a continuación:

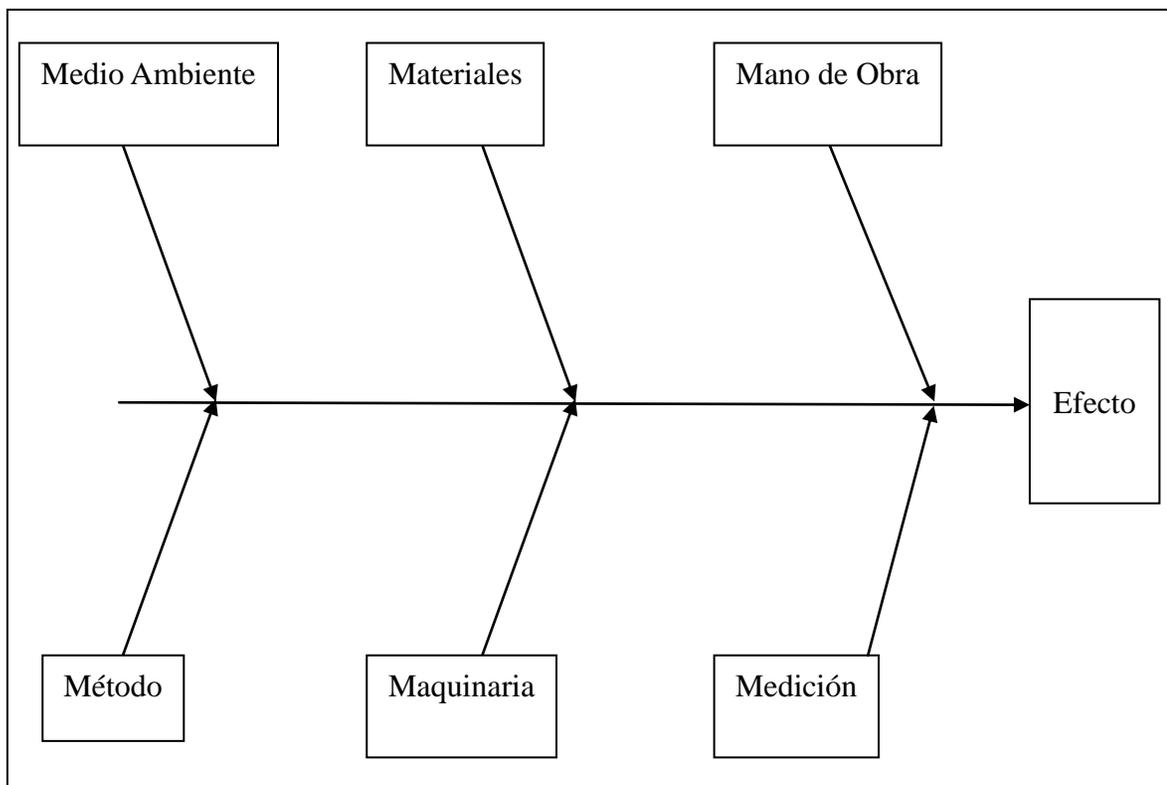


Figura 5. Esquema de aplicación del diagrama de causa-efecto.

Mediante el diagrama se obtuvieron una serie de parámetros que, según su naturaleza, fueron clasificados en dependientes e independientes, con lo cual se facilitó el proceso de selección y establecimiento del diseño experimental a implementar.



3.2.1.4 Identificación de las variables controladas y no controladas.

La identificación de las variables operacionales controladas y no controladas que intervienen en el proceso de desarrollo de un catalizador se realizó a partir del análisis de la lluvia de ideas y el diagrama de causa-efecto.

Para la clasificación de las variables se tomó en cuenta el análisis realizado por cada categoría presente en el diagrama de causa-efecto. Las variables consideradas como “Controladas” fueron aquellas que según sus características presentaban facilidad en la medición y podían variarse de acuerdo a los requerimientos establecidos o a los eventos imprevistos presentados. Las variables consideradas como “No Controladas” fueron aquellas en donde se presentaban dificultades de medición y variación según requerimientos y que no podían modificarse fácilmente por ciertas condiciones inherentes a la naturaleza de las operaciones.

3.2.1.5 Elaboración del diseño experimental.

Mediante la aplicación del método del diagrama de espina de pescado se procedió a establecer el diseño experimental que permitiera el alcance de los objetivos planteados, según los métodos más prometedores. El método utilizado en el presente trabajo experimental fue el método de ensayos y verificación, mediante el cual se llevaron a cabo las actividades correspondientes a cada objetivo, tomando en cuenta la clasificación de las variables y su incidencia sobre los procesos implicados.

3.2.2 Tratamiento de la ceniza de combustión del fuel-oil.

3.2.2.1 Reconocimiento de la ceniza.

El reconocimiento del material existente en el hogar de la unidad incineradora de la planta termoeléctrica Planta Centro se llevó a cabo realizando una investigación de las



características de los desechos recogidos mensualmente según informes del departamento encargado del área en la planta mencionada.

3.2.2.2 Selección de la muestra de materia prima.

Para la selección de la muestra de materia prima a utilizar se aplicaron distintos criterios que permitieron la escogencia del material con la granulometría y características más adecuadas, de un universo de aproximadamente 300 Kg. de cenizas obtenidas del hogar de la unidad incineradora de las calderas de la planta termoeléctrica Planta Centro.

3.2.2.3 Búsqueda de la bibliografía sobre tratamiento de la ceniza.

Se realizó una investigación en distintas fuentes de información sobre los métodos de purificación y tratamiento de las cenizas de combustión del fuel oil. Se consultaron distintas revistas y documentos del tipo científico en la web, entre los que destacaron publicaciones de institutos y universidades, tanto nacionales como internacionales sobre el aprovechamiento de desechos de combustión para la fabricación de catalizadores y procedimientos industriales relacionados a la obtención de Vanadio. Se consultaron además investigaciones anteriores de la facultad de ingeniería de la Universidad de Carabobo correspondientes a la línea de investigación a la cual pertenece el presente trabajo.

3.2.2.4 Adecuación de las cenizas.

Para eliminar los posibles agentes contaminantes y la mayor cantidad de materia orgánica posible del material a utilizar como parte activa en la manufactura del catalizador, se aplicó una variante de un método empírico bastante utilizado por algunas industrias mineras de la República del Perú (TANTALEÁN, 2007) para la obtención del Pentóxido de vanadio a partir de minerales y cenizas ricas en dicho compuesto. El procedimiento aplicado se explica en detalle en el apéndice A-4.



El método empleado contribuyó a la eliminación de la materia orgánica existente y a la eliminación de algunas sustancias interferentes en el desempeño del catalizador, de manera simultánea.

En una primera etapa, se buscó disminuir la cantidad de materia orgánica existente en las cenizas de combustión, sometiéndolas a temperaturas elevadas en un horno con llama directa durante aproximadamente 24 horas. Al mismo tiempo, se dispuso en el horno de un lecho salino que permitiera la deshidratación del material, mientras que una malla de acero y cierta cantidad de Óxido ferroso (FeO) en la parte superior, se utilizaron para atrapar el azufre desprendido y garantizar que las sustancias sulfatadas, consideradas las principales interferentes en los procesos en los que participaría el catalizador manufacturado, estuvieran siendo eliminadas.

3.2.2.5 Composición de las cenizas luego del tratamiento.

Se comparó la composición inicial del material disponible, con la composición del material tratado.

La determinación de la composición de las cenizas se realizó mediante la aplicación del método de fluorescencia de rayos X (FRX) con el equipo **SHIMADZU EDX-900**. El procedimiento detallado para la operación del equipo y el procedimiento para la aplicación del método de fluorescencia de rayos X, se encuentran descritos en los apéndices A-2 y A-3, respectivamente.

3.2.2 Fabricar el catalizador combinando la parte activa y el soporte.

3.2.3.1 Búsqueda de bibliografía referente a los soportes catalíticos.

Se llevó a cabo una investigación en distintas fuentes de información sobre los materiales de soporte catalítico apropiados para el catalizador a fabricar y la reacción de oxidación del Dióxido de azufre. Se consultaron distintas revistas, textos bibliográficos y documentos del tipo científico en la web. Se consultaron además investigaciones



anteriores de la facultad de ingeniería de la Universidad de Carabobo correspondientes a la línea de investigación a la cual pertenece el presente trabajo.

3.2.2.2 Selección del material aglutinante, de soporte o arcilloso para fabricar el catalizador.

Para la escogencia se estudiaron distintos tipos de materiales utilizados como soporte en la fabricación de piezas catalíticas, como la zeolita, las diatomeas (tierras fósiles) y el material arcilloso (arcilla gres).

Los criterios utilizados para la selección del material de soporte, en la manufactura del sistema catalítico abarcaron las características de los materiales y su compatibilidad con la parte activa, además de la técnica de incorporación másica a utilizar y el o los métodos de aglutinamiento. La escogencia también dependió en gran medida de las características históricas de los materiales estudiados, como por ejemplo su plasticidad, maleabilidad y moldeabilidad, además de su grado de aceptabilidad de incorporación de materiales con las características de las cenizas de las cuales se disponía.

La selección se realizó mediante un diagnóstico de disposición de los materiales, costos y características relacionadas a su desempeño como soporte catalítico, donde se determinó el material más conveniente según los criterios aplicados, a nivel económico y del proceso.

3.2.2.3 Búsqueda de bibliografía referente a la cementación.

Se exploraron distintos medios referentes a métodos de aglutinamiento e incorporación másica, específicamente del método de cementación. Se consultaron distintas fuentes como textos, revistas y documentos científicos y procedimentales relacionados con el tema en cuestión así como información en la web.

3.2.2.4 Aplicación del método de cementación.

Se estudiaron distintos métodos de fabricación que resultaran convenientes para los usos y aplicaciones a los cuales se destinarían las piezas fabricadas. El método aplicado se seleccionó tomando en cuenta los resultados de algunas investigaciones anteriores y los resultados esperados en el presente trabajo experimental.

El mezclado del material de soporte con las cenizas tratadas se realizó utilizando agua como solvente para la obtención de un material con una consistencia blanda y maleable, al que se le aplicó un amasado que bajó gradualmente su intensidad, de mayor impacto hasta un amasado suave, a medida que la mezcla tomaba la consistencia requerida hasta llegar al punto de barbotina. Una vez obtenida la maleabilidad y moldeabilidad requerida se procedió a darle forma a las piezas cerámicas a fabricar, para lo cual se utilizó la geometría de anillos rasching de diámetros y longitudes aproximadamente iguales, mediante el uso de tubos de ensayo como base para el molde.



Figura 6. Piezas catalíticas después del moldeado.



El proceso de secado y compactación de las piezas se llevó a cabo tomando en cuenta las características esenciales de los materiales cerámicos, sus temperaturas de cocción y los métodos de deshidratación más convenientes cuando están mezclados con materiales con sustancias metálicas como las cenizas. Las piezas se expusieron al sol durante 12 horas y luego se dejaron durante 12 horas nocturnas en condiciones ambientales normales; este procedimiento se denominó “serenado”. Seguidamente se expusieron nuevamente al sol durante 24 horas para asegurar su compactación, deshidratación parcial y estabilidad para el momento del horneado.

3.2.2.5 Horneado del catalizador.

La fase final en el proceso de secado y fabricación de las piezas catalíticas fue la cocción de las mismas. Ésta se realizó en condiciones que garantizaron la obtención de piezas cerámicas difíciles de fracturar y con una estabilidad considerable en niveles microestructurales.

Debido a las condiciones de manufactura se aplicó un procedimiento de cocción que contemplaba la implementación de un procedimiento de horneado que asegurara la eliminación completa del agua o la humedad existente y la cocción de las piezas hasta niveles de cerámica. Las variables limitantes para este proceso de horneado fueron sólo la temperatura de cocción del material cerámico de soporte (arcilla gres), que es de aproximadamente 500 a 1000 °C; el área superficial de las piezas y la temperatura de fusión del pentóxido de Vanadio, que es de aproximadamente 650 °C.

Según investigaciones realizadas, para este tipo de material es suficiente una hora de cocción para la obtención de una pieza adecuada para usarse como catalizador, esto por la utilización de las cenizas de combustión del fuel oíl como parte activa. Por ello fue necesario aplicar un procedimiento de horneado riguroso que contempló la eliminación de la humedad y la cocción de la pieza a niveles cerámicos. El horneado se realizó a 650°C durante 1 hora.



3.2.4. Caracterización del catalizador e identificación de especies de Vanadio.

3.2.4.1 Búsqueda de textos referentes a las reacciones de oxidación de SO₂.

Se realizó una investigación en distintas fuentes de información sobre la reacción de oxidación del Dióxido de azufre y los métodos de caracterización de sistemas catalíticos. Se consultaron distintas revistas y documentos del tipo científico en la web, entre los que destacaron publicaciones de institutos y universidades, tanto nacionales como internacionales sobre el aprovechamiento de desechos de combustión para la fabricación de catalizadores. Se consultaron además investigaciones anteriores de la facultad de ingeniería de la Universidad de Carabobo correspondientes a la línea de investigación a la cual pertenece el presente trabajo.

3.2.4.2 Establecer la instrumentación necesaria.

Luego de exploradas las referencias consultadas se procedió a establecer toda la instrumentación necesaria para las pruebas de caracterización del catalizador fabricado, entre las cuales destacaron equipos de alta tecnología para la determinación de composiciones e instrumentos generales inherentes al estudio realizado.

3.2.4.3 Realización de las pruebas de caracterización.

La caracterización de las piezas catalíticas fabricadas se realizó llevando a cabo una serie de procedimientos que arrojaron resultados referentes a la composición del catalizador y a algunas características físicas como la porosidad y el área superficial.

Para la obtención de la composición del catalizador se aplicó el método de fluorescencia de rayos X (FRX), explicado en detalle en el apéndice A-3, mediante la utilización del equipo de rayos X SHIMADZU EDX-900. El procedimiento de operación del equipo se especifica en el apéndice A-2.



Una de las piezas fabricadas fue sometida a un tratamiento de adecuación que inició con la obtención de la granulometría necesaria para la eficiente operación del equipo; seguidamente se realizaron algunas transformaciones al material a estudiar hasta obtener pastillas compactas, que se dejaron secar y fueron introducidas al equipo analizador de fluorescencia de rayos X, que arrojó los resultados mediante una pantalla, en forma de gráfico.

3.2.4.4 Comparación de la composición contra referencias de la caracterización.

Los resultados obtenidos de la composición másica del catalizador fabricado fueron documentados y tabulados en el capítulo IV del presente trabajo para facilitar el análisis posterior. El equipo de fluorescencia de rayos X, arrojó los resultados mostrándolos sólo en una imagen de pantalla, por lo que, se tomaron dichas imágenes como evidencia física del análisis realizado.

3.2.4.5 Análisis de la data.

Los resultados obtenidos fueron analizados y discutidos en el capítulo IV del presente trabajo experimental, se relacionó la cantidad de materia no deseada eliminada y la cantidad de compuestos azufrados eliminados con la composición final del catalizador, además, se relacionó la existencia de algunos compuestos en la pieza fabricada con el proceso de manufactura de la misma.

3.2.5 Estabilidad estructural del catalizador y su comportamiento en la de oxidación.

3.2.5.1 Estudio la estabilidad en medio ácido con temperatura variable.

Para la evaluación de la estabilidad estructural en medio ácido del catalizado, se ejecutó un mecanismo de ensayo y observación en donde se tomaron las observaciones de la



pieza, sometiéndola a una solución de Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2N, a tres temperaturas diferentes.

Las observaciones se tomaron cada 30 minutos hasta completar 2 horas, luego se tomaron observaciones a las 8 horas; finalmente, cuando se cumplieron 24 horas de ensayo, se realizaron las últimas anotaciones. Todas las observaciones descritas, se basaron en el cambio de las características físicas de la pieza.

3.2.5.2 Estudio la estabilidad en medio básico con temperatura variable.

Para la evaluación de la estabilidad estructural en medio básico del catalizador fabricado, se ejecutó un mecanismo de ensayo y observación en donde se tomaron las observaciones de la pieza, sometiéndola a una solución de Hidróxido de sodio (NaOH) 2N, a tres temperaturas diferentes.

Las observaciones se tomaron cada 30 minutos hasta completar 2 horas, luego se tomaron observaciones a las 8 horas; finalmente, cuando se cumplieron 24 horas de ensayo, se realizaron las últimas anotaciones. Todas las observaciones descritas, se basaron en el cambio de las características físicas de la pieza.

3.2.5.3 Estudio la estabilidad en medio neutro con temperatura variable.

Para la evaluación de la estabilidad estructural en medio neutro del catalizador fabricado, se ejecutó un mecanismo de ensayo y observación en donde se tomaron las observaciones de la pieza, sometiéndola a una solución de Agua destilada (H_2O) con $pH=7$, a tres temperaturas diferentes.

Las observaciones se tomaron cada 30 minutos hasta completar 2 horas, luego se tomaron observaciones a las 8 horas; finalmente, cuando se cumplieron 24 horas de ensayo, se realizaron las últimas anotaciones. Todas las observaciones descritas, se basaron en el cambio de las características físicas de la pieza.



3.2.5.4 Reconocimiento del método de operación en el banco de pruebas.

3.2.5.5 Operación del banco de pruebas con el sistema catalítico.

El banco de pruebas utilizado fue un equipo de experimentación ensamblado específicamente para llevar a cabo la evaluación del catalizador fabricado en la reacción de oxidación del Dióxido de azufre (SO_2) a Trióxido de azufre (SO_3).

El arreglo para la evaluación del funcionamiento del catalizador en la reacción de oxidación del SO_2 consistió en el ensamblaje de una serie de equipos que permitieron la realización de las operaciones unitarias y procesos químicos necesarios para la medición de las variables que determinaron la efectividad del catalizador. Entre los equipos utilizados para el montaje del banco de pruebas se encuentran un horno industrial, un reactor tubular, un compresor, una bomba centrífuga, un tanque reactor y un eyector.

3.2.5.5.1 Especificaciones de los equipos utilizados para el ensamblaje del arreglo para la reacción de oxidación del dióxido de azufre.

➤ Compresor.

El compresor utilizado fue un compresor eléctrico, marca DOMOSA, 3HP, 220 V, trifásico, con un tanque de 200 L de capacidad, un flujo máximo de 260 lb/min y una presión por cada 130 libras de 100 psia.

➤ Horno.

El horno utilizado fue un horno del tipo industrial, con un encamisado aislante de cemento y ladrillos, un recipiente interno de acero inoxidable, con una temperatura máxima alcanzable de 900°C , una entrada de gas inferior y llama directa superior, dotado de una tapa



hermética de acero inoxidable con salidas de ½” de diámetro para fluidos compresibles e incompresibles.

➤ **Reactor.**

El reactor en el que se realizaron las operaciones fue un reactor de lecho catalítico de aproximadamente 1,90 m de longitud con un diámetro de 2”, de hierro negro, con una cavidad acorazada en forma de doble tubo para el precalentamiento.

➤ **Bomba.**

La bomba utilizada fue una bomba centrífuga, marca DOMOSA, 3HP, motor Century Motor A.O Smith, 220 V, trifásica, 3715 RPM, 15.2 A y con una capacidad de succión de 15 m.

➤ **Tanque.**

El tanque donde se recogió la solución obtenida del reactor fue un tanque marca RESINCA, de PVC, color blanco, en forma cilíndrica y de 1000 L de capacidad.

➤ **Eyector.**

El eyector utilizado constaba de una bifurcación en T, de hierro negro y 1½” de diámetro.

El procedimiento utilizado fue el proceso de fabricación de Ácido Sulfúrico por contacto simple, el cual consistió en la combustión de azufre fundido para producir dióxido de azufre, su oxidación en un reactor de lecho catalítico y el contacto con una corriente de recirculación de agua en un tanque recolector. El esquema del proceso implementado se muestra en la figura 6.

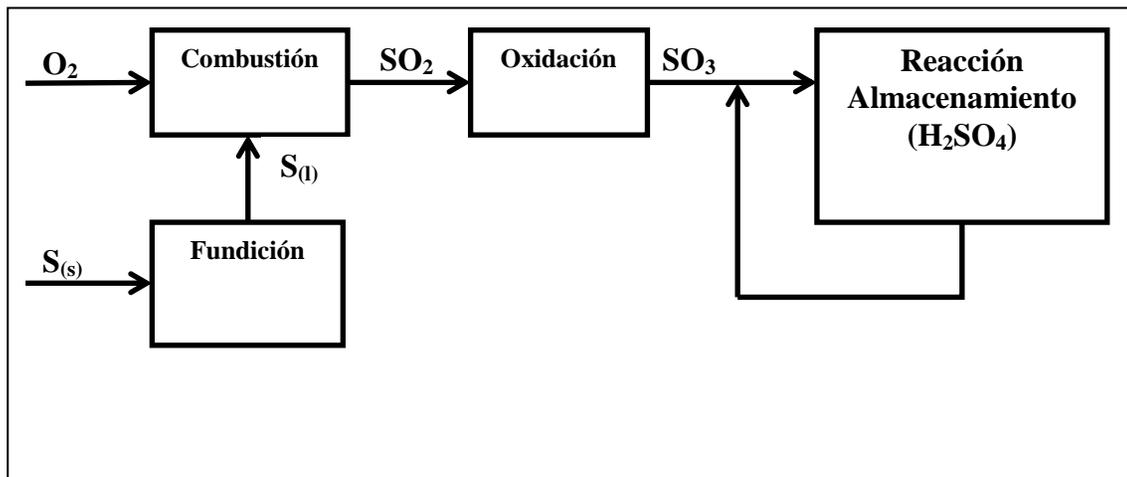


Figura 7. Esquema de obtención de Acido sulfúrico por contacto simple.

El proceso consistió en la disposición de 1 Kg. aproximadamente de Azufre en polvo en una olla de acero inoxidable de 2 litros de capacidad. La olla fue introducida en el horno de manera que al aumentar la temperatura, se alcanzara el punto de fundición del azufre para llevarlo al estado líquido.



Figura 8. Horno para la quema de Azufre sólido.

Una vez fundido el azufre, se procedió a ponerlo en contacto con fuego tenue para lograr el inicio de la combustión. Seguidamente, se encendió el compresor para suministrar

aire en exceso, asegurando el oxígeno necesario. En este proceso de combustión, el Azufre se oxidó hasta convertirse en Dióxido de Azufre, el cual actuó como materia prima en el reactor de lecho catalítico.



Figura 9. Reactor de lecho fijo.

En el reactor tubular se introdujeron 1,5 kg de catalizador, en orden aleatorio para asegurar el mayor contacto posible con el flujo de reactivos. La corriente de Dióxido de azufre se hizo pasar por el reactor, donde tuvo contacto con las piezas catalíticas, oxidándose hasta convertirse en Trióxido de azufre. La corriente de Trióxido de azufre que salía del reactor fue puesta en contacto con una corriente de agua, recirculada y llevada a un tanque donde ocurría la reacción de formación del Ácido sulfúrico mediante una bomba centrífuga.



Figura10. Tanque para la recolección de Acido sulfúrico y bomba para recirculación.

El diagrama de instrumentación y tuberías del banco de pruebas, así como el diagrama de flujo del proceso se muestran en las figuras 11 y 12, respectivamente.

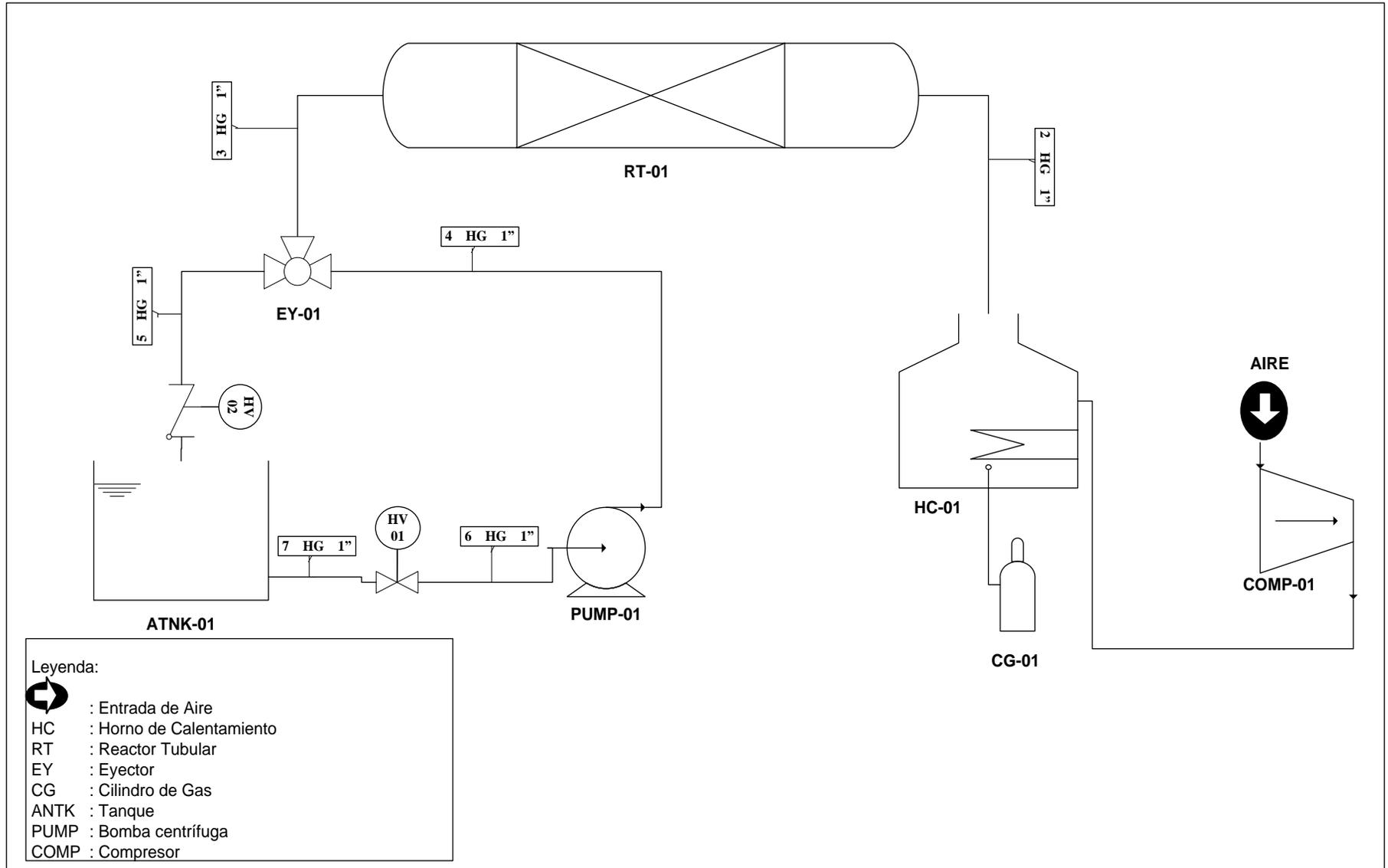


Figura 11. Diagrama de instrumentación y tuberías del banco de pruebas.

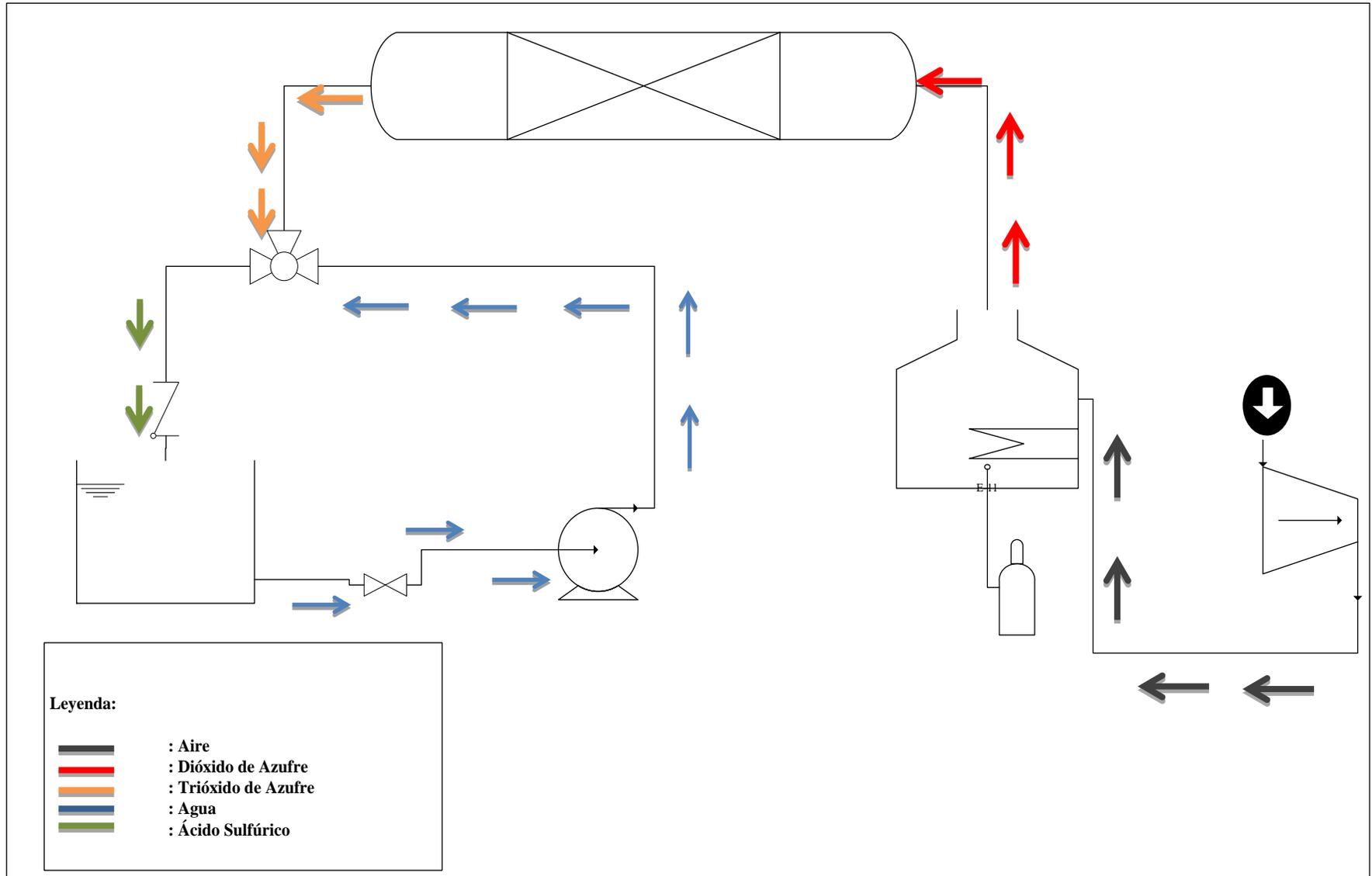


Figura 12. Diagrama de flujo en el banco de pruebas.



3.2.5.6 Recolección de los datos de campo.

La recolección de los datos de campo se realizó mediante la medición del pH de la solución contenida en el tanque, en intervalos de 10 minutos utilizando cinta de pH como medidor, todo esto por cada corrida. La medición culminaba cuando el pH no variaba más, como muestra de que ya había reaccionado todo el Azufre alimentado.

3.2.5.7 Rendimiento de la reacción y de la conversión catalítica.

Los cálculos de conversión y rendimiento se realizaron a partir de las fórmulas descritas en el apéndice A del presente trabajo experimental. Por cada corrida, se tomó una muestra al final del experimento, las cuales fueron tituladas con una solución de NaOH 0,01N. Con los resultados de la titulación y el volumen manejado se calcularon los moles de SO_3 formados y se procedió a realizar los cálculos necesarios para relacionar las cantidades e Azufre alimentado y de Trióxido de Azufre producidos (Conversión) y las cantidades de SO_3 producidas con la cantidad que debía producirse en condiciones ideales (Rendimiento).

3.2.5.8 Análisis de los resultados obtenidos.

El análisis de los resultados obtenidos se realizó mediante una comparación con los resultados obtenidos en trabajos anteriores y mediante la justificación de los resultados respecto a las condiciones de operación y los resultados esperados.

3.2.6 Relación beneficio/costo del catalizador fabricado.

3.2.6.1 Búsqueda de precios y volúmenes manejados de catalizadores a nivel comercial.

3.2.6.2 Diagnostico de disposición de materia prima.

Para la realización del diagnóstico de la disposición de materia prima se realizó un estudio sobre la producción mensual de los desechos de combustión del fuel oíl en la planta

termoeléctrica Planta Centro, la disponibilidad de los mismos y el precio asignado por cada tonelada producida. Además se consideró la disponibilidad de la arcilla, sitios de venta y costos de transporte por tonelada.

3.2.6.3 Estimación de costos de materia prima y energía.

La estimación de costos de materia prima se realizó a partir del análisis de la disposición de las mismas, considerando los precios encontrados y calculando todo para la producción de 1 kg de catalizador.

Los costos de energía se calcularon considerando el consumo necesario para el tratamiento de las cenizas y el horneado de las piezas fabricadas, tomando en cuenta las tarifas de gas y energía eléctrica industriales.

3.2.6.4 Estimación de costos del catalizador.

Para la estimación del costo total de la manufactura del catalizador se consideraron los costos de materia prima y energía calculados y los costos de mano de obra asociados al proceso de fabricación.

3.2.6.5 Comparación de precios de catalizadores comerciales.

Para la comparación de los precios del catalizador fabricado con el de otros catalizadores existentes en el mercado se realizó una investigación vía internet sobre los proveedores de catalizadores sólidos similares al fabricado a nivel internacional, teniendo en cuenta las características de composición y usos previstos. La comparación se realizó considerando el catalizador más similar y más económico del mercado internacional.

3.2.6.6 Determinación de la relación beneficio/costo del desarrollo del catalizador

La determinación de los beneficios que se obtienen al desarrollar un catalizador para la reacción de oxidación del Dióxido de azufre a partir de los desechos de combustión



del fuel oil, se determinaron a partir de la comparación de los precios de catalizadores comerciales existentes en el mercado y el costo total de la manufactura del catalizador fabricado, además de la determinación de los costos de impuestos de importación y fletes que se eliminarían al producir los catalizadores en nuestro país.



CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el presente capítulo se realiza el análisis de los resultados obtenidos durante los experimentos del trabajo de investigación, para de esta manera alcanzar las conclusiones pertinentes a los objetivos planteado.

4.1 Establecer un diseño experimental.

En la etapa de selección y establecimiento del diseño experimental, que permitió la evaluación de las variables que influían directamente en el proceso de desarrollo de catalizadores, el diagrama de causa-efecto tuvo gran impacto, por la información que proporcionó en cuanto a los factores clave para alcanzar las condiciones y características deseadas.

A continuación se presenta el análisis correspondiente para cada categoría estudiada en el diagrama de causa-efecto.

4.1.1 Análisis de factores.

➤ Materia Prima.

El factor materia prima fue considerado uno de los más relevantes dentro del proceso de manufactura del catalizador, ya que, de él dependía el funcionamiento de las piezas para los usos previstos por el contenido de óxidos metálicos, características físicas específicas y factibilidad de disposición.

Las cenizas de combustión del fuel oíl, obtenidas de las chimeneas de la planta termoeléctrica “Planta Centro”, contienen cantidades importantes de algunos compuestos como el vanadio, según el trabajo de **Vegas (2000)**, de interés para el estudio de la catálisis heterogénea. La importancia de este material en el marco de la presente investigación se basó en la existencia de aproximadamente 24% de Pentóxido de vanadio en su composición; esto debido a la capacidad de este compuesto para promover reacciones de oxidación y ser utilizado como componente activo en catalizadores.



El material de soporte debía poseer las características necesarias, que permitieran la obtención de piezas estructuralmente estables que constituyeran sistemas catalíticos altamente resistentes. En este sentido, la arcilla tipo gres fue la seleccionada por su contenido en silicatos y características de maleabilidad y maleabilidad más prometedores.

➤ **Maquinaria.**

Dentro de las variables más importantes de ésta categoría, se señalan los hornos para el tratamiento de la ceniza y para el horneado de los catalizadores. Durante el tratamiento de las cenizas de combustión, el tipo de horno que se utilizó, su capacidad y sus controles representaron factores determinantes en la efectividad del método de purificación aplicado. Por otra parte, durante el horneado de las piezas catalíticas fabricadas marcaron pauta las dimensiones del horno, sus controles de temperatura y su facilidad de manejo.

También es importante señalar la importancia de algunos equipos utilizados para la evaluación del catalizador fabricado, pues, influyeron directamente en la efectividad del mismo.

➤ **Mano de Obra.**

En este factor se tomaron en cuenta todas las variables incidentes en la fabricación del catalizador, que estaban relacionadas a los operadores de los equipos, procesos y métodos. Fue determinante la calificación técnica de las personas que aplicaron los procedimientos de purificación, manufactura y evaluación, ya que, dependió de su formación y objetividad la efectividad y veracidad de los resultados obtenidos.

➤ **Método.**

Se consideraron relevantes el método de tratamiento de purificación de las cenizas, puesto que allí se marcaba la funcionalidad del catalizador según el uso a que se destinaría, el método de manufactura, ya que, proporcionaría las características estructurales esenciales y necesarias para el funcionamiento del sistema catalítico, el método de evaluación de la estabilidad estructural de



las piezas fabricadas, pues el resultado de esta evaluación conduciría a la determinación de la resistencia de las piezas, y el método de evaluación del catalizador fabricado en la reacción de oxidación del Dióxido de azufre, ya que, los resultados obtenidos determinarían la funcionalidad y efectividad de las piezas desarrolladas.

➤ **Medición.**

En esta categoría se consideraron todos los instrumentos de medición de variables involucrados en el proceso, así como los métodos y procedimientos de medidas. Entre los más resaltantes destacan las mediciones de composición de las cenizas, la balanza analítica y los procedimientos de titulación de soluciones así como medición de pH y valores de la evaluación estructural.

➤ **Medio Ambiente.**

Las variables más incidentes consideradas en esta categoría son en su mayoría, no controladas, lo que les da un carácter relevante dentro de las operaciones de tratamiento previo, manufactura y evaluación del catalizador fabricado. Entre las más resaltantes tenemos la presión y temperatura ambiental, la temperatura del reactor, la temperatura de precalentamiento del catalizador, la temperatura de calcinado de las cenizas y el tiempo de calcinado de las mismas. A continuación se presenta el diagrama de causa-efecto elaborado y el diagrama simplificado con las variables más importantes por cada categoría.

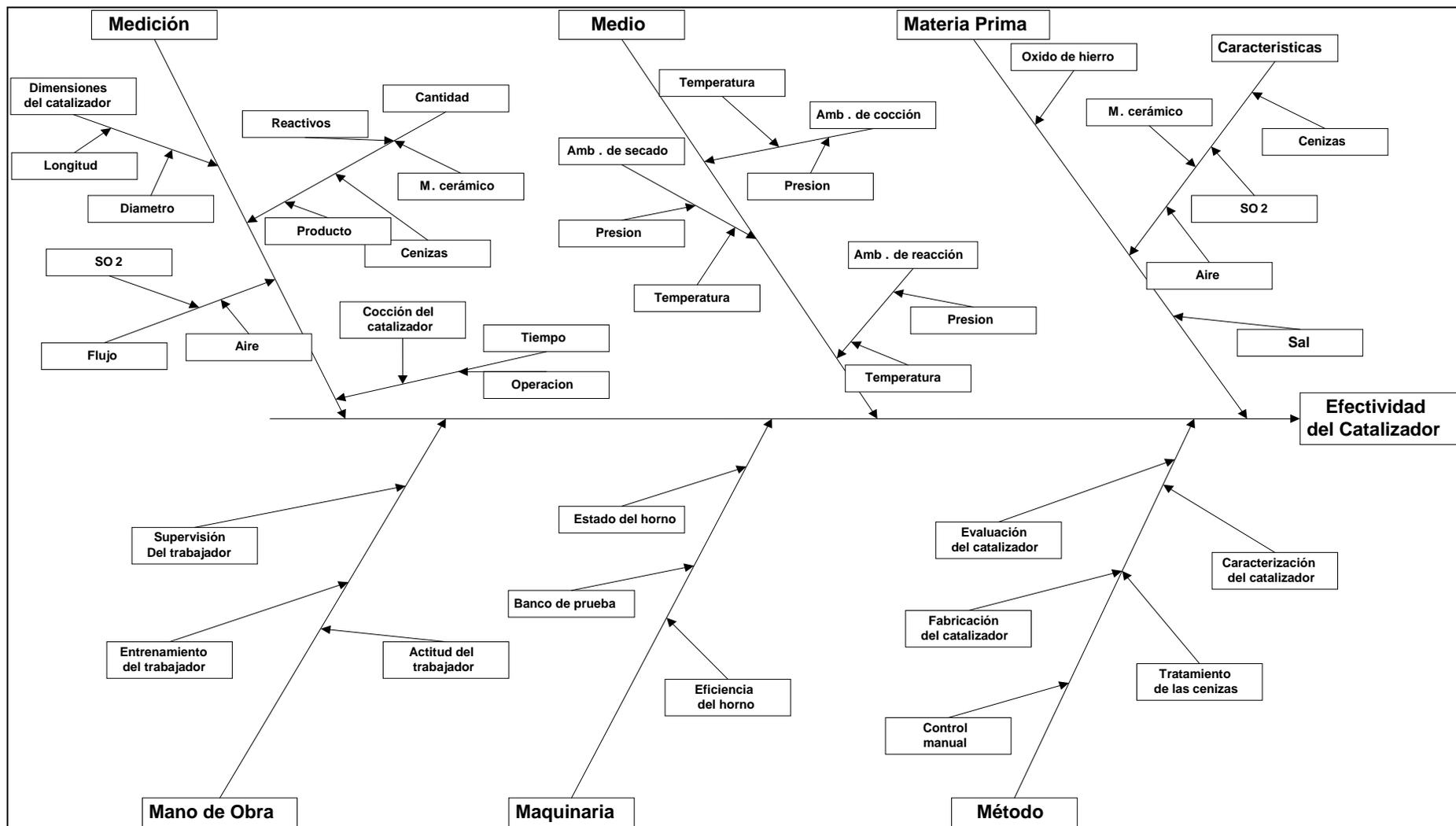


Figura 13. Diagrama de causa-efecto del proceso de desarrollo de un catalizador, a partir de desechos de combustión.

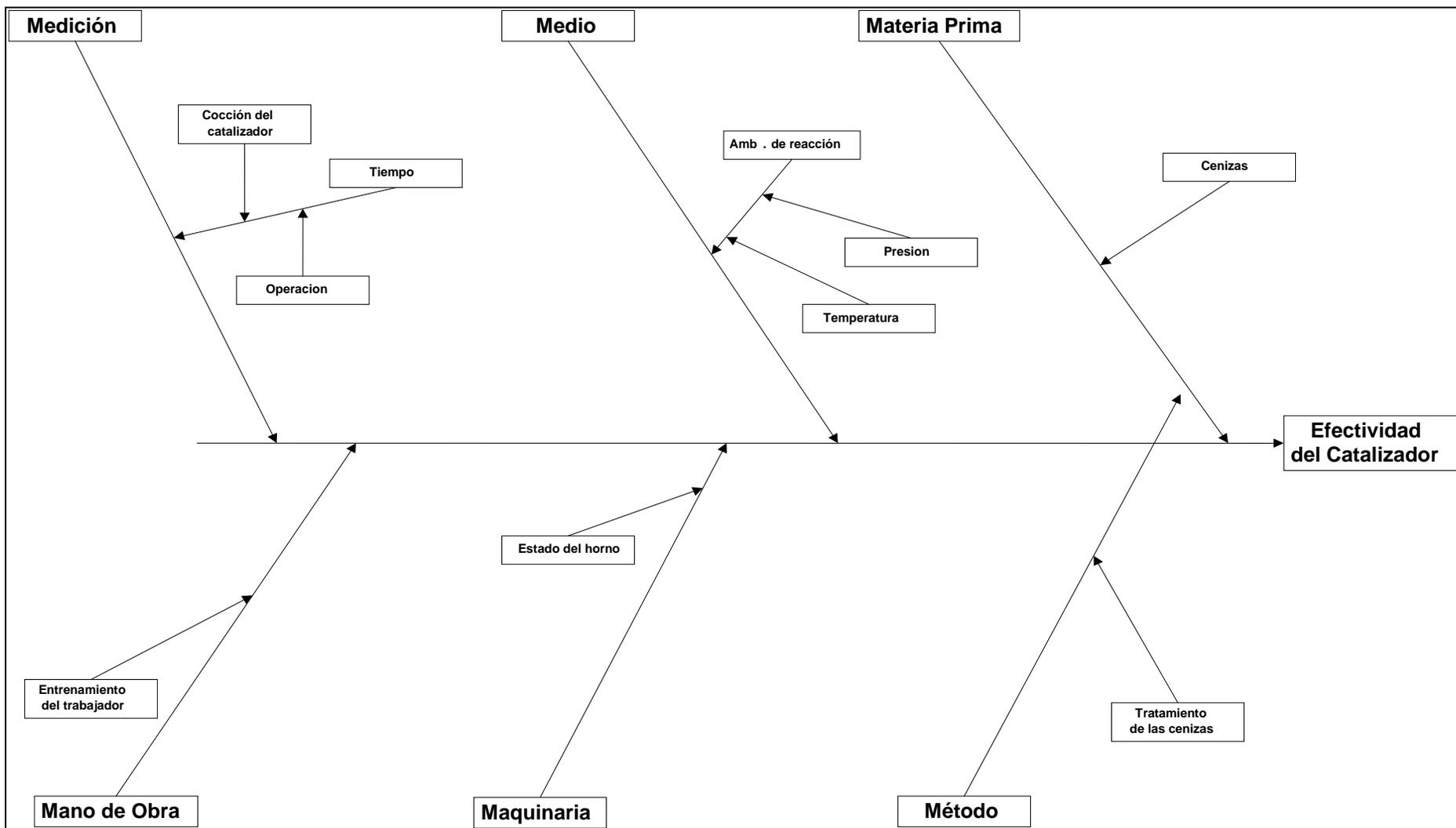


Figura 13. Diagrama de causa-efecto simplificado del proceso de desarrollo de un catalizador, a partir de desechos de combustión.



A partir del análisis del diagrama antes presentado se hizo posible la determinación de las variables controladas y no controladas, así como las variables de respuesta del proceso de desarrollo de un catalizador a partir de desechos de combustión.

Tabla 3. Identificación de las variables controladas y no controladas.

Variables Controladas	Variables no Controladas	Variables de Respuesta
Temperatura de horneado del catalizador (Th)	Temperatura ambiente (Ta)	Estabilidad del catalizador (Ec)
Tiempo de horneado del catalizador (thc)	Presión ambiente (Pa)	Rendimiento de la reacción (R)
Flujo molar del dióxido de azufre (FAo)	Temperatura de calcinado de la ceniza (Tca).	Conversión (C)
Porcentaje de ceniza en el catalizador (Pc)	Tiempo de precalentamiento del catalizador (tp)	
	Temperatura de precalentamiento del catalizador (Tp)	
	Flujo molar de oxígeno (FO2)	
	Temperatura del lecho catalítico (TL)	

Partiendo del estudio realizado por medio de la elaboración del diagrama de causa-efecto se seleccionó el método experimental de ensayos y verificación, como el más adecuado para el estudio de las variables involucradas en el proceso de desarrollo de un catalizador, a partir de desechos de combustión, y se desarrolló de manera que se tomaron en cuenta las variables identificadas como controladas y no controladas y se relacionaron con las variables de respuesta,



mediante ensayos establecidos para el estudio de todos los factores influyentes en el proceso estudiado.

4.2 Tratamiento de las cenizas de combustión del fuel-oil.

La capacidad con la que se puede purificar totalmente un sólido, de uno o varios elementos que componen las cenizas vanadíferas, es incierta ya que depende del tipo de materia prima utilizada. Como se ha mencionado anteriormente el fuel oil es un producto que se obtiene de procesos petroquímicos variables, que dependiendo del crudo procesado se obtiene una composición diferente en los mercados mundiales.

Las diferentes investigaciones ya existentes con respecto a dichas cenizas de combustión en la planta termoeléctrica “Planta Centro” mostraron una composición porcentual promedio de los metales contenidos en este desecho y los mecanismos para el tratamiento y obtención del Pentóxido de Vanadio son muy escasos.

Basándonos en referencias de campos experimentales ya realizados, se enmarcó una ruta de purificación previa el cual fue establecido del capítulo III (Marco metodológico).

Tabla 4. Datos experimentales antes y después del tratamiento a las cenizas.

	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
Masa de la muestra (m ± 0,0005) kg	8,3000	5,3550
% de compuestos azufrados	47,226	4,655

Presión ambiente: (703,93 ± 0,05) mm Hg

Temperatura ambiente: (29,0 ± 0,5) °C

El tratamiento realizado a las cenizas de combustión, explicado en detalle en el apéndice A-1, elimina alrededor de 38% de impurezas, lo que aumenta la efectividad del catalizador; esto



es permitido mediante la calcinación, proceso en el cual, mediante el uso de un horno, se llevan a cabo distintas etapas que contribuyen a la disminución de sustancias no deseadas. En la combustión los compuestos volátiles u orgánicos se queman inmediatamente, porque la temperatura del horno se encuentra alrededor 600 °C, que es muy superior a la temperatura de ignición de los volátiles derivados del desecho. Los compuestos orgánicos son retirados al quemarse completamente disminuyendo así el peso del sólido calcinado.

Tabla 5. Cuantificación de los compuestos removidos de las cenizas por el tratamiento.

Masa de compuestos eliminados ($m_{ce} \pm 0,001$)kg	2,945
% Compuestos eliminados ($Ce \pm 0,005$)%	35,482
% Especifico de compuestos químicos azufrados eliminados ($E \pm 0,02$)%	90,14

Presión ambiente: (703,93 ± 0,05) mmHg

Temperatura ambiente: (29,0 ± 0,5) °C

Se conoce que el CO gaseoso que se desprende de la quema de cenizas se combina con los óxidos de hierro del mineral y los reduce a hierro metálico. Esencialmente, el CO a alta temperatura tiene una mayor atracción por el oxígeno presente en el Óxido férrico (Fe_2O_3), que el Hierro mismo, de modo que reacciona con él para liberarlo. Mientras tanto a altas temperaturas la sal fundida se convierte en cal, lo cual hace que se combine el hierro con el azufre y otras impurezas. Esto formó unas escorias o franjas que flotaron encima del hierro derretido de color verde, conocido como Sulfato ferroso ($FeSO_4$) y amarillas (Sulfato de hierro $Fe_2(SO_4)_3$). (**Lauro Soto, 2009**).



Figura 15. Oxido ferroso después del tratamiento térmico.

En investigaciones anteriores (**Aguilera y Chávez (2003)**), el tratamiento de las cenizas fue realizado en dos partes: la primera en un horno solo con una malla metálica antes de fabricar los catalizadores y una después del amasado de estos, puestos de la misma forma dentro del horno, lo que tuvo como consecuencia que luego de la calcinación todavía existiera una cantidad considerable de materia orgánica, motivo por el cual el color del catalizador al final de la calcinación fue gris.

En esta investigación se mejoró el método agregando elementos que aseguraran una mayor eliminación de sustancias interferentes, antes de la fabricación de las piezas catalíticas para garantizar una eliminación más eficaz de la materia orgánica existente; como resultado de ello el color final de las piezas fabricadas fue anaranjado, lo que demuestra la efectividad del método en la purificación de las cenizas al compararlo con el trabajo antes mencionado.

Otro método de desulfuración fue el aplicado en el trabajo de **Simosa (2005)**, el cual fue implementado luego de la fabricación de los catalizadores, mediante una corriente de etanol



gaseoso y aire a 150°C, para eliminar el azufre recuperándolo en una solución básica en forma de Bisulfito de sodio. Este método carece de una estabilidad estructural y de la posibilidad de la eliminación del contaminante ya que a esta temperatura el azufre no es liberado en estado gaseoso y de serlo puede ocasionar una ruptura en el cuerpo del material catalítico y provocar una disminución del área de contacto. Como alternativa para la mejora del método en esta investigación se llevó a cabo la desulfuración con la materia prima (cenizas de combustión del Fuel Oil), garantizando así la desaparición de sustancias contaminantes al momento de la manufactura de las piezas.

La efectividad del método aplicado se comprobó con la aparición de franjas verdes y amarillas de sólidos sobre el Oxido férrico y en la malla de acero utilizado.

Otra investigación fue la realizada por **Akita y col. (2004)**, donde se realizó estudio experimental referente a la recuperación de Vanadio y Níquel a partir de las cenizas de combustión del fuel oil, bajo condiciones que no requerían ajustes especiales en el ambiente del desarrollo del trabajo. La metodología consistió en dos etapas, en la primera etapa de lixiviación se arrastró el Níquel presente en la escoria utilizando Cloruro de amonio (NH_4Cl) como disolvente. Seguidamente, en la segunda etapa de lixiviación se logró separar el pentóxido de vanadio con el uso de Carbonato de sodio (Na_2CO_3) como disolvente. La precipitación del Níquel separado se logró con la adición de Sulfuro de sodio (Na_2S), mientras que la del Vanadio, como metavanadato de amonio, se logró con la adición de cloruro de amonio. Este procedimiento en parte no trajo ninguna respuesta sobre esta investigación ya que la adición de carbonato de sodio no provocó ninguna precipitación de Vanadio en ninguno de sus estados en las pruebas realizadas.

Los resultados del análisis por fluorescencia de rayos X, que se muestran en la tabla 5, demostraron la disminución de los compuestos sulfatados existentes en las cenizas lo que nos lleva a considerar eficiente el tratamiento aplicado.

4.3 Fabricar el catalizador combinando la parte activa y el soporte.

La fabricación de las piezas, comprende desde el amasado y secado de las mismas; son etapas frágiles dentro del proceso de mezclado de los componentes, dado que la plasticidad de la arcilla permite utilizar diferentes métodos para darle forma. Se puede aplastar y moldearla después de presionada contra la parte interna o externa de un molde de piedra. La pasta arcillosa es blanca y untuosa al tacto; expuesta al aire se deseca y endurece. El sólido obtenido es frágil y desmenuzable en presencia de aire. Pero en la cocción, por calentamiento, produce cambios íntimos e irreversibles en las arcillas. El procedimiento aplicado para la fabricación del catalizador, detallado en el apéndice A-4, permitió obtener un objeto cocido, compacto y resistente (ver figura 11), conservando su forma indefinidamente. Aunque sea molido, su polvo ya no empasta nuevamente con agua. La cocción transforma las piezas en productos cerámicos.



Figura 16. Catalizadores de Pentóxido de vanadio luego de la cocción.



Tabla 6. Cantidades de materia prima utilizada para la fabricación del catalizador con suficiente agua.

	Cenizas	Arcilla gres
Masa ($m \pm 0,0005$) kg	5,3550	20,0000

Presión ambiente: ($703,93 \pm 0,05$) mmHg

Temperatura ambiente: ($29,0 \pm 0,5$) °C

Dentro de los estudios ya realizados en la evaluación de formas geométricas distintas de catalizadores de Pentóxido de Vanadio se encuentra el estudio de **Aguilera y Chávez (2003)**. Las conclusiones más resaltantes que arrojó dicho estudio fue que los catalizadores en forma de anillos rasching proporcionaron condiciones de estabilidad adecuadas, durante la reacción química y un alto rendimiento en flujos bajos. Entonces basándonos en dichas afirmación, se fabricaron las piezas en formas cilíndricas combinando la parte activa (cenizas purificadas), el material cerámico (arcilla gres) y agua.

Este material no reacciona químicamente con las sustancias del sistema: adsorbe en su superficie las moléculas de las sustancias reaccionantes, aumentan, por consiguiente, el número de choques entre ellas y acelera la reacción como promotor mediante dichos catalizadores de contacto o heterogéneos.

4.4 Caracterización del catalizador e identificación de especies de Vanadio.

Los resultados de la caracterización de las piezas catalíticas fabricadas a partir de los desechos de combustión del fuel oil, arrojaron datos que confirmaron la presencia de Pentóxido de Vanadio como uno de los componentes activos en el material.

Después de someter las muestras del catalizador fabricado a un proceso de adecuación de la granulometría y de la forma geométrica, se realizaron los análisis en el equipo SHIMADZU EDX-900 de fluorescencia de rayos X. Dichos análisis, cuya confiabilidad está fundamentada en un programa de calibración y monitoreo planificado con una frecuencia suficiente,



proporcionaron resultados cualitativos y cuantitativos respecto a la composición de las muestras en relación a los óxidos metálicos existentes.

Los resultados cualitativos, mostraron los elementos que conformaban la muestra, presentándolos de manera individual. En el apéndice C, se pueden observar los reportes emitidos por el equipo analizador SHIMADZU EDX-900, donde se aprecia la presencia de Vanadio, confirmando las aseveraciones realizadas en los capítulos anteriores sobre la composición de las cenizas y su impacto en la manufactura de catalizadores.

Los resultados cuantitativos, mostrados en el apéndice C, arrojaron los datos de composición másica (%p/p) de la muestra de catalizador. En la tabla 8 se muestran los óxidos metálicos detectados y su composición másica determinada en el análisis. La presencia de Dióxido de Silicio (SiO_2) permite afirmar la existencia de la fase de cuarzo, que se alcanza en la cocción de materiales cerámicos. También se determinó la presencia de Trióxido de aluminio (Al_2O_3), que es un compuesto característico de los materiales cerámicos y específicamente de las arcillas, lo que se fundamenta en la existencia de arcilla gres como medio de soporte catalítico. Se determinaron también otros compuestos en un porcentaje relativamente bajo, que permiten comprobar la disminución de las sustancias contaminantes como el Trióxido de azufre (SO_3).



Tabla 7. Resultados cuantitativos del análisis por fluorescencia de rayos X.

Óxido de elementos cuantificados por fluorescencia de rayos X	% peso/peso en catalizador
SiO₂	50,281
Al₂O₃	42,998
V₂O₅	5,113
K₂O	0,957
Fe₂O₃	0,475
SO₃	0,399
TiO₂	0,387
Otros compuestos	0,290

El porcentaje de Pentóxido de vanadio (V₂O₅) encontrado en las piezas analizadas del catalizador fabricado (aproximadamente 5%) es la cantidad comúnmente utilizada en la industria petroquímica para la fabricación de Ácido sulfúrico, lo que lo convierte en un material potencialmente competente a nivel de mercado.

En trabajos anteriores, como el de **Acosta y Zanotty (2003)** y **Sumoza (2005)**, la caracterización de los catalizadores fabricados se realizó utilizando el método de difracción de rayos X, lo que arrojó resultados únicamente cualitativos que mostraban la detección de algunos compuestos presentes en las muestras, pero no se determinaron composiciones ni resultados netamente confiables en cuanto a la existencia de Pentóxido de vanadio como tal, sino, otras especies estables de Vanadio. Entre las ventajas de utilizar el método de fluorescencia de rayos X en vez de la difracción, podemos destacar que su campo de aplicación es para cualquier elemento de número atómico mayor que 4 (Berilio). Su simplicidad reside en que el espectro de emisión de



rayos X es muy sencillo de obtener y de interpretar, por lo que la posición de las líneas no depende del tipo de compuesto ni por el estado físico que presente. Las interferencias espectrales son relativamente infrecuentes, aunque hay que considerar los posibles efectos de matriz que pueden suponer efectos de absorción y de refuerzo de las líneas analíticas.

4.5 Estabilidad estructural del catalizador y su comportamiento en la reacción de oxidación.

Durante la evaluación de la estabilidad de las piezas catalíticas fabricadas se pudieron observar distintos cambios ocurridos en la estructura del catalizador, en su forma (anillos rasching) y en su superficie. La estabilidad de la estructura de la pieza garantiza el funcionamiento eficaz y efectivo del sistema catalítico, por lo que, fue de mucha utilidad e importancia conocer el comportamiento de las características estructurales de las piezas fabricadas al someterlas a distintos medios realizando variaciones de temperatura.

A continuación se muestran los resultados obtenidos durante la observación del comportamiento de las piezas fabricadas, en distintos medios de reacción.

En medio neutro (agua destilada), se tomó un rango de temperatura de $(100 - 35) ^\circ\text{C}$, siendo éste rango representativo de las condiciones a las que pudieran estar expuestas las piezas en este medio.

Tabla 8. Estabilidad estructural del catalizador en medio neutro a 100 °C.

100 °C hh:mm:ss	Observaciones
00:00:00	Se observaron manchas de color negro en algunas partes de la pieza y un desprendimiento de partículas en el lado externo del anillo.
00:30:00	La coloración superficial del material aumentó, como también el desprendimiento de partículas en el cuerpo del sólido.
01:00:00	El desprendimiento de las partículas disminuyó y las ya depositadas dieron una coloración anaranjada al agua.
01:30:00	Se observó un aumento de la porosidad del catalizador y la disolución de las partículas.
02:00:00	No se observaron cambios.

Presión ambiente: $(703,93 \pm 0,05)$ mmHg

Temperatura del sistema: $(100,0 \pm 0,5)$ °C.

En la prueba de estabilidad estructura, las piezas sumergidas en agua destilada a 100°C no presentan fracturas ni cambios importantes en la estructura. El efecto de mayor impacto que se observó fue el desprendimiento de partículas finas, de granulometría muy baja, producto de la leve disolución de las paredes internas y externas. Este resultado pudiera favorecer el desempeño del catalizador en cuanto a su resistencia física en medio neutro a la temperatura máxima posible.

Tabla 9. Estabilidad estructural del catalizador en medio neutro a 60 °C.

60 °C hh:mm:ss	Observaciones
00:00:00	Coloración oscura del material.
00:30:00	Desprendimiento leve de partículas en la superficie de la pieza.
01:00:00	Aumento del tamaño de los poros del catalizador.
01:30:00	No se observaron cambios.
02:00:00	No se observaron cambios.

Presión ambiente: $(703,93 \pm 0,05)$ mmHg

Temperatura del sistema: $(60,0 \pm 0,5)$ °C.

A 60 °C se mantuvieron los efectos pero en menor magnitud, lo que demuestra que al disminuir la temperatura mejoran las condiciones de trabajo de las piezas. Los efectos se presentan sólo en la primera hora de observación sin aumento de condiciones no deseadas en el resto del ensayo.

Tabla 10. Estabilidad estructural del catalizador en medio neutro a 35 °C.

35 °C hh:mm:ss	Observaciones
00:00:00	Coloración oscura en el material.
00:30:00	No se observaron cambios.
01:00:00	No se observaron cambios.
01:30:00	No se observaron cambios.
02:00:00	No se observaron cambios.

Presión ambiente: $(703,93 \pm 0,05)$ mmHg
Temperatura del sistema: $(35,0 \pm 0,5)$ °C.

A 35°C, el material no sufre cambios ocasionados por el medio en el que está presente, lo que da la característica de resistencia deseada a las piezas estudiadas.

En presencia de agua destilada, las piezas fabricadas presentaron un comportamiento estable a nivel de forma y estructura, lo que proporciona valor agregado a la idoneidad de los métodos aplicados para su fabricación.

En trabajos anteriores (Acosta y Zanotty, 2003), las piezas fabricadas bajo las mismas características aplicadas en la presente investigación, fueron evaluadas en medio neutro sólo a temperatura ambiente y presentaron disolución en intervalos de tiempo que estuvieron entre las 2 y las 24 horas de observación.



Figura 17. Evaluación de la pieza catalítica en medio neutro.

Tabla 11. Estabilidad estructural del catalizador en medio ácido a 100 °C.

100 °C hh:mm:ss	Observaciones
00:00:00	Se observó una efervescencia y manchas oscuras en las paredes externas del anillo.
00:30:00	Disminución de las manchas en su totalidad y la resistencia al ácido se hace evidente ya que no existe deposición de partículas del catalizador.
01:00:00	No se observaron cambios.
01:30:00	Aparecieron ligeras fracturas superficiales. No hay disolución.
02:00:00	Las fracturas se tornaron más pronunciadas y aumentaron en otras partes del sólido.

Presión ambiente: $(703,93 \pm 0,05)$ mmHg

Temperatura del sistema: (100.0 ± 0.5) °C.

La solución de ácido sulfúrico 2N es altamente corrosiva. Como se puede observar, a 100 °C, se muestran los efectos del ácido sobre las piezas, sólo después de 1,5 horas. La resistencia del catalizador al efecto de medios ácidos, es una variable considerablemente influyente sobre el desempeño del mismo para los fines previstos. En base a esto, se pudo comprobar que si existe incidencia sobre la estabilidad estructural de la pieza, pero, no en un grado que denote fragilidad.

Tabla 12. Estabilidad estructural del catalizador en medio ácido a 60 °C.

60 °C hh:mm:ss	Observaciones
00:00:00	Se observaron manchas oscuras en las paredes externas del anillo casi imperceptibles.
00:30:00	No hay deposición de sólido. Aun persiste la coloración.
01:00:00	No se observaron cambios..
01:30:00	No se observaron cambios.
02:00:00	Apareció una ligera fractura superficial.

Presión ambiente: $(703,93 \pm 0,05)$ mmHg

Temperatura del sistema: $(60,0 \pm 0,5)$ °C.

A 60°C se mantiene intacta la pieza en estudio hasta la segunda hora de observación, por lo que, podemos afirmar que al igual que en medio neutro, existe una tendencia a la disminución del impacto sobre la estabilidad estructural del catalizador mientras más baja sea la temperatura del medio.



Tabla 13. Evaluación de la estabilidad estructural del catalizador en medio ácido a 35 °C.

35 °C hh:mm:ss	Observaciones
00:00:00	Coloración oscura en las paredes del material, casi imperceptible.
00:30:00	No se observaron cambios.
01:00:00	No se observaron cambios.
01:30:00	No se observaron cambios.
02:00:00	No se observaron cambio

Presión ambiente: $(703,93 \pm 0,05)$ mmHg

Temperatura del sistema: $(35,0 \pm 0,5)$ °C.

A temperaturas bajas, cercanas a la temperatura ambiente promedio en zonas calurosas (30°C), no existieron efectos aparentes sobre la forma ni la superficie de la pieza fabricada, lo que conlleva a poder asegurar que la resistencia del catalizador frente al efecto de medios ácidos disminuye considerablemente cuando la temperatura del sistema es relativamente baja.

En líneas generales, las piezas estudiadas mostraron una buena resistencia química ante el efecto de un medio ácido, potencialmente corrosivo.

En el caso del efecto de un medio ácido sobre la estabilidad estructural del catalizador, no existieron cambios aparentes en ningún instante de los intervalos de observación en ninguna de las temperaturas fijadas.



Tabla 14. Estabilidad estructural del catalizador en medio básico a 100 °C.

100 °C hh:mm:ss	Observaciones
00:00:00	Se observó una efervescencia y manchas oscuras en las paredes externas del anillo.
00:30:00	No se observaron cambios.
01:00:00	No se observaron cambios.
01:30:00	No se observaron cambios.
02:00:00	No se observaron cambios.

Presión ambiente: (703,93 ± 0,05) mmHg

Temperatura del sistema: (100,0 ± 0,5) °C.

Tabla 15. Estabilidad estructural del catalizador en medio básico a 60 °C.

60 °C hh:mm:ss	Observaciones
00:00:00	Se observó una efervescencia y manchas oscuras en las paredes externas del anillo.
00:30:00	No se observaron cambios.
01:00:00	No se observaron cambios.
01:30:00	No se observaron cambios.
02:00:00	No se observaron cambios.

Presión ambiente: (703,93 ± 0,05) mmHg

Temperatura del sistema: (60,0 ± 0,5) °C.



Tabla 16. Estabilidad estructural del catalizador en medio básico a 35 °C.

35 °C hh:mm:ss	Observaciones
00:00:00	Se observó una efervescencia y manchas oscuras en las paredes externas del anillo.
00:30:00	No se observaron cambios.
01:00:00	No se observaron cambios.
01:30:00	No se observaron cambios.
02:00:00	No se observaron cambios.

Presión ambiente: $(703,93 \pm 0,05)$ mmHg

Temperatura del sistema: $(35,0 \pm 0,5)$ °C.

Con estos resultados, podemos afirmar que las piezas catalíticas fabricadas tienen una alta resistencia a los efectos de medios básicos, como por ejemplo el estudiado (NaOH 0,2N).

Respecto a la evaluación del desempeño del sistema catalítico fabricado, en la reacción de oxidación del Dióxido de azufre, se realizaron las mediciones en un sistema de contacto simple para la producción de Ácido sulfúrico, detallado en el capítulo III del presente trabajo.

La combustión del Azufre fundido se caracterizó por una llama rojo intensa, que se consumía rápidamente. En el sistema se asumió que todo el Azufre fundido se oxidaba a SO_2 , pero, por múltiples factores como fugas en el horno y en la entrada del reactor, los resultados pudieron verse afectados. En la tabla 18 se muestran los datos tomados en las corridas experimentales, donde se fundieron aproximadamente 1000 g. de Azufre por cada repetición y se recogieron en 1000 L de agua destilada.

Tabla 17. Desempeño del catalizador en el banco de prueba.

Corrida	Tiempo ($t \pm 0,1$) min.	pH
1	0	7
	10	5
	20	3
	30	2
	40	2
2	0	7
	10	6
	20	5
	30	2
	40	1
3	0	7
	10	6
	20	5
	30	3
	40	1

Presión ambiente: $(705,93 \pm 0,05)$ mmHg

Temperatura ambiente: $(27,0 \pm 0,5)$ °C.

Estos datos tomados, permiten tener una idea sobre la tendencia de la conversión obtenida en las corridas experimentales, y mediante esto, tener referencia sobre el comportamiento y funcionamiento del sistema catalítico fabricado.

En las figuras 12, 13 y 14, se muestran las tendencias de disminución del pH de la solución en el tanque (que inicialmente era agua destilada).

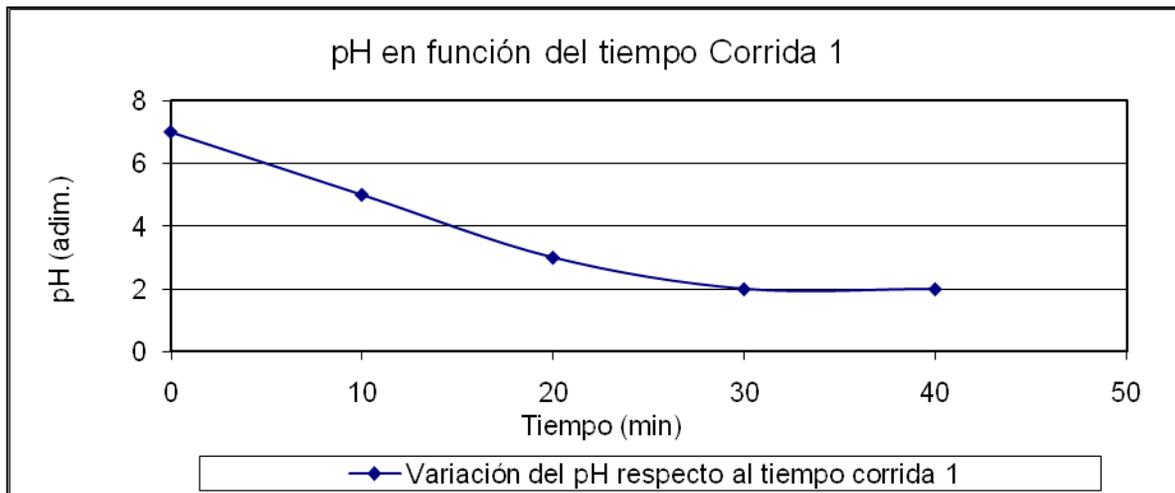


Figura 18. Variación del pH en función del tiempo en la corrida experimental 1.

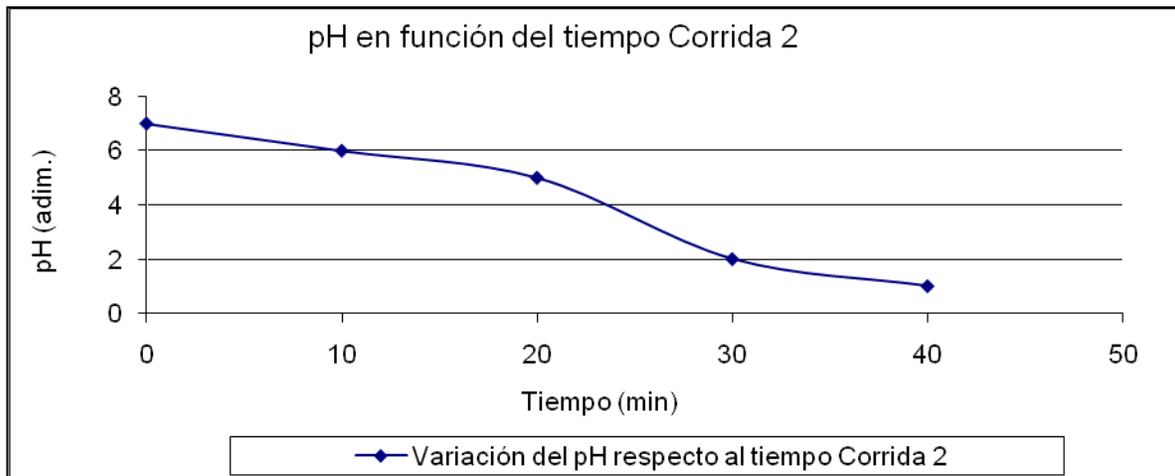


Figura 19. Variación del pH en función del tiempo en la corrida experimental 2.

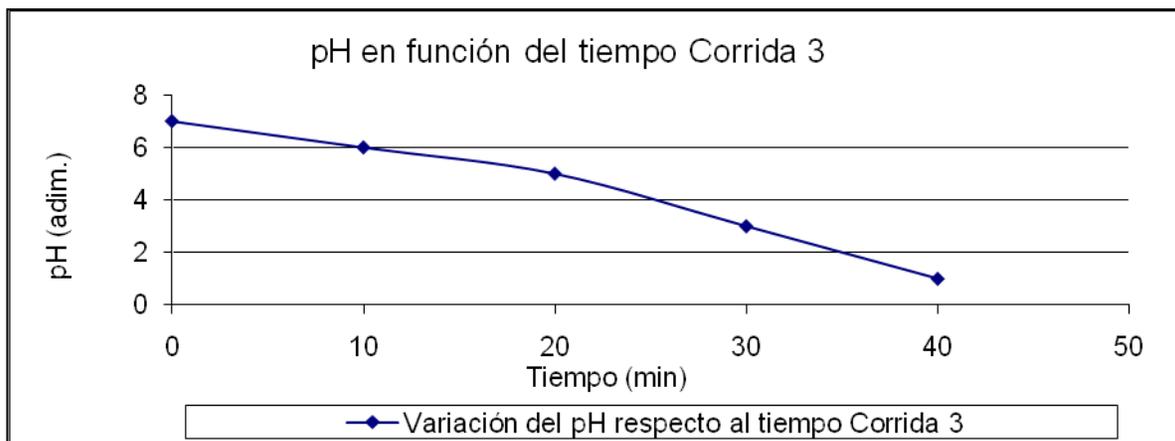


Figura 20. Variación del pH en función del tiempo en la corrida experimental 3.



En la figura 18, correspondiente a la corrida experimental 1, se puede observar una disminución casi proporcional del pH de la solución recogida en el tanque respecto al tiempo de reacción. En las figuras 19 y 20, se observan puntos que presentan discrepancias en sus tendencias, lo que posiblemente se deba a la inestabilidad de la llama en la combustión y por ende a la variación en el flujo de entrada de SO₂ al reactor.

Estas tendencias, representaron una primera señal del funcionamiento del sistema catalítico fabricado, pues la disminución del pH en la solución recogida en el tanque era un signo inminente de la acidificación y por tanto, de la formación de Trióxido de azufre en el reactor.

Las variables críticas concluyentes del funcionamiento y comportamiento de las piezas catalíticas en la reacción de oxidación del Dióxido de azufre, fueron la conversión catalítica y el rendimiento de la reacción. La primera de ellas involucra la relación entre la cantidad de moles de reactivo alimentados y la cantidad de moles de reactivo convertidos. La segunda, relaciona la cantidad de moles reales obtenidos con la cantidad de moles que debían obtenerse en condiciones ideales. Ambas variables reflejan la utilidad del catalizador y representan un fundamento confiable para concluir sobre la factibilidad técnica del proceso de desarrollo de un catalizador a partir de desechos de combustión, con las condiciones en las cuales se realizó el presente trabajo de investigación.

En la tabla 18, se muestran los datos obtenidos de la titulación de las muestras de la solución contenida en el tanque reactor, tomadas al final de cada corrida experimental.

Tabla 18. Titulación de la muestra obtenida en la reacción de oxidación.

Muestra	V_{Titulante} (V_T ± 0,05)mL	V_{muestra} (V_m ± 0,05)mL
1^{era} Corrida	23,5	10
2^{da} Corrida	23,7	10
3^{era} Corrida	24,8	10

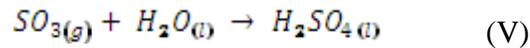
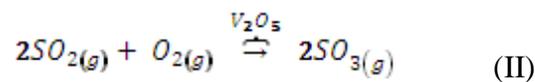
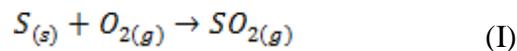
Presión ambiente: (703,93 ± 0,05) mmHg
Temperatura ambiente: (29,0 ± 0,5) °C.

Titulante: NaOH 0,01M.



Con los datos obtenidos en la titulación se tienen las herramientas para el cálculo de la conversión catalítica y el rendimiento de la reacción. Cabe destacar que para el cálculo de estas variables se supuso una oxidación completa del Azufre fundido.

Para el cálculo de los moles de Trióxido de azufre se tomaron en cuenta las etapas de conversión del proceso, definidas por tres reacciones químicas elementales:



En una primera fase, el Azufre fundido se quema en presencia de suficiente oxígeno para producir Dióxido de azufre (ecuación I) todo esto en un horno industrial adecuado para la naturaleza de las operaciones. Seguidamente, en una segunda fase, el SO₂ formado se oxida en presencia del catalizador de Pentóxido de vanadio, en un reactor de lecho empacado hasta convertirse en SO₃ (ecuación II), el cual es puesto en contacto con una corriente de agua donde reacciona según la ecuación V hasta convertirse en Ácido sulfúrico. Este proceso es denominado, proceso por contacto simple para la fabricación de Ácido sulfúrico.

El cálculo de la conversión y el rendimiento se realizó considerando que la cantidad de moles obtenidos en la titulación (moles de Ácido sulfúrico) es igual a la cantidad de moles de SO₃ obtenidos, esto por la relación realizada en la ecuación III. En la tabla 19, se muestran los resultados de la conversión catalítica y rendimiento calculados.



Tabla 19. Moles y conversión catalítica para la reacción de oxidación.

Corrida	Moles de SO ₂ formados	Moles de SO ₃ formados	Conversión Catalítica (%)
1	31,25	23,5	75,2
2	31,25	23,7	75,84
3	31,25	24,8	79,36

Presión ambiente: $(703,93 \pm 0,05)$ mmHg

Temperatura ambiente: $(29,0 \pm 0,5)$ °C.

Los resultados arrojaron porcentajes de conversión catalítica relativamente altos, lo que refleja una alta efectividad del catalizador fabricado.

La conversión catalítica viene a ser la variable que cuantifica el desempeño del catalizador en la reacción, ya que, relaciona los moles alimentados de reactivo con los moles de producto obtenido. El rendimiento de la reacción es también una variable concluyente sobre la efectividad del catalizador, y en el caso particular del cual es objeto de estudio el presente trabajo de investigación, el rendimiento es aproximadamente igual al valor de conversión.

En trabajos anteriores, como los de Acosta y Zanotty (2003) y Simosa (2005), se obtuvo un porcentaje de rendimiento y una conversión catalítica bajos respecto a los obtenidos en este trabajo, lo que se puede atribuir a las mejoras implementadas en esta investigación, relacionadas a los métodos de preparación del catalizador y a los métodos de medición y operación del banco de pruebas.

Es importante destacar que el hecho de que el rendimiento de la reacción tenga un valor



aproximado al valor de la conversión se debe a la naturaleza de la reacción química predominante. Aunque las rutas de cálculo para ambos valores sean diferentes, el hecho de que en la oxidación del Dióxido de azufre sólo se obtenga un producto único, provoca que los valores en las ecuaciones de cálculos puedan coincidir y se obtengan resultados similares para valores químicamente diferentes.

4.6 Relación beneficio /costo en la fabricación del catalizador.

En esta sección se realiza un análisis de los principales factores que intervienen en la fabricación del catalizador de Pentóxido de vanadio para determinar el costo en la aplicación de esta especie en la industria, para ello se requiere tener conocimiento de la materia prima en el mercado, el consumo de energía y el costo de la mano de obra en la producción. Para realizar los cálculos de los costos, se toma como referencia la tasa de cambio actual, de Bs. 4,3 por dólar.

➤ Análisis de la materia prima.

Arcilla

La arcilla es un insumo básico en común para la elaboración de este producto en estudio, la cual, es una tierra blanda, plástica que se endurece al fuego; en particular, es en silicato de aluminio hidratado que por lo general se halla mezclado con impurezas como el sílice de óxidos de hierro u de manganeso, carbonato de cal y feldespato. La arcilla utilizada (arcilla gres) está disponible en cualquier sitio de venta de alfarería al mayor adquirida en muy cómodos precios. En este trabajo se utilizó alrededor de 8 kilogramos de arcilla (Hugo Gallipoli, correo electrónico, consultado 21/04/2012).

Agua destilada

El agua destilada es aquella a la que se le han eliminado las impurezas e iones mediante una destilación, y ya que es un recurso que no se agota con su utilización, debido a que vuelve a su estado original o se regenera a una tasa mayor a la tasa con que se disminuye mediante su utilización, que el agua no es un problema para la elaboración de las piezas.



La energía eléctrica

Un horno es un dispositivo que genera calor y que lo mantiene dentro de un compartimento cerrado. Se utiliza tanto en la cocina para cocinar, calentar o secar alimentos, como en la industria, es por ello que es de suma importancia dentro del proceso de manufactura de las piezas, como también equipos de transporte de fluidos como bombas, compresores, etc.

Consumo de energía respecto al gas

Dentro de los combustibles fósiles, cada vez se usa más el gas natural. Es fácil de transportar y de usar, barato, y más limpio que los demás. A corto plazo va a sustituir, por lo menos en Europa, a la producción energética basada en el carbón (Luisana Seijas, correo electrónico, consultado 21/04/2012).

Cenizas ricas en Vanadio

La empresa Planta Centro cada 8 meses realiza limpieza a la caldera, donde provienen las rocas que contienen una cantidad apreciable de Pentóxido de vanadio. Aproximadamente produce 80 toneladas de rocas, es decir anualmente se puede tener una producción de 12000 toneladas. Esta posición nos permite sostener que hay una reserva considerable para la fabricación de catalizadores por medio del método aplicado.

➤ Costos que involucra la materia prima.

Costo de la arcilla (Ca):

El costo de la arcilla en las casas artesanales oscila alrededor de \$/Kg 0,93.

Costo de la energía eléctrica (Ce):

Se supone la tarifa de energía eléctrica a nivel industrial de \$/Kwh 0,09.



Costo de la energía respecto al gas (C_{e_g}):

Se supone el costo del gas a nivel industrial actual de $\$/m^3$ 0,02.

Costo de parte activa o cenizas ricas en Vanadio (C_{p_a}):

El precio de este material es de $\$/ton$ 5000, es decir, $\$/Kg$ 0,93.

Costo de mano de obra (C_{m_o}):

Para realizar dicho cálculo se establece la responsabilidad de cada persona, tal como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 20. Costos de mano de obra para la preparación del catalizador.

Responsabilidad del personal	Cargo	Número de trabajadores	Sueldo Mensual (Bs)	Total sueldo/Mes (Bs)
Recepción de materia prima (logística)	Operador	2	1780	3560
Tratamiento de las cenizas y preparación del catalizador	Técnico en química o procesos	3	2500	7500
Horneado de la piezas y supervisión	Ingeniero Químico	2	6000	12000
Total (Bs/Mes)				23060
TOTAL (USD/Mes) (para 5 TON/Mes)				5362,79
COSTO POR PRODUCCIÓN DE 1kg (USD)				1,07

➤ **Comparación con los precios de catalizadores comerciales.**

Actualmente la industria química es muy competitiva. El comercio de productos químicos a nivel internacional y las compañías se ven forzadas a competir, en sus propios países u



extranjeras.

La eficiencia de la capacidad de producción y el continuo mejoramiento de los productos comerciales depende en gran medida del conocimiento tanto técnico como científico. Son muy pocas las industrias químicas que utilizan sus propias tecnologías y la gran mayoría, prefiere la dependencia tecnológica ya que con esto ahorran costos en investigaciones tecnológicas, que de por sí son bastante elevadas, debiendo recargar los mismos a los productos finales.

Esto no hace imposible la obtención de un producto con costos no muy elevados. Según Han Billion Metals and Chemicals Co el costo del catalizador oscila en un precio de 4,5 \$/kg, siendo este uno de los más económicos del mercado.

El costo del catalizador fabricado se obtuvo en un valor de 2,29 \$/kg, con una diferencia de 49% en precio de venta del mismo en el exterior, presentando una relación de 1,41 (Beneficio/Costo) calculados tomando en cuenta el costo de importación de 1\$/kg y costo de flete a granel de 0,03\$/kg.



CONCLUSIONES

1. Es posible desarrollar un catalizador para la reacción de oxidación del Dióxido de Azufre utilizando las cenizas de combustión del Fuel Oil.
2. El diseño experimental de ensayos y verificación, permitió la eficaz fabricación de un catalizador para la reacción de SO_2 en fase gas, utilizando cenizas de combustión del Fuel Oil como fase activa.
3. Con el tratamiento aplicado a las cenizas de combustión de Fuel Oil se puede reducir la presencia de compuestos azufrados en un 90,14 % y materia orgánica no deseada en un 35,48%.
4. El método de cementado, aplicado para la fabricación de las piezas catalíticas permitió obtener un material con una estabilidad estructural suficiente para los fines previstos.
5. El catalizador fabricado contiene en su composición másica Dióxido de Silicio (SiO_2) en un 50,28%, Trióxido de Aluminio (Al_2O_3) en un 42,99% y Pentóxido de Vanadio (V_2O_5) en un 5,11%, entre otros compuestos.
6. Las piezas fabricadas mantienen una estructura estable en medio ácido, básico y neutro.
7. El procedimiento aplicado para la evaluación del comportamiento del catalizador fabricado en la reacción de oxidación del Dióxido de Azufre arrojó resultados concluyentes sobre la funcionalidad del sistema catalítico, y resulta confiable para tales fines.
8. El desempeño del catalizador en la reacción de oxidación de SO_2 a SO_3 para obtener H_2SO_4 en solución acuosa es muy bueno, obteniéndose un rendimiento promedio de la reacción de $(76,8 \pm 0,2) \%$ y una conversión catalítica aproximadamente igual al valor del rendimiento.



9. El precio estimado del catalizador presenta una disminución del 49% respecto a los costos de catalizadores similares en el mercado internacional.

10. Los beneficios del desarrollo de un catalizador a partir de los desechos de combustión del Fuel Oil, superan los costos de fabricación en una relación de 1,41 unidades.



RECOMENDACIONES

1. Estudiar otros métodos de diseño experimental para la realización de las pruebas llevadas a cabo.
2. Mejorar las condiciones del sistema de banco de pruebas a fin de evitar condiciones no deseadas.
3. Aplicar otros métodos para el tratamiento a las cenizas de combustión del Fuel Oil enfocados a la obtención del Pentóxido de vanadio en un mayor grado de pureza.
4. Realizar el estudio de área superficial y porosidad de las piezas catalíticas, con el fin de conocer mejor las características físicas del material, que pudieran incidir en la reacción de oxidación estudiada.
5. Realizar trabajos futuros que permitan estudiar la cinética de la reacción en presencia del catalizador fabricado.

APÉNDICE A

MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

A-1. Método de calcinación de las cenizas (Tratamiento de purificación).

Para la purificación parcial de las cenizas de combustión del fuel oil disponibles se aplicó un método empírico que tiene sus fundamentos en procedimientos de la industria minera de la República del Perú. El procedimiento que se llevo a cabo se explica a continuación:

1. Pesar en una balanza analítica la cantidad de ceniza a calcinar.
2. Pesar en una balanza analítica la mitad del peso de las cenizas en cloruro de sodio (NaCl).
3. Pesar en una balanza analítica $\frac{1}{4}$ del peso de las cenizas en Óxido férrico (Fe_2O_3).
4. Encender la llama del horno hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 100°C .
5. Colocar en el lecho del horno, la cantidad de Cloruro de Sodio pesada.
6. Colocar en el horno, sobre el lecho salino, la cantidad de cenizas pesada.
7. Colocar en el horno, sobre las cenizas, una malla metálica de acero.
8. Colocar sobre la malla de acero la cantidad de Óxido Férrico pesada.
9. Cerrar herméticamente el horno.
10. Aumentar la llama y calentar durante aproximadamente 12 horas continuas.
11. Apagar la llama y dejar enfriar.
12. Retirar la tapa del horno y dejar reposar por 30 minutos.
13. Colocar la llama directa sobre el Fe_2O_3 por la parte superior del horno.
14. Aumentar la llama y calentar durante aproximadamente 12 horas.
15. Apagar la llama y dejar enfriar.
16. Retirar las cenizas del horno y separarlas de Óxido Férrico.

A-2. Procedimiento de operación del equipo de análisis por fluorescencia de rayos X, SHIMADZU EDX-900.

PROCEDIMIENTO DE ENCENDIDO

1. La energía del instrumento se activa utilizando el interruptor de la unidad principal del analizador (está instalado en la parte posterior de la superficie lateral). Esperar aproximadamente 10 minutos.
2. Encender la computadora, aparecerá la ventana con clave de acceso (introducir los caracteres).
3. Para iniciar el instrumento hacer doble clic sobre el icono del “**EDX Software**” que aparece en el escritorio, aparecerán dos ventanas: “**Main Menu**” (Menú Principal) y “**Analysis**” (Análisis).

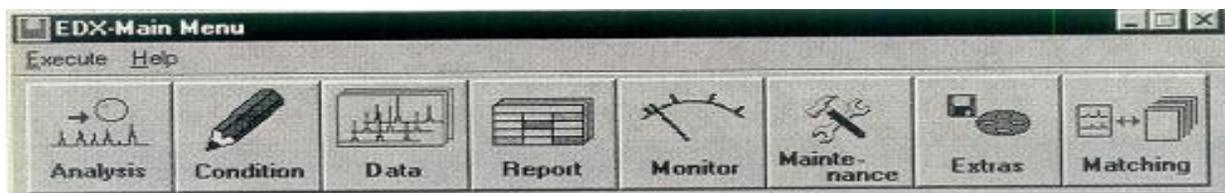


Figura 21. Menú Principal.

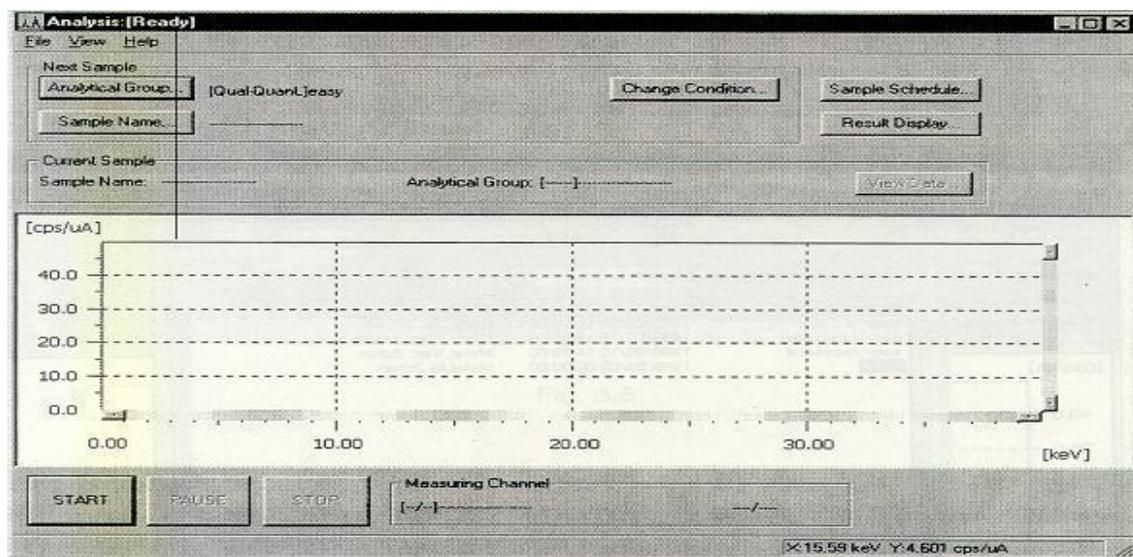


Figura 22. Análisis.

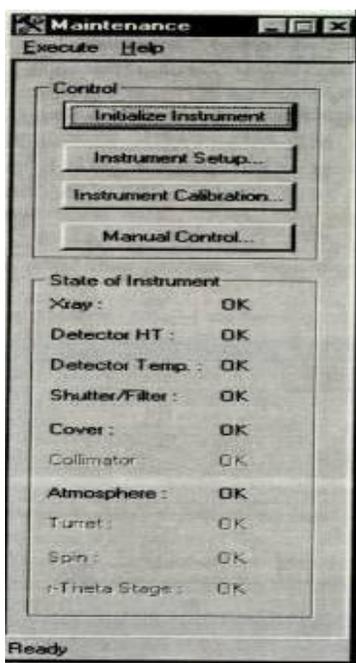


Figura 23. Mantenimiento

Hacer clic sobre el icono “**Maintenance**” (Mantenimiento) en “**Main Menu**” (Menú Principal).

Aparece la ventana “**Maintenance**”. En esta ventana todas las condiciones de estado del instrumento deben estar en OK, para así poder inicializarlo, haciendo clic en “**Initialize Instrument**” (Esperar aproximadamente unos 15 minutos).

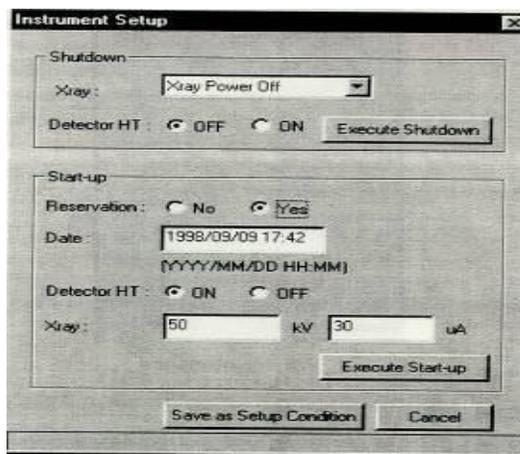


Figura 24. Configuración del Instrumento.

Para hacer analizable el instrumento (generar el rayo X) en la ventana “**Maintenance**” hacer clic en la pestaña “**Instrument Setup**” (Configuración del Instrumento), al abrir esta ventana hacer clic en “**Execute Start-up**” (Ejecutar Inicio), esperar unos 30 minutos hasta que la temperatura sea estable. Luego de este tiempo iniciar el análisis.

PROCEDIMIENTO PARA LA CALIBRACIÓN DEL EQUIPO SHIMADZU EDX-900

Esta calibración se recomienda realizarla diariamente luego de encender el equipo.

Para calibrar el equipo se debe encender por lo menos 30 minutos antes (para estabilizar la temperatura), introducir en la cápsula de muestra el estándar **A750**; luego en la ventana “**Maintenance**” dar clic en “**Instrument Calibration**” con esto aparece la esta ventana:

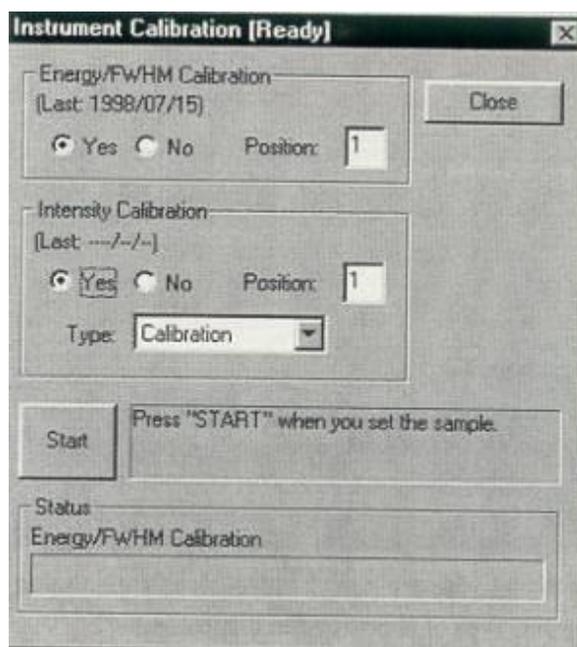


Figura 25. Calibración del instrumento.

Aquí:

1. Dar clic en “**Yes**” Energy/FWHM Calibration (parte superior) y “**No**” en Intensity

Calibration (parte inferior) bajo esta condiciones dar clic en “Start” para que comience la calibración de la energía.

2. Luego las condiciones son contrarias “No” en Energy/FWHM Calibration y “Yes” en Intensity Calibration de igual manera dar clic en “Start” para calibrar la intensidad.

PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE LAS DIFERENTES MATERIAS PRIMAS

1. Encender el equipo según el procedimiento (esperar media hora).
2. En “Main Menu” abrir la ventana “Condition”.
3. Seleccionar la pestaña “Quantitative” ; aquí en Owner of Analytical Group: “User Group”.

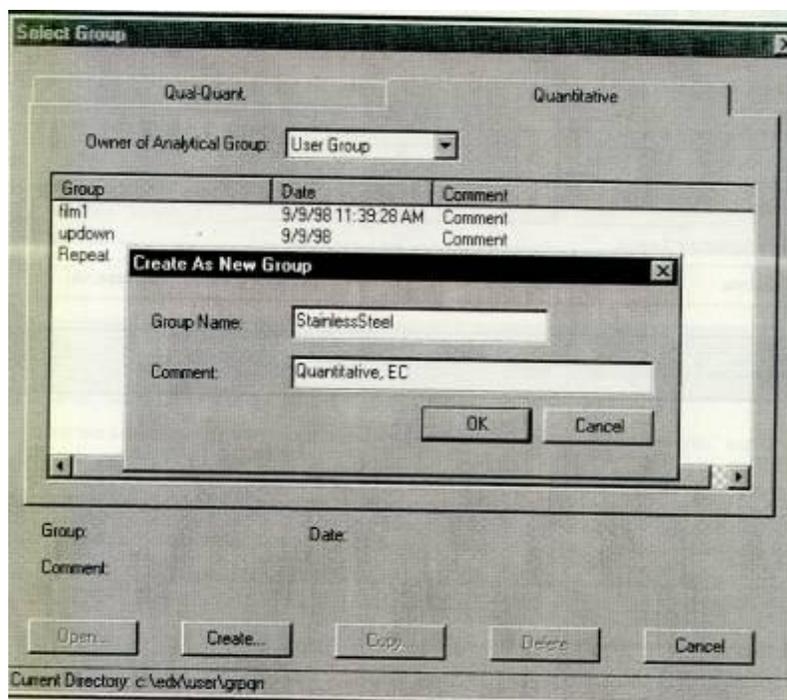


Figura 26. Seleccionar Grupo

4. Hacer clic en “Create”, aparecerá una ventana “Create As New Group”; aquí en “New

Group”; colocar el nombre y el comentario correspondiente. Dar enter en OK.
5. Aparece la ventana Group Condition [Quantitative] y se colocan las siguientes condiciones:

Atmosphere: Vac

Sample Form: Bulk

Compound Form: Oxide ; Reference System Group: sysoxide

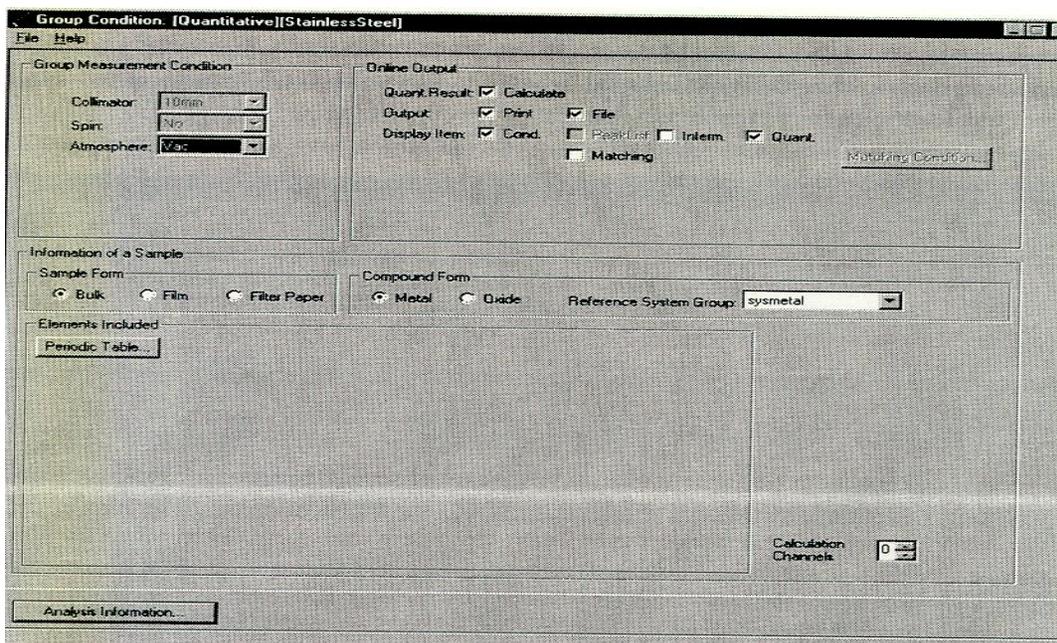


Figura 27. Condición del Grupo.

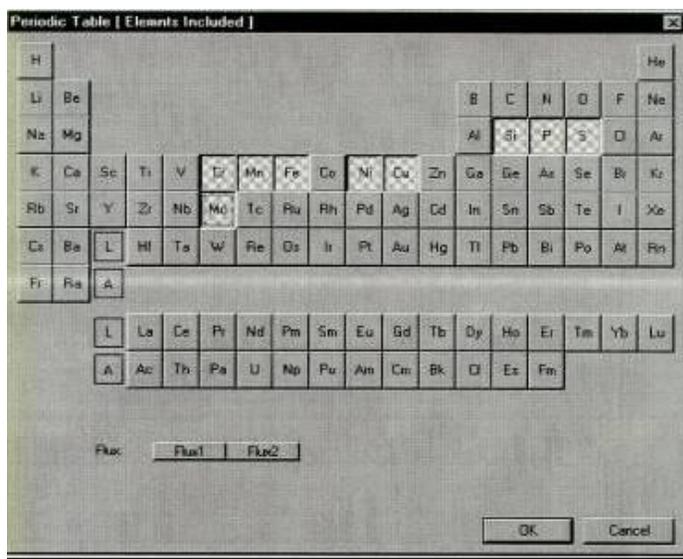


Figura 28. Tabla Periódica

En esta ventana hacer clic en Periodic Table.

Seleccionar los elementos que desean analizar haciendo clic sobre ellos y luego de seleccionar dar OK)

Para establecer las condiciones de la data hacer clic en Analysis Information, aquí pararse sobre cada elemento e ir a la opción Element Information ventana en la cual se activan los elementos según la condición de cada uno.

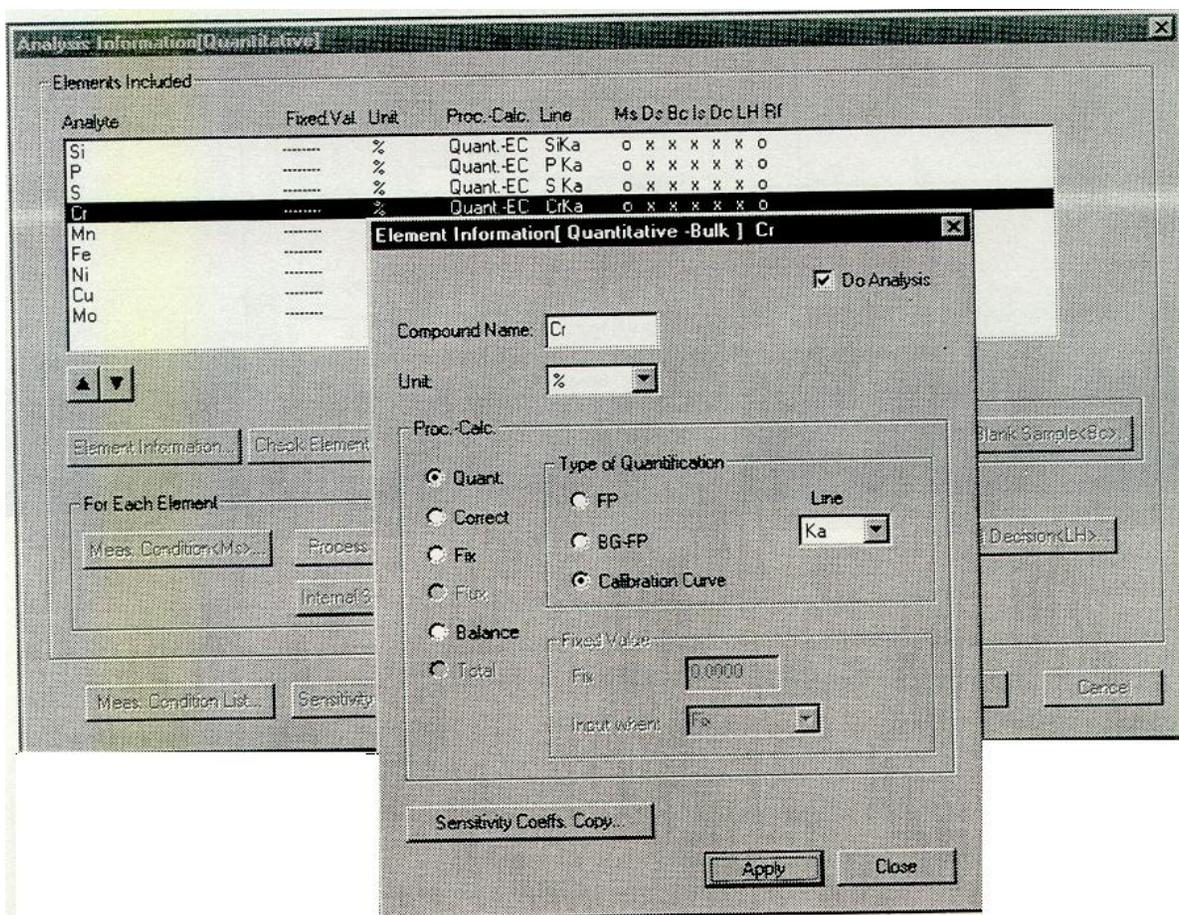


Figura 29. Información del Elemento.

Las condiciones son:

Unit: %

Proc. Calc: Quant

Type of Quantification: Calibration Curve

El tiempo de integración recomendado para todos los elementos es de 100 s, esta opción se selecciona en la ventana Analysis Information (pararse sobre cada elemento y dar clic en Meas. Condition).

Dar clic en **Apply** y luego **Close** cada vez que se coloquen las condiciones para cada elemento.

Hacer clic en Standar Sample aparecerá una ventana (Standar Sample Name) donde se le debe colocar los nombres a los estándares, dar clic en **Apply** y en **Close**.

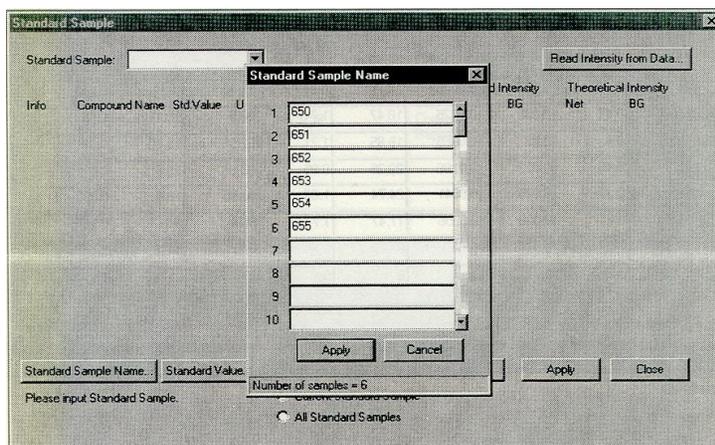


Figura 30. Nombre de las Muestras Estándar.

	Si	P	S	Cu	Mn	Fe	Ni	Cu
650	0.38	0.023	0.0026	16.66	0.55	81.96	0.3	0.023
651	0.42	0.005	0.0025	18.47	1.7	68.5	10.11	0.39
652	0.4	0.03	0.0055	16.85	1.71	67.31	11.15	0.14
653	0.49	0.023	0.0185	22.26	0.95	62.66	13.5	0
654	0.39	0.025	0.0041	24.74	1.68	53.85	18.8	0.083
655	0.67	0.028	0.0256	17.47	1.77	69.8	9.41	0.12
	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0

Figura 31. Valores de los Estándares.

En la ventana Standard Sample dar clic en la opción **All Standard Samples**, con esto aparece la ventana (Standard Value Input).

Pasar los valores de los estándares y dar clic en OK.

Hacer clic en **Calcule Theoretical Intensity**, en **Apply** y finalmente en **Close**.

En la ventana “Analysis”, luego de seleccionado el “Analytical Group”, hacer clic en “Sample Schedule” (Programación de la muestra) aparece la ventana con este nombre:

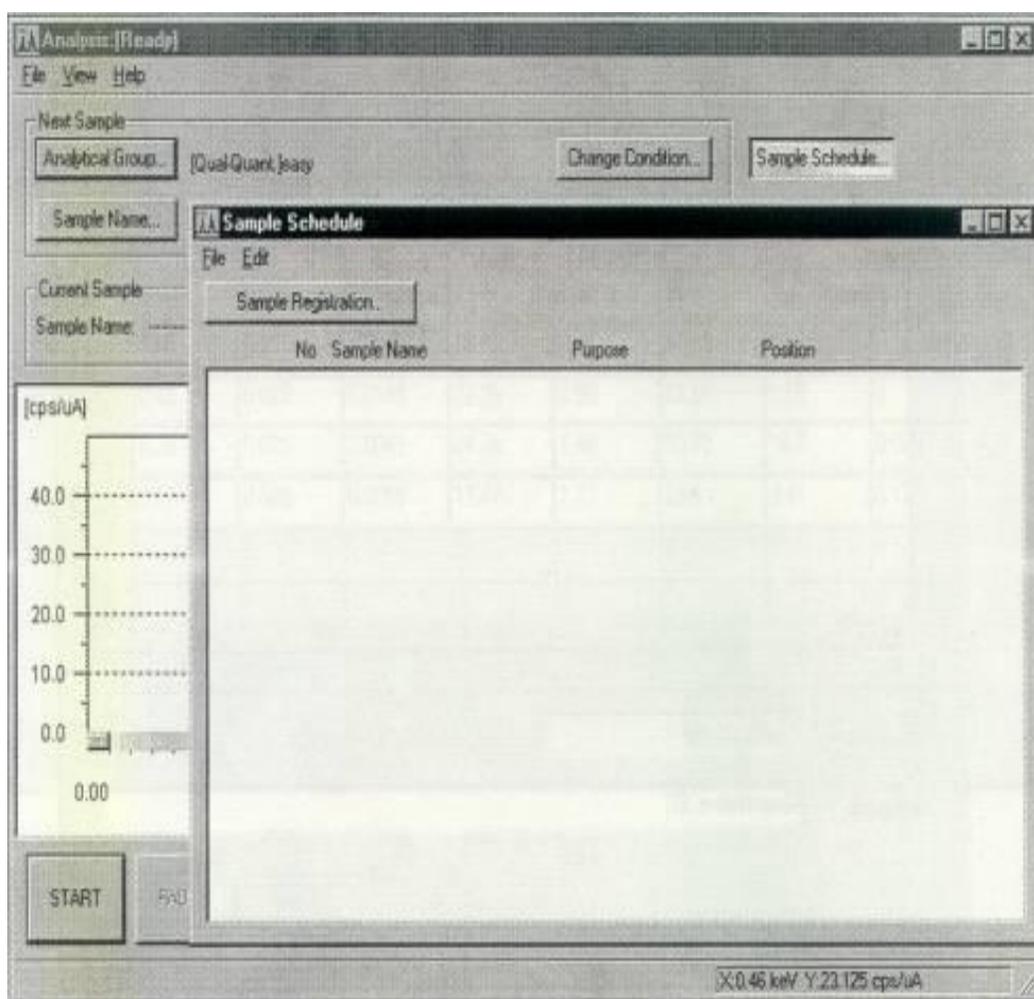


Figura 32. Programación de la Muestra

Aquí hacer clic en “Sample Registration” y aparece esta ventana,

No	Sample Name	Position	Comment	Purpose of Meas.
1	650	1	Quantitative, EC	Std.-Intensity
2	651	1	Quantitative, EC	Std.-Intensity
3	652	1	Quantitative, EC	Std.-Intensity
4	653	1	Quantitative, EC	Std.-Intensity
5	654	1	Quantitative, EC	Std.-Intensity
6	655	1	Quantitative, EC	Std.-Intensity
7		1	Quantitative, EC	Unknown
8		1	Quantitative, EC	Unknown
9		1	Quantitative, EC	Unknown
10		1	Quantitative, EC	Unknown

Figura 33. Registro de la Muestra

Aquí seleccionar el Analytical Group: [Quantitative]nombre del grupo; luego:

En “Purpose of Measurement” la condición es “Standard”, aquí aparecen los nombres de los estándares, y comentario. Dar “Apply” y “Close”.

Finalmente colocar los estándares a analizar (en el mismo orden en el cual se introdujeron los datos) en la cámara de muestra y dar clic en START de la ventana “Analysis”.

PROCEDIMIENTO DEL APAGADO DEL EQUIPO DE RAYOS X

Al finalizar un análisis, saque la muestra antes de cerrar el instrumento, para cerrarlo en la ventana de “Main Menu” (Figura 1) hacer clic en la pestaña “Manual Control”, aparece una ventana donde se hace clic en “Close”.

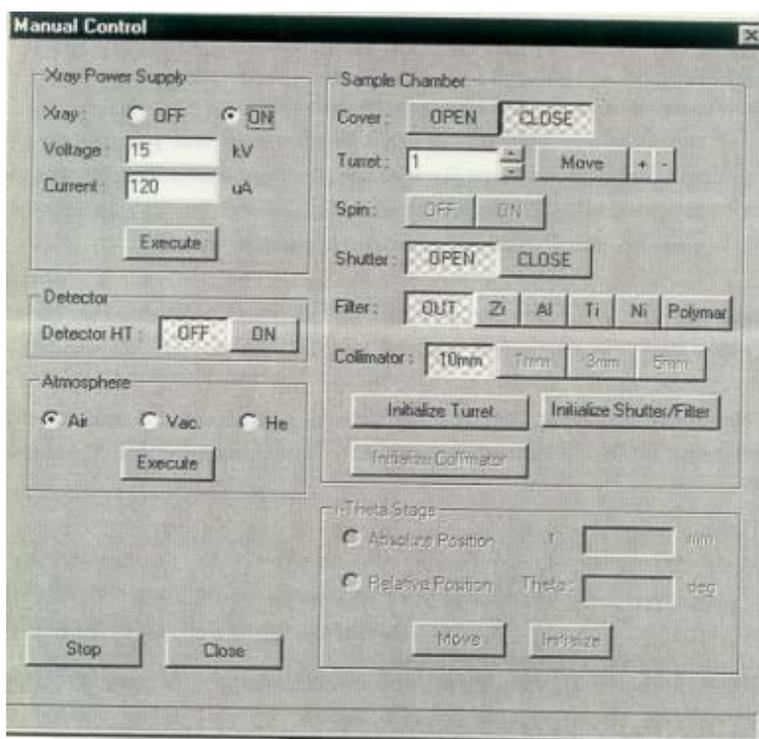


Figura 34. Manual Control

Para apagar el rayo X, En la ventana “Instrument Setup” hacer clic en la pestaña “Execute Shutdown” (Ejecutar apagado, Figura 4).

Salir del “EDX Software” para esto cerrar todas las ventanas que están en el escritorio, aparecerá el siguiente dialogo de confirmación: “Quit EDX System. OK?” (Salir del sistema EDX, OK); hacer clic en “Yes” (Si) para salir del Software EDX, la ventana se

cerrará automáticamente; finalmente corte la energía de la unidad principal del analizador en el interruptor que se encuentra en la parte posterior de la superficie lateral.

A-3. Procedimiento de análisis de muestras en el equipo de fluorescencia de rayos X, SHIMADZU EDX-900.

Preparación de Estándares y Muestras de Materias Primas

1. Colocar 10 gramos de la muestra (materia prima) junto con 10 gotas de Trietanolamina (gota/gramo) en el molino de bolas durante 10 minutos, la cual debe pasar por un tamiz # 200.

2. Colocar la muestra molida en una cápsula de vidrio y llevar a la estufa durante una hora para eliminar humedad; luego se pasa al desecador para estabilizar la temperatura.

3. Preparar el porta muestra, para esto colocarle película de polipropileno entre el porta muestra y el anillo de manera que la superficie quede lo más lisa posible.

4. Pesar en una balanza analítica aproximadamente 5 gramos de la muestra en las celdas (porta muestras).

5. Compactarla con la ayuda de una prensa y un pistón de acrílico.

6. Sacar el pistón del porta muestra girándolo con cuidado, y quitar el anillo (junto con la película de polipropileno) de manera que quede una especie de pastilla la cual se analiza por vía Rayos X según el procedimiento.

ANÁLISIS DE MUESTRAS CON EL EDX-900

Al abrir EDX- Software aparecen dos ventanas “Main Menu” y “Analysis” [Ready]

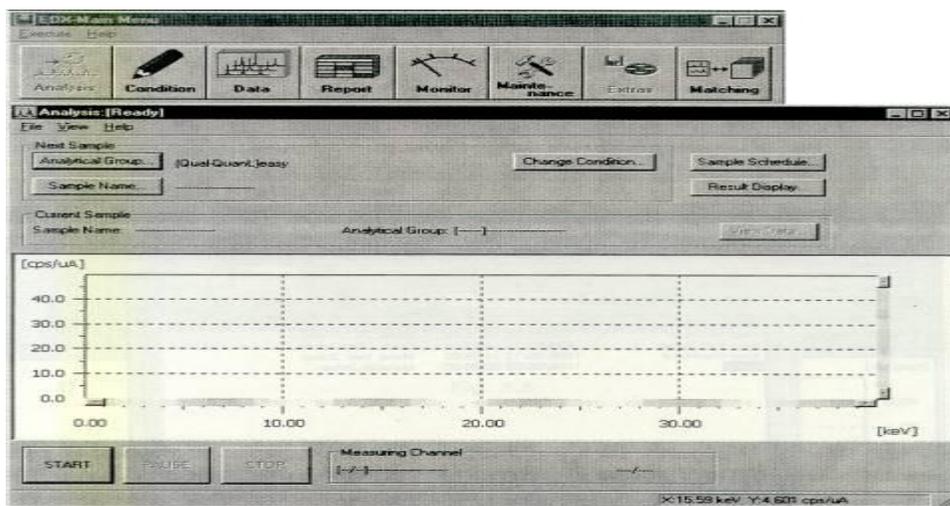


Figura 35. Ventana de Análisis

Para seleccionar si el análisis va a ser cualitativo o cuali-cuantitativo; dar clic en “Analytical Group” con lo que aparece la siguiente ventana :

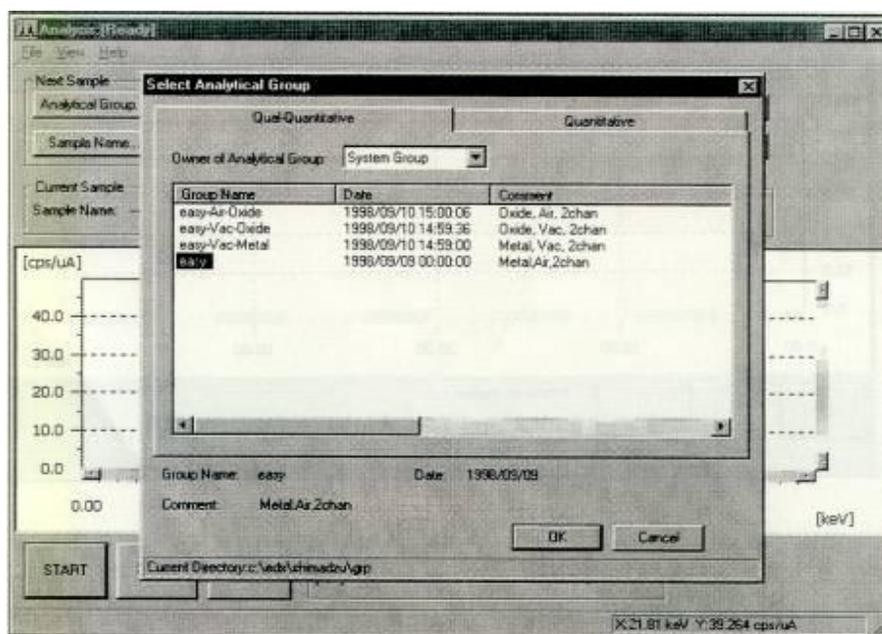


Figura 36. Selección del Grupo Analítico.

Elegir la opción del análisis por las pestañas superiores de esta ventana, dependiendo del material que vas a analizar escoger el Group Name, (si se va a analizar por curva de calibración hacer clic en el grupo cuantitativo, seleccionar el material de interes), y dar OK.

Sample Name

Sample Name: @edx

Comment: Metal,Air,2chan

Operator:

Position: 1

Fixed Value... OK Cancel

Figura 37. Nombre de la Muestra

Para identificar la muestra dar clic en “Sample Name”, colocar el nombre, comentario y operador. Dar OK, automáticamente esta ventana cerrara y con las condiciones del análisis establecidas el equipo esta apto para efectuar el análisis.

Introducir la muestra en la cámara del equipo y dar clic en START (automáticamente se cierra la cámara) y al terminar el análisis se abre; en la pantalla aparece una ventana con los resultados obtenidos del análisis “Result Display”. Si se desean impresos en esta ventana dar clic en “Print”.

Result Display

Last Result Recent Result

Qualitative Result

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int. (cps/uA)
---------	------	-----	-------------------

Quantitative Result

Analyte	Result	Std.Dev. Proc.-Calc. Line	Int. (cps/uA)
---------	--------	---------------------------	---------------

Print Clear

Figura 38. Tabla de Resultados.



A-4. Método de “cementado” para la manufactura del catalizador.

La manufactura del catalizador se realizó llevando a cabo la aplicación de un método bastante utilizado dentro de la industria de la construcción, enfocado hacia la obtención de piezas catalíticas estructuralmente estables. A continuación se presenta el procedimiento de cementado.

1. Disponer las cantidades de cenizas tratadas, arcilla gres y agua destilada.
2. Mezclar la arcilla con las cenizas en una relación másica de 20/80 (cenizas/arcilla).
3. Homogeneizar la mezcla sólida.
4. Agregar agua destilada de manera progresiva y comenzar el amasado paulatino.
5. Continuar el amasado hasta alcanzar el punto de barbotina, es decir, hasta alcanzar una maleabilidad y moldeabilidad suficiente para darle forma a las piezas.
6. Dejar reposar la mezcla por aproximadamente 30 minutos.
7. Repetir nuevamente el amasado para evitar el endurecimiento.
8. Disponer los moldes para las piezas.
9. Darle forma a las piezas mediante los moldes. Tomar aproximadamente 100 g de la mezcla y moldear hasta obtener la forma de anillos rasching, con superficie y acabado uniforme.
10. Dejar reposar las piezas por aproximadamente 30 minutos.
11. Exponer las piezas al efecto térmico del sol durante 12 horas.
12. Verificar la integridad de las piezas.
13. Exponer las piezas a temperaturas ambientales bajas (nocturnas) durante 1 horas.
14. Verificar la integridad de las piezas.
15. Exponer las piezas al efecto térmico del sol, durante 24 horas para asegurar su compactación, deshidratación parcial y estabilidad estructural para el proceso de horneado.
16. Verificar la integridad de las piezas.

APÉNDICE B

CÁLCULOS TÍPICOS

A continuación se presentan los cálculos realizados para la determinación de los valores de las variables involucradas en el análisis de los resultados.

1.- Determinación de masa de compuestos eliminada.

$$m_{ce} = m_i - m_{dc} \quad (I)$$

Donde:

m_{ce} : masa de compuestos eliminados, kg.

m_i : masa inicial antes de la desulfuración, kg.

m_{dc} : masa después de la desulfuración, kg.

$$m_{ce} = (8,3000 - 5,3550)kg$$

$$m_{ce} = 2,9450 kg$$

Calculo del error por propagación de errores:

$$\Delta m_{ce} = \Delta m_i - \Delta m_{dc}$$

$$\Delta m_{ce} = (0,0005 - 0,0005)kg$$

$$\Delta m_{ce} = 0,001 kg$$

$$m_{ce} = (2,945 \pm 0,001) kg$$

2.- Porcentaje de masa de compuestos eliminada.

$$\% C_e = \frac{m_{ce}}{m_i} \times 100 \quad (II)$$

Donde:

$\% C_e$: porcentaje de compuestos orgánicos eliminados, %.

$$\% C_e = \frac{2,9450}{8,3000} \times 100$$

$$\% C_e = 35,4819\%$$

Calculo del error por propagación de errores:

$$\Delta \% C_e = \left(\frac{\Delta m_i}{m_i} + \frac{\Delta m_{dc}}{m_{dc}} \right) \times \% C_e$$

$$\Delta \% C_e = \left(\frac{0,0005}{8,3000} + \frac{0,0005}{5,3550} \right) \times 35,4819$$

$$\Delta \% C_e = 0,005\%$$

$$\% C_e = (35,482 \pm 0,005)\%$$

3.- Porcentaje específico de compuestos químicos azufrados eliminados.

$$\%E = \frac{\%i - \%f}{\%i} \times 100 \quad (\text{III})$$

Donde:

$\%E$: porcentaje específico de compuestos azufrados eliminados, %.

$\%i$: porcentaje inicial de compuestos azufrados en las cenizas, %.

$\%f$: porcentaje final de compuestos azufrados en las cenizas, %.

$$\%E = \frac{47,226 - 4,655}{47,226} \times 100$$

$$\%E = 90,1431\%$$

Calculo del error por propagación de errores:

$$\Delta\%E = \left(\frac{\Delta\%i}{\%i} + \frac{\Delta\%f}{\%f} \right) \times \%E$$

$$\Delta\%E = \left(\frac{0,001}{47,226} + \frac{0,001}{4,655} \right) \times 90,1431\%$$

$$\Delta\%E = 0,02\%$$

$$\%E = (90,14 \pm 0,02)\%$$

4.- Cálculo de la energía necesaria para la cocción de los catalizadores.

$$P = V \times I \times t \quad (\text{IV})$$

Donde:

P : potencia que se necesita para la cocción de los catalizadores, Watt.

V : voltaje, Volt.

I : corriente, A.

t : tiempo de cocción, h.

$$P = 110\text{volt} \times 4,5\text{A} \times 1\text{h}$$

$$P = 495 \text{ W.h} \approx 0,495\text{Kw.h}$$

5.- Determinación del costo total.

$$C_{Total} = C_a + C_{pa} + C_E + C_{MO} + C_{gas} \quad (\text{V})$$

Donde:

C_{Total} : costo total, \$.



C_a : costo de la arcilla, \$.

C_{pa} : costo de la parte activa, \$.

C_E : costo de energía eléctrica, \$.

C_{MO} : costo de mano de obra, \$.

C_{gas} : costo de gas, \$.

$$C_{Total} = 0,93\$ + 0,23\$ + 0,09 \frac{\$}{Kw.h} \times 0,495 Kw.h + 1,07\$ + 0,02\$$$

$$C_{Total} = 2,29 \$6$$

6.- Cálculo de los moles de SO_3 formados en la reacción.

$$n_{SO_3} = V_{H_2O} \times M_{H_2SO_4} \quad (VI)$$

Donde:

n_{SO_3} : moles de SO_3 formados, mol.

V_{H_2O} : volumen de agua contenida en la recolección de SO_3 , L.

$M_{H_2SO_4}$: molaridad de del ácido sulfúrico, mol/L.

$$n_{SO_3} = 1000L \times 0,0235 mol/L$$

$$n_{SO_3} = 23,50 mol$$

7.- Cálculo de los moles de SO_2 cargados al reactor.

$$n_{SO_2} = \frac{(S_{ch} - S_r) \times 1000}{32} \quad (VII)$$

Donde:

n_{SO_2} : moles de SO_2 cargados al reactor, mol.

S_{ch} : azufre cargados al horno, kg.

S_R : azufre residual, kg.

$$n_{SO_2} = \frac{(1 - 0) \times 1000}{32}$$

$$n_{SO_2} = 31,25 mol$$

8.- Cálculo de conversión de la reacción.

$$\%C = \frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}} \times 100 \quad (\text{VIII})$$

Donde:

$\%C$: conversión de la reacción, %.

$$\%C = \frac{23,50}{31,25} \times 100$$

$$\%C = 75,2$$

9.- Cálculo del rendimiento de la reacción.

$$\%R = \frac{n_{reales}}{n_{ideales}} \times 100 \quad (\text{IX})$$

Donde:

$\%R$: rendimiento de la reacción, %.

n_{reales} : moles reales convertidos, mol.

$n_{ideales}$: moles ideales, mol.

$$\%R = \frac{23,50}{31,25} \times 100$$

$$\%R = 75,2$$

Cálculo de error asociado:

$$\Delta\%R = \left(\frac{\Delta n_{SO_3}}{n_{SO_3}} + \frac{\Delta n_{SO_2}}{n_{SO_2}} \right) \times \%R$$

$$\Delta\%R = \left(\frac{0,039}{23,5} + \frac{0,015}{31,25} \right) \times 76,8$$

$$\Delta\%R = 0,2$$

$$\%R = (76,8 \pm 0,02)\%$$

10.- Cálculo del valor medio de las corridas realizadas.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (\text{X})$$

Donde:

\bar{x} : Valor medio de conversión entre las corridas realizadas, Adim.

x_i : Valor i de cada corrida realizada, Adim.

n : Número de corridas, Adim.

$$\bar{x} = \frac{\sum(75,20 + 75,84 + 79,36)}{3}$$
$$\bar{x} = 72,80$$

11.- Cálculo de la desviación estándar.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (\text{XI})$$

Donde:

S : Desviación estándar, Adim.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(75,20 - 72,80)^2 + (75,84 - 72,80)^2 + (79,36 - 72,80)^2}{3}}$$

$$S = 2,24 \text{ Adim}$$

12.- Cálculo de los límites de confianza.

$$lc = \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} \quad (\text{XII})$$

Donde:

lc : límites de confianza, Adim.

t : valor "t" o nivel de probabilidad, 95%.

$$lc = \pm \frac{4,3 \times 2,24}{\sqrt{3}}$$

$$lc = \pm 5,56$$

$$\text{Intervalo de confianza} = (71,24 ; 82,36)$$

De la misma forma se calculó el intervalo de confianza para los valores de rendimiento obtenidos en las y tres corridas.

13.- Ahorro en precio.

$$A_p = C_{imp} - C_T \quad (\text{XIII})$$

Donde:

A_p : ahorro en precio, \$.

C_{imp} : costo de importación del catalizador, \$.

$$A_p = (4,5 - 2,29)\$$$

$$A_p = 2,21\$$$

14.- Cálculos de los beneficios totales.

$$B_T = A_p + A_{ii} + A_{cf} \quad (\text{XIV})$$

Donde:

B_T : ahorro respecto al costo de otros catalizadores, \$.

A_{ii} : ahorro en impuestos de importación, \$.

A_{cf} : ahorro en costos de flete, \$.

$$B_T = 2,21\$ + 1\$ + 0,03\$$$

$$B_T = 3,24\$$$

15.- Determinación de la relación beneficio/costo.

$$R_{B/C} = \frac{B_T}{C} \quad (\text{XV})$$

Donde:

$R_{(B/C)}$: relación beneficio-costo, Adim.

C : costo total de manufactura, \$.

$$R_{B/C} = 3,24/2,29$$

$$R_{B/C} = 1,41$$

$$\text{Beneficios} = 1,41 * \text{Costo}$$

17.- Calculo de la presión corregida.

$$P_c = P_{Leida} - C_T + C_G$$

Donde:

P_c : Presión corregida, mmHg.

C_T : Corrección por temperatura, Adim.

C_G : Corrección por gravedad, Adim.

$$P_c = 709,05 - 3,33 + (-1,79)$$

$$P_c = 703,93 \text{ mmHg}$$



APÉNDICE C ANEXOS

C-1. Reportes del análisis por fluorescencia de rayos X, emitidos por el equipo SHIMADZU EDX-900.

C-1.1 Reporte de resultados para la muestra de cenizas antes del tratamiento (cenizas sin calcinar).

The screenshot shows the 'Result Display' window of the EDX-900 software. It contains the following information:

Sample Information:
 Sample : CENIZAS SIN CALCINAR
 Operator:
 Comment : VICTOR RAMOS
 Group : easy-Air-Oxide
 Date : 2012-05-22 16:35:53

Measurement Condition:
 Instrument: EDX900C Atmosphere: Air Collimator: 10(mm) Spin: Off

Analyte	TG kV	uA	FI Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time(sec)	D.T. (%)
Ti-U	Rh 50	227-Auto	-- 0 - 40	0.0 - 40.0	Real - 100	24
Na-Sc	Rh 15	1000-Auto	-- 0 - 20	0.0 - 4.4	Real - 100	14

Qualitative Result:
 Element: S , Rh, V , Ca, Ba, Fe, Ni, Cu, Zn, W , Sr, Mo, K

Peak List:

Channel	Line	keV	Net Int. (cps/uA)
Ti-U	S Ka	2.30	6.724
	RhLa	2.70	0.580
	RhLb2	2.94	0.511
	V KaESC	3.22	0.342
	CaKa	3.68	4.060
	CaKb	4.02	0.603
	BaLa	4.50	0.361 QF
	BaLb1	4.82	0.188
	V Ka	4.94	54.191 QF
	V Kb	5.42	7.858
	BaLg4	5.90	0.000
	FeKa	6.40	58.106 QF
	FeKb	7.04	9.633
	MiKa	7.48	33.963 QF
	CuKa	7.96	0.593 QF

At the bottom of the window, there are 'Print' and 'Clear' buttons. The Windows taskbar at the bottom shows the 'Inicio' button and several open applications including 'El Blog de La...', 'EDX-Main Menu', 'Machine Control', 'Analysis:[Rea...', 'Result: Display', and 'Documento1 ...'. The system clock shows 4:42 PM on 5/22/2012.



Result Display

Last Result
Recent Result

RhKa	20.22	4.124		
RhKbC	21.42	1.940		
RhKb	22.74	0.585		
----	39.88	0.063		

Na-Sc	V La	0.56	0.073	
	FeLa	0.76	0.010	
	S Ka	2.31	3.416	QF
	S Kb	2.50	0.235	
	RhLa	2.69	0.255	
	RhLb2	2.97	0.225	
	V KaESC	3.20	0.072	
	K Ka	3.33	0.052	QF
	CaKa	3.70	1.552	QF
	CaKb	4.02	0.237	
	V Ka	4.95	14.008	
	V Kb	5.43	2.299	
	FeKa	6.40	9.119	
	FeKb	7.06	1.467	
	NiKa	7.47	4.066	
	NiKb	8.26	0.663	

Quantitative Result				

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc. Line	Int. (cps/uA)

S03	47.226 %	(0.095)	Quan-FP S Ka	3.416
V205	27.473 %	(0.029)	Quan-FP V Ka	54.191
Fe203	13.357 %	(0.014)	Quan-FP FeKa	58.106
Ni0	5.576 %	(0.008)	Quan-FP NiKa	33.963
Ca0	5.414 %	(0.017)	Quan-FP CaKa	1.552
Ba0	0.469 %	(0.018)	Quan-FP BaLa	0.361
K20	0.299 %	(0.014)	Quan-FP K Ka	0.052
Cu0	0.071 %	(0.003)	Quan-FP CuKa	0.593
Zn0	0.054 %	(0.003)	Quan-FP ZnKa	0.472
Mo03	0.032 %	(0.002)	Quan-FP MoKa	0.486
Sr0	0.029 %	(0.002)	Quan-FP SrKa	0.509

Print Clear

Inicio | El Blog de La... | EDX-Main Menu | Machine Control | Analysis:[Rea... | Result Display | Documento1 ... | ES | 4:43 PM



C-1.2 Reporte de resultados para la muestra de cenizas después del tratamiento (cenizas calcinadas).

The screenshot shows the 'Result Display' window with the following content:

Sample : CENIZAS CALCINADAS
Operator:
Comment : VICTOR RAMOS
Group : easy-Air-Oxide
Date : 2012-05-22 16:43:44

Measurement Condition

Instrument: EDX900C Atmosphere: Air Collimator: 10(mm) Spin: Off

Analyte	TG keV	uA	FI Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time(sec)	D.T. (%)
Ti-U	Rh 50	397-Auto	-- 0 - 40	0.0 - 40.0	Real - 100	26
Na-Sc	Rh 15	1000-Auto	-- 0 - 20	0.0 - 4.4	Real - 100	9

Qualitative Result

Element: Cl, S , Ca, Sc, Fe, V , Cr, Mn, Tb, Ni, U , Pb, Br, Ac, Sr, Zr, Mo
Rh, Sn, Te, Ce

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int. (cps/uA)	
Ti-U	ClKaESC	0.86	0.480	
	S Ka	2.28	1.947	
	ClKa	2.62	40.402	qf
	CaKa	3.68	0.604	
	CaKb	4.00	0.091	
	ScKa	4.00	0.033	qf
	FeKaESC	4.60	0.098	
	V Ka	4.94	3.522	QF
	V Kb	5.42	0.493	
	CrKa	5.42	0.341	QF
	CrKb	5.90	0.051	
	MnKa	5.90	0.147	QF
	FeKa	6.40	15.900	QF
	FeKb	7.04	2.578	

Print Clear

Windows taskbar: Inicio, El Blog de La..., EDX-Main Menu, Machine Control, Analysis:[Rea..., Result Display, Documento1 ..., ES, 4:49 PM



Result Display

Last Result
Recent Result

RhLa	2.63	17.745	
RhLb1	2.83	2.108	
V KaESC	3.20	0.018	
CaKa	3.69	0.212	QF
CaKb	4.03	0.033	
TeLb1	4.03	0.032	
V Ka	4.96	0.798	
CeLb1	5.22	0.028	
V Kb	5.44	0.120	
CrKa	5.44	0.037	
FeKa	6.40	2.218	
FeKb	7.06	0.333	
TbLb1	7.06	0.116	
NiKa	7.47	0.543	
NiKb	8.28	0.119	
----	9.69	0.060	

Quantitative Result

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Cl	85.563 %	(0.079)	Quan-FP	ClKa	40.402
S03	4.655 %	(0.034)	Quan-FP	S Ka	0.682
Fe203	3.721 %	(0.006)	Quan-FP	FeKa	15.900
V205	2.992 %	(0.011)	Quan-FP	V Ka	3.522
Ca0	1.504 %	(0.014)	Quan-FP	CaKa	0.212
Ni0	0.710 %	(0.002)	Quan-FP	NiKa	5.333
W03	0.412 %	(0.004)	Quan-FP	W La	1.934
Cr203	0.158 %	(0.004)	Quan-FP	CrKa	0.341
Zr02	0.061 %	(0.001)	Quan-FP	ZrKa	1.430
Ac	0.047 %	(0.001)	Quan-FP	AcLa	0.732
Mn0	0.044 %	(0.003)	Quan-FP	MnKa	0.147
Sn02	0.043 %	(0.003)	Quan-FP	SnKa	0.177
Sc203	0.040 %	(0.001)	Quan-FP	ScKa	0.033
Mo03	0.020 %	(0.001)	Quan-FP	MoKa	0.448
Br	0.019 %	(0.001)	Quan-FP	BrKa	0.454
Sr0	0.012 %	(0.001)	Quan-FP	SrKa	0.298

Print Clear

Inicio | El Blog de La... | EDX-Main Menu | Machine Control | Analysis:[Rea... | Result Display | Documento1 ... | ES | 4:49 PM



C-1.2 Reporte de resultados para la muestra de catalizador.

The screenshot shows a software window titled "Result Display" with two tabs: "Last Result" and "Recent Result". The "Last Result" tab is active and displays the following information:

Sample : CATALIZADOR
Operator:
Comment : VICTOR RAMOS
Group : easy-Air-Oxide
Date : 2012-05-22 16:51:27

Measurement Condition

Instrument: EDX900C Atmosphere: Air Collimator: 10(mm) Spin: Off

Analyte	TG kV	uA	FI Acq.(keV)	Anal.(keV)	Time(sec)	D.T.(%)
Ti-U	Rh 50	427-Auto	-- 0 - 40	0.0 - 40.0	Real - 100	25
Na-Sc	Rh 15	1000-Auto	-- 0 - 20	0.0 - 4.4	Real - 100	6

Qualitative Result

Element: Al, Rb, Si, Pb, S, Rh, Ac, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn
Ir, Au, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, Ar

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int. (cps/uA)	
Ti-U	AlKa	1.44	0.120	
	RbLa	1.72	1.530	
	SiKa	1.72	0.588	
	PbMa	2.30	0.148	
	S Ka	2.30	0.082	
	RhLa	2.68	0.489	
	AcMa	2.94	0.561	
	K Ka	3.30	2.639	
	K Kb	3.58	0.310	
	CaKa	3.68	1.737	
	CaKb	4.02	0.247	
	TiKa	4.50	4.592	QF
	TiKb	4.94	0.643	
	V Ka	4.94	1.947	QF

At the bottom of the window, there are "Print" and "Clear" buttons. The Windows taskbar at the bottom shows the Start button, several open applications (including "El Blog de Laxmi", "EDX-Main Menu", "Machine Control", and "2 MS"), and the system tray with the time 4:57 PM.



Result Display

Last Result			Recent Result		
CaKb	4.02	0.096			
TiKa	4.51	1.413			
TiKb	4.95	0.212			
V Ka	4.95	0.487			
V Kb	5.42	0.073			
CrKa	5.42	0.039			
FeKa	6.40	5.175			
FeKb	7.06	0.825			
----	7.48	0.171			
ZnKa	8.62	0.098			

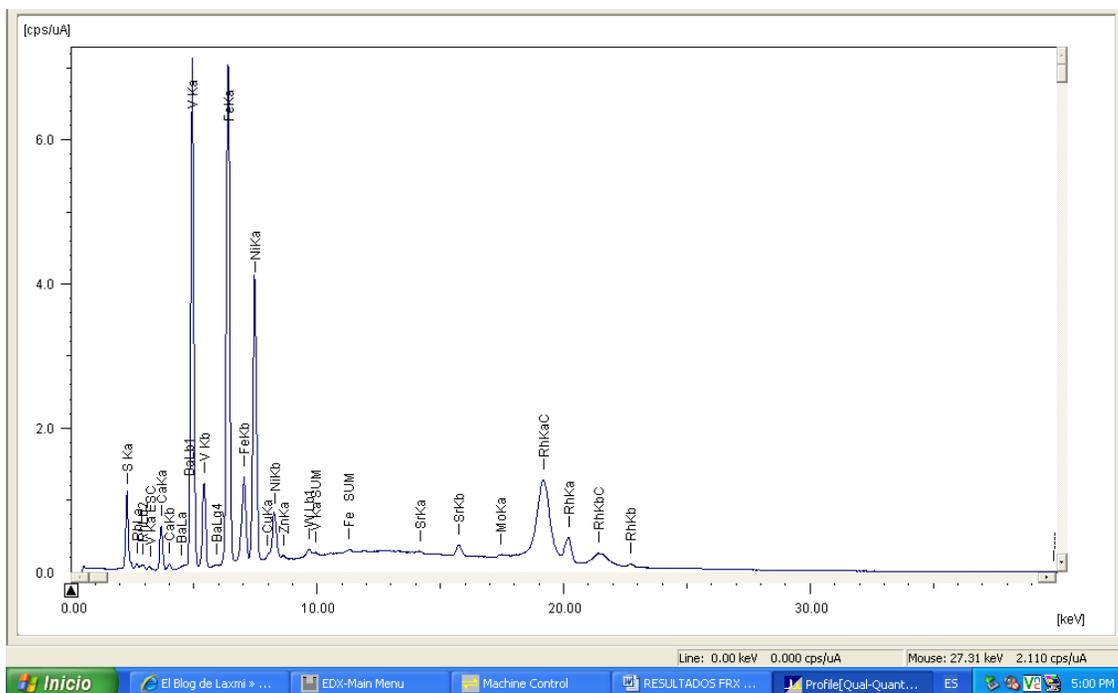
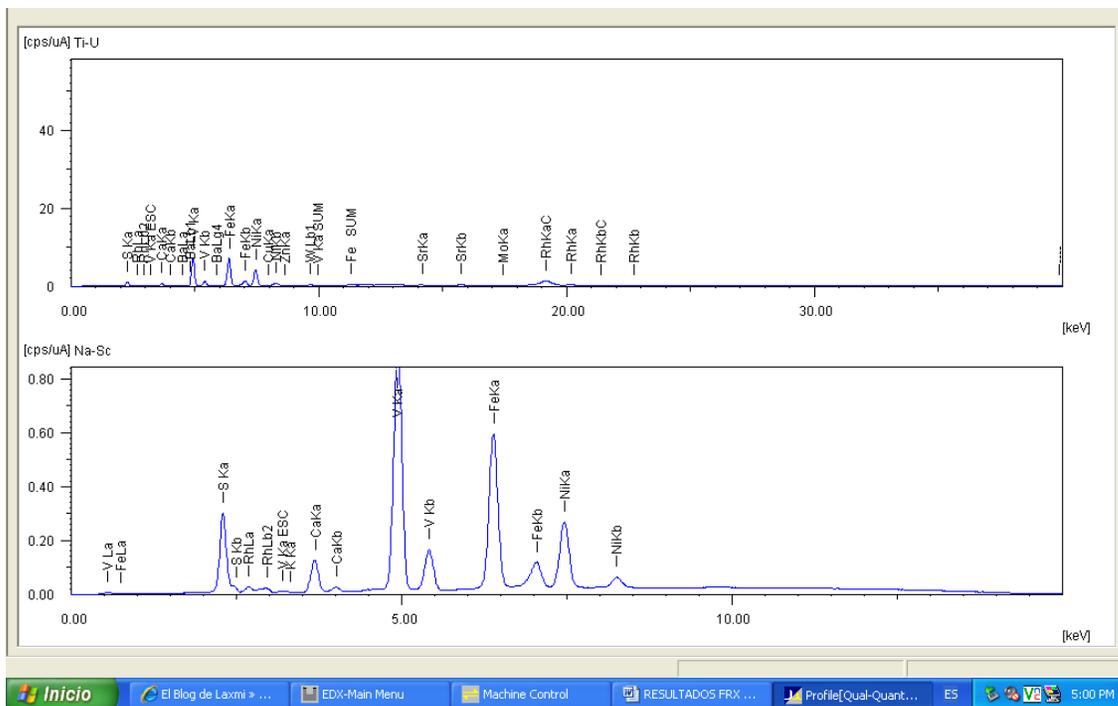
Quantitative Result

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Si02	50.281 %	(0.175)	Quan-FP	SiKa	1.057
Al2O3	42.998 %	(0.834)	Quan-FP	AlKa	0.076
V2O5	5.113 %	(0.001)	Quan-FP	V Ka	1.947
K2O	0.957 %	(0.003)	Quan-FP	K Ka	1.142
Fe2O3	0.475 %	(0.000)	Quan-FP	FeKa	31.654
SO3	0.399 %	(0.005)	Quan-FP	S Ka	0.136
TiO2	0.387 %	(0.001)	Quan-FP	TiKa	4.592
CaO	0.121 %	(0.002)	Quan-FP	CaKa	0.643
ZrO2	0.014 %	(0.000)	Quan-FP	ZrKa	6.093
NiO	0.011 %	(0.000)	Quan-FP	NiKa	1.355
Cr2O3	0.010 %	(0.000)	Quan-FP	CrKa	0.307
ZnO	0.007 %	(0.000)	Quan-FP	ZnKa	1.374
SrO	0.005 %	(0.000)	Quan-FP	SrKa	2.434
PbO	0.004 %	(0.000)	Quan-FP	PbLb1	0.708
CuO	0.004 %	(0.000)	Quan-FP	CuKa	0.678
Rb2O	0.003 %	(0.000)	Quan-FP	RbKa	1.524
MnO	0.003 %	(0.000)	Quan-FP	MnKa	0.141
SnO2	0.003 %	(0.000)	Quan-FP	SnKa	0.176
Ir2O3	0.002 %	(0.000)	Quan-FP	IrLa	0.213
Y2O3	0.001 %	(0.000)	Quan-FP	Y Ka	0.564
Au2O	0.001 %	(0.000)	Quan-FP	AuLa	0.188
NbO	0.001 %	(0.000)	Quan-FP	NbKa	0.452

Print Clear

Windows Taskbar: Inicio | El Blog de Laxmi > ... | EDX-Main Menu | Machine Control | 2 MS | Documento1 - Micr... | ES | 4:58 PM

C-1.3 Curvas de muestreo del analizador de rayos X SHIMADZU EDX-900.



**REFERENCIAS**

- [1] PEÑA, L. y col. (2004). “Efectos de las variables operacionales e la lixiviación acida de metales pesador, presentes en el fly ash”. La universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería
- [2] VALBUENA E., VELÁZQUEZ A. (2000) “Recuperación del Vanadio por lixiviación acida de las cenizas del Fuel oil”. La universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería.
- [3] AGUILERA, L. CHÁVEZ, A. (2003). “Evaluar la oxidación catalítica del etanol al variar formas geométricas del catalizador de V_2O_5 soportado en SiO_2/Al_2O_3 , empacado en un reactor de lecho fijo”. Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Valencia, Venezuela.
- [4] VEGAS, H. (2002). “Disposición de los residuos generados por la combustión del fuel-oil en un planta termoeléctrica”. La Universidad del Zulia. Facultad de Ingeniería.
- [5] ACOSTA, M. ZANOTTY, A. (2003) “Desarrollo de un catalizador para reacciones orgánicas basado en la ceniza de combustión del fuel oil (oxidación del etanol mediante catálisis heterogénea)”. Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Valencia, Venezuela.
- [6] KHORFAN, S., WAHOUD, A. y REDA, Y (2002). “Recuperación de pentóxido de vanadio de los catalizadores agotados en la manufactura del ácido sulfúrico”. Periódica polytechnica ser. Chem. Eng. Vol. 45, no. 2. Damasco, Siria.
- [7] LOZANO L. (1999). “Recuperación de Vanadio de catalizadores agotados”. Universidad Politécnica de Cartagena. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Cartagena, Colombia.
- [8] AKITA, S., MAEDA, T. y TAKEUCHI, H. (2004). “Recovery of Vanadium and Nickel in fly ash from heavy oil”. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Páginas 310-345.
- [9] SAMPIERI, R. (2006). Metodología de la Investigación. Editorial Mc Graw-Hill Interamericana. (4ª edición). México.
- [10] Enrique C. B. (2008). Ingeniería química y procesos catalíticos. Disponible: <http://enriquecb.wordpress.com/2008/07/16/catalisis>. [Consultado el 04/02/2012].



[11]Valenzuela Leyva M (2010). Catálisis. Disponible:
<http://www.slideshare.net/GRESIQ/catlisis>. [Consultado 05/02/2012].

[12] María Cecilia Valentinuzzi, (2009). Análisis por fluorescencia de rayos x. Disponible:
<http://www.rpsqualitas.es/documentacion/downloads/instrumental>. [Consultado 17/03/2012].

[13] Cristian González (2004). Análisis catalítico de la producción de ácido sulfúrico por el método de contacto. Disponible en: http://www.scribd.com/cristiang_21/d/45016056-Catalisis-Produccion-de-H2SO4. [Consultado 18/03/2012].

[14] <http://www.ciber-arte.com/escultura/hierro.htm>. Consultado 24/03/2012. *El Hierro*.

[15] http://www.diytrade.com/china/pd/3276460/Sulphuric_acid_catalyst. Consultado 29/05/2012.

[16] http://www.snconsult.com/noticias_detalle.php?idnoticia=228
<http://www.el-carabobeno.com/impreso/articulo/puntos-de-la-taza-inflacionariatransportistas-agranel-acordaron-aumento-del-30-en-tarifas-para-fletes>

[17] Lauro Soto (2009). Disponible en:
<http://www.mitecnologico.com/im/Main/ProduccionDeArrabioYProcesosDeAceracion?p=1>.
[Consultado 17/03/2012].



Referencias

