

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**DISEÑO DE UNA PLANTA DE RECUPERACIÓN DE PLATINO A
PARTIR DE UN CATALIZADOR QUE FUE UTILIZADO EN LA
UNIDAD DE CONTINUOUS CATALYTIC REFORMING (CCR)**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

**MARÍA JOSÉ VALLEJO PÉREZ
(majo2314@hotmail.com)**

**DIRECTORA: ING. DIANA ENDARA (Ph.D.)
(endara.diana@gmail.com)**

Quito, agosto del 2014

© Escuela Politécnica Nacional (2014)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, María José Vallejo Pérez, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

María José Vallejo Pérez

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por María José Vallejo Pérez, bajo mi supervisión.

**Ing. Diana Endara (Ph. D.)
DIRECTORA DE PROYECTO**

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto (PIS 13-06), que se ejecutó en el Departamento de Metalurgia Extractiva.

AGRADECIMIENTO

A Dios por ser mi fortaleza e inspiración a cada momento difícil, por ser mi guía durante toda mi vida y por poner siempre en mi camino gente extraordinaria.

A los profesionales de la Refinería de Esmeraldas quienes me facilitaron la información y el material necesarios para esta investigación, especialmente al Dr. Edward Jiménez y Rubén Vásquez por su importante ayuda.

A mis queridos Inges: Dianita, Eli, Ernesto, Alicia, Pato Vallejo por ser mi guía y camino a seguir; les admiro mucho y gracias por compartir conmigo su tiempo y conocimientos.

A mí querida mami Paty y querido papi Pedro, mis hermanos Martín e Israel y toda mi familia que siempre me apoyaron y brindaron su cariño, gracias por estar siempre a mi lado y ser mi soporte y darme cariño en las buenas y malas situaciones. Por haber disfrutado junto a mí mis triunfos y por haberme animado en mis caídas.

A mi amor Julián por haber estado conmigo, comprenderme y apoyarme. Crecimos juntos y hoy te agradezco por ser mi alegría.

A mis amigas de la Escuela Politécnica Nacional, especialmente a Vale, Carina, Jenny, Belén, Mayrita, Ibeth, Eli y amigas del fútbol por haberme escuchado y apoyado en toda mis locuras.

A mis queridos amigos del DEMEX, señor Verito, don Kleverin, Eve, Pauli y mis amigos tesistas, Caro, Luchito, Mishu, Adrian, Anilú, Rody, Sebas, Gato con quienes compartí momentos gratos y de alegría.

DEDICATORIA

A mi familia y amigos por todo su apoyo y por alentarme a nunca rendirme y seguir mis sueños.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	xviii
INTRODUCCIÓN	xx
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Catalizadores de platino, propiedades, características y su utilización en la industria petrolera	1
1.1.1 Catálisis y catalizadores	1
1.1.1.1 Catálisis	1
1.1.1.2 Catálisis heterogénea	1
1.1.1.3 Definición de catalizador	3
1.1.2 Propiedades del catalizador	3
1.1.2.1 La actividad catalítica	4
1.1.2.2 La selectividad	4
1.1.2.3 Estabilidad	5
1.1.3 Componentes del catalizador	5
1.1.3.1 Agente activo	5
1.1.3.2 El soporte	6
1.1.3.3 Promotores	7
1.1.4 Caracterización de los catalizadores	8
1.1.4.1 Caracterización física	8
1.1.4.2 Caracterización química	9
1.1.5 Tipos de catalizadores heterogéneos	10
1.1.5.1 Los catalizadores porosos	10
1.1.5.2 Catalizadores soportados	10
1.1.5.3 Catalizadores no soportados	11
1.1.5.4 Catalizadores según la reacción química en la que intervienen	11
1.1.6 Desactivación de los catalizadores	11
1.1.6.1 Envejecimiento	12
1.1.6.2 Envenenamiento	12
1.1.6.3 Contaminación o coquización	12
1.1.7 Catalizadores en la industria petrolera	13
1.1.7.1 Importancia de los catalizadores en la industria petrolera	13
1.1.7.2 Función de los metales como agentes activos en los procesos de refinación	14
1.1.8 Unidad de reformado catalítico continuo (CCR)	14
1.1.8.1 Descripción del proceso de reformado catalítico continuo	15
1.1.8.2 Reacciones del proceso de reformado catalítico continuo (CCR)	17

1.1.9	Descripción del catalizador CR-201 utilizado en la unidad de CCR	18
1.1.9.1	Alúmina como soporte del catalizador CR-201	19
1.1.9.2	Platino como agente activo del catalizador CR-201	20
1.2	Métodos de recuperación de platino de catalizadores gastados	21
1.2.1	Reciclaje de catalizadores de platino de la industria de la refinación	22
1.2.2	Proceso pirometalúrgico para obtención de metales preciosos	24
1.2.2.1	Fusión	25
1.2.2.2	Copelación	25
1.2.2.3	Fundentes	25
1.2.2.4	Sales de cloro como carga fundente	27
1.2.2.5	Escorias	28
1.2.2.6	Colectores de platino	30
1.2.3	Proceso hidrometalúrgico para la obtención de platino	32
1.2.3.1	Lixiviación de platino con agua regia	32
1.2.3.2	Electrorecuperación para la obtención de platino	33
1.2.3.2.1	Celdas electrolíticas para la electro obtención de metales	34
1.2.3.2.2	Leyes de Faraday	35
1.2.3.2.3	Eficiencia de corriente (η)	37
1.2.3.2.4	Diagrama Eh-pH del platino (Diagrama de Pourbaix)	37
1.2.3.2.5	El rol de la química de coordinación en la electrorecuperación	38
1.2.3.2.6	Reacciones de electrodeposición de platino	38
2.	PARTE EXPERIMENTAL	40
2.1	Caracterización física-química y mineralógica del catalizador usado de la unidad de continuous catalytic reforming (CCR)	41
2.1.1	Caracterización física del catalizador de platino	41
2.1.1.1	Determinación de densidad real y densidad aparente del catalizador gastado	42
2.1.1.2	Determinación del área superficial, tamaño de poro, la porosidad y la distribución del tamaño de poro	42
2.1.2	Caracterización química del catalizador de platino	42
2.1.2.1	Determinación de la cantidad de volátiles	43
2.1.2.2	Determinación de la composición química por microscopía electrónica de barrido (MEB)	43
2.1.2.3	Determinación de la composición química por disgregación en microondas y lectura en el equipo de absorción atómica	43
2.1.2.4	Determinación de la cantidad de platino por ensayo al fuego	43
2.1.3	Caracterización mineralógica del catalizador de platino	44

2.2	Evaluación mediante pruebas pirometalúrgicas de la recuperación de platino del catalizador usado	44
2.2.1	Ensayos para la evaluación de la aplicación de un tratamiento térmico al catalizador previo a la fusión	45
2.2.2	Ensayos para la evaluación de la influencia de la variación de la cantidad de bórax y óxido de plomo en la carga fundente	45
2.2.3	Ensayos para la evaluación de la influencia de la adición de las sales de cloro en la carga fundente	46
2.2.4	Ensayos para la evaluación de la influencia de eliminar el nitrato de potasio y el carbonato de calcio de la carga fundente	47
2.2.5	Ensayos para la evaluación de la influencia de la disminución de bórax y el aumento de sales en la carga fundente	47
2.2.6	Evaluación de la plata metálica como colector de platino en la carga fundente	48
2.2.7	Evaluación de plomo como colector de platino en la carga fundente	48
2.2.8	Evaluación del cobre como colector de platino en la carga fundente	49
2.3	Evaluación mediante pruebas hidrometalúrgicas de la recuperación de platino del catalizador usado	49
2.3.1	Recuperación de platino mediante lixiviaciones ácidas	50
2.3.1.1	Evaluación de la influencia del tamaño de partícula y el porcentaje de sólidos en la recuperación de Pt mediante lixiviaciones ácidas	50
2.3.1.2	Influencia de la influencia del tiempo de lixiviación en la recuperación de platino	52
2.3.1.3	Evaluación de la influencia de reemplazar parcialmente el HCl por $AlCl_3$ en la solución lixivante	53
2.3.2	Precipitación selectiva del platino en el lixiviado mediante una solución saturada de cloruro de amonio	55
2.3.3	Evaluación de la electrorecuperación de platino	56
2.4	Definición del diagrama de flujo y dimensionamiento de los equipos para la planta de recuperación de platino de capacidad una tonelada mensual	57
2.5	Evaluación de la factibilidad técnico-económica para la recuperación del platino a partir del catalizador usado	58
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
3.1	Resultados de la caracterización física-química y mineralógica del catalizador usado de la unidad de continuous catalytic reforming (CCR)	59

3.1.1	Resultados de la caracterización física del catalizador de platino	60
3.1.1.1	Resultados de la determinación de la densidad real y densidad aparente del catalizador gastado	60
3.1.1.2	Resultados de la determinación del área superficial, tamaño de poro, la porosidad y la distribución del tamaño de poro	61
3.1.2	Resultados de la caracterización química del catalizador usado en la unidad de CCR	62
3.1.2.1	Resultados de la determinación de la cantidad de volátiles	62
3.1.2.2	Resultados de la determinación de la composición química por microscopía electrónica	63
3.1.2.3	Resultados de la determinación de la composición química por disgregación en microondas y lectura en el Equipo de absorción atómica	64
3.1.2.4	Resultados de la determinación de la cantidad de platino por ensayo al fuego	65
3.1.3	Resultados de la caracterización mineralógica del catalizador gastado	66
3.2	Resultados de la evaluación mediante pruebas pirometalúrgicas de la recuperación de platino del catalizador utilizado en la unidad de CCR	68
3.2.1	Resultados de los ensayos para la evaluación de la aplicación de un tratamiento térmico al catalizador previo a la fusión	68
3.2.2	Resultados de los ensayos para la evaluación de la variación de la cantidad de bórax y óxido de plomo en la carga fundente	72
3.2.3	Resultados de los ensayos para la evaluación de la influencia de la adición de sales de cloro en la carga fundente	73
3.2.4	Resultados de los ensayos para la evaluación de la influencia de eliminar el nitrato de potasio y el carbonato de calcio de la carga fundente	75
3.2.5	Resultados de los ensayos para la evaluación de la influencia de la disminución de bórax y el aumento de sales de cloro en la carga fundente	76
3.2.6	Resultados de los ensayos para la evaluación de la plata metálica como colector de platino en la carga fundente	79
3.2.7	Resultados de los ensayos para la evaluación de plomo como colector de platino en la carga fundente	82
3.2.8	Resultado de los ensayos para la evaluación del cobre como colector de platino en la carga fundente	83
3.3	Resultados de los ensayos para la evaluación mediante pruebas hidrometalúrgicas de la recuperación de platino del catalizador usado	87
3.3.1	Resultados de recuperación de platino mediante lixiviaciones ácidas	87
3.3.1.1	Resultados de la evaluación de la influencia del tamaño de partícula y el porcentaje de sólidos en la	

	recuperación de Pt mediante lixiviaciones ácidas con agua regia	87
3.3.1.2	Resultados de la influencia del tiempo de lixiviación con agua regia en la recuperación de platino	89
3.3.1.3	Resultados de la influencia de reemplazar parcialmente el HCl por una solución de cloruro de aluminio en la solución lixivante	91
3.3.2	Resultados de la precipitación selectiva del platino en el lixiviado mediante una solución saturada de cloruro de amonio	96
3.3.3	Resultados de la evaluación de la electrorecuperación de platino	99
3.4	Definición del diagrama de flujo y dimensionamiento de los equipos para la planta de recuperación de platino de capacidad una tonelada mensual	106
3.5	Resultados de la evaluación de la factibilidad técnico-económica para la recuperación del platino a partir del catalizador usado	122
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	130
4.1	Conclusiones	130
4.2	Recomendaciones	131
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
	ANEXOS	140

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Propiedades físicas de soportes comerciales comunes	7
Tabla 1.2.	Tipos de catalizadores por reacción en la que intervienen	11
Tabla 1.3.	Compuestos de la corriente de alimentación a la CCR	17
Tabla 1.4.	Características y especificaciones del catalizador CR-201 de acuerdo a catálogo	19
Tabla 1.5.	Propiedades del platino	21
Tabla 1.6.	Peso específico de algunos tipos de escorias	30
Tabla 2.1.	Resumen de las características de las muestras analizadas mediante el equipo BET	42
Tabla 2.2.	Características de las muestras de catalizador analizadas mediante MEB	43
Tabla 2.3.	Composición de la carga fundente para la determinación de la cantidad de platino en el catalizador mediante ensayo al fuego	44
Tabla 2.4.	Composición de la carga fundente de los ensayos para la determinación de la influencia de un tratamiento térmico previo a la fusión	45
Tabla 2.5.	Composición de la carga fundente de los ensayos para determinar la influencia de la cantidad de bórax y óxido de plomo	46
Tabla 2.6.	Composición de la carga fundente de los ensayos para determinar la influencia de la adición de las sales de cloro, KCl y NaCl	46
Tabla 2.7.	Composición de la carga fundente de los ensayos para determinar la influencia de eliminar el nitrato de potasio de la carga fundente	47
Tabla 2.8.	Composición de la carga fundente de los ensayos para la determinación de la influencia de la disminución de bórax y el aumento de sales	47
Tabla 2.9.	Composición de la carga fundente de los ensayos de fusión para evaluación de la plata como colector de platino	48
Tabla 2.10.	Composición de la carga fundente de los ensayos para la evaluación de plomo como colector de platino	48

Tabla 2.11.	Composición de las cargas fundentes de los ensayos para la evaluación del cobre como metal colector de platino	49
Tabla 2.12.	Resumen de las condiciones de los ensayos de lixiviación para la evaluación de la influencia del porcentaje de sólidos y tamaño de partícula en la recuperación de Pt a T entre 80 y 85 °C, durante 10 h	51
Tabla 2.13.	Resumen de las condiciones de los ensayos para la evaluación de la influencia del tiempo de lixiviación en la recuperación de Pt a T entre 80 y 85 °C, con catalizador pulverizado (<100 µm)	53
Tabla 2.14.	Resumen de las condiciones de los ensayos para la evaluación de la influencia de reemplazar parcialmente el HCl por una solución 0,2 M de AlCl ₃ en la solución lixivante, con catalizador pulverizado (<100 µm)	54
Tabla 2.15.	Resumen de las condiciones de los ensayos para la evaluación de la influencia de reemplazar parcialmente el HCl por una solución 0,4 M de AlCl ₃ en la solución lixivante, con catalizador pulverizado (<100 µm)	54
Tabla 2.16.	Condiciones de operación para cada densidad de corriente	56
Tabla 3.1.	Resultados de mediciones de tamaño de los pellets del catalizador de CCR	60
Tabla 3.2.	Resultados de la densidad real y aparente del catalizador de la CCR	60
Tabla 3.3.	Resultados obtenidos mediante el equipo BET	61
Tabla 3.4.	Resultados de los ensayos de determinación de la cantidad de volátiles	62
Tabla 3.5.	Resultados del análisis químico elemental semi-cuantitativo del catalizador usado de la unidad de CCR mediante MEB de las muestras C1 y C2	63
Tabla 3.6.	Resultados de los ensayos de disgregación ácida en microondas del catalizador de CCR	65
Tabla 3.7.	Resultados del contenido de platino por ensayo al fuego	66
Tabla 3.8.	Resultados del porcentaje de recuperación de platino de las muestras M1 y M2	69
Tabla 3.9.	Pesos de regulo y doré de los ensayos M1 y M2	70
Tabla 3.10.	Porcentaje en peso de los elementos encontrados en el doré analizado en MEB	71

Tabla 3.11.	Resultados de porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para determinar la influencia de la cantidad de bórax y óxido de plomo	72
Tabla 3.12.	Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para determinar la influencia de las sales de cloro en la carga fundente	74
Tabla 3.13.	Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para determinar la influencia de eliminar el nitrato de potasio de la caga fundente	75
Tabla 3.14.	Resultados de porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para la determinación de la influencia de la disminución de bórax y el aumento de sales	76
Tabla 3.15.	Resultados de porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para la evaluación de la plata como colector	79
Tabla 3.16.	Resultados de análisis químico elemental semi-cuantitativo del doré de platino de los ensayos M1 y M17 en MEB	81
Tabla 3.17.	Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para evaluación de plomo como colector	82
Tabla 3.18.	Resultados del porcentaje de recuperación de platino para la evaluación del cobre como metal colector de platino	83
Tabla 3.19.	Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos con agua regia 3:1, durante 10 h y agitación constante a 80-85 °C	88
Tabla 3.20.	Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos con agua regia 3:1 a (80-85°C), con agitación constante	90
Tabla 3.21.	Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos con una solución lixivante de HCl(10M)-AlCl ₃ (0,2M)-HNO ₃ (15M) a 80-85 °C	91
Tabla 3.22.	Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos con una solución lixivante de HCl(10M)-AlCl ₃ (0,4M)-HNO ₃ (15M) a 80-85 °C	92
Tabla 3.23.	Resultados de eficiencia de la precipitación selectiva de platino con NH ₄ Cl a partir de las soluciones concentradas de las lixivaciones ácidas	97
Tabla 3.24.	Resultados de la lectura elemental por MEB y el cálculo del porcentaje en peso según estequiometría	98

Tabla 3.25.	Resultados de recuperación de platino y eficiencia de corriente de los ensayos realizados a las densidades de corriente de trabajo	99
Tabla 3.26.	Resultados de análisis en MEB de la composición elemental de los depósitos formados sobre el cátodo a las densidades de corriente de trabajo	102
Tabla 3.27.	Características de producto, materia prima e insumos	107
Tabla 3.28.	Condiciones de operación para el sistema de molienda	108
Tabla 3.29.	Condiciones de operación para la lixiviación del catalizador de la CCR	108
Tabla 3.30.	Condiciones de operación para la filtración y lavado después del proceso de lixiviación	108
Tabla 3.31.	Condiciones de operación para la precipitación de platino	109
Tabla 3.32.	Condiciones de operación de la electrorecuperación de platino	109
Tabla 3.33.	Nomenclatura de los equipos por áreas	110
Tabla 3.34.	Resultados para el área de molienda	113
Tabla 3.35.	Descripción de reactores y tanques del área de lixiviación	115
Tabla 3.36.	Descripción de reactores y tanques del área de precipitación	116
Tabla 3.37.	Resume de resultados del diseño de la celda de electrorecuperación	118
Tabla 3.38.	Balance de energía y resumen de equipos por área	118
Tabla 3.39.	Parámetros del proyecto de inversión para la planta recuperación de platino a partir del catalizador de la unidad de CCR	122
Tabla 3.40.	Detalle del personal de operación y de administración requeridos para la implementación de la planta de recuperación de platino	123
Tabla 3.41.	Costos fijos anuales para la implementación de la planta de recuperación de platino a partir del catalizador	123
Tabla 3.42.	Costos de insumos y servicios	124
Tabla 3.43.	Costo de operación para la planta de recuperación de platino a partir del catalizador	124
Tabla 3.44.	Resumen de costos del proceso de recuperación de platino	125

Tabla 3.45.	Resultados del costo de kg de catalizador procesado y g de platino obtenido	125
Tabla 3.46.	Costo de equipos principales de la planta de recuperación de platino	126
Tabla 3.47.	Detalle de la obra civil requerida para la operación de planta de recuperación de platino a partir del catalizador	126
Tabla 3.48.	Monto total de inversión para la planta de recuperación de platino a partir del catalizador	127
Tabla 3.49.	Resumen de ventas del platino	127
Tabla 3.50.	Flujo de caja considerando un costo del catalizador usado de 100 USD/kg	128
Tabla 3.51.	Valores de TIR y VAN para un flujo de caja considerando un costo de catalizador usado de 100 USD/kg	129
Tabla AII.1.	Resultados de contenido de platino y estaño presentes en el catalizador de la CCR obtenidos por disgregación ácida en microondas	144
Tabla AII.2.	Resultados de contenido de platino en el catalizador de la CCR obtenidos por ensayo al fuego	145
Tabla AVI.1.	Ensayos de recuperación de platino por vía pirometalúrgica	155
Tabla AVI.2.	Ensayos de recuperación de platino por vía pirometalúrgica para cobre como colector	157
Tabla AX.1.	Parámetros para la electrorecuperación a una densidad de corriente de 104 A/m ²	172
Tabla AX.2.	Datos de amperaje, voltaje y pH del ensayo realizado a 104 A/m ²	172
Tabla AX.3.	Resultados de eficiencia de corriente y porcentaje de recuperación de platino para el ensayo a 104 A/m ²	173
Tabla AX.4.	Parámetros para la electrorecuperación a una densidad de corriente de 207 A/m ²	174
Tabla AX.5.	Datos de amperaje, voltaje y pH del ensayo realizado a 207 A/m ²	174
Tabla AX.6.	Resultados de eficiencia de corriente y porcentaje de recuperación de platino para el ensayo a 207 A/m ²	175
Tabla AX.7.	Parámetros para la electrorecuperación a una densidad de corriente de 326 A/m ²	176
Tabla AX.8.	Datos de amperaje, voltaje y pH del ensayo realizado a 326 A/m ²	176

Tabla AX.9. Resultados de eficiencia de corriente y porcentaje de recuperación de platino para el ensayo a 326 A/m^2

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Gráfica de la energía asociada con una reacción catalítica	2
Figura 1.2.	Gráfico generalizado de “volcán” para la actividad catalítica de los metales de transición	6
Figura 1.3.	Gráfica de la actividad del catalizador en función de la fracción de recubrimiento con el promotor (Catalizador sólido de Fe con K como promotor)	7
Figura 1.4.	Triángulo de diseño de un catalizador sólido	9
Figura 1.5.	Flow sheet de la unidad de reformado catalítico continuo (CCR)	16
Figura 1.6.	(a) Reacción de deshidrogenación de alquilciclohexanos a aromáticos, (b) reacción de deshidroisomerización de alquilciclopentanos a aromáticos, (c) reacción de deshidrociclación de parafinas a aromáticos	18
Figura 1.7.	Gestión total de catalizadores para la industria de la refinación	24
Figura 1.8.	Diagrama de fases del sistema binario NaCl-KCl	28
Figura 1.9.	Mecanismo de electroreducción para solvatos de iones metálicos	34
Figura 1.10.	Esquema de una celda electrolítica	35
Figura 1.11.	El diagrama Eh-pH para el sistema platino-agua con complejos de cloruros y platino disuelto	37
Figura 2.1.	Esquema de la metodología seguida para determinar el mejor porcentaje de recuperación de platino a partir de un catalizador de la CCR	40
Figura 2.2.	Esquema de la metodología para los ensayos hidrometalúrgicos	50
Figura 2.3.	Diagrama esquemático del equipo utilizado en la lixiviación agitada del catalizador de platino a 80- 85 °C	52
Figura 2.4.	Esquema para la conexión de la celda electrolítica	57
Figura 2.5.	Montos considerados para la evaluación económica de la planta de recuperación de platino	58
Figura 3.1.	Fotografía del catalizador de la unidad de CCR gastado en forma de pellets	59

Figura 3.2.	Difractograma del catalizador de la unidad de CCR obtenido a partir de un difractor de rayos D8 X Advance, Bruker	67
Figura 3.3.	A) Difractograma del catalizador de alúmina pre-oxidado del trabajo de Santos (2010). B) Difractograma del catalizador obtenido en este trabajo	68
Figura 3.4.	Fotografía comparativa del catalizador pulverizado (a) sin tratamiento térmico (b) con tratamiento térmico	69
Figura 3.5.	Porcentaje de recuperación de platino entre de los ensayos M1 y M2	70
Figura 3.6.	Fotografía en MEB del doré del ensayo M1	72
Figura 3.7.	Porcentaje de recuperación de platino de los ensayo M3 sin sales de cloro y M8 con sales de cloro	75
Figura 3.8.	Resultados de recuperación de platino de los ensayos con sales de cloro en la carga fundente	77
Figura 3.9.	Resultados de recuperación de platino de los ensayos realizados sin y con sales de cloro en la carga fundente	78
Figura 3.10.	Porcentaje de recuperación de platino en función de la cantidad de plata metálica en la carga fundente	80
Figura 3.11.	(A) Fotografía del doré de platino sin plata del ensayo M1 y (B) fotografía del doré de platino con plata del ensayo M17 realizadas en MEB	82
Figura 3.12.	Gráfica de porcentaje de recuperación de platino en función de la cantidad de óxido de plomo en la carga fundente	83
Figura 3.13.	(a) Las tres fases juntas, fase escoria, fase mata y fase metálica, (b) fase mata y metálica (C) fase mata reducida de tamaño	84
Figura 3.14.	Gráfica de recuperación de platino en función de la cantidad de hidróxido de cobre en la carga fundente	85
Figura 3.15.	Mejores resultados de recuperación de platino de los ensayos con cobre, plata y plomo como metales colectores de platino	86
Figura 3.16.	Comparación del porcentaje de recuperación de platino entre el catalizador entero y pulverizado	88
Figura 3.17.	Comparación del porcentaje de recuperación de platino de 20 y 30 % de sólidos con catalizador pulverizado (<100 μm)	90

Figura 3.18.	Comparación del porcentaje de recuperación de platino de 20 y 30 % de sólidos con catalizador pulverizado (<100 μm) y con una solución de AlCl_3 0,2 M	92
Figura 3.19.	Comparación del porcentaje de recuperación de platino de 20 y 30 % de sólidos con catalizador pulverizado (<100 μm) y con una solución de AlCl_3 0,4 M	93
Figura 3.20.	Porcentaje de recuperación de platino del catalizador usado en función del tiempo con 20 % sólidos	94
Figura 3.21.	Porcentaje de recuperación de platino del catalizador usado en función del tiempo con 30 % sólidos	95
Figura 3.22.	Solución concentrada de los ensayos de lixiviación del catalizador de la CCR	96
Figura 3.23.	Cloroplatinato de amonio obtenido de la precipitación selectiva de las soluciones concentradas	97
Figura 3.24.	Difractograma del cloroplatinato de amonio obtenido en laboratorio	98
Figura 3.25.	Gráfica del porcentaje de recuperación en función del tiempo a densidades de corriente de 104, 207 y 326 A/m^2	100
Figura 3.26.	Gráfica de eficiencia de corriente en función de la densidad de corriente	101
Figura 3.27.	a) Fotografía del cátodo después de los ensayos de electrorecuperación a 350 A/m^2 , b) Fotografía en MEB a 500 aumentos del depósito formado a una densidad de corriente de 350 A/m^2	103
Figura 3.28.	a) Fotografía del cátodo después de los ensayos de electrorecuperación a 200 A/m^2 , b) Fotografía en MEB a 200 aumentos del depósito formado a una densidad de corriente de 200 A/m^2	104
Figura 3.29.	a) Fotografía del cátodo después de los ensayos de electrorecuperación a 100 A/m^2 , b) Fotografía en MEB a 250 aumentos del depósito formado al trabajar con una densidad de corriente de 100 A/m^2	105
Figura 3.30.	Diagrama de bloques del proceso de recuperación de platino a partir de un catalizador de la unidad de CCR de la Refinería	111
Figura 3.31.	PFD de la planta de recuperación de platino de capacidad una tonelada mensual de catalizador	112

Figura 3.32.	Dimensiones de la celda electroquímica de la planta de recuperación de platino a partir de un catalizador de la CCR de una tonelada de capacidad mensual	117
Figura 3.33.	Fotografía en 3D vista frontal de la planta de recuperación de platino	120
Figura 3.34.	Fotografía en 3D vista posterior de la planta de recuperación de platino	120
Figura 3.35.	Fotografía en 3D vista completa de la planta de recuperación de platino	121
Figura 3.36.	Gráfica de TIR en función del costo por kilogramo de catalizador usado	128
Figura AXI.1.	d_{80} del producto del catalizador luego de 500 vueltas en el molino en seco	179
Figura AXI.2.	d_{80} del producto del mineral de Agro-Corazón luego de 500 vueltas en el molino en seco	179

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Procedimiento para la determinación de la densidad real, densidad aparente y cantidad de volátiles	141
ANEXO II	
Determinación de la composición química elemental por ensayos de disgregación ácida en microondas y lectura en AA y ensayo al fuego	143
ANEXO III	
Cálculo de la cantidad de cloruro de amonio necesaria para la precipitación de platino	146
ANEXO IV	
Determinación del área superficial, tamaño de poro y volumen de poro mediante el equipo de análisis de isotermas de adsorción BET (Quantachrome)	147
ANEXO V	
Determinación de la composición química elemental del catalizador de la unidad de CCR mediante lectura en el microscopio electrónico de barrido (MEB)	153
ANEXO VI	
Composición de las cargas fundentes y resultados de recuperación de latino para los ensayos vía pirometalúrgica	155
ANEXO VII	
Balances metalúrgicos de los ensayos de lixiviaciones ácidas para determinar la influencia del tamaño de partícula y el porcentaje de sólidos	158
ANEXO VIII	
Balances metalúrgicos de los ensayos de lixiviaciones ácidas para la determinar la influencia del tiempo y porcentaje de sólidos	161
ANEXO IX	
Balances metalúrgicos de los ensayos de lixiviaciones ácidas para determinar la influencia del tiempo de lixiviación y el porcentaje de sólidos con una solución lixivante con cloruro de aluminio	165
ANEXO X	
Ensayos de electrorecuperación de platino a partir de cloroplatinato de amonio	172
ANEXO XI	
Determinación del índice de Bond	178
ANEXO XII	
Balance de masa y energía en el circuito de molienda	180

ANEXO XIII

Determinación de la capacidad del filtro y de filtrado para el catalizados como material

182

ANEXO XIV

Hojas de especificaciones de equipos seleccionados para la planta de recuperación de platino de capacidad una tonelada de catalizador mensual

184

RESUMEN

Los catalizadores desactivados de la unidad de *Continuous Catalytic Reforming* (CCR) pueden ser valorizados debido a su contenido de platino. La necesidad de recuperar este metal de fuentes secundarias es imperativa por su alto costo y gran utilidad a nivel industrial.

En el presente trabajo se recolectó 30 kg del catalizador de la unidad de CCR de la refinería de Esmeraldas y se caracterizó el física, química (MEB, AA y ensayo al fuego) y mineralógicamente (DRX) obteniéndose contenidos de platino de 0,30 %w/w y de estaño del 15 %w/w y determinándose que el soporte del catalizador es de alúmina (Al_2O_3).

A partir de la caracterización del catalizador se realizaron ensayos para recuperar platino mediante pruebas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas para comparar los resultados y definir el diagrama de flujo de una planta de capacidad una tonelada mensual.

En los ensayos pirometalúrgicos se analizó la influencia de un tratamiento térmico previo a la fusión del catalizador y se utilizó como carga fundente bórax, carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbón, óxido de plomo y sales de cloro (NaCl y KCl), los resultados mostraron que la recuperación de platino mejora al trabajar con catalizador con tratamiento térmico previo y que las sales de cloro ayudan a la fluidez de la mezcla fundente.

La mayor recuperación de platino por esta vía fue de 86,9 % con una carga fundente compuesta de 30 g de catalizador con tratamiento térmico previo, 65 g de bórax, 70 g de litargirio, 3 g de carbón, 50 g de carbonato de sodio, 5 g de cloruro de potasio y 5 g de cloruro de sodio.

Adicionalmente se evaluaron otros metales colectores platino como la plata y el cobre con los cuales se obtuvieron recuperaciones menores al 73,1 %, sin embargo

se comprobó mediante análisis químico en MEB que la adición de plata a la carga fundente reduce la cantidad de plomo del doré de platino.

En los ensayos hidrometalúrgicos se realizaron lixiviaciones del catalizador con agua regia 3:1 en volumen de HCl (10M) y HNO₃ (15M) técnicos y se evaluó la influencia del tamaño de partícula (2mm y < 100 μm), el porcentaje de sólidos (1, 20 y 30%) y el tiempo de lixiviación (1/2, 1, 2 y 4 horas), determinándose que la mejor recuperación es del 94,8 % al trabajar con material pulverizado con tamaño menor a 100 μm y 20 % de sólidos durante 4 horas.

Adicionalmente se valoró la recuperación de platino al reemplazar el HCl con una solución de AlCl₃ determinándose que la recuperación de platino mejora considerablemente llegando al 97,8 % con catalizador pulverizado, 20 % de sólidos y una solución lixivante de 1,5:1,5:1,0 en volumen de HCl(10M):AlCl₃(0,4M):HNO₃(15M) a las 4 horas de lixiviación a 80 °C.

Posteriormente se realizó una precipitación selectiva del platino a partir de los lixiviados utilizando una solución saturada de NH₄Cl. El precipitado se analizó por DRX y MEB determinándose que el compuesto formado es cloroplatinato de amonio ((NH₄)₂PtCl₆). A partir de soluciones de este precipitado se electrorecuperó platino utilizando cátodos de acero inoxidable y ánodos de grafito, variando la densidad de corriente, determinándose que la mejor recuperación de platino es de 98,9 % con una densidad de corriente de 100 A/m². Posteriormente los depósitos de platino fueron analizados por MEB determinándose su morfología y tamaño.

Finalmente se decidió trabajar por la vía hidrometalúrgica debido a que los porcentajes de recuperación de platino fueron mayores. Se determinó el diagrama de bloques, el diagrama de flujo del proceso, se dimensionaron y seleccionaron los equipos y se determinó la factibilidad técnico- económica de la implementación de una planta de recuperación de platino a partir del catalizador usado de capacidad una tonelada mensual.

INTRODUCCIÓN

Ecuador mantiene una elevada dependencia económica de la explotación y comercialización del petróleo según cifras del Banco Central del Ecuador (2012). Los requerimientos tanto nacionales como internacionales incentivan al sector petrolero y de investigación a seguir adquiriendo y desarrollando tecnologías que satisfagan la necesidad de mejora en la calidad de los derivados.

Los catalizadores son insumos realmente importantes en la producción de derivados de mejor calidad a partir de petróleos más pesados. Además permiten atender las preocupaciones ambientales de la sociedad al ayudar a cumplir nuevas especificaciones de combustibles, como gasolinas con altos octanajes y bajos contenidos de plomo y azufre (Leite, Torem y Vieira, 1997, p. 46).

A nivel mundial se generan grandes cantidades de residuos de catalizadores utilizados en la industria petrolera. Después de un cierto periodo los catalizadores se desactivan debido a impurezas como coque, vanadio, níquel, fósforo, hierro, silicio y azufre que provienen del crudo procesado (Jong, Rhoads, Stubbs y Stoelting, 1989, p. 2).

En el caso del catalizador desechado de la unidad de CCR se puede recuperar el agente activo que es el platino por su alto valor comercial y su utilidad y necesidad en la industria a nivel mundial. El platino es uno de los metales más refractarios por propiedades como alto punto de fusión de 1770 °C, e inercia química, demostrando alta resistencia a la corrosión y poca reactividad con la mayoría de ácidos, excepto con el ácido clorhídrico en presencia de un agente oxidante como HNO₃, es altamente resistente a la abrasión y posee propiedades catalíticas especialmente en presencia de hidrógeno, lo que ha determinado su uso en catalizadores para refinación en la industria petrolera, catalizadores para autos, materiales para laboratorios, industria eléctrica y electrónica y materiales para medicina (Gamburg y Zangari, 2011, p. 312).

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se presenta la información obtenida de la investigación bibliográfica realizada acerca de la catálisis, catalizadores, sus propiedades físico-químicas y la descripción del catalizador de platino utilizado en la unidad de CCR. Además se describe varios métodos para el reciclaje de catalizadores en la industria petrolera considerándolos una fuente secundaria para la obtención de metales preciosos, así como diferentes procedimientos de recuperación del platino del catalizador.

1.1 CATALIZADORES DE PLATINO, PROPIEDADES, CARACTERÍSTICAS Y SU UTILIZACIÓN EN LA INDUSTRIA PETROLERA

1.1.1 CATÁLISIS Y CATALIZADORES

1.1.1.1 Catálisis

La catálisis es la utilización y existencia de catalizadores y el estudio de procesos catalíticos, los cuales permiten aumentar el rendimiento y selectividad de las reacciones químicas (Fogler, 2008, p. 646).

1.1.1.2 Catálisis heterogénea

La catálisis heterogénea se refiere a un proceso de reacciones químicas que se llevan a cabo en más de una fase, el catalizador generalmente en estado sólido y los reactivos y productos en estado gaseoso y/o líquido. Al final del proceso se puede separar completamente el catalizador de los productos y se lo puede reutilizar varias veces hasta que sufra algún tipo de desactivación.

En las reacciones de catálisis heterogéneas la energía de activación disminuye frente a la energía de activación necesaria sin catalizador. En la Figura 1.1 se puede observar una comparación sobre la energía necesaria en cada caso. Es importante notar que como se trata de una reacción heterogénea se muestra la energía necesaria de adsorción y desorción dentro del proceso (Bowker, 1998, p. 8).

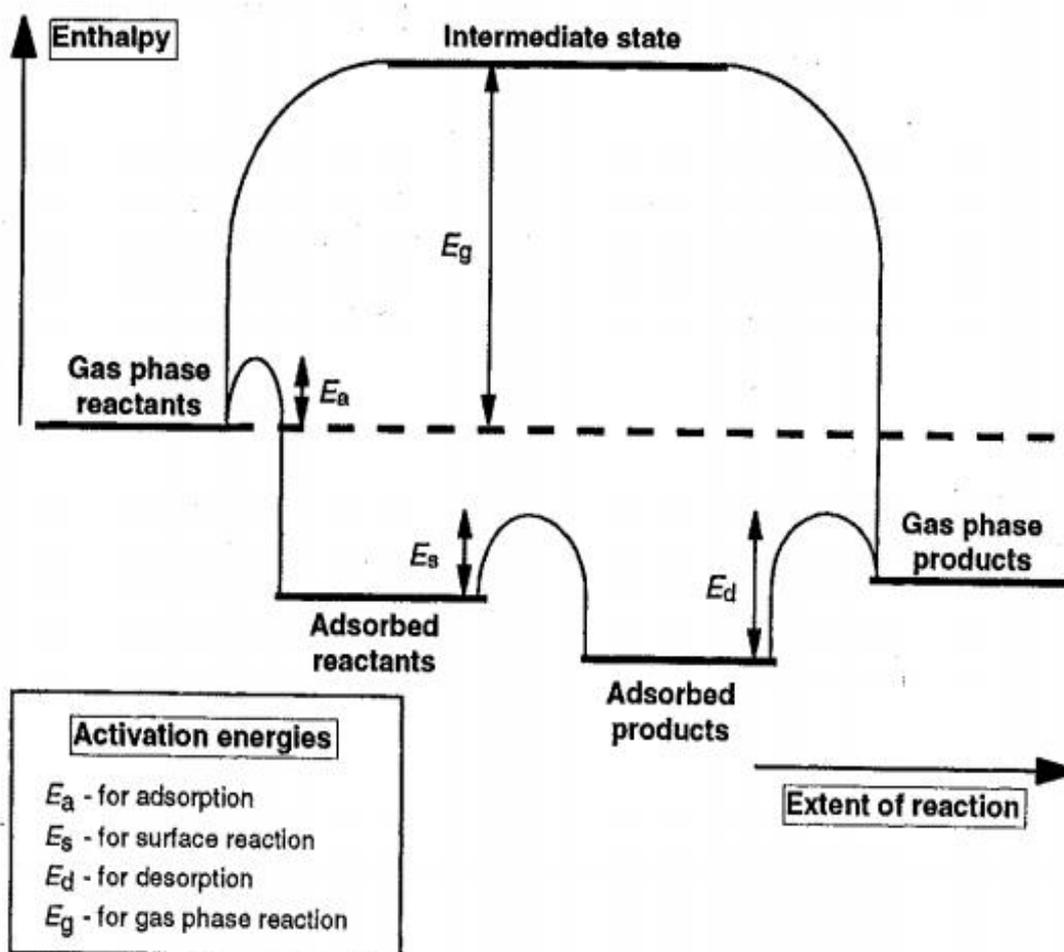


Figura 1.1. Gráfica de la energía asociada con una reacción catalítica (Bowker, 1998, p. 8)

Las reacciones catalíticas heterogéneas ocurren en la superficie del catalizador sólido, de aquí la gran importancia de sus propiedades especialmente el área superficial (Fogler, 2008, p. 647).

Las reacciones de catálisis heterogéneas siguen los siguientes pasos:

1. Transferencia de masa (difusión) del o los reactivos del seno del fluido a la superficie externa de la partícula de catalizador.
2. Difusión del reactivo de la boca del poro, a través de los poros del catalizador hacia la superficie catalítica interna.
3. Adsorción del reactivo A sobre la superficie del catalizador.
4. Reacción sobre la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa.
6. Difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa.
7. Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula al seno del fluido.

La velocidad total de reacción está determinada por la etapa más lenta del mecanismo. En los catalizadores porosos, la difusión en el interior de los de los poros en ocasiones limita la velocidad de reacción.

1.1.1.3 Definición de catalizador

El catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de reacción cambiando su mecanismo, sin afectar su equilibrio termodinámico y sin cambiar su estructura o propiedades al final del proceso (Fogler, 2008, p. 646).

1.1.2 PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

Las características más importantes de un catalizador son: la actividad, selectividad y estabilidad, estas propiedades permiten determinar el tiempo de vida útil del catalizador ya que si estas propiedades disminuyen es un indicativo de una posible desactivación y deben ser reactivados, regenerados o reemplazados.

1.1.2.1 La actividad catalítica

La actividad catalítica expresada en (mol/s), es el número de moles de reactivo que es capaz el catalizador de transformar por unidades de tiempo y de masa (actividad específica), es decir es la tasa de consumo de reactivos.

La actividad es la propiedad del catalizador que permite medir la velocidad de reacción con respecto a la velocidad de reacción sin él, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración de reactivos, etc.

El catalizador acelera la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio, es decir no interviene en las características termodinámicas de la reacción.

La actividad decae en función del tiempo, debido a posible envenenamiento paulatino del catalizador, la actividad está directamente ligada con la eficiencia de producción por lo que se recomienda reemplazar o reformar dentro de un cierto tiempo al catalizador para mantener producciones altas y rentables (Bowker, 1998, p. 24).

1.1.2.2 La selectividad

La selectividad es la propiedad del catalizador que favorece una determinada especie de entre un conjunto de productos, lo cual incrementa el rendimiento del proceso (Droguett, 1983, p. 35).

Está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Es la velocidad de producción de un producto con relación al total de ellos. Un catalizador es más selectivo mientras mayor cantidad de un producto determinado genera.

1.1.2.3 Estabilidad

La estabilidad se refiere a la capacidad del catalizador a resistir determinadas condiciones de operación, por ejemplo, la estabilidad térmica refleja la posibilidad del catalizador a no degradarse, cambiar de fase o estructura o colapsar a la temperatura habitual de reacción. Es importante respetar las especificaciones de temperatura, presión y ambiente de cada catalizador, ya que su mal uso puede minorar su estabilidad.

Por otro lado la estabilidad química es la capacidad del catalizador a no reaccionar o cambiar su estructura química durante la reacción, o sufrir algún tipo de envenenamiento (Roman, 2012, pp. 31-32).

1.1.3 COMPONENTES DEL CATALIZADOR

1.1.3.1 Agente activo

Es la sustancia catalítica que interviene directamente en el aumento de la velocidad de reacción. Algunos elementos y compuestos usados como agente activo son metales (Mo, Co, Fe, Pt, etc.), óxidos metálicos y ácidos.

Generalmente los metales de transición en la Tabla periódica son catalogados como catalizadores debido a la posibilidad de formar enlaces por sus orbitales *d* parcialmente llenos. Pero según la Figura 1.2 donde se describe la velocidad de reacción catalítica en función del número atómico del metal de transición, se detalla que los metales del grupo VI, forman enlaces demasiado fuertes que no permiten su posterior desorción.

Por otro lado, los metales del grupo XI forman enlaces demasiado débiles que no permiten la reacción principal. Mientras que los metales intermedios permiten enlaces ni tan débiles ni tan fuertes y dejan sitios hábiles para la adsorción, por ejemplo el Pt, Ru, Rh, etc. (Bowker, 1998, p. 51).

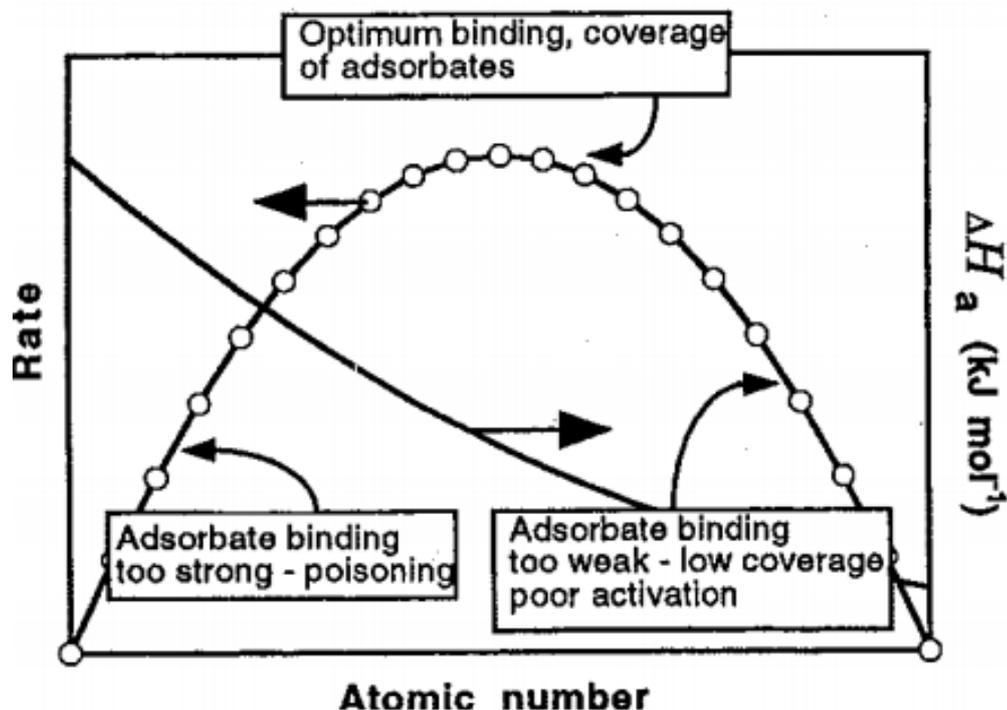


Figura 1.2. Gráfico generalizado de “volcán” para la actividad catalítica de los metales de transición
(Bowker, 1998, p. 51)

1.1.3.2 El soporte

Es una sustancia poco activa en la reacción pero con gran área superficial por unidad de masa y alta porosidad. La actividad depende directamente de la magnitud de la superficie activa.

El agente activo por sí mismo no posee gran área superficial por lo que es necesario colocarlo sobre un soporte con gran porosidad. Además el soporte mejora la estabilidad del catalizador evitando la sinterización, facilita la transferencia de calor y mejora sus características mecánicas (Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra y Fité, 2004, pp. 149-150).

En la Tabla 1.1, se indican algunos de los soporte más utilizados.

Tabla 1.1. Propiedades físicas de soportes comerciales comunes

Soporte	Superficie específica m ² /g	Volumen de poros cm ³ /g	Tamaño medio de poros, nm
Alúmina	100-300	0,4-0,5	6-40
Sílice	200-600	0,4	3-20
Zeolitas	400-1 000	0,5-0,8	0,4-1,8
Carbón activo	500-1 500	0,6-0,8	0,6-2,0

(Izquierdo, Cunill, Tejero, Iborra y Fité, 2004, p. 150)

1.1.3.3 Promotores

Son sustancias que se agregan al catalizador para mejorar sus cualidades y son poco activas catalíticamente pero en conjunto con el agente activo aumenta considerablemente su eficiencia. La Figura 1.3 muestra la actividad del catalizador en función del porcentaje de recubrimiento con el promotor y se observa que existe un porcentaje de promotor que maximiza la actividad del catalizador (Bowker, 1998, p. 26).

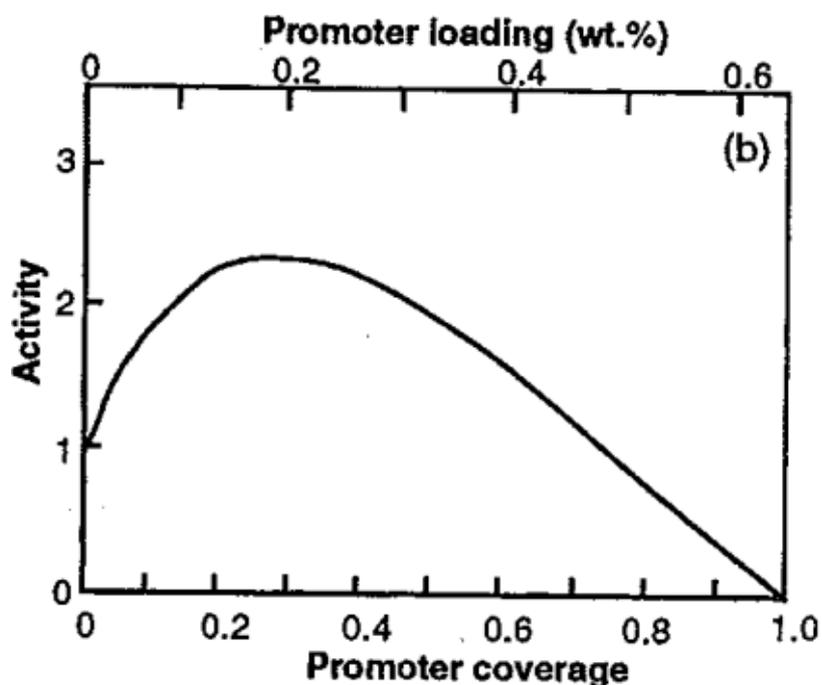


Figura 1.3. Gráfica de la actividad del catalizador en función de la fracción de recubrimiento con el promotor (Catalizador sólido de Fe con K como promotor)
(Bowker, 1998, p. 26)

Los promotores pueden actuar de dos formas, una física que consiste en estabilizar las características estructurales del catalizador y una química o electrónica, que favorece la transferencia de electrones entre los reactivos y el catalizador (Droguett, 1983, p. 38).

Usualmente los promotores son metales alcalinos pero en general son elementos electropositivos.

1.1.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

1.1.4.1 Caracterización física

La caracterización física consiste en determinar propiedades como la textura en donde intervienen varios aspectos como área superficial, tamaño de poro, porosidad, distribución del tamaño de poro, volumen de poro, densidad real, densidad aparente, resistencia mecánica.

Adicionalmente la morfología, es decir la forma, el tamaño y presentación del catalizador. A continuación se explica algunas de estas propiedades (Carballo, 2002, pp. 81-90).

Área superficial ($S, m^2/g$): Es la superficie total que el catalizador dispone, incluyendo la de las paredes de los poros, por cada gramo de catalizador.

Tamaño de Poro: (Distribución de tamaño de poros) (nm). Hace referencia a la clasificación de los poros de acuerdo al tamaño y cantidad. El tamaño de poros se clasifican en Macroporos ($d_p > 50$ nm); Mesoporos ($2\text{nm} < d_p < 50$ nm); Microporos ($d_p < 2$ nm)

Volumen específico de poro ($V, cm^3/g$): Es el volumen hueco disponible por cada gramo de catalizador sólido (Bowker, 1998, pp. 56-59).

Porosidad (ϵ): Se define como la relación de volumen poroso (volumen vacío) y el volumen total del adsorbente (volumen vacío + volumen de la materia) (Lynch, 2003, p. 6).

1.1.4.2 Caracterización química

Estructura Química: Se refiere al agrupamiento geométrico de los átomos (estructura cristalina), propiedades de los electrones y enlaces característicos de los átomos, puede ser determinada a través de análisis en equipos de Difracción de Rayos X o Fluorescencia.

La Composición Química: Es el porcentaje en peso de cada elemento químico que compone el catalizador y se puede determinar a través de Microscopía Electrónica o por análisis en equipos de Absorción atómica (Izquierdo et al., 2004, p. 153).

A continuación, en la Figura 1.4, se observa un cuadro que resume las propiedades necesarias para el diseño de un catalizador sólido.

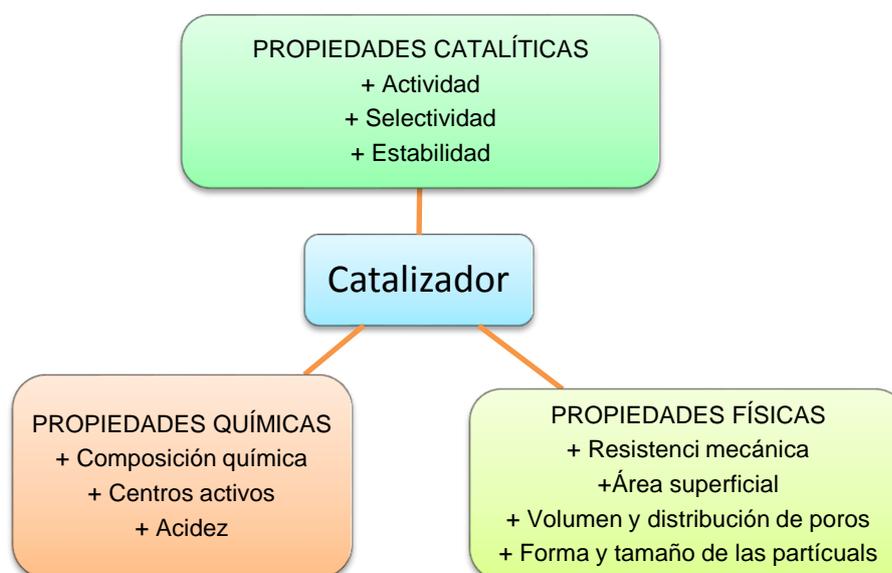


Figura 1.4. Triángulo de diseño de un catalizador sólido
(Izquierdo et al, 2004, p. 151)

Las características como la actividad y selectividad también son importantes para el diseño de un catalizador comercial, estas se determinan a través de ensayos a escala de laboratorio o piloto denominados “test catalítico”, en donde se utilizan muestras reales o sintéticas de las corrientes de las refinerías para obtener un determinado producto (Bowker, 1998, pp. 56-59).

1.1.5 TIPOS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Los catalizadores se pueden clasificar en base a diferentes parámetros es así que tenemos los catalizadores porosos, soportados y no soportados y haciendo referencia al tipo de reacción en la que intervienen. A continuación se describe algunos tipos de catalizadores.

1.1.5.1 Los catalizadores porosos

Son aquellos que poseen gran superficie específica y volumen de poro, pueden actuar como “tamices moleculares” de acuerdo al tamaño de poro que posean, es así que algunos permiten el paso de moléculas muy pequeñas que promueven una reacción en específico (Carballo, 2002, p. 36).

1.1.5.2 Catalizadores soportados

Son aquellos en los que el material activo, generalmente metales, se encuentra soportado sobre una sustancia menos activa llamada soporte. A menudo, a estos catalizadores se les agregan pequeñas cantidades de ingredientes llamadas promotores, los cuales también incrementan la actividad. Algunos ejemplos son el convertidor catalítico automotriz, el catalizador de platino en soporte de alúmina para la reformación del petróleo.

1.1.5.3 Catalizadores no soportados

Se refieren a aquellos en los que el material activo no se encuentra sobre una base, algunos ejemplos de estos son la gasa de platino para la oxidación del amoníaco, el catalizador para deshidrogenación de sílica-alúmina, que se usa en la manufactura de butadieno.

1.1.5.4 Catalizadores según la reacción química en la que intervienen

A continuación, en la Tabla 1.2 se presenta un resumen de la clasificación de los catalizadores según el tipo de reacción en las que intervienen.

Tabla 1.2. Tipos de catalizadores por reacción en la que intervienen

Reacción	Catalizador
Halogenación- deshalogenación	CuCl ₂ , AgCl, Pd
Hidratación- deshidratación	Al ₂ O ₃ , MgO
Alquilación- desalquilación	AlCl ₃ , Pd, Zeolita
Hidrogenación- deshidrogenación	Co, Pt, Cr ₂ O ₃ , Ni
Oxidación	Cu, Ag, Ni, V ₂ O ₅
Isomerización	AlCl ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , Zeolita

(Blanco y Linarte, 1976, p. 134)

Se observa que los metales más utilizados como agentes activos son el cobalto, níquel y platino, mientras que los soportes son de alúmina o zeolita.

1.1.6 DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Por lo general la capacidad catalítica a través del tiempo va disminuyendo, lo que se conoce como desactivación. La desactivación puede ocurrir debido a varios fenómenos como son:

1.1.6.1 Envejecimiento

Es el cambio gradual de la estructura cristalina por un proceso de sinterización debido a altas temperaturas, lo que origina la disminución de la superficie específica del catalizador, en este caso, debe reemplazarse el catalizador por uno nuevo que genere las mismas o mejores cualidades de producto (Fogler, 2008, p. 585).

1.1.6.2 Envenenamiento

Consiste en la formación irreversible de depósitos sobre el sitio activo en el catalizador causado por la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción, es decir por la quimisorción fuerte de impurezas como por ejemplo compuestos de azufre (SH_2), de nitrógeno (aminas) y otros como agua o dióxido de carbono.

Esta clase de desactivación es tan severa que el catalizador debe ser renovado (Tomás y Ruíz, 1996, p. 49).

El H_2S reacciona con el platino de acuerdo a la reacción de equilibrio de la ecuación 1.1 y consecuentemente reduce la actividad del catalizador mientras disminuye el área de contacto metálica.



1.1.6.3 Contaminación o coquización

Se refiere a la formación de depósitos de carbono u otra sustancia sobre toda la superficie del catalizador, este puede recuperarse mediante una limpieza conocida como reactivación (Segovia, 1996, p. 35).

1.1.7 CATALIZADORES EN LA INDUSTRIA PETROLERA

La catálisis es un factor decisivo para el crecimiento económico y la conservación ambiental. Los catalizadores se usan en cinco diferentes grupos del sector industrial: refinación del petróleo, petroquímica, química fina y de especialidades, polimerización y ambiental. Se predice que el crecimiento tecnológico respecto a la innovación y uso de catalizadores se centrará en el sector ambiental seguido del sector de polimerización. El sector de refinación de la industria petrolera dará moderados pasos en el desarrollo de investigación en catalizadores (Frechilla y Texera, 2004, p. 256).

1.1.7.1 Importancia de los catalizadores en la industria petrolera

Los catalizadores son insumos esenciales para la producción de gasolina, diesel, gasolinas de avión, aceites y lubricantes en la industria de la refinación del petróleo. Según el *Handbook of Petroleum Refining Processes*, Meyers (1996), los procesos catalíticos más importantes de la refinería, de acuerdo con el consumo de catalizadores, son clasificados de la siguiente manera:

1. Desintegración catalítica en lecho Fluidizado (FCC)
2. Hidrotratamiento
3. Hidrodesintegración
4. Reformación de nafta
5. Alquilación
6. Isomerización
7. Tratamiento de efluentes (recuperación de azufre, endulzamiento, etcétera)
8. Procesos de especialidad (eterificación, obtención de hidrógeno, destilación reactiva, etc.)

A excepción del proceso de alquilación, todos los procesos de refinación consumen catalizadores sólidos porosos. A estos catalizadores se los llama catalizadores heterogéneos. Los catalizadores de hidrotratamiento generalmente

tienen como agente activo metales como cobalto, molibdeno, níquel y wolframio en un soporte de zeolita o alúmina (Aboites, Domínguez y Beltrán, 2004, pp. 29-30).

Otro proceso de la refinería es el reformado, donde los catalizadores utilizados poseen como agente activo a metales preciosos o metales raros como el platino, paladio, rodio, etc. Este proceso tiene como objetivo mejorar el octanaje de las gasolinas, se genera una corriente de hidrógeno como subproducto el cual es utilizado como reciclo en los procesos de hidrotratamientos.

1.1.7.2 Función de los metales como agentes activos en los procesos de refinación

Debido a los electrones de transición que poseen los diferentes metales que son catalogados como agentes activos, estos tienen una tendencia determinada a reaccionar o ser afín a un elemento, como por ejemplo:

La combinación cobalto-molibdeno (CoMo) tiene una buena remoción de azufre pero una pobre remoción de nitrógeno, por lo que son utilizados en los hidrotratamientos cuya finalidad es la desulfuración. Por otro lado la combinación níquel-molibdeno (NiMo) o níquel-tungsteno (Ni-W) tiene una buena remoción de nitrógeno pero una pobre remoción de azufre y se emplean con propósitos de hidrogenación o hidrogenación rápida por depósito de coque. El platino en cambio, tiene gran afinidad por participar en reacciones químicas en donde intervenga el hidrógeno (Alonso, Ramirez, Ancheyta y Mavil, 2008, pp. 56-60).

1.1.8 UNIDAD DE REFORMADO CATALÍTICO CONTINUO (CCR)

En la Reformación Catalítica Continua (CCR) se alimenta nafta tratada a un horno de precalentamiento y luego al reactor con catalizador de platino a base de alúmina a temperaturas entre 450 y 510 °C y a presiones de entre 7-30 atm.

La particularidad de la CCR es que la regeneración del catalizador se realiza de forma continua y se puede eliminar venenos impregnados sobre la superficie del catalizador, especialmente carbón (Borgna, Di Cosimo y Fígoli, 2001, p. 40).

La Refinería Estatal de Esmeraldas fue construida en el año de 1972 y fue ampliada en el año de 1997, con lo cual se elevó su capacidad de producción a 90 000 a 110 000 barriles por día (BPD) y se mejoraron e instalaron varias unidades entre ellas la Unidad de Reformación Catalítica Continua (CCR), con una capacidad de diseño de 10 000 barriles/día, que permite transformar la nafta pesada de bajo octanaje (45-55 octanos) de 6 y 11 carbonos (parafinas y naftenos) en hidrocarburos aromáticos de alto octanaje (89-92 octanos) (Acosta, 2012, pp. 4-5).

1.1.8.1 Descripción del proceso de reformado catalítico continuo

Para detallar el proceso desarrollado por la Unidad CCR se describirán las tres secciones que la conforman: La hidrotreadora de Nafta pesada, la Reformadora catalítica y el Lazo de regeneración (Espinosa, 2005, p. 2).

La primera sección cumple la función de eliminar contaminantes como azufre, agua, halógenos, olefinas, arsénicos y metales que puedan envenenar el catalizador.

La segunda sección tiene el propósito de transformar la nafta pesada en aromáticos de alto octanaje (95-100 octanos), con ayuda de un lecho de catalizador de platino a base de alúmina. La tercera sección permite la regeneración continua del catalizador para eliminar principalmente carbón o coque.

Los equipos que componen el proceso de reformado incluyen: 3 reactores que contienen el catalizador en lechos fijos, intercambiadores de calor para elevar la temperatura de la nafta y el gas de reciclaje y para proporcionar el calor de

reacción, sistema enfriador del producto y un separador de gas y líquido, sistema de reciclo de hidrógeno y gas, estabilizador para separar hidrocarburos ligeros disueltos en el líquido receptor y un sistema de regeneración continua. Un esquema se puede observar en la Figura 1.5.

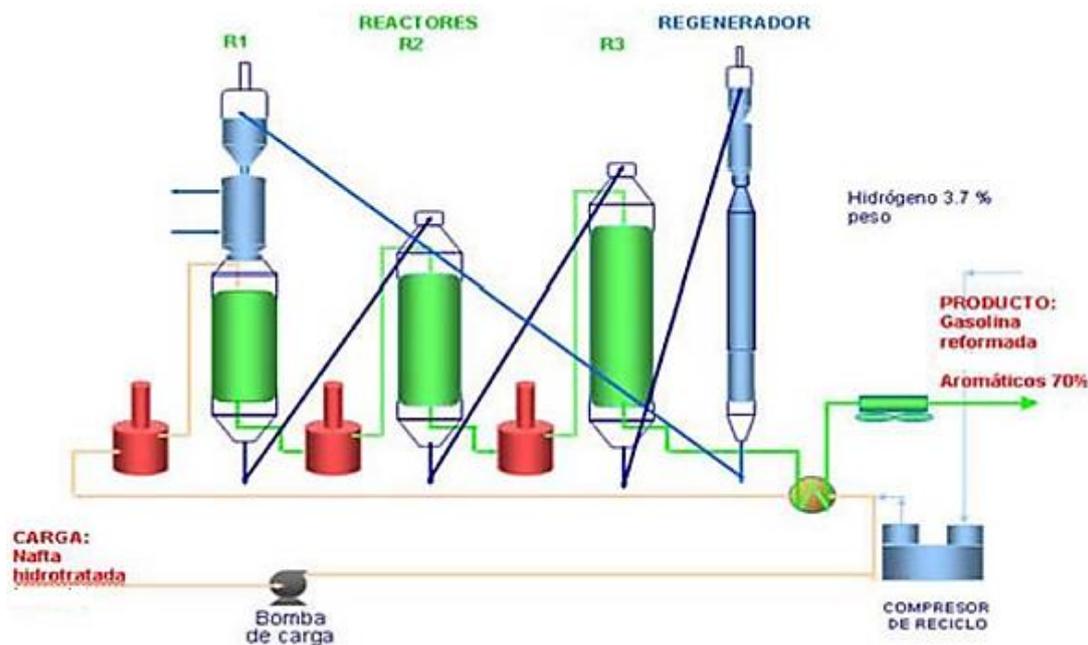


Figura 1.5. Flow sheet de la Unidad de Reformado Catalítico Continuo (CCR)
(Acosta, 2012, p. 117)

El proceso empieza con la circulación de nafta tratada desde el fondo del despojador de la unidad hidrotratadora. La carga atraviesa los filtros a $13.9 \text{ kg/cm}^2\text{g}$ y 128°C para eliminar cualquier partícula y después pasa a través de la válvula de control de flujo de la carga y se mezcla con hidrógeno de reciclo. La carga combinada de nafta e hidrógeno de reciclo se precalientan a la temperatura de entrada requerida en el primer reactor.

En el primer reactor R1, las reacciones son predominantemente endotérmicas y por tanto el efluente del reactor requiere un recalentamiento en el segundo intercambiador de calor a la temperatura de entrada al segundo reactor R2. Las reacciones en el R2 son menos endotérmicas pero aún requiere recalentamiento antes de entrar al último reactor R3. El efluente sale del reactor R3 a

aproximadamente 441-484°C, dependiendo de la carga y posición en el ciclo (Espinosa, 2005, p. 27).

Desde el último reactor se envía el catalizador a la unidad de regeneración y desde esta se retorna al primer reactor. En la unidad de regeneración, el catalizador es regenerado por medio de un sistema de lazo de regeneración automática. La circulación de catalizador es generada o por flujo por gravedad o con los sistemas de elevación con gas.

1.1.8.2 Reacciones del proceso de reformado catalítico continuo (CCR)

La corriente de alimentación se compone de cuatro grupos de hidrocarburos principales, que se describen en la Tabla 1.3.

En el reformado catalítico se tiene como corriente de alimentación a las gasolinas pesadas y las naftas, las cuales han sido previamente hidrotratadas para eliminar contaminantes que puedan desactivar al catalizador.

Tabla 1.3. Compuestos de la corriente de alimentación a la CCR

Componente	% Vol. Alimentación
Parafinas	45-55
Olefina	0-2
Naftenos	30-40
Aromáticos	5-10

(Espinosa, 2005, p. 16)

Las reacciones principales del reformado catalítico son: (a) deshidrogenación de naftenos a aromáticos, (b) deshidroisomerización de cicloalcanos a aromáticos y (c) deshidrociclación de parafinas a aromáticos las cuales se muestran en la Figura 1.6.

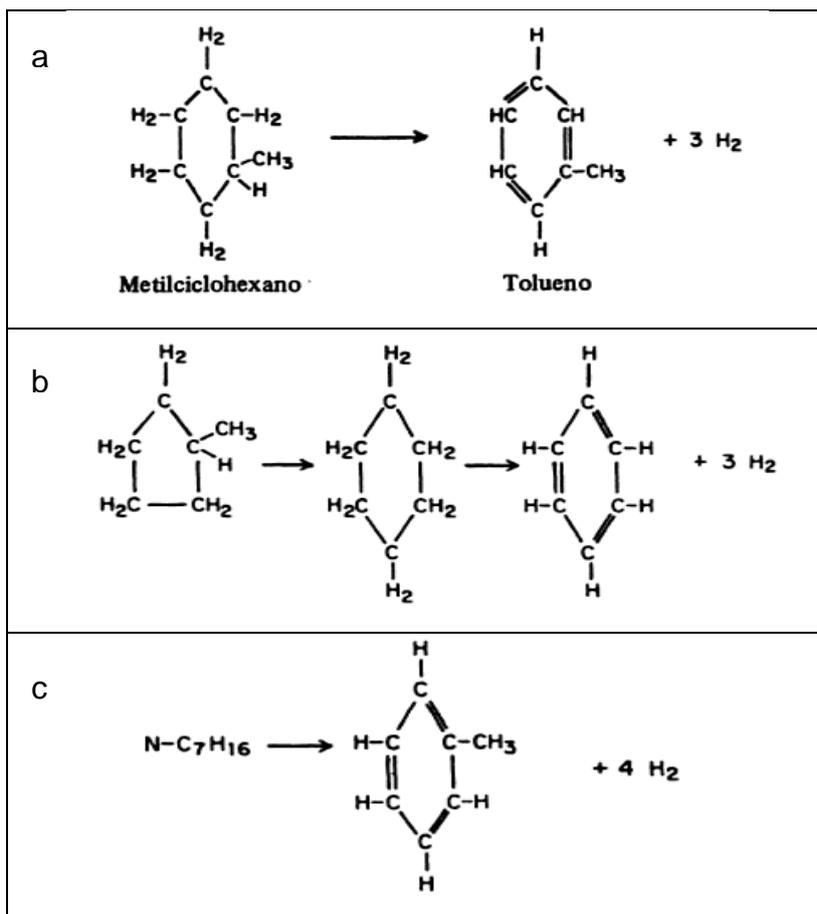


Figura 1.6. (a) Reacción de deshidrogenación de alquilociclohexanos a aromáticos, (b) reacción de deshidroisomerización de alquilociclopentanos a aromáticos, (c) reacción de deshidrociclación de parafinas a aromáticos
(Acosta, 2012, p. 97)

Para aumentar el octanaje en las gasolinas las parafinas y los naftenos deben sufrir ciclación e isomerización, siguiendo los siguientes procesos. Las parafinas se isomerizan y convierten en naftenos y luego en aromáticos. Las olefinas se saturan y forman parafinas. Los naftenos se convierten en aromáticos y los aromáticos se mantienen sin cambios (Gary y Handwerk, 1980, p. 74).

1.1.9 DESCRIPCIÓN DEL CATALIZADOR CR-201 UTILIZADO EN LA UNIDAD DE CCR

Los catalizadores de reformado contienen platino sobre una base de sílice, de aluminio-sílice o de alúmina. En muchos casos se combina el platino con otro

metal como renio o estaño para formar un catalizador más estable. En general el platino cataliza las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación y la alúmina clorada las reacciones de isomerización, ciclación y craqueo con hidrógeno. En la Tabla 1.4 se observa las características y especificaciones del catalizador CR-201 de la unidad de CCR de acuerdo a catálogo (Gary y Handwerk, 1980, p. 80).

Tabla 1.4. Características y especificaciones del catalizador CR-201 de acuerdo a catálogo

Tipo	CR-201
Proveedor	Procatalyse
Descripción	Bolas de alúmina de alta pureza impregnada con platino y estaño (< 1 % peso)
Diámetro de partícula	1,8 mm
Densidad aparente	0,65 t/m ³ (± 0,05)
Punto de fusión	>2 000°C
Solubilidad	Ligeramente soluble en agua, insoluble en ácidos orgánicos comunes.
Cantidad en los reactores	Reactor 1 (P2-R1): 4,7 m ³ ;Reactor 2 (P2-R2): 9,4 m ³ Reactor 3 (P2-R3): 17,1 m ³
Catalizador fuera de los reactores	7,3 m ³
Total	38,5 m ³

(Espinosa, 2005, p. 34)

1.1.9.1 Alúmina como soporte del catalizador CR-201

La alúmina puede ser considerada como una potencial fuente de aluminio, se obtiene industrialmente a partir del proceso Bayer, se utiliza como materia prima bauxita (óxidos de aluminio hidratados $\text{AlO}_x(\text{OH})_{3-2x}$) y consiste en una digestión en una solución acuosa de sosa a altas temperaturas.

La alúmina tiene una estructura cristalina o amorfa según su estado isotrópico, su punto de fusión es de 2 072 °C, es insoluble en agua, puede tener trazas de impurezas como Si, Fe, Na, Ca, Zn, V y Mn; su diámetro medio esta entre 40-60 μm , su densidad aparente esta entre 1,02 y 1,07 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, su densidad real entre

3,4 a 3,9 g.cm⁻³ , su superficie específica puede ser entre 100-300 m².g⁻¹ y su porcentaje de humedad entre el 1-2 %.

1.1.9.2 Platino como agente activo del catalizador CR-201

El platino como agente activo está ideado para catalizar las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. El objetivo del platino es el de separar el fuerte enlace H-H y reducir la gran barrera que impone dicho enlace en las reacciones de desprendimiento de H₂ (Shriver, Atkins y Langford, 2004, p. 789).

El platino tiene la capacidad de adsorber hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y monóxido de carbono, pero no se combina con estos gases (Gary y Handwerk, 1980, p. 80).

En la industria del petróleo, el platino fue utilizado a partir de 1949 por la empresa Universal Oil Products (UOP) la cual introdujo los catalizadores a base de platino en el reformado catalítico que tiene como objetivo aumentar el octanaje de las gasolinas.

El platino tiene características nobles y se ubica en el tope de la escala de la serie de electroquímica. El valor para el platino (+1,188) revela que es fácil reducir su ión por lo que tiende a estar en su estado metálico, por lo que en la naturaleza está como metales o aleaciones metálicas (Rao y Trivedi, 2004, p. 616).

Las fuentes de platino conocidas son: los minerales de sulfuro mixtos de Canadá, en las que el platino se presenta con el níquel y el cobre; el platino nativo sedimentado en depósitos aluviales o placeres de Alaska y Rusia y el platino aleado con oro de los depósitos de África del Sur.

Su disponibilidad es tan escasa que es necesario recuperarlo de fuentes secundarias como las chatarras de platino (Rochow, 1981, p. 250).

En la Tabla 1.5 se observa las propiedades del platino (Curry, 1957, p. 38).

Tabla 1.5. Propiedades del platino

Información general		Propiedades atómicas	
Nombre, símbolo, número	Platino, Pt, 78	Radio medio	135 pm
Estructura cristalina	Metales de transición	Electronegatividad	2,28 (Pauling)
Masa atómica	195,084 u	Radio atómico (calc)	139 pm (Radio de Bohr)
Configuración electrónica	[Xe] 4f14 5d9 6s1	Radio covalente	136±5 pm
Estructura cristalina	Cúbica centrada en las caras	Radio de van der Waals	175 pm
Densidad	21 450 kg/m ³	Estado(s) de oxidación	6, 5, 4, 3, 2, 1, -1, -2 (óxido moderadamente básico)
Punto de fusión	2 041,4 K (1 768,0 °C)	1. ^a Energía de ionización	870,0 kJ/mol
Punto de ebullición	4 098 K (3 825 °C)	Conductividad eléctrica	71,6 W/(km)

1.2 MÉTODOS DE RECUPERACIÓN DE PLATINO DE CATALIZADORES GASTADOS

Debido a la gran demanda de platino por sus cualidades catalíticas tanto en industrias petroleras, automovilísticas químicas, petroquímicas, celdas de combustión y otras, su demanda ha crecido en las últimas décadas y con el antecedente de que el platino es un metal raro y costoso y que su fuente primaria proviene principalmente de Sur África y de la ex Unión Soviética, su reciclado es clave para la economía de este metal (Beirne, 2013, p. 49).

El precio del platino está determinado por la interacción de las tendencias en la demanda tecnológica, las decisiones de productores del metal y los aspectos económicos de la producción secundaria y de materiales sustitutos. A medida que pasa el tiempo y las necesidades tecnológicas crecen, su precio también tiene una tendencia creciente (Zysk, 1985, p. 49).

En general, la mayoría de los catalizadores, después de un cierto tiempo de vida y de ciclos de regeneración se desactivan y son considerados desechos, por lo que se convierten en una excelente fuente secundaria del metal con concentraciones considerablemente más altas que las mismas fuentes primarias. En consecuencia el método de recuperación a utilizarse debe asegurar la mayor eficiencia posible, considerando que una etapa crítica del proceso es la separación del platino de la estructura que forma el catalizador, en la mayoría de los casos γ -alúmina (Angelidis, 1996, p. 388).

Para la recuperación de platino se puede realizar procesos tanto pirometalúrgicos como hidrometalúrgicos, ambos son considerados procesos batch. El proceso pirometalúrgico requiere grandes cantidad de consumo de energía, así como equipos costosos para soportar al menos 1 600 °C; además se deberá pensar en la logística y manejo ambientalmente responsable de las escorias de fusión, de los gases producidos, etc. Por otro lado el proceso hidrometalúrgico requerirá de tiempos de procesamiento largos, equipos costosos que resistan la corrosión de ácidos ($\text{pH}<1$), reactivos e insumos caros y de difícil manipulación, sin embargo la recuperación se considera rentable por el precio del metal (Mouza, Peolides y Paras, 1995, pp. 99-101).

1.2.1 RECICLAJE DE CATALIZADORES DE PLATINO DE LA INDUSTRIA DE LA REFINACIÓN

A nivel mundial se generan grandes cantidades de residuos de catalizadores utilizados en los procesos de hidrogenación y desulfuración de las corrientes del petróleo. Los procesos de hidrotratamientos consumen una gran cantidad de catalizadores para la purificación y aumento de la calidad, pureza y octanaje de varias corrientes de petróleo, especialmente las corrientes de crudos. Después de un cierto periodo los catalizadores se desactivan debido a impurezas como coque, vanadio, plomo, fósforo, hierro, silicio y azufre que provienen del crudo procesado (Silvy, 2004, pp. 247-249).

Los catalizadores desactivados son catalogados por entidades regulatorias como residuos peligrosos y potenciales fuentes de contaminación, por lo que están sujetos a una estricta disposición final. Debido a su naturaleza peligrosa, los catalizadores desactivados están en la mira de las autoridades medioambientales en muchos países (U.S. Environmental Protection Agency, 1998, p. 73).

Se conocen varias alternativas y métodos para su apropiado manejo, como disposición en vertederos, recuperación de metales, regeneración o rejuvenecimiento, reutilización y uso como materia prima para producir otros productos para la refinería. Además son un recurso secundario importante para la obtención de metales como molibdeno, vanadio, cobalto, níquel, platino, etc. (Furimsky, 1996, pp. 223-270).

El ciclo de vida de un catalizador comercial es complejo e incluye las etapas de producción, sulfitación o cloración (pretratamiento), uso, regeneración y reutilización, si la reutilización no es posible se procede al reciclado, disposición final o recuperación de metales de interés. Este proceso se inicia desde el manejo del catalizador fresco hasta la reactivación del catalizador y recuperación de metales, pasando por la optimización de los parámetros de los reactores (Eijbouts, Battiston y Van Leerdam, 2008, pp. 261-371).

Para el caso de reciclado y recuperación de metales las empresas proveedoras de este servicio están obligadas y garantizan que toda la logística de transporte y almacenado cumplen con los parámetros de la legislación ambiental tanto nacional como internacional.

La demanda de catalizadores en el mundo es cada vez más alta debido a la explotación de crudos más pesados, es por ello que una alternativa de desarrollo, para los países productores de petróleo y sus derivados, es la elaboración de catalizadores propios que les permitan atender sus necesidades.

En la Figura 1.7 se observa las diferentes actividades que ofrece una empresa especializada en la gestión de catalizadores.



Figura 1.7. Gestión total de catalizadores para la industria de la refinación (Eijbouts, Battiston y Van Leerdam, 2008, pp. 261-371)

1.2.2 PROCESO PIROMETALÚRGICO PARA OBTENCIÓN DE METALES PRECIOSOS

La pirometalurgia o el tratamiento de minerales por vía seca estudia los procesos en los cuales el mineral se somete a altas temperaturas transformando el concentrado a metal que se separa de otros minerales o metales por escorificación. Comprende cuatro etapas: tostación (opcional), fundición de matas, conversión y pirorefinación (Elías, 2009, p. 693).

La pirometalurgia primaria trata dos tipos de minerales; minerales oxidados y sulfurados. La alúmina al ser un óxido de aluminio es tratada como un mineral oxidado (Roman, 1992, p. 112).

Dentro de este proyecto de investigación se realizarán ensayos de fusión y copelación para la recuperación de platino, por lo que se investigó y fundamentó temas relacionados que permitirán para el posterior análisis de resultados.

1.2.2.1 Fusión

La fusión es un proceso de concentración en el cual los componentes de la carga sólida se someten a altas temperaturas fundiéndose y en estado líquido se separan en dos o más fases insolubles entre sí; una de ellas contiene el metal de interés (fase metálica) y las demás pueden ser impurezas en forma de óxidos (fase escoria) (Ballester, Verdeja y Sancho, 2001, p. 286).

1.2.2.2 Copelación

La copelación es la extracción de los metales preciosos contenidos en una aleación de plomo, es un proceso similar a la escorificación, diferenciándose en que la escoria es absorbida por la copela dejando un botón de metales preciosos puros. Existen limitados elementos que poseen la capacidad para ser absorbidos por la copela en estado puro, como por ejemplo el plomo y el bismuto. El plomo metálico es oxidado a litargirio (PbO) y absorbido en gran parte por la copela (Cutler y Dietrich, 1940, pp. 46-50).

1.2.2.3 Fundentes

El principal objetivo de los fundentes es bajar el punto de fusión de toda la mezcla incluyendo el del metal de interés, su fundamento es que los óxidos metales solos tienen puntos de fusión altos pero al combinarse suelen reducir progresivamente el punto de fusión de la mezcla hasta su punto eutéctico, generalmente más bajo.

Algunos fundentes comunes son la caliza, sílice y el óxido de hierro. Existen fundentes oxidantes como los nitratos de sodio y potasio, los óxidos de plomo y magnesio, que en general son de alto costo. También existen fundentes reductores como los cianuros y *fundentes neutros* como la fluorita (Roman, 1992, p. 113).

Algunos fundentes utilizados a nivel de laboratorio para realizar ensayos de fusión son:

Bórax: punto de fusión 743 °C y fórmula química $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, es un fundente ácido que permite que el metal fundido fluya uniformemente sobre el molde, El bórax tiene la propiedad de disolver óxidos metálicos cuando este compuesto se funde con ellos disminuyendo el punto de fusión para toda la carga. Cuando se funde es muy viscoso, pero en calor rojo se convierte en un ácido fluido fuerte el cual disuelve y capta prácticamente todos los óxidos metálicos (tanto ácidos como básicos).

Las grandes cantidades de Bórax pueden ser perjudiciales causando una escoria dura y poco homogénea. Además un exceso de Bórax puede dificultar la separación de fases debido a la reducción del coeficiente de expansión de la escoria y su acción de impedir cristalización (Crookes, 1871, pp. 42-44).

La disolución de óxidos metálicos por medio de bórax se lleva a cabo en dos etapas: primero el bórax se funde a una forma vidriosa transparente, que consiste de una mezcla de metaborato de sodio y anhídrido bórico, como se observa en la reacción de la ecuación 1.2.



El anhídrido bórico reacciona con el óxido metálico para formar un borato metálico como se indica en la reacción de la ecuación 1.3.



Carbonato de sodio: punto de fusión 851 °C y fórmula química (Na_2CO_3), es un fundente básico poderoso, su función en la carga es bajar el punto de fusión y permitir una buena homogeneización de la mezcla fundida.

Además, debido a la facilidad natural para formar sulfatos alcalinos, también actúa como desulfurizante y un agente oxidante. El uso de Na_2CO_3 proporciona transparencia a la escoria pero en cantidades excesivas origina escorias pegajosas e higroscópicas que son difíciles de remover.

La reacción de la alúmina con el carbonato de sodio en altos hornos a 1200 - 1300 °C da como resultado aluminato de sodio como se describe a continuación en la ecuación 1.4 (Totten y MacKenzie, 2003, Vol 2, p. 18).



Nitrato de potasio: punto de fusión es de 630 °C y fórmula química es KNO_3 , es un compuesto muy oxidante y se utiliza generalmente en la fusión como un oxidante de sulfuros para la obtención de metal blanco o cobre blíster (Smith, 1987, pp. 113-116).

Carbonato de calcio: punto de fusión 899 °C y fórmula química CaCO_3 , la presencia de CaCO_3 en la carga fundente, permite escorificar a los óxidos, lo cual favorece la obtención de escorias más fluidas, puede reemplazar al carbonato de sodio en cierto porcentaje, su uso no es restringido, no tiene problemas en su utilización y además es más barato (Lozada e Iza, 2010, pp. 14-17).

1.2.2.4 Sales de cloro como carga fundente

Las mezclas binarias de sales de cloro son utilizadas especialmente en la recuperación de aluminio a partir de menas secundarias o de aluminio de reciclaje debido a que forman puntos eutécticos menores a los puntos de fusión individuales de cada sal. El sistema binario NaCl-KCl es utilizado con frecuencia en la recuperación de aluminio, como se observa en la Figura 1.8 (Totten y MacKenzie, 2003, p. 128).

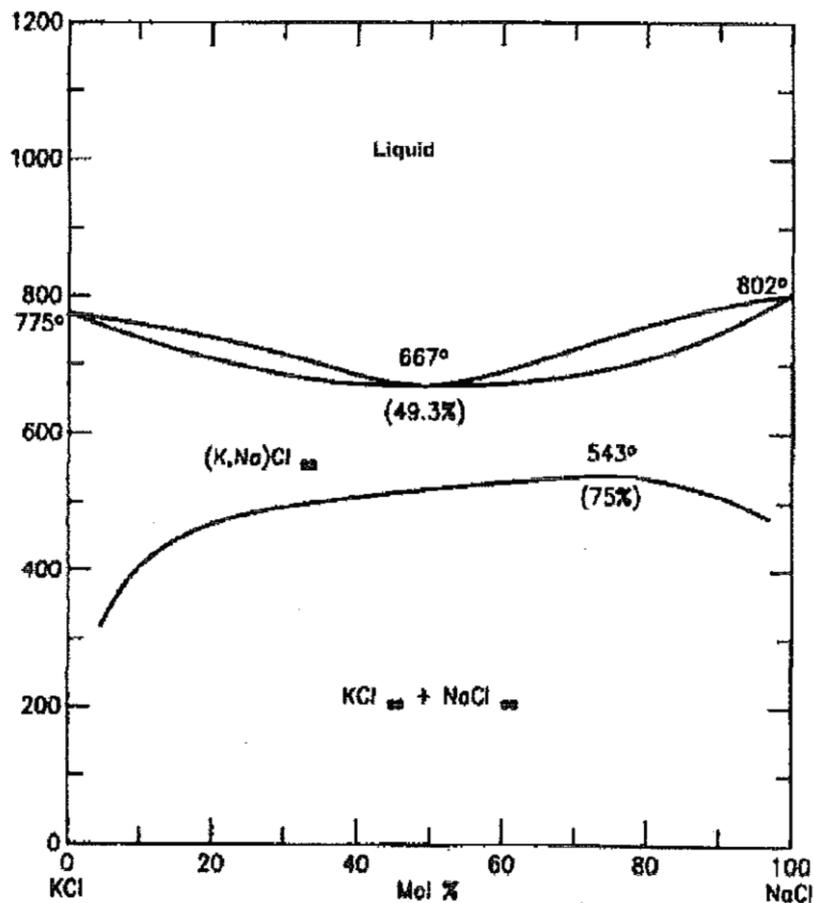


Figura 1.8. Diagrama de fases del sistema binario NaCl-KCl
(The American Ceramic Society. Inc., 1989, p. 206)

De la Figura se observa que la temperatura de fusión del NaCl es de 802 °C y del KCl es de 775 °C y debido a que es un sistema isomórfico, la mezcla de una composición 49,3% de NaCl posee un punto de fusión a una temperatura de 667 °C.

1.2.2.5 Escorias

La escoria es una fase generada en la fusión, es una mezcla de óxidos fundidos y pequeñas porciones de sulfuros, fluoruros, carburos o nitruros. La escoria es definida como la fase que contiene sustancias inútiles de un mineral y que inevitablemente estará en cualquier operación pirometalúrgica que involucre

sistemas fundidos. Dentro de las características de la escoria enumeraremos seis de las más importantes (Ballester, Verdeja y Sancho, 2001, pp. 267-283):

- La escoria debe encontrarse completamente líquida a la temperatura de fusión del metal o de la mata, por lo que su temperatura de formación y de fusión deben ser relativamente bajas.
- La escoria debe ser fácilmente manejable durante el proceso; esto significa que no sea excesivamente viscosa; además debe tener bajo peso específico respecto a la fase metálica así se produce una buena separación entre fases en el proceso de colado.
- Las escorias que van a descarte deben contener mínimas cantidades del metal, disuelto o en suspensión esto se resume en que sean inmiscibles en el metal fundido o en la combinación química del mismo
- El rango de operación de la escoria debe ser tal, que admita variaciones tanto en la composición de la escoria misma como en la alimentación al reactor sin producir trastornos de funcionamiento.
- La escoria debe asegurar una buena eliminación de los elementos menores no deseados.
- La escoria debe ser de bajo costo para que pueda ser utilizada a nivel industrial en hornos de cuba o de reverbero. Además su punto de formación y fusión deben ser bajos para evitar un excesivo consumo de combustible.

La temperatura de fluidez de la escoria es también de gran importancia, siendo generalmente superior a la temperatura de fusión en 100 a 200 °C, ya que una escoria fluida permite un mejor colado y tiene acción purificadora sobre el material, además la pérdida por inclusión del metal de interés será insignificante debido a que la mata o metal se sedimentará mucho más rápido a través de ella.

Al mismo tiempo el peso específico debe ser bajo para que se pueda separar fácilmente del metal o mata de interés por acción de la gravedad. La Tabla 1.6 muestra los pesos específicos de algunas escorias.

Tabla 1.6. Peso específico de algunos tipos de escorias

	Peso Específico
Monosilicatos	4,0
Silicatos básicos con Al_2O_3	3,2 a 3,4
Silicatos ácidos con Al_2O_3	3,0 a 3,4
Borosilicatos	3,5
Óxido silícico	2,6

(Habashi, 1994, p. 4)

Los tipos de escorias están definidas por el o los óxidos presentes en la misma, es así que se tiene: (Ballester, Verdeja y Sancho, 2001, p. 270).

- Ácidas (SiO_2 , B_2O_3 , V_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , Fe_2O_3)
- Básicas (FeO , MgO , CoO , CuO , PbO , K_2O , Na_2O)
- Anfóteros (Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 , TiO_2 , As_2O_3 , Bi_2O_3)

1.2.2.6 Colectores de platino

El colector es comúnmente un metal, una sal u óxido metálico que se coloca en conjunto con los fundentes. Este metal debe tener la capacidad de disolver los metales preciosos y coleccionarlos de manera eficaz formando la fase metálica, para posteriormente separarlos por medio de otros procesos.

Uno de los colectores más utilizados para recuperación de metales preciosos es el plomo como óxido de plomo (PbO), se lo utiliza por su bajo punto de fusión (600,6 K) y por su buen desempeño como colector debido a la elevada solubilidad de metales preciosos en plomo fundido y por su alta insolubilidad con la fase escoria debido a la diferencia de densidades entre fases. En el ensayo al fuego tradicional se obtiene una aleación de plomo con los metales preciosos (Álvarez, Miranda y Rodríguez, 1993, p. 150).

Durante todo el proceso del ensayo al fuego se pueden generar dos reacciones en donde interviene el plomo, la reacción de la ecuación 1.5, donde el litargirio se reduce por reacción con el carbón y se forma plomo metálico que solubiliza a los metales preciosos en la etapa de fusión. En la reacción de la ecuación 1.6, se describe la reacción de oxidación del plomo la cual se produce durante el proceso de copelación donde se separan los metales y se obtiene un botón de metales preciosos conocido como doré.



Otro buen colector es la plata, este metal forma buenas aleaciones con metales preciosos y es importante su contenido para la copelación de platino. La copelación con plomo del platino sin una porción de plata no se completa a las temperaturas ordinarias del ensayo. Las altas temperaturas de fusión de las aleaciones con platino causan la solidificación del botón cuando aún se tiene entre en 40 y el 60 % de plomo. Por lo que se recomienda añadir una cantidad de plata para que el ensayo se realice a temperaturas de 900 °C (Cutler y Dietrich, 1940, p. 207).

El cobre es un buen colector de metales preciosos puesto que tiene la propiedad de solubilizarlos y cumple igual propósito que los anteriores metales. Su alto punto de fusión no permite la formación de vapores perjudiciales para la salud a comparación con el plomo.

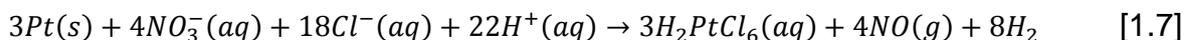
La concentración media ponderada para polvo de cobre en una jornada de 8 horas de trabajo, sin efectos adversos para la salud establecido por la OSHA es 1 mg cobre/m³ aire, concentración más alta que la del plomo. La dificultad de utilizar cobre como colector es su alto punto de fusión de 1085 °C y por ende su necesidad grande de energía (Zaninovic y Jankelevich, 2001, pp. 1-3).

1.2.3 PROCESO HIDROMETALÚRGICO PARA LA OBTENCIÓN DE PLATINO

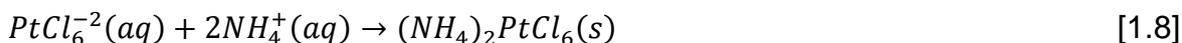
El proceso hidrometalúrgico comprende la extracción de metales por medio de reacciones con soluciones acuosas. Uno de los procesos hidrometalúrgicos más importantes es la lixiviación en donde se utilizan soluciones acuosas que reaccionan con los metales de interés disolviéndolos en el medio. Otro proceso hidrometalúrgico es el proceso de electrorecuperación en donde lo que se pretende es reducir el metal en solución y formar depósitos de este sobre una placa metálica por la acción de una corriente eléctrica. Estos procesos se detallan a continuación para el caso de la recuperación del platino (Brown, LeMay y Bursten, 2004, pp. 925-926).

1.2.3.1 Lixiviación de platino con agua regia

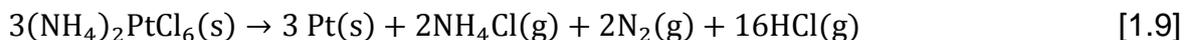
El platino es uno de los metales menos soluble en ácidos comunes siendo el agua regia una de las pocas soluciones ácidas que puede disolverlo. Se compone de ácido nítrico y clorhídrico en proporción uno a tres en volumen. La mezcla genera cloro por oxidación del HCl y el platino es clorado con formación de ácido cloroplatínico de color anaranjado, H_2PtCl_6 , con la reacción de la ecuación 1.7 descrita a continuación (Angelidis y Skouraki, 1996, p. 389).



La adición de cloruro de amonio a la disolución de H_2PtCl_6 provoca el precipitado de cloroplatinato de amónico color amarillo, como se indica en la ecuación 1.8 (Rochow, 1981, p. 251).



El cloroplatinato de amonio se puede descomponer fácilmente cuando se calienta hasta 960 °C dejando un residuo de esponja de platino, como se muestra en la ecuación 1.9 (Rochow, 1981, p. 251).



1.2.3.2 Electrorecuperación para la obtención de platino

La electrorecuperación de metales a través de procesos electroquímicos ha ido tomando importancia en los últimos años, es así que se utiliza este método industrialmente tanto para recuperación de cobre, como para recuperación de metales preciosos como oro, plata, platino en minas de todo el mundo.

Generalmente, en los procesos de electro-obtención o electrorecuperación el metal de interés viene disuelto y el ánodo es esencialmente insoluble e inerte, su objetivo es obtener el metal desde una solución acuosa en que éste se encuentra previamente disuelto sobre el ánodo insoluble, debiéndose compensar la cantidad extraída con nuevos aportes a través de la renovación del electrolito (Dominic, 2001, p. 619).

Los parámetros de operación que se pueden modificar para obtener distintas morfologías de depósitos son la temperatura, el pH y la densidad de corriente.

El mecanismo de reducción para la deposición electroquímica de una sal metálica soluble puede estar descrito por tres pasos. El solvato de ión metálico presente en el electrolito llega al cátodo debido a la influencia de un campo eléctrico así como de la difusión y convección (a). Cerca del cátodo se observa una capa de difusión que no es lo suficientemente fuerte como para liberar el ión metálico del estado solvatado, pero las moléculas de agua están alineadas al campo (b). El ion pasa a través de parte difusa de la doble capa. Como la fuerza del campo de la doble capa es alta, el agua del solvato se remueve y deja al ion metálico libre (c). Luego el ion metálico se reduce y se deposita al cátodo por un mecanismo de “adición

atómica”, todo el proceso se describe en la Figura 1.9 (Rao y Trivedi, 2004, p. 615).

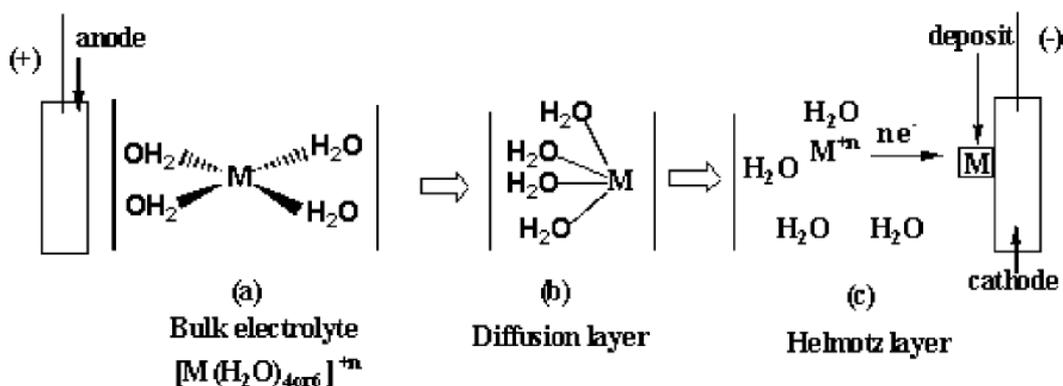


Figura 1.9. Mecanismo de electroreducción para solvatos de iones metálicos
(Rao y Trivedi, 2004, p. 615)

En el proceso de electrodeposición se añaden electrolitos de soporte para incrementar la conductividad de la solución. Cuando un ligando se usa como agente para formación de complejos, este se añade en gran exceso con relación a la cantidad estequiométrica de la reacción. La presencia del ligando en exceso permite el suministro continuo de las especies electroactivas y asegura la rápida formación de los complejos electroactivos a partir de M^{n+} que son puestos en la solución por la reacción anódica $[M \rightarrow M^{n+}]$ (Rao y Trivedi, 2004, p. 617).

Los iones pueden migrar al ánodo o cátodo dependiendo de su signo, es así que en una solución que contiene $PtCl_4$ y exceso de HCl , el platino puede migrar hacia el ánodo a causa de la formación del complejo aniónico, como se muestra en la ecuación 1.10 (Dominic, 2001, p. 624).



1.2.3.2.1 Celdas electrolíticas para la electrorecuperación de metales

Una celda electrolítica es un recipiente que contiene la solución electrolítica y los electrodos y se llevan a cabo reacciones no espontáneas por lo que se requiere una fuente de energía externa como energía eléctrica.

La reacción en el cátodo es siempre una reacción de reducción, la reacción que ocurre en el ánodo es siempre de oxidación. Las reacciones que ocurren en un electrodo son heterogéneas, sin embargo se diferencia en que una corriente eléctrica externa pasa a través de la interface sólido líquido. Como en otras reacciones heterogéneas se tiene una capa límite en la interface del electrodo. En la Figura 1.10 se observa el esquema de una celda electrolítica típica.

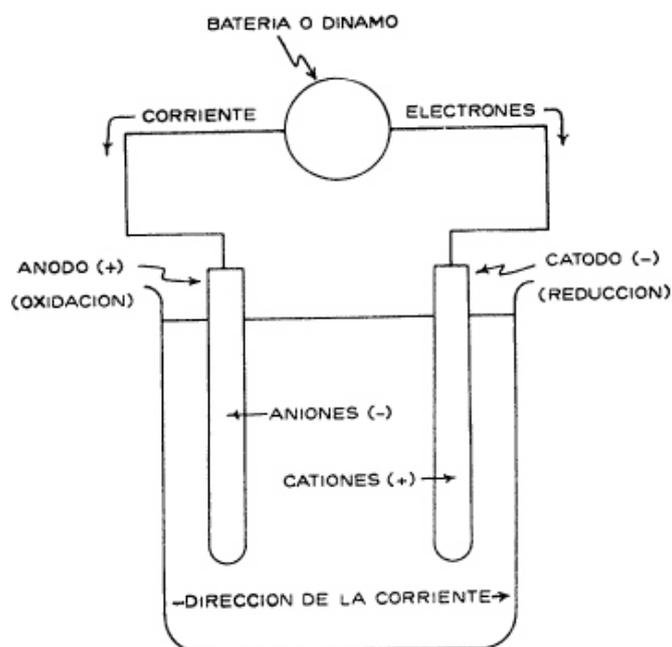


Figura 1.10. Esquema de una celda electrolítica

Dentro de esta investigación se analizará la electrorecuperación de platino mediante el peso del metal depositado aplicando las leyes de Faraday y la definición de eficiencia de corriente, estos conceptos se detallan a continuación y serán sustento para el posterior análisis de resultados.

1.2.3.2.2 Leyes de Faraday

Las leyes de Faraday describen los fenómenos que ocurren dentro de la electroquímica tal como se detalla a continuación:

La cantidad de metal depositada es proporcional a la cantidad de electricidad suministrada y la cantidad depositada por la misma cantidad de electricidad pasada es proporcional a los pesos químicos equivalentes del metal.

Es decir que la velocidad de reacción de estos procesos electroquímicos es proporcional a la corriente. Lo antes mencionado se describe a través de las ecuaciones 1.11 y 1.12 (Brown y Sallee, 1977, p. 296).

$$W = \frac{I * t * M}{F * n} \quad [1.11]$$

Donde:

w: peso del metal depositado (g)

I: intensidad de corriente aplicada (A)

t: tiempo de aplicación de la corriente (s)

M: peso molecular de la sustancia que está depositada (g/mol)

F: constante de Faraday =96 500 (coulombs/equivalente)

n: estado de valencia de la sustancia que se deposita, adimensional

De la ecuación 1.11 se puede despejar el tiempo t, que es el tiempo necesario para que una determinada cantidad de metal se deposite sobre el cátodo.

La intensidad de corriente depende tanto de la densidad de corriente que circula a través del sistema como de la superficie en contacto con la solución electrolítica según la ecuación 1.12.

$$I = \delta c * S \quad [1.12]$$

Donde:

δc : Densidad de corriente (A/m²)

S: Superficie en contacto (m²)

1.2.3.2.3 Eficiencia de corriente (η)

El peso encontrado con la ecuación 1.11 se obtiene en condiciones ideales, sin embargo habitualmente se producen interferencias y un porcentaje de electrones se desvía debido a la electrodeposición de otras sustancias, la descomposición del agua o porque se pierden en alguna otra reacción secundaria, por lo que el material efectivamente depositado en relación a la cantidad teórica determina el factor de “eficiencia de corriente”, expresada en la ecuación 1.13 (Dominic, 2001, p. 624).

$$\eta = \frac{W_{pr\acute{a}ctico}}{W_{te\acute{o}rico}} \quad [1.13]$$

1.2.3.2.4 Diagrama Eh pH del platino (Diagrama de Pourbaix)

En química, un diagrama de Pourbaix traza un equilibrio estable entre las fases de un sistema electroquímico acuoso. Los límites de iones predominantes son representados por líneas. En la Figura 1.11, se observa el diagrama de Pourbaix para un sistema platino-agua.

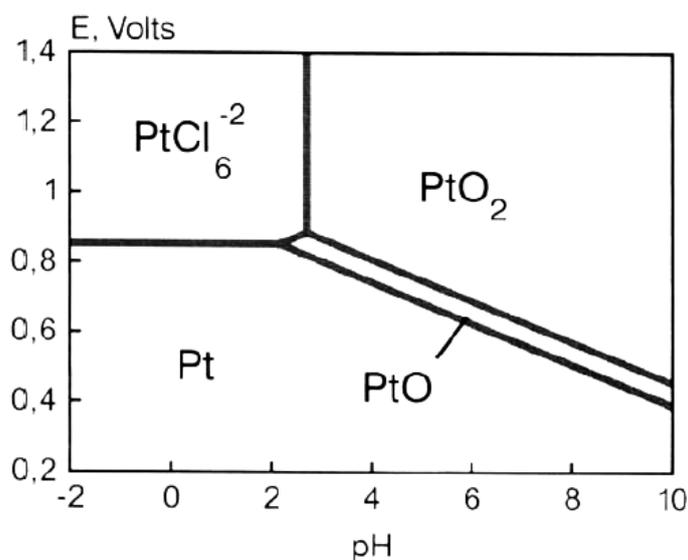


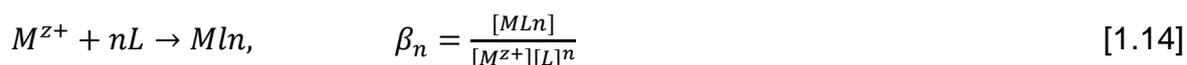
Figura 1.11. El diagrama Eh-pH para el sistema platino-agua con complejos de cloruros y platino disuelto
(Angelidis y Skouraki, 1996, p. 389)

El platino puede estar disuelto como PtCl_6^{2-} a pH menores que 2 y a condiciones oxidantes, además cualquier óxido de platino, PtO_2 o PtO , puede ser disuelto hasta PtCl_6^{2-} con condiciones de pH bajos y en presencia de algún agente oxidante. La precipitación electrolítica de platino a partir de PtCl_6^{2-} se puede realizar aplicando al cátodo un potencial inferior a 0,8 V.

1.2.3.2.5 El rol de la química de coordinación en la electrorecuperación

Los complejos que forma predominantemente el platino son $[\text{PtCl}_6^{2-}]$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$, $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4^{2-}]$ y debido a la buena estabilidad de estos complejos de coordinación simples, son buenos recursos del platino metálico.

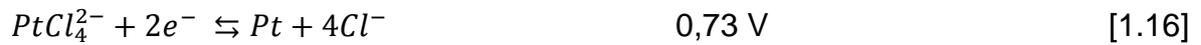
El proceso de electrodeposición del platino no solo es un proceso electroquímico sino también está relacionado con la química de coordinación del ion metálico depositado. Debido a la nobleza del platino, la estabilidad de soluciones de sales simples es pobre por lo que se debe coordinar apropiadamente con los ligandos. Es así que la idoneidad es determinada por la constante de formación del complejo, expresada en la ecuación 1.14.



Por ejemplo los ligandos como el amoníaco forman complejos de tetra-amina moderadamente estables con el platino $\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, con valores de β_4 de 10^{35} y su electro-reducción es factible en agua (Rao y Trivedi, 2004, p. 617).

1.2.3.2.6 Reacciones de electrodeposición de platino

Según Wei y Chan (2004), la reducción del hexacloroplatinato a platino metálico se da según las siguientes reacciones con sus respectivos potenciales, como se muestran en la ecuación 1.15 y 1.16 (p. 26).



Por otro lado el equilibrio del hidrógeno y su ión en la solución ácida se muestra en la ecuación 1.17:



El catalizador es un residuo generado por desactivación, envenenamiento o envejecimiento cada 4 o 5 años en la Refinería, o por nuevos requerimientos de calidad como más altos octanajes más altos para las gasolinas comerciales distribuidas dentro del país. El catalizador contiene como metal promotor platino, el cual es considerado metal precioso y de alto valor comercial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El presente trabajo de investigación tiene por objeto recuperar platino a partir de un catalizador que fue utilizado en la unidad de Continuous Catalytic Reforming (CCR), para lo cual se siguió la metodología indicada en la Figura 2.1.

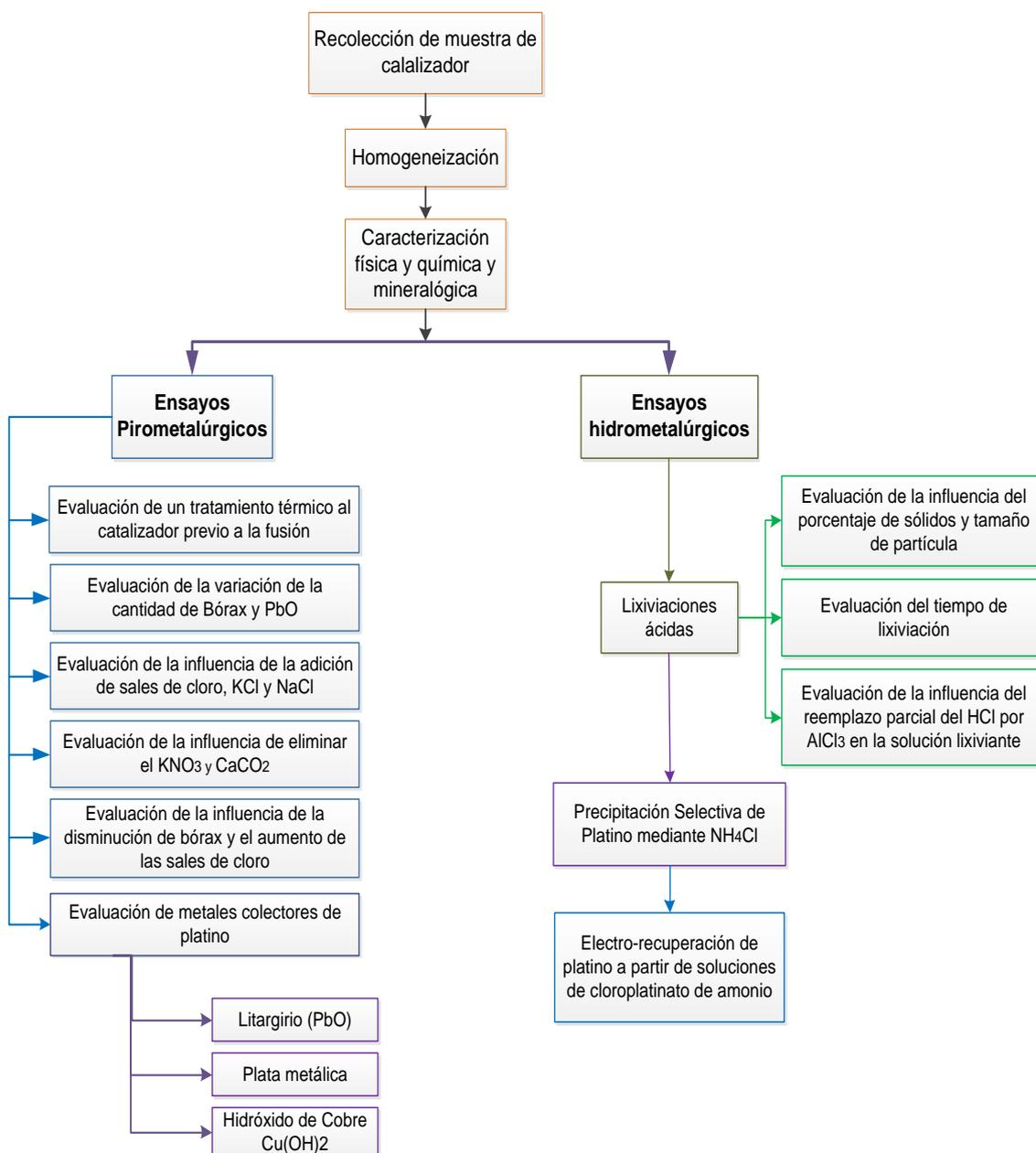


Figura 2.1. Esquema de la metodología seguida para determinar el mejor porcentaje de recuperación de platino a partir de un catalizador de la CCR

Se tomaron 30 kg de muestra recolectadas de los contenedores almacenados en el galpón de desechos de la Refinería, la cual acopia 55 toneladas de residuos provenientes de los reactores de la unidad de CCR.

Posteriormente se comparó los resultados de recuperación de platino entre los ensayos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos a nivel de laboratorio con lo que se definió el diagrama de flujo para el diseño de la planta de extracción de platino a partir del catalizador que fue utilizado en la Unidad de CCR.

Por último se efectuó un análisis económico tomando en cuenta el total de la inversión y los costos de operación para determinar la factibilidad de la implementación de la planta de recuperación de platino y se analizó indicadores como el TIR y VAN.

2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA-QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR USADO DE LA UNIDAD DE CONTINUOUS CATALYTIC REFORMING (CCR)

El catalizador gastado en forma de pellets (entero), se encontró almacenado en bolsas plásticas en contenedores de metal en el galpón de desechos de la refinería. Se tomó 1 kg de material homogeneizado y cuarteado para los análisis de caracterización y determinación de las propiedades químicas y físicas.

2.1.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL CATALIZADOR DE PLATINO

Dentro de las características físicas del catalizador se determinó la densidad real, la densidad aparente mediante ensayos INEN; y el área superficial, tamaño de poro, porosidad y distribución de tamaño de poro utilizando un equipo de análisis de isothermas de adsorción BET.

2.1.1.1 Determinación de densidad real y densidad aparente del catalizador gastado

Para la determinación de la densidad real y la densidad aparente se realizaron ensayos según normativa NTE INEN 1 989:94 (1995), cuyo procedimiento se detalla en el Anexo I.

2.1.1.2 Determinación del área superficial, tamaño de poro, la porosidad y la distribución del tamaño de poro

La determinación del área superficial, tamaño de poro, la porosidad y la distribución del tamaño de poro se realizó mediante equipo de análisis de isothermas de adsorción BET (Quantachrome).

Se realizó 3 horas de desgasificación a las muestras y se trabajó con nitrógeno seco como gas de medición. Se prepararon tres muestras pulverizadas: A, B y C las cuales se describen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Resumen de las características de las muestras analizadas mediante el equipo BET

Muestra	Característica
A	Usado
B	Tratamiento térmico a 650 °C
C	Lixiviado

2.1.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL CATALIZADOR DE PLATINO

Dentro de las características químicas se determinó la cantidad de volátiles y la composición química elemental tanto por MEB como por disgregación en microondas. Además se determinó la cantidad de platino en el catalizador por medio de ensayo al fuego.

2.1.2.1 Determinación de la cantidad de volátiles

Para la determinación del contenido de volátiles se empleó la metodología propuesta por *Council for Mineral Technology* (1987). Se realizaron tres repeticiones y el procedimiento se detalla en el Anexo I.

2.1.2.2 Determinación de la composición química por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se determinó la composición química elemental semi-cuantitativa mediante el detector "Bruker" que posee el microscopio electrónico de barrido (MEB) de marca Tescan-Vega de las muestras que se detallan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Características de las muestras de catalizador analizadas mediante MEB

Muestra	Característica
C1	Sin tratamiento térmico
C2	Tratamiento térmico a 650 °C (2 horas)

2.1.2.3 Determinación de la composición química por disgregación en microondas y lectura en el equipo de Absorción Atómica

Para la determinación de la cantidad de platino y estaño se disgregó la muestra en microondas y se analizó de espectrofotometría de absorción atómica (AA) en un equipo AAnalyst 300 marca Perkin Elmer, como se detalla en el Anexo II.

2.1.2.4 Determinación de la cantidad de platino por ensayo al fuego

Para el desarrollo del ensayo al fuego se utilizó una mufla eléctrica, (STS Ing), a 870 °C y se realizó el procedimiento que se detalla en el Anexo II utilizando la carga fundente de la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Composición de la carga fundente para la determinación de la cantidad de platino en el catalizador mediante ensayo al fuego

Compuesto	Muestra	Bórax	CaCO ₃	PbO	C	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	SiO ₂
Peso (g)	5	40	5	50	2	35	5	20

2.1.3 CARACTERIZACIÓN MINEROLÓGICA DEL CATALIZADOR DE PLATINO

Para la caracterización mineralógica del catalizador se utilizó el equipo de difracción de rayos X, modelo D8 Advance, Bruker y se realizó el siguiente procedimiento.

- Se colocaron alrededor de 2 g de muestra de catalizador pulverizado previamente homogeneizado y cuarteado en un crisol y se calcinó a 650°C en una mufla eléctrica.
- Se colocaron en un mortero de ágata y se trituraron hasta obtener una mezcla finamente pulverizada con tamaño de partícula menor a 50 µm.
- Se colocó la muestra sobre el porta muestras procurando que quede una capa superficial totalmente plana y se situó la muestra en el equipo de difracción de rayos X. Adicionalmente se realizó el análisis de una muestra sin tratamiento térmico del catalizador usado. Los difractogramas obtenidos se compararon con la base de datos del programa de reconocimiento de compuestos del equipo.

2.2 EVALUACIÓN MEDIANTE PRUEBAS PIROMETALÚRGICAS DE LA RECUPERACIÓN DE PLATINO DEL CATALIZADOR USADO

Las pruebas pirometalúrgicas constaron de un proceso de fundición en una mufla eléctrica (STS Ing) a 870°C aproximadamente, seguido de un proceso de copelación a 870 °C para obtener un doré de platino.

2.2.1 ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE UN TRATAMIENTO TÉRMICO AL CATALIZADOR PREVIO A LA FUSIÓN

Para estos ensayos se realizó un tratamiento térmico previo a la fusión, el cual consistió en someter a la muestra de catalizador pulverizado a una temperatura de 650 °C en una mufla eléctrica (STS Ing) durante 2 horas. Luego de lo cual se realizó el siguiente procedimiento.

- Se preparó las muestras de la Tabla 2.4, se homogeneizaron y colocaron en un crisol de arcilla. Se llevaron los crisoles a la mufla eléctrica (STS Ing) a aproximadamente 870 °C durante 2 horas.
- Se vertió el material fundido en una lingotera cónica, se dejó enfriar y se separó la fase escoria de la metálica.
- Se registraron los pesos de los régulos.
- Se colocaron los régulos en copelas previamente calientes y se llevaron a la mufla eléctrica a 870 °C aproximadamente durante 2 horas.
- Se registró el peso de cada doré y se disgregaron con una solución de agua regia para la lectura mediante Absorción Atómica de platino.

Tabla 2.4. Composición de la carga fundente de los ensayos para la determinación de la influencia de un tratamiento térmico previo a la fusión

N° de ensayo	Catalizador (g)		Carga fundente (g)					
	Sin TT	Con TT	Bórax	PbO	C	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	KNO ₃
M1	30		75	70	3	15	50	5
M2		30	75	70	3	15	50	5

TT: Tratamiento térmico

2.2.2 ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE BÓRAX Y ÓXIDO DE PLOMO EN LA CARGA FUNDENTE

Los siguientes ensayos tuvieron como objetivo observar la influencia de la variación de la cantidad de bórax en la fluidez de la mezcla fundente y

conjuntamente el porcentaje de recuperación al aumentar la cantidad de óxido de plomo, para lo cual se mantuvo constante la cantidad de carbonato de calcio, carbonato de sodio y nitrato de potasio. La cantidad de carbón se encuentra en relación a la cantidad de PbO utilizada debido a que el carbón reduce el plomo de acuerdo a la reacción 1.5 mostrada en la sección 1.2.2.6 de la revisión bibliográfica. Se prepararon las muestras que se observan en la Tabla 2.5 y se siguió el procedimiento de la sección 2.2.1.

Tabla 2.5. Composición de la carga fundente de los ensayos para determinar la influencia de la cantidad de bórax y óxido de plomo

N° de ensayo	Catalizador con TT (g)	Carga fundente (g)					
		Bórax	PbO	C	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	KNO ₃
M3	30	65	50	2	15	50	5
M4	30	65	70	3	15	50	5
M5	30	75	70	3	15	50	5
M6	30	75	80	3	15	50	5

TT: Tratamiento térmico

2.2.3 ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE LAS SALES DE CLORO EN LA CARGA FUNDENTE

Los siguientes ensayos tuvieron como objetivo evaluar la influencia de la adición de las sales de cloro, KCl y NaCl, en la fluidez de la carga fundente, para lo cual se realizaron dos ensayos tomando como base la carga fundente de la muestra M3 añadiendo 5 g de KCl y 5 g de NaCl, como se muestra en la Tabla 2.6 y se procedió como se detalla en la sección 2.2.1.

Tabla 2.6. Composición de la carga fundente de los ensayos para determinar la influencia de la adición de las sales de cloro, KCl y NaCl

N° de ensayo	Catalizador (g)		Carga fundente (g)							
	Sin TT	Con TT	Bórax	PbO	C	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	KCl	NaCl
M7	30		65	50	2	15	50	5	5	5
M8		30	65	50	2	15	50	5	5	5

TT: Tratamiento térmico

2.2.4 ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE ELIMINAR EL NITRATO DE POTASIO Y EL CARBONATO DE CALCIO DE LA CARGA FUNDENTE

Se prepararon las muestras de la Tabla 2.7 basándose en la carga fundente de los ensayos M7 y M8 suprimiendo el KNO_3 y el CaCO_3 , se siguió el procedimiento de la sección 2.2.1.

Tabla 2.7. Composición de la carga fundente de los ensayos para determinar la influencia de eliminar el nitrato de potasio de la carga fundente

Ensayo	Catalizador (g)		Carga fundente (g)							
	Sin TT	Con TT	Bórax	PbO	C	CaCO_3	Na_2CO_3	KNO_3	KCl	NaCl
M9	30		65	50	2	0	50	0	5	5
M10		30	65	50	2	0	50	0	5	5

TT: Tratamiento térmico

2.2.5 ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA DISMINUCIÓN DE BÓRAX Y EL AUMENTO DE SALES EN LA CARGA FUNDENTE

Para los siguientes ensayos se tomó como base la carga de los ensayos M9 y M10, disminuyéndose en 10 g la cantidad de Bórax y aumentándose en 5 g la cantidad de KCl y NaCl como se muestra en la Tabla 2.8 y se siguió el procedimiento de la sección 2.2.1.

Tabla 2.8. Composición de la carga fundente de los ensayos para la determinación de la influencia de la disminución de bórax y el aumento de sales

N° de ensayo	Catalizador (g)		Carga fundente (g)						
	Sin TT	Con TT	Bórax	PbO	C	Na_2CO_3	KCl	NaCl	
M11	30		55	50	2	50	5	5	
M12		30	55	50	2	50	5	5	
M13	30		55	50	2	50	10	10	
M14		30	55	50	2	50	10	10	

TT: Tratamiento térmico

2.2.6 EVALUACIÓN DE LA PLATA METÁLICA COMO COLECTOR DE PLATINO EN LA CARGA FUNDETE

Para la evaluación de la plata como metal colector se tomó en cuenta las cargas fundentes con mejores resultados de recuperación de platino y se añadió plata metálica. Se prepararon las cargas que se muestran en la Tabla 2.9 y se procedió de la misma forma que en la sección 2.2.1.

Tabla 2.9. Composición de la carga fundente de los ensayos de fusión para evaluación de la plata como colector de platino

N° de ensayo	Catalizador con TT (g)	Carga fundente (g)						
		Bórax	PbO	C	Na ₂ CO ₃	KCl	NaCl	Ag
M15	30	65	50	2	50	5	5	0,05
M16	30	65	50	2	50	5	5	0,10
M17	30	65	50	2	50	5	5	0,20

TT: Tratamiento térmico

2.2.7 EVALUACIÓN DE PLOMO COMO COLECTOR DE PLATINO EN LA CARGA FUNDETE

Para la evaluación del plomo como metal colector de platino se mantuvo constante la carga fundente del ensayo M10 variando sólo la cantidad de litargirio (PbO), como se indica en la Tabla 2.10 y se siguió el procedimiento de la sección 2.2.1. La cantidad de carbón se encuentra en relación a la cantidad de PbO utilizada debido a que el carbón reduce el plomo de acuerdo a la reacción 1.5 de la sección 1.2.2.6 de la revisión bibliográfica.

Tabla 2.10. Composición de la carga fundente de los ensayos para la evaluación de plomo como colector de platino

N° de ensayo	Catalizador con TT (g)	Carga fundente (g)					
		Bórax	PbO	C	Na ₂ CO ₃	KCl	NaCl
M18	30	65	30	1	50	5	5
M19	30	65	40	2	50	5	5
M10	30	65	50	2	50	5	5
M20	30	65	70	3	50	5	5

TT: Tratamiento térmico

2.2.8 EVALUACIÓN DEL COBRE COMO COLECTOR DE PLATINO EN LA CARGA FUNDENTE

Para la evaluación del cobre como metal colector de platino se tomó como fuente de cobre a su hidróxido ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) ya que en la investigación de Toapanta (2011), los mejores resultados se obtuvieron a partir de este compuesto debido a que se logra mayor homogeneización de la carga fundente y su reducción hasta cobre metálico se realiza a partir de la reacción con carbón (pp. 112-116).

Para el desarrollo de los ensayos para la evaluación del cobre como colector se procedió como en la sección 2.2.1 con la diferencia de que se utilizó un horno circular para alcanzar mayor temperatura (alrededor de $1200\text{ }^\circ\text{C}$), debido al alto punto de fusión del cobre y se prepararon las cargas fundentes que se presentan en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11. Composición de las cargas fundentes de los ensayos para la evaluación del cobre como metal colector de platino

N° de ensayo	Catalizador con TT (g)	Carga fundente (g)					
		$\text{Cu}(\text{OH})_2$	SiO_2	Na_2CO_3	CaCO_3	C	Bórax
M21	5	5	35	60	10	5	20
M22	5	10	35	60	10	5	20
M23	5	15	35	60	10	5	20
M24	5	20	35	60	10	5	20

TT: Tratamiento térmico

2.3 EVALUACIÓN MEDIANTE PRUEBAS HIDROMETALÚRGICAS DE LA RECUPERACIÓN DE PLATINO DEL CATALIZADOR USADO

Para la evaluación de la recuperación de platino mediante pruebas hidrometalúrgicas se utilizaron tres procesos consecutivos, estos fueron: lixiviación ácida, precipitación selectiva; y electrorecuperación. En la Figura 2.2 se observa la metodología aplicada en esta sección.

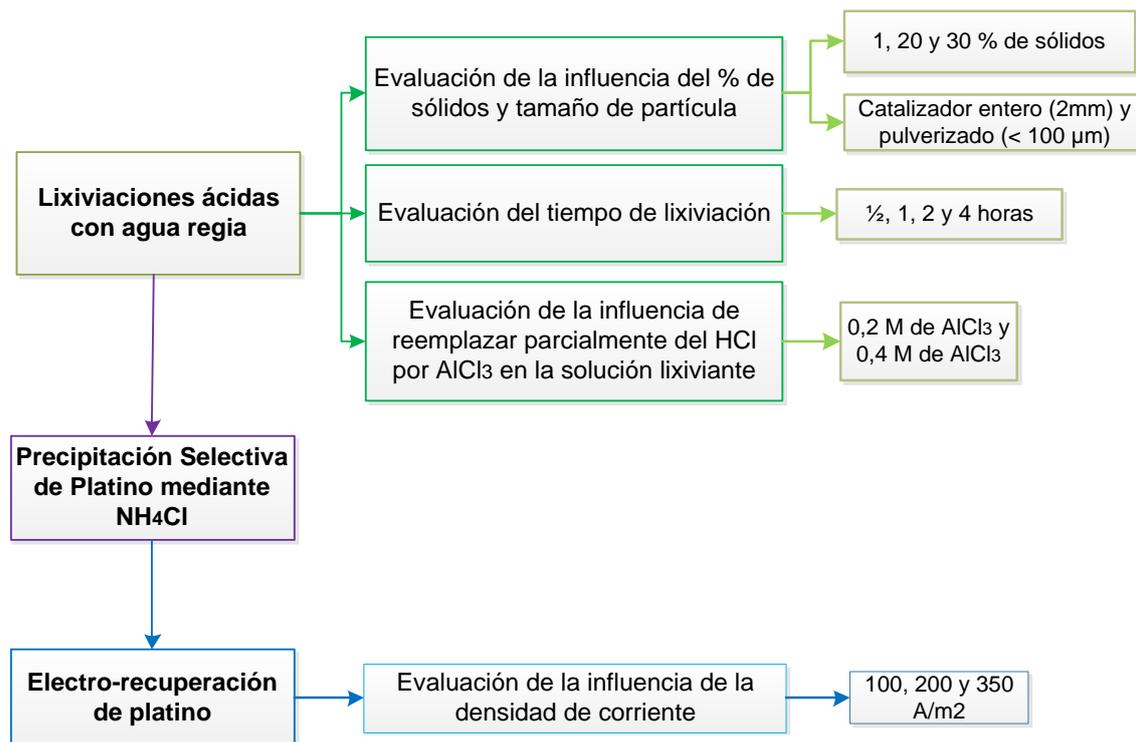


Figura 2.2. Esquema de la metodología para los ensayos hidrometalúrgicos

2.3.1 RECUPERACIÓN DE PLATINO MEDIANTE LIXIVIACIONES ÁCIDAS

Para la evaluación de la recuperación mediante lixiviaciones ácidas se utilizó agua regia con ácido clorhídrico técnico 10 M y ácido nítrico técnico 15 M en proporción 3:1 en volumen y se realizaron ensayos variando el porcentaje de sólidos (1, 20 Y 30 %), el tamaño de partícula con catalizador pulverizado (< 100 μm) y entero (2 mm). Además se evaluó la influencia de reemplazar parte del ácido clorhídrico 10 M por soluciones de cloruro de aluminio 0,2 M y 0,4 M.

2.3.1.1 Evaluación de la influencia del tamaño de partícula y el porcentaje de sólidos en la recuperación de Pt mediante lixiviaciones ácidas

Para la evaluación de la influencia del tamaño de partícula se utilizó el catalizador entero (2 mm) y pulverizado (< 100 μm) y se preparó una solución de agua regia

de proporción 3:1 en volumen de HCl (10 M) y HNO₃ (15 M) y se procedió como se detalla a continuación:

- Se prepararon las condiciones de los ensayos de la Tabla 2.12 en matraces de Erlenmeyer.
- Se colocaron sobre una plancha de calentamiento a baño maría, se mantuvo la mezcla a una temperatura entre 80 y 85 °C con agitación constante durante 10 horas.
- Al terminar las 10 horas de lixiviación se filtró. La solución fuerte fue analizada mediante espectrometría de Absorción Atómica para determinar el contenido de Pt.
- El relave se lavó con 100 mL de agua destilada y se filtró nuevamente para obtener una solución de lavado.
- Se registró su volumen y se analizó el contenido de Pt, Sn y Al por espectrometría de Absorción Atómica.
- El relave se dejó secar en una estufa a 100 °C durante 24 h, se registró su peso y se realizó ensayo al fuego para determinar el contenido de platino y realizar los balances metalúrgicos respectivos.

Tabla 2.12. Resumen de las condiciones de los ensayos de lixiviación para la evaluación de la influencia del porcentaje de sólidos y tamaño de partícula en la recuperación de Pt a T entre 80 y 85 °C, durante 10 h

Ensayo	Tamaño	Porcentaje de sólidos (%)
LIX-1	Catalizador entero (2 mm)	1
LIX-2		20
LIX-3		30
LIX-4	Catalizador pulverizado (< 100 µm)	1
LIX-5		20
LIX-6		30

En la Figura 2.3 se muestra un esquema de los materiales y equipos usados para realizar los ensayos de lixiviación.

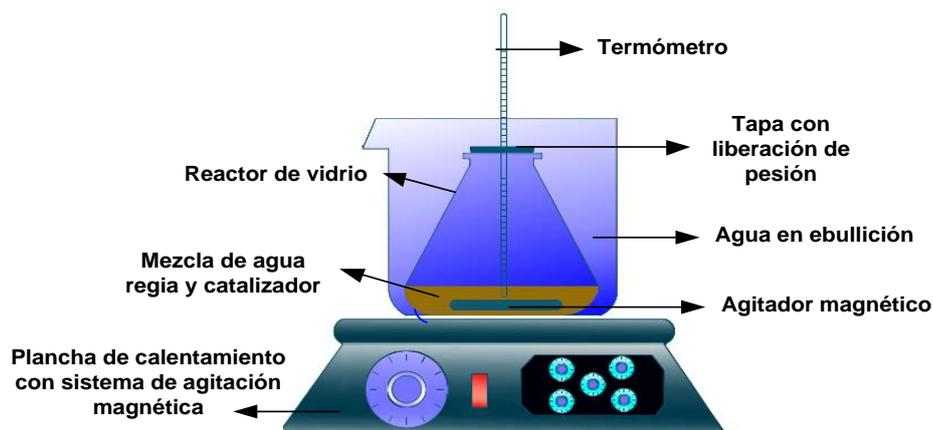


Figura 2.3. Diagrama esquemático del equipo utilizado en la lixiviación agitada del catalizador de platino a 80- 85 °C

2.3.1.2 Influencia de la influencia del tiempo de lixiviación en la recuperación de platino

Algunos investigadores como Santos (2010), Shams (2006), Angelidis (1996) y Bolinski (1991), proponen en las metodologías de sus trabajos tiempos de lixiviación de máximo 4 horas por lo que para esta sección se decidió realizar ensayos con 20 y 30 % de sólidos y someterlos a 1/2, 1, 2 y 4 horas de reacción, siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación:

- Se preparó una solución de agua regia de concentración 3:1 en volumen de HCl (10 M) y HNO₃ (15 M) y se prepararon las condiciones de los ensayos de la Tabla 2.13 con catalizador pulverizado en matraces Erlenmeyer.
- Se colocaron sobre una plancha de calentamiento a baño maría, se mantuvo la mezcla a una temperatura entre 80 y 85 °C y con agitación constante.
- Al final cada tiempo de ensayo cada solución fue filtrada. La solución fuerte fue analizada mediante espectrometría de Absorción Atómica para determinar el contenido de Pt, Sn y Al.
- El relave se lavó con 100 mL de agua destilada y se filtró nuevamente para obtener una solución de lavado, se registró su volumen y se analizó el contenido de Pt, Sn y Al por espectrometría de Absorción Atómica.

- El relave se dejó secar en una estufa a 100 °C durante 24 h, se registró su peso y se realizó ensayo al fuego para determinar el contenido de platino y realizar los balances metalúrgicos respectivos.

Tabla 2.13. Resumen de las condiciones de los ensayos para la evaluación de la influencia del tiempo de lixiviación en la recuperación de Pt a T entre 80 y 85 °C, con catalizador pulverizado (<100 µm)

Ensayo	Porcentaje de sólidos	Tiempo de lixiviación (h)
LIX-7	20 % sólidos	0,5
LIX-8		1,0
LIX-9		2,0
LIX-10		4,0
LIX-5		10,0
LIX-11	30 % sólidos	0,5
LIX-12		1,0
LIX-13		2,0
LIX-14		4,0
LIX-6		10,0

2.3.1.3 Evaluación de la influencia de reemplazar parcialmente el HCl por AlCl₃ en la solución lixivante

De acuerdo a la metodología seguida por Bolinski (1991), se propone sustituir una parte el ácido clorhídrico por una solución de cloruro de aluminio de modo que se deje la alúmina lo más intacta posible y que la molécula de cloro del ácido clorhídrico que forma enlaces con el platino, sea reemplazada por los del cloruro de aluminio.

Se ensayó con dos concentraciones de la solución de AlCl₃, 0,2 y 0,4 M y se reemplazó la mitad del volumen del HCl 10 M por las soluciones de AlCl₃ preparándose soluciones lixiviantes de 1,5:1,5:1,0 partes en volumen de HCl:AlCl₃:HNO₃ y se procedió como se describe a continuación:

- Se prepararon los ensayos con las condiciones de las Tabla 2.14 y 2.15 con catalizador pulverizado en matraces Erlenmeyer. Se colocaron los matraces

sobre una plancha de calentamiento a baño maría, se mantuvo la mezcla a una temperatura entre 80 y 85 °C y se agitó constantemente.

- Al final cada tiempo de ensayo cada solución fue filtrada. La solución fuerte fue analizada mediante espectrometría de Absorción Atómica para determinar el contenido de Pt, Sn y Al.
- El relave se lavó con 100 mL de agua destilada y se filtró nuevamente para obtener una solución de lavado, se registró su volumen y se analizó el contenido de Pt, Sn y Al por espectrometría de Absorción Atómica.
- El relave se dejó secar en una estufa a 100 °C durante 24 h, se registró su peso y se realizó ensayo al fuego para determinar el contenido de platino y realizar los balances metalúrgicos respectivos.

Tabla 2.14. Resumen de las condiciones de los ensayos para la evaluación de la influencia de reemplazar parcialmente el HCl por una solución 0,2 M de AlCl_3 en la solución lixivante, con catalizador pulverizado (<100 μm)

Ensayo	Porcentaje de sólidos	Tiempo (h)
LIX-15	20 % sólidos	0,5
LIX-16		1,0
LIX-17		2,0
LIX-18		4,0
LIX-19	30 % sólidos	0,5
LIX-20		1,0
LIX-21		2,0
LIX-22		4,0

Tabla 2.15. Resumen de las condiciones de los ensayos para la evaluación de la influencia de reemplazar parcialmente el HCl por una solución 0,4 M de AlCl_3 en la solución lixivante, con catalizador pulverizado (<100 μm)

Ensayo	Porcentaje de sólidos	Tiempo (h)
LIX-23	20 % sólidos	0,5
LIX-24		1,0
LIX-25		2,0
LIX-25		4,0
LIX-27	30 % sólidos	0,5
LIX-28		1,0
LIX-29		2,0
LIX-30		4,0

2.3.2 PRECIPITACIÓN SELECTIVA DEL PLATINO EN EL LIXIVIADO MEDIANTE UNA SOLUCION SATURADA DE CLORURO DE AMONIO

Las soluciones obtenidas a partir de las lixiviaciones ácidas contienen, además de platino, otros metales como aluminio y hierro que hacen difícil una recuperación de platino mediante electrorecuperación por lo que se decidió realizar primeramente una precipitación selectiva de este metal.

Se añadió a la solución lixiviada una cantidad de cloruro de amonio para obtener el cloroplatinato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, también conocido como sal amoniática platínica, para lo cual se realizó el procedimiento descrito por Ammen (1984) y Gudiño et al. (2010), el cual se detalla a continuación (p. 200); (p. 1902).

- Se concentraron todas las soluciones obtenidas en las lixiviaciones mediante un proceso de evaporación utilizando una plancha de calentamiento.
- Las soluciones concentradas se filtraron nuevamente para asegurar que la cantidad de partículas de alúmina sea mínima y garantizar la pureza del precipitado.
- Se tomó un alícuota para determinar el contenido de platino inicial mediante absorción atómica.
- A continuación se colocó la cantidad estequiométrica necesaria de NH_4Cl por cada kg de catalizador procesado, de acuerdo al Anexo III.
- Se calentó hasta 70°C , se agitó vigorosamente durante 5 minutos y se dejó enfriar y reaccionar durante 24 horas hasta observar un precipitado color amarillo.
- El precipitado amarillo se filtró y de la solución se tomó una alícuota para determinar el contenido de platino final y con ello determinar la eficiencia del proceso.
- El precipitado se dejó secar en la estufa a 60°C por 2 horas y se registró su peso y fue analizado por Difracción de Rayos X y MEB.

2.3.3 EVALUACIÓN DE LA ELECTRORECUPERACIÓN DE PLATINO

Para la realización de los ensayos por electrorecuperación se construyó una celda electrolítica de capacidad 250 mL y se utilizó un cátodo de acero inoxidable y ánodos de grafito.

Además se varió la densidad de corriente (100, 200 y 350 A/m²) manteniéndose el pH y la temperatura constantes, como se indica en la Tabla 2.16 y se calculó el porcentaje de recuperación de platino y la eficiencia de corriente, para lo cual se realizó el siguiente procedimiento:

Tabla 2.16. Condiciones de operación para cada densidad de corriente

Ensayo	Densidad de corriente (A/m ²)	Área mojada (cm)	Amperaje (A)	Voltaje (V)	Pt inicial (mg)	pH	T (°C)
E1	104	47,6	0,50	2,20	256,54	1,65	20
E2	207	25,8	0,53	3,16	256,54	1,60	20
E3	326	21,8	0,71	4,59	229,06	1,54	20

- Se registró el peso inicial de los cátodos y ánodos en una balanza analítica con sensibilidad de cuatro cifras decimales.
- Se colocó 250 mL de la solución de 1 g Pt/l en la celda y se conectaron el cátodo y los ánodos como se muestra en la Figura 2.4.
- Se encendió la fuente de poder y se reguló de modo que el amperaje sea el deseado para mantener la densidad de corriente requerida
- Se registró cada 5 minutos, el amperaje, el voltaje, el pH y la temperatura.
- Para poder determinar la eficiencia de corriente se pesó cada 10 minutos el cátodo y se registró la variación de peso.
- Se tomó una alícuota de 5 mL cada 5 minutos durante 1 hora.
- Las alícuotas se analizaron mediante Absorción Atómica para determinar disminución de la cantidad de platino y con ello determinar el porcentaje de recuperación.

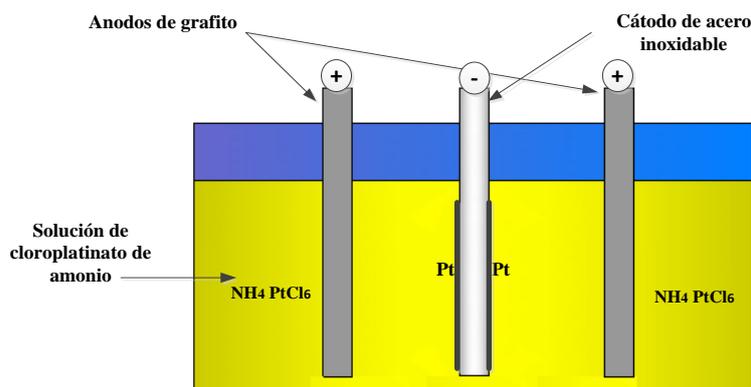


Figura 2.4. Esquema para la conexión de la celda electrolítica

2.4 DEFINICIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO Y DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS PARA LA PLANTA DE RECUPERACIÓN DE PLATINO DE CAPACIDAD UNA TONELADA MENSUAL

De acuerdo a la información proporcionada por la refinería de Esmeraldas, se tiene alrededor de 55 toneladas de catalizador de la unidad de CCR que ha sido desechado ya sea por desactivación o por nuevos requerimientos en la calidad de las gasolinas de alto octanaje. Se prevé que catalizador será reemplazado en al menos 5 años por lo que se ha planteado procesar una tonelada mensual del catalizador.

Para la definición del diagrama de flujo se compararon entre los resultados, a nivel laboratorio, de recuperación de platino mediante pruebas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas y se seleccionó la vía en la cual se obtuvo las más altas recuperaciones de platino.

Luego de haber definido el diagrama de flujo de la planta, las operaciones unitarias adecuadas y los equipos principales y auxiliares, se procedió a realizar el balance de masa y energía. A continuación se dimensionaron los equipos tomando en cuenta las condiciones de operación obtenidas ya sea por las pruebas en el laboratorio o por bibliografía. Además se determinó el tiempo de

operación de cada equipo tomando en cuenta tiempos de carga y descarga, lavado, reacción, etc.

2.5 EVALUACIÓN DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA PARA LA RECUPERACIÓN DEL PLATINO A PARTIR DEL CATALIZADOR USADO

Con base en el diagrama de flujo, el balance de masa y energía y el diseño de los equipos principales de la planta, se elaboró una evaluación de la factibilidad técnico-económica con los parámetros que se muestran en la Figura 2.5. Se calculó el costo de kilogramo de catalizador procesado y se elaboró un flujo de caja para 5 años que durará el proyecto y se calcularon el Valor Actual Neto (VAN) y la Tasa Interna de Retorno (TIR).

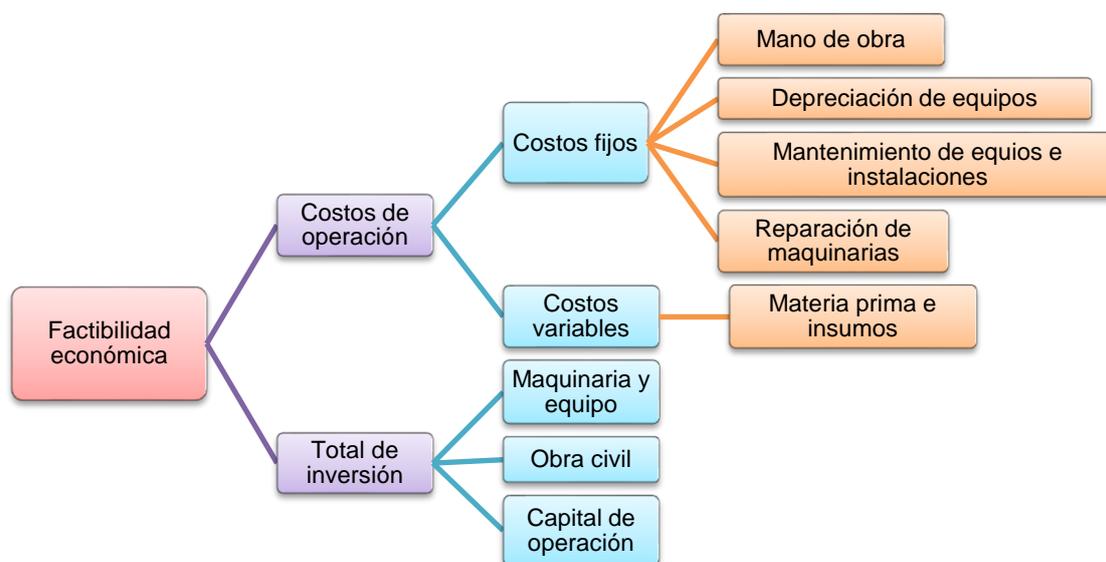


Figura 2.5. Montos considerados para la evaluación económica de la planta de recuperación de platino

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los ensayos realizados a nivel laboratorio, tanto por vía pirometalúrgica como hidrometalúrgica para obtener platino a partir del catalizador usado de la unidad CCR. A demás se detalla el diagrama de flujo propuesto con base en a los mejores resultados de recuperación de platino, los cuales se obtuvieron por vía hidrometalúrgica. Adicionalmente se realiza el análisis para determinar la factibilidad económica de la implementación de una planta para recuperación de platino a partir del catalizador usado de la unidad CCR de la refinería mediante un análisis del TIR y el VAN.

3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA-QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL CATALIZADOR USADO DE LA UNIDAD DE CONTINUOUS CATALYTIC REFORMING (CCR)

El catalizador de la unidad de CCR fue reemplazado por uno nuevo debido a un requerimiento nacional de mejor calidad en las gasolinas de alto octanaje. La presentación del catalizador utilizado en la unidad de CCR es en pellets, como se muestra en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Fotografía del catalizador de la unidad de CCR gastado en forma de pellets

3.1.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL CATALIZADOR DE PLATINO

Para la caracterización física se determinó primeramente el tamaño de pellet del catalizador usado de la unidad de Reformado Catalítico Continuo (CCR) realizando varias mediciones y cuyos resultados se presentan a continuación en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Resultados de mediciones de tamaño de los pellets del catalizador de CCR

	Tamaño (mm)
Promedio	1,90
Desviación estándar	0,09

El promedio de la Tabla 3.1 es ligeramente mayor al especificado en el catalogo lo que puede deberse a la formación de una pequeña capa de coque que se formó alrededor de cada pellet por su uso, la desviación estándar muestra que el tamaño del pellet es uniforme.

3.1.1.1 Resultados de la determinación de la densidad real y densidad aparente del catalizador gastado

Los resultados de densidad real y aparente que se determinaron experimentalmente siguiendo el procedimiento descrito en el Anexo I y sus resultados se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados de la densidad real y aparente del catalizador de la CCR

Propiedad	Resultado
Densidad real (g/cm ³)	1,01
Densidad aparente (g/cm ³)	0,70

Se debe tomar en cuenta que la densidad real es un parámetro que no toma en cuenta los espacios que pueden formar entre sí los pellet de catalizador por lo que

tiene un valor mayor, sin embargo la densidad aparente es más importante puesto que permite calcular el volumen que el catalizador ocupa en cada reactor.

Si comparamos el valor de densidad aparente de la Tabla 3.2 con el valor de catálogo podemos observar que la densidad calculada está en el margen superior de variabilidad ($0,65 \pm 0,05$), lo que puede ser debido a que el catalizador analizado no es nuevo y debido a su uso se produjo coquización del catalizador lo que aumentó ligeramente su masa respecto a la inicial.

En este caso la densidad aparente es menor a la densidad real debido a que el material es poroso. Además la densidad aparente es una función de las características geométricas del material y de su distribución de tamaño, por lo que en este caso en el que los pellets son esferas perfectas su densidad aparente está entre los valores de 0,6 y 0,7 según Ferrer y Amigó (2003), (p. 344).

3.1.1.2 Resultados de la determinación del área superficial, tamaño de poro, la porosidad y la distribución del tamaño de poro

Un resumen de los resultados obtenidos de los análisis realizados mediante el equipo de isotermas de adsorción BET para las muestras A, B y C se muestra en la Tabla 3.3 y los informes detallados se muestra en el Anexo IV

Tabla 3.3. Resultados obtenidos mediante el equipo BET

Muestra	Característica	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Tamaño de poro (Å)
A	Usado	150	0,0031	18,14
B	Tratamiento térmico a 650 °C	103	0,0013	19,18
C	Lixiviado	172	0,0062	17,96

En la Tabla 3.3 se hace evidente un aumento del área superficial en el catalizador lixiviado respecto al usado, debido a que la reacción de lixiviación es un proceso

superficial, causando además de la disolución del platino, la disolución de la matriz de alúmina, estos resultados se corroboran con el trabajo de Santos (2010).

Los resultados de área superficial del catalizador con tratamiento térmico a 650 °C son bajos respecto a tanto los resultados de catalizador usado y como lixiviado. Si bien es cierto se esperaban valores superiores debido a que el tratamiento térmico elimina el coque depositado en el catalizador este fenómeno se puede deberse a que durante el tratamiento térmico el catalizador está sometido a altas temperaturas que pueden producir sinterización y disminuir la cantidad de poros disminuyendo su área superficial.

El catalizador usado de CCR tiene un grado de coquización que disminuye el valor del área superficial por lo que se prevé que el catalizador nuevo debe tener un valor mayor a 150 m²/g.

3.1.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL CATALIZADOR USADO EN LA UNIDAD DE CCR

3.1.2.1 Resultados de la determinación de la cantidad de volátiles

La cantidad de volátiles fue determinada mediante el proceso de la sección 2.1.2.1 y los resultados son los que se observan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Resultados de los ensayos de determinación de la cantidad de volátiles

Muestra #	% de Volátiles
1	2,30
2	2,30
3	2,32
Promedio	2,31
Des. estándar	0,01

Los volátiles engloban todos los compuestos que a la temperatura del ensayo se volatilizan, en este caso es el agua (humedad), hidrocarburos y coque. La presencia de volátiles en el catalizador indica que contiene coque que no se eliminó previo a su disposición final como desecho. El porcentaje relativamente bajo es indicativo de que el catalizador fue regenerado continuamente, como se explicó en la sección 1.1.8.1 que describe el proceso de reformado catalítico continuo donde el catalizador entra continuamente al regenerador donde se eliminan contaminantes que entorpecen la reacción de reformado, entre ellos el coque y luego es devuelto a los reactores.

3.1.2.2 Resultados de la determinación de la composición química por microscopía electrónica

Para la determinación de la composición química elemental semi-cuantitativa por microscopía electrónica de barrido se analizaron dos muestras. La primera fue una muestra de catalizador pulverizado (C1), mientras que la segunda fue una muestra de catalizador pulverizado sometida a un tratamiento térmico a 650 °C durante 2 horas (C2).

Los resultados se presentan a continuación en la Tabla 3.5. Se debe tomar en cuenta que el equipo de análisis MEB tiene un límite de detección del 1 %. Los espectros obtenidos de cada ensayo se presentan en el Anexo V.

Tabla 3.5. Resultados del análisis químico elemental semi-cuantitativo del catalizador usado de la unidad de CCR mediante MEB de las muestras C1 y C2

Elemento	% en peso (C1)	% en peso (C2)
Oxígeno	45,73	45,48
Aluminio	36,91	43,18
Carbón	12,59	-
Hierro	4,77	10,34
Platino *	-	0,40

*El porcentaje de platino es inferior al límite de detección del MEB

Analizando los resultados de la Tabla 3.5 se observa que ambas muestras tienen oxígeno y aluminio los cuales forman la alúmina (Al_2O_3) que es el soporte del catalizador según catálogo.

La muestra C1 presenta un 12,59 % de carbón, lo cual es indicativo de presencia de coque o residuos de hidrocarburos que estuvieron en contacto con el catalizador, además se observa un 4,77 % de hierro, sin embargo no se pudo detectar directamente platino.

La muestra C2 no presenta un porcentaje de carbón, lo cual es razonable ya que recibió tratamiento térmico a 650 °C durante 2 horas, temperatura a la cual los residuos de carbono fueron eliminados.

Esta muestra también presenta un porcentaje de 10,34 %, el hierro el cual puede estar presente debido a que el catalizador fue utilizado en los reactores de la Unidad de CCR que pudieron haber contaminado al catalizador por desgaste o fricción, además el catalizador usado estuvo almacenado un largo periodo en contenedores de acero.

En esta muestra el detector si pudo registrar un valor de porcentaje de platino que fue del 0,4 %, no obstante este valor está por debajo del límite de detección del equipo, lo que indica que puede tener un error considerable.

3.1.2.3 Resultados de la determinación de la composición química por disgregación en microondas y lectura en el Equipo de Absorción Atómica

Para la determinación de los elementos de interés como el platino y el estaño, que se encuentran en concentraciones menores al 1 %w/w, se realizó una disgregación del catalizador pulverizado con tratamiento térmico de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.1.2.3, se analizaron 5 muestras en paralelo, se promediaron y se determinó el valor de la desviación estándar.

Los resultados que se presentan en la Tabla 3.6 indican que el catalizador contiene 0,29 % w/w de platino es decir 2,9 g de platino por cada kg de catalizador y 0,15 % w/w de estaño es decir 1,5 g de estaño por kg de catalizador.

Tabla 3.6. Resultados de los ensayos de disgregación ácida en microondas del catalizador de CCR

	Platino		Estaño	
	g / kg catalizador	% w/w en catalizador	g / kg catalizador	% w/w en catalizador
Promedio	2,93	0,29	1,45	0,15
Desviación estándar	0,22		0,06	

El contenido de platino en el catalizador de la CCR es considerable y apreciable como para decidir realizar una recuperación de este metal. Comparando el contenido de platino con el de menas primarias, este es alto.

El contenido de platino en el catalizador de la CCR es incluso mayor que en los convertidores catalíticos utilizados en los autos, según el valor reportado en el trabajo de Pilco (2009), de 0,8 g de platino por kg de convertidor (p. 63)

La desviación estándar en este caso tiene un valor pequeño que indica que hay poca variabilidad entre los resultados y que los ensayos son reproducibles. Los resultados de cada análisis se muestran en el Anexo II.

Debido a que la cantidad de muestra para realizar el ensayo es de 0,1 g, se predice que el resultado tiene un error apreciable ya que la cantidad de muestra no es representativa, por lo que se debe realizar ensayo al fuego de la muestra de catalizador para corroborar y asegurar el resultado.

3.1.2.4 Resultados de la determinación de la cantidad de platino por ensayo al fuego

Debido a que en los ensayos de disgregación por microondas y lectura en AA no se toman una muestra representativa, se realizó ensayos al fuego para corroborar

los resultados de contenido de platino reportados por disgregación ácida en microondas siguiendo el procedimiento de la sección 2.1.2.4.

La Tabla 3.7, muestra los resultados del contenido de platino obtenido mediante ensayo al fuego, es importante destacar que por medio de este método sólo se pudo determinar el contenido de platino y no de estaño ya que la lectura en absorción atómica de la disgregación del doré no arrojó valores mayores al 0,1 mg/L, se podría decir que el estaño fue retenido en la fase escoria.

En el Anexo II se detalla los resultados obtenidos por este método.

Tabla 3.7. Resultados del contenido de platino por ensayo al fuego

	Platino	
	g/kg catalizador	% w/w en catalizador
Promedio	3,04	0,30
Desviación estándar	0,10	

El contenido de platino presentado en la Tabla 3.7 es ligeramente mayor que el obtenido por disgregación ácida en microondas. Debido a que se tomó una muestra más representativa en el proceso de determinación de platino por ensayo al fuego y que los resultados muestran una menor desviación estándar, se decidió trabajar con éste valor para los posteriores cálculos de recuperación de platino.

3.1.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MINEROLÓGICA DEL CATALIZADOR GASTADO

La caracterización mineralógica tiene por objeto determinar que compuestos conforman el catalizador de la unidad de CCR, para lo cual se procedió como se detalla en la sección 2.1.3 y se obtuvo el difractograma de la Figura 3.2.

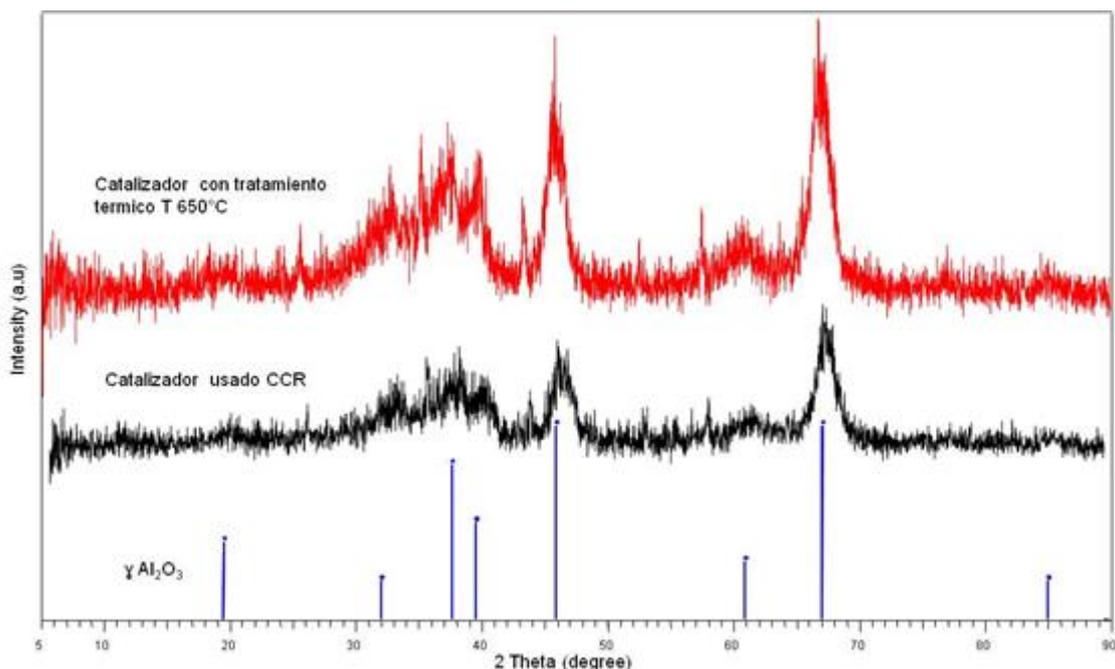


Figura 3.2. Difractograma del catalizador de la unidad de CCR obtenido a partir de un difractómetro de rayos D8 X Advance, Bruker

A partir del difractograma y del programa de reconocimiento (EVA) del equipo se realizó el análisis cualitativo de la muestra, el cual determinó la presencia de alúmina (Al_2O_3), sin embargo la cantidad de amorfos encontrada es alta lo que no permite una completa caracterización del catalizador mediante la técnica de difracción de rayos X.

No obstante, se realizó un análisis comparativo entre el difractograma obtenido en este trabajo y el obtenido en el trabajo de Santos (2010), donde también se recupera platino a partir de un catalizador a base de alúmina (p. 491).

En la Figura 3.3 se muestran comparativamente ambos difractogramas y se observa que tienen los mismos picos característicos en 38° , 46° y 67° , por lo que se puede decir que con base en el difractograma del trabajo de Santos (2010), el catalizador de este caso de estudio puede ser una γ -alúmina (p. 491).

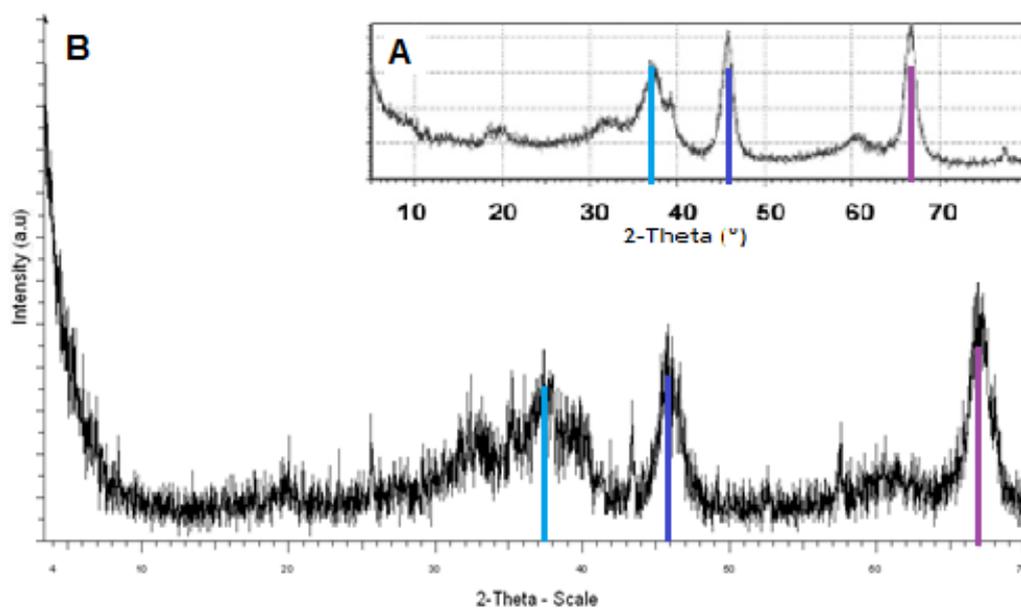


Figura 3.3. A) Difractograma del catalizador de alúmina pre-oxidado del trabajo de Santos (2010). B) Difractograma del catalizador obtenido en este trabajo

3.2 RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN MEDIANTE PRUEBAS PIROMETALÚRGICAS DE LA RECUPERACIÓN DE PLATINO DEL CATALIZADOR UTILIZADO EN LA UNIDAD DE CCR

A continuación se presentan los resultados de recuperación de platino obtenidos a nivel de laboratorio de los ensayos realizados por vía pirometalúrgica.

3.2.1 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA APLICACIÓN DE UN TRATAMIENTO TÉRMICO AL CATALIZADOR PREVIO A LA FUSIÓN

Estas pruebas se inician partiendo de una carga fundente basada en los resultados obtenidos en la tesis de Pilco (2009). Se procesaron dos muestras, una con tratamiento térmico y la otra sin él. En la Figura 3.4 se observa una fotografía comparativa de las dos muestras donde se puede distinguir un cambio de coloración de gris a crema luego del tratamiento térmico, esto se debe a que el

catalizador presenta originalmente un grado de coquización y muestra una coloración negruzca y durante el tratamiento térmico a 650 °C se logra eliminar la materia orgánica, volátiles y coque que le daban este matiz.



Figura 3.4. Fotografía comparativa del catalizador pulverizado (a) sin tratamiento térmico (b) con tratamiento térmico

Siguiendo el procedimiento de la sección 2.2.1 con la carga fundente especificadas se obtuvieron los resultados de las muestras M1 y M2, presentados en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8. Resultados del porcentaje de recuperación de platino de las muestras M1 y M2

N° de ensayo	Catalizador (g)		Carga fundente (g)						Recuperación de Pt (%)
	Sin TT	Con TT	Bórax	PbO	C	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	
M1	30		75	70	3	15	50	5	60,9
M2		30	75	70	3	15	50	5	66,8

TT: Tratamiento térmico

De la fusión se obtuvo dos fases, la fase escoria y la fase metálica, de fácil separación. La escoria fue de color verde oscuro, la cual se separó fácilmente de la fase metálica y presentó características altamente vidriosas, las cuales indican que las reacciones entre los escorificantes de la carga fundente y la alúmina fueron completas.

A partir de los resultados de la Tabla 3.8 se obtuvo la Figura 3.5 donde se observa comparativamente el porcentaje de recuperación de platino de las

muestras M1 y M2. La muestra M1 tiene menor porcentaje de recuperación que M2, con lo que se puede decir que trabajar con material con tratamiento térmico previó ayuda al proceso de fundición y copelación, probablemente esto se deba a que en el tratamiento térmico se eliminan algunos compuestos que interfieren o perturban las reacciones de fundición.

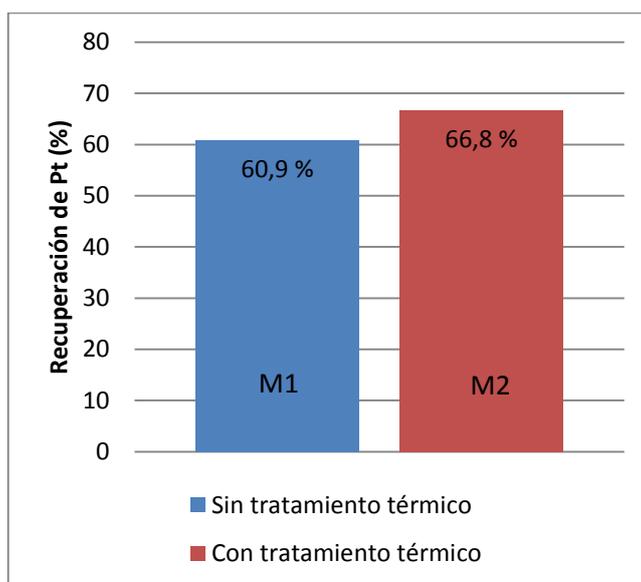


Figura 3.5. Porcentaje de recuperación de platino entre de los ensayos M1 y M2

Por otro lado, en la Tabla 3.9 se puede observar que las fases metálica (régulos) de los ensayos M1 y M2 pesaron 45,78 y 51,45 g, sin embargo según la reacción química de reducción del litargirio, de la ecuación 1.5, con 70 g de PbO se debió recuperar alrededor de 65 g de plomo, lo que indica que se pierde el 30 % y 20 % respectivamente en la escoria o por evaporación.

Tabla 3.9. Pesos de regulo y doré de los ensayos M1 y M2

N° de ensayo	Peso regulo (g)	Peso doré (g)
M1	45,78	0,10573
M2	51,45	0,11344

El doré del ensayo M1 fue analizado por microscopía electrónica de barrido y se determinó su composición química, la cual se muestra en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Porcentaje en peso de los elementos encontrados en el doré analizado en MEB

Elemento	% en peso
Platino	32,34
Plomo	61,19
Oxigeno	6,47
Total	100,00

De los resultados de la Tabla 3.10 se observa que el porcentaje de plomo en el doré es alta, pese al tiempo y temperatura de copelación a los cuales fue sometido. Esto es corroborado por Cutler y Dietrich (1940) quienes sostienen que durante el proceso de copelación solo se logra eliminar del 40 al 60 % de plomo antes de que la aleación plomo-platino se solidifique debido al alto punto de fusión del platino.

El alto porcentaje de plomo es perjudicial debido a que este elemento es considerado un contaminante y disminuye la pureza del platino final lo cual es penado al comercializarlo como metal precioso. Por lo que Cutler (1940), sugiere realizar un post-tratamiento del doré, luego del copelado, que consiste en someterlo a más de 1300 °C para eliminar el plomo, debido a que en el laboratorio no se tiene hornos con esta capacidad de calentamiento no se pudo corroborar esta sugerencia. Sin embargo, el mismo autor sugiere que se puede agregar plata a la carga fundente para disminuir la cantidad de plomo en el doré, lo cual se comprobará al realizar los ensayos de evaluación de plata como colector (p. 207).

En la Figura 3.6 se observa el doré de platino visto en MEB. De acuerdo a Bugbee (1940), la presencia de platino en el doré le da un aspecto irregular áspero y rugoso, sin ninguna evidencia de un crecimiento cristalino, con formación de relieves y crecimiento de dendritas y de un color plateado, no es liso o regular como son los dorés de oro y plata y para obtener un aspecto cristalino se le debe dar un pos tratamiento a temperaturas altas. Estas características son claramente expuestas en esta fotografía, corroborando lo que afirma Bugbee (p. 234).

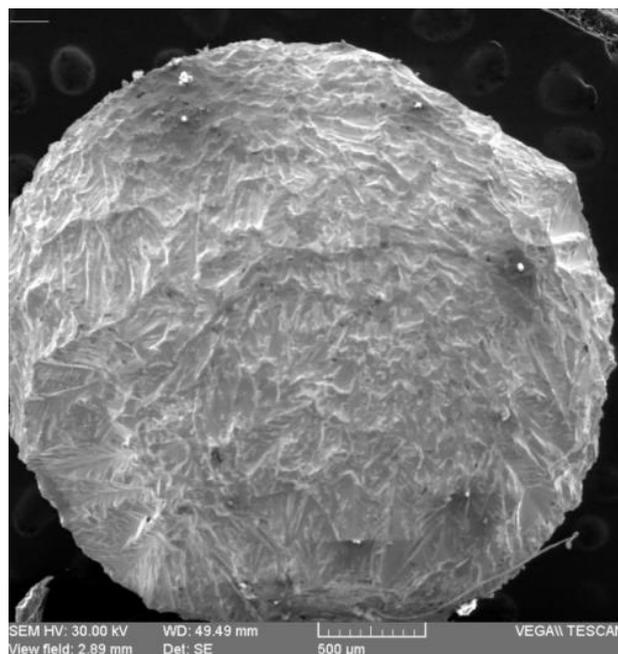


Figura 3.6. Fotografía en MEB del doré del ensayo M1

3.2.2 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE BÓRAX Y ÓXIDO DE PLOMO EN LA CARGA FUNDENTE

Utilizando las cargas fundentes y realizando el procedimiento señalado en la metodología experimental se obtuvieron los resultados que se presentan en la Tabla 3.11

Tabla 3.11. Resultados de porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para determinar la influencia de la cantidad de bórax y óxido de plomo

N° de ensayo	Catalizador TT (g)	Carga fundente (g)						Recuperación de Pt (%)
		Bórax	PbO	C	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	
M3	30	65	50	2	15	50	5	74,8
M4	30	65	70	3	15	50	5	78,1
M5	30	75	70	3	15	50	5	78,6
M6	30	75	80	3	15	50	5	77,4

TT: Tratamiento térmico

Durante la experimentación se observó que a medida que la cantidad de bórax aumenta, la fluidez de la mezcla también crece, esto se debe a que el bórax

además de ser escorificante, cumple la función de bajar el punto de fusión de la alúmina permitiendo que se funda y adquiera fluidez al colarse. Por otro lado el porcentaje de recuperación de platino aumenta como se observa al comparar las muestras M4 y M5.

Además se observó que una buena fluidez de la carga fundente al momento de colarla puede aumentar la recuperación de platino debido a que el soporte del catalizador, que es la alúmina, ésta totalmente líquida en la carga fundente, lo cual permite que el platino sea colectado por el litargirio con mayor facilidad (Roman, 1992, p. 113).

Por otro lado, la cantidad de óxido de plomo (PbO) es importante en la recuperación de platino, ya que sin él no se forma la fase metálica, sin embargo, al comparar los ensayos M5 y M6 se puede observar que un exceso de plomo es perjudicial para la recuperación de platino del catalizador a base de alúmina.

Gracias a los resultados de los ensayos analizados en la sección 3.2.1 y de esta sección se pudo determinar que existen dos factores claves y de gran influencia en el proceso de fusión, estos son la fluidez y la viscosidad de la mezcla fundente.

La fluidez y la viscosidad están determinadas principalmente por la cantidad de bórax en la carga fundente, que es un componente reductor del punto de fusión de la mezcla. Por otro lado el porcentaje de recuperación de platino está determinada por la fluidez como por la cantidad de litargirio en la carga fundente.

3.2.3 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA ADICIÓN DE SALES DE CLORO EN LA CARGA FUNDENTE

Considerando mejorar la fluidez de la mezcla, se buscó otros agentes reductores del punto de fusión y se decidió usar las sales de cloro por su bajo punto eutéctico, su bajo costo y fácil acceso.

Para determinar la influencia de la adición de sales de cloro a la carga fundente se procedió como se describe en la sección 2.2.3 y los resultados se presentan en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para determinar la influencia de las sales de cloro en la carga fundente

Ensayo	Catalizador (g)		Carga fundente (g)								Rec. de Pt (%)
	Sin TT	Con TT	Bórax	PbO	C	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	KCl	NaCl	
M7	30		65	50	2	15	50	5	5	5	64,8
M8		30	65	50	2	15	50	5	5	5	82,7

TT: Tratamiento térmico

De la Tabla 3.12 se observa que evidentemente el tratamiento térmico mejora la recuperación de platino incluso utilizando sales en la carga fundente.

Durante la experimentación, se observó que al momento de colar las muestras la fluidez aumentó considerablemente respecto a los ensayos realizados sin sales de cloro en la carga fundente. Esto nos indica que posiblemente se redujo el punto de fusión de la mezcla disminuyendo la viscosidad y aumentando su fluidez.

En la Figura 3.7, se hace una comparación puntual del ensayo M3 y M8, sin y con sales de cloro respectivamente, manteniendo los demás componentes de la carga fundente iguales. La recuperación de platino mejora considerablemente, tomando en cuenta que en el ensayo sin sales la recuperación es del 74,8 %, mientras la del ensayo con sales es de 82,7 %, lo que muestra un aumento considerable del 7,9 % en la recuperación de platino.

Una buena fluidez y baja viscosidad en la mezcla pueden ser indicativos de que toda la carga fundente se encuentra totalmente líquida durante la fusión, lo que permite que las partículas del metal que se encuentran dispersas en las fases sean fácilmente colectadas por el plomo. Si la mezcla no se encuentra fluida se dificulta agrupar las partículas disminuyendo las recuperaciones. Además, promueve una buena separación entre las fases escoria y metálica (Roman, 1992, p. 115).

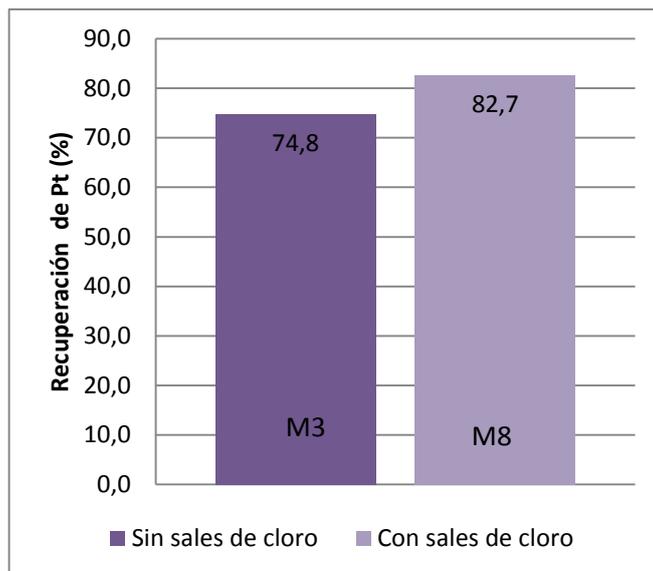


Figura 3.7. Porcentaje de recuperación de platino de los ensayo M3 sin sales de cloro y M8 con sales de cloro

3.2.4 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE ELIMINAR EL NITRATO DE POTASIO Y EL CARBONATO DE CALCIO DE LA CARGA FUNDENTE.

Para determinar la influencia de eliminar el nitrato de potasio y carbonato de calcio de la carga fundente se procedió como se indica en la sección 2.2.4 y los resultados se muestran en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13. Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para determinar la influencia de eliminar el nitrato de potasio de la caga fundente

Ensayo	Catalizador (g)		Carga fundente (g)								Rec. de Pt (%)
	Sin TT	Con TT	Bórax	PbO	C	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	KCl	NaCl	
M9	30		65	50	2	0	50	0	5	5	75,3
M10		30	65	50	2	0	50	0	5	5	86,7

TT: Tratamiento térmico

En la Tabla 3.13 se observa que se mantiene la tendencia de que el tratamiento térmico previo mejora el porcentaje de recuperación de platino. Adicionalmente se observa que al eliminar el KNO₃ y CaCO₃ de la carga fundente el porcentaje de

recuperación de platino aumenta ligeramente respecto a los ensayos M7 y M8 los cuales si tienen estos compuestos. Este fenómeno puede deberse a que cuando ya se tiene alúmina (Al_2O_3) en la carga fundente, el KNO_3 y CaCO_3 no son necesarios para la formación de la escoria debido a que la alúmina es ya un óxido metálico. O probablemente, no aportan considerable mejora en la fluidez o baja en la viscosidad de la carga fundente.

Durante la experimentación se observó que la fluidez de estos ensayos es buena y no se tuvo problema al momento de colarlas a la lingotera, además se observa que la separación entre la fase escoria y metálica es fácil, debido a que la escoria presenta características quebradizas y vítreas.

3.2.5 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA DISMINUCIÓN DE BÓRAX Y EL AUMENTO DE SALES DE CLORO EN LA CARGA FUNDENTE

Para determinar la influencia de la disminución de bórax y el aumento de sales en la carga fundente se procedió como se indica en la sección 2.2.5 y los resultados se muestran en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Resultados de porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para la determinación de la influencia de la disminución de bórax y el aumento de sales

Ensayo	Catalizador (g)		Carga fundente (g)						Recuperación de Pt (%)
	Sin TT	Con TT	Bórax	PbO	C	Na_2CO_3	KCl	NaCl	
M11	30		55	50	2	50	5	5	83,8
M12		30	55	50	2	50	5	5	84,8
M13	30		55	50	2	50	10	10	77,8
M14		30	55	50	2	50	10	10	81,2

TT: Tratamiento térmico

Al comparar los ensayos M12 y M14, los cuales se realizaron con 5 y 10 g de sales de cloro respectivamente, se observa que el aumento exagerado de sales es perjudicial para la recuperación de platino, esto puede deberse a que durante

el proceso de fusión se observó que se forma una capa mucho más fluida sobre toda la mezcla.

Esta capa es posiblemente las sales de cloro que por su bajo punto de fusión se fundieron más rápidamente y por su baja densidad ascendieron sin homogeneizar toda la mezcla, causando que el resto de la carga no disminuya su viscosidad y fluidez lo que es necesario para que el platino sea colectado por el plomo. Además se observa que la mejor recuperación de platino es 86,7 % del ensayo M10 desarrollado con tratamiento térmico previo del catalizador y cuya carga fundente se detalla en la Tabla 3.13.

La Figura 3.8 muestra comparativamente los resultados de recuperación de platino de los ensayos realizados con sales de cloro.

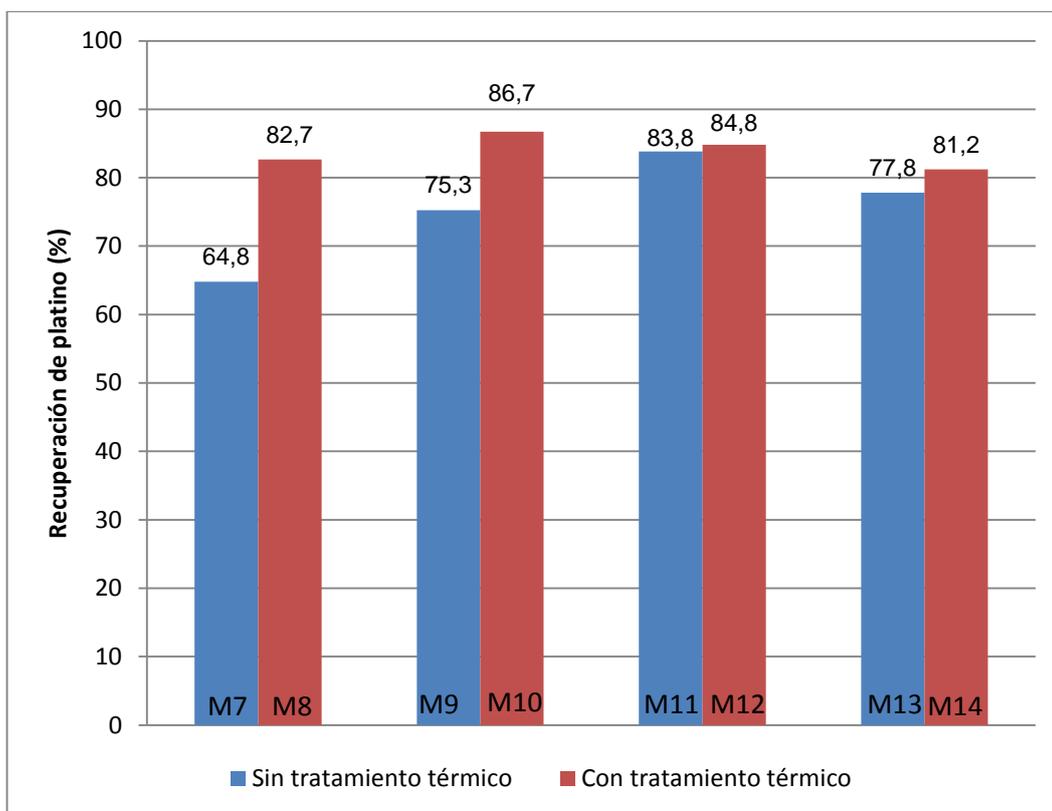


Figura 3.8. Resultados de recuperación de platino de los ensayos con sales de cloro en la carga fundente

De la Figura 3.8 se puede decir que comparando los ensayos con las mismas cargas fundentes, la recuperación de platino es mayor para aquellos en los que se realizó un tratamiento térmico previo a la fusión del catalizador. Esto corrobora los resultados de la sección 3.2.1.

En la Figura 3.9 se muestran las recuperaciones de platino de todos los ensayos realizados con catalizador con tratamiento térmico previo del catalizador, los cuales presentaron mejores recuperaciones que los que no tuvieron catalizador con este tratamiento, en todos los casos.

Además, se diferencia la recuperación de platino entre los ensayos sin sales de cloro y los ensayos con sales en la carga fundente. Claramente se puede notar que las recuperaciones son mayores para los ensayos con sales.

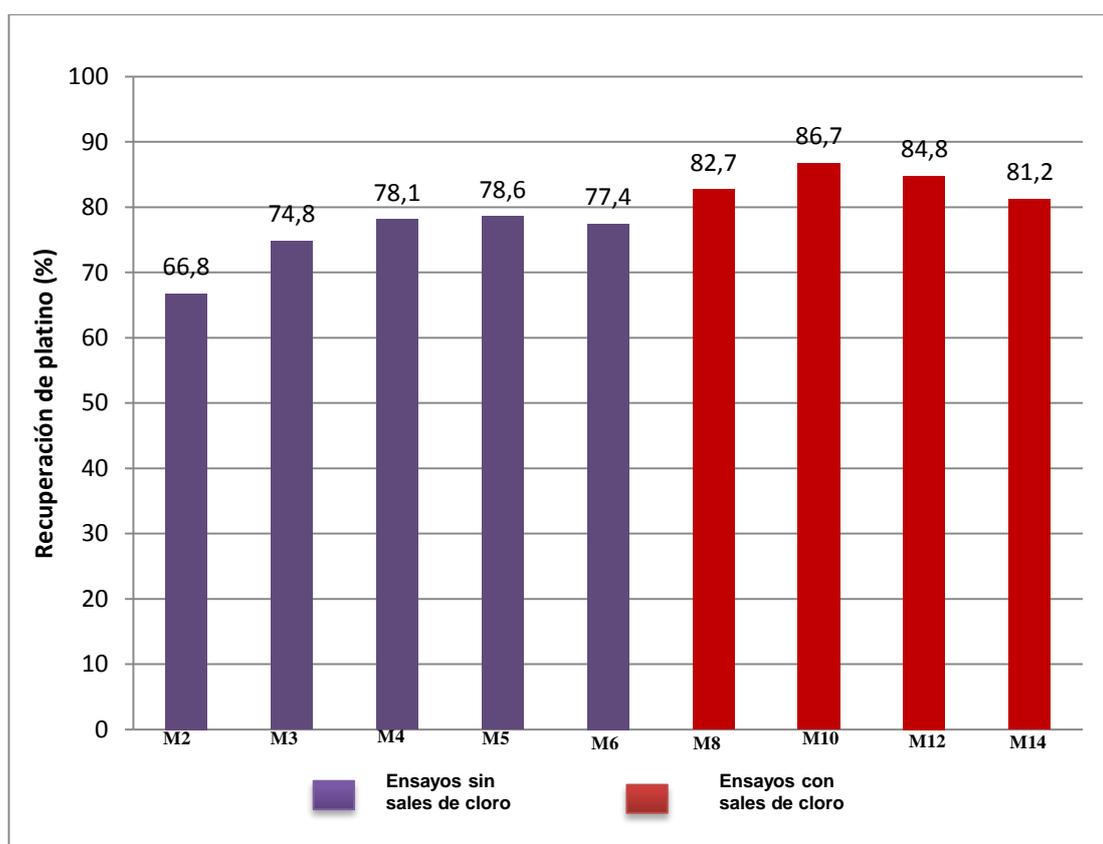


Figura 3.9. Resultados de recuperación de platino de los ensayos realizados sin y con sales de cloro en la carga fundente

Estos resultados son la base para los siguientes ensayos ya que las cargas fundentes para evaluar la plata y el plomo como colectores de platino están basadas en el ensayo M10, que presentó la mejor recuperación de platino.

3.2.6 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA PLATA METÁLICA COMO COLECTOR DE PLATINO EN LA CARGA FUNDENTE

Dentro de los colectores de metales se encuentran la plata, que fue considerada en esta investigación debido a que en el análisis químico en el MEB del ensayo M1 se observó una gran cantidad de plomo que no se llegó a copelar y de Cutler y Dietrich (1940), se sabe que las altas temperaturas de fusión de las aleaciones con platino causan la solidificación del botón cuando aún se tiene entre en 40 y el 60 % de plomo, por lo que se recomienda añadir una cantidad de plata para disminuir la temperatura del ensayo (p. 207).

En la Tabla 3.15, se muestra los resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos con plata en la carga fundente. Los ensayos se iniciaron colocando 0,05 g de plata, que es aproximadamente la mitad del peso de un doré de platino sin plata y se agregó este metal gradualmente para evaluar la influencia de su aumento paulatino de en la carga fundente.

Tabla 3.15. Resultados de porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para la evaluación de la plata como colector

N° de ensayo	Catalizador con TT (g)	Carga fundente (g)							Recuperación de Pt (%)
		Bórax	PbO	C	Na ₂ CO ₃	KCl	NaCl	Ag	
M15	30	65	50	2	50	5	5	0,05	72,6
M16	30	65	50	2	50	5	5	0,10	73,1
M17	30	65	50	2	50	5	5	0,20	67,3

TT: Tratamiento térmico

Si se compara estos porcentajes de recuperación de platino con los de los ensayos sin plata se observa recuperaciones más bajas, por lo que se puede decir que la plata no tiene gran afinidad para recuperar platino y puede bajar su recuperación.

En la Figura 3.10, se observa el porcentaje de recuperación de platino en función de la cantidad de plata metálica en la carga fundente.

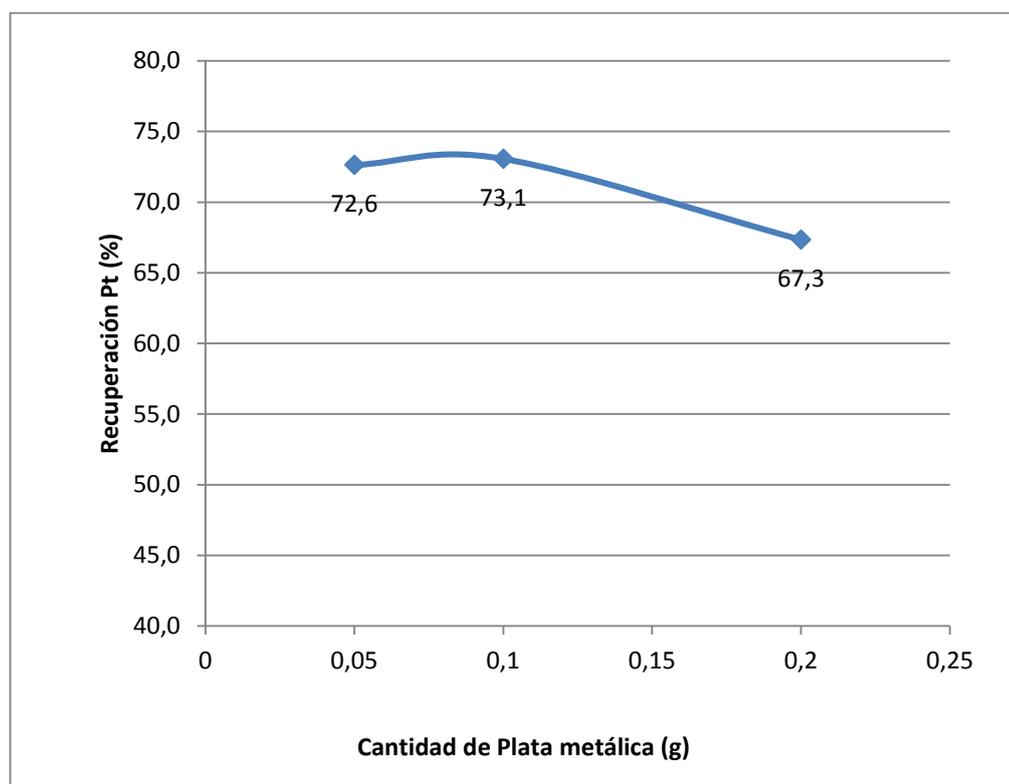


Figura 3.10. Porcentaje de recuperación de platino en función de la cantidad de plata metálica en la carga fundente

La gráfica muestra una tendencia decreciente del porcentaje de recuperación a medida que se aumenta la cantidad de plata. Esto puede deberse a que este metal no está cumpliendo la función de colector y más bien está compitiendo con el platino para ser colectado por el plomo. Es probable que el plomo esté colectando en primer lugar a la plata, ya que son muy afines y se sature antes de coleccionar todo el platino.

A pesar de las recuperaciones bajas de platino al utilizar plata en la carga fundente, uno de los fenómenos que se quería corroborar es la disminución de la cantidad de plomo en el doré de platino al utilizar plata en la carga fundente. Para lo cual se realizó un análisis químico semi-cuantitativo global del doré del ensayo M17 mediante MEB, cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16. Resultados de análisis químico elemental semi-cuantitativo del doré de platino de los ensayos M1 y M17 en MEB

Elemento	M1 % w/w	M17 % w/w
Plata	-	50,54
Platino	32,34	25,05
Plomo	61,19	24,41

En la Tabla 3.16 se observa comparativamente los resultados del análisis químico semi cuantitativo del ensayo M1 y M17, donde efectivamente al introducir en la carga fundente una cantidad de plata metálica, la cantidad de plomo en el doré disminuye, debido a que el punto de fusión de la plata es más bajo (960 °C), esta ayuda a que el plomo sea sorbido por la copela antes de solidificarse creando la aleación plomo—platino- plata, con menor contenido de plomo en ella.

En el ensayo M1 la cantidad de plomo es el doble que la de platino, mientras que en el ensayo M17 la cantidad de plomo es aproximadamente igual a la cantidad de platino.

En la Figura 3.11 se puede comparar las fotografías tomadas por en MEB tanto del ensayo M1 sin plata como del ensayo M22 con plata, se observa que sus morfologías difieren entre sí, haciéndose evidente en (B) un contorno de características porosas y deforme, probablemente debido al contenido de plata, mientras que en (A) se tiene un contorno más regular.

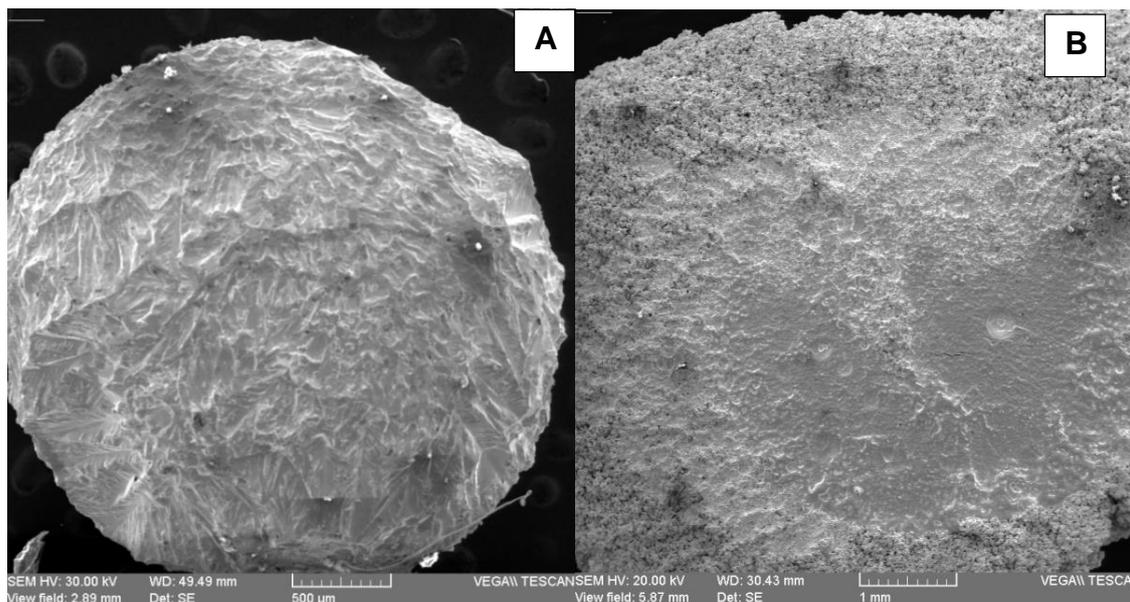


Figura 3.11. (A) Fotografía del doré de platino sin plata del ensayo M1 y (B) Fotografía del doré de platino con plata del ensayo M17 realizadas en MEB

3.2.7 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DE PLOMO COMO COLECTOR DE PLATINO EN LA CARGA FUNDENTE

Para la evaluación del plomo como metal colector de platino se procedió como se indica en la sección 2.2.7 y los resultados se muestran en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17. Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos para evaluación de plomo como colector

Nº de ensayo	Catalizador con TT (g)	Carga fundente (g)						Recuperación de Pt (%)
		Bórax	PbO	C	Na ₂ CO ₃	KCl	NaCl	
M18	30	65	30	1	50	5	5	82,5
M19	30	65	40	2	50	5	5	83,8
M14	30	65	50	2	50	5	5	86,7
M20	30	65	70	3	50	5	5	86,9

TT: Tratamiento térmico

A partir de los resultados de la Tabla 3.17 se elaboró la gráfica de la Figura 3.12, donde se observa una tendencia ligeramente creciente en la recuperación de platino a medida que la cantidad de óxido de plomo aumenta, sin embargo la diferencia de recuperación entre los ensayos M14 y M20, es 0,2 % entre sí, un

aumento de recuperación que no respalda el aumento en el óxido de plomo en la carga fundente.

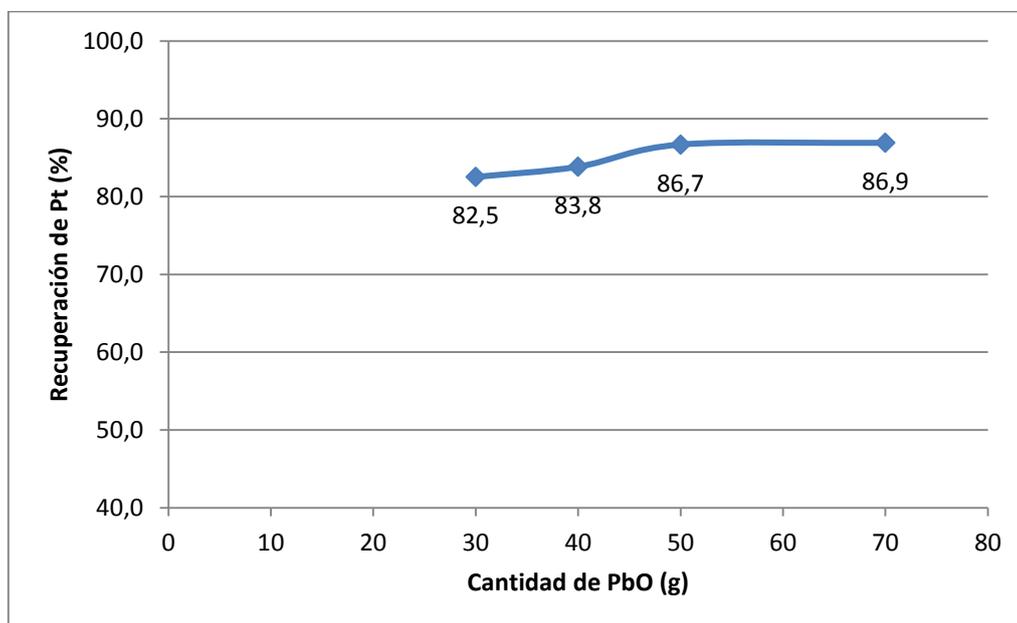


Figura 3.12. Gráfica de porcentaje de recuperación de platino en función de la cantidad de óxido de plomo en la carga fundente

3.2.8 RESULTADO DE LOS ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN DEL COBRE COMO COLECTOR DE PLATINO EN LA CARGA FUNDENTE

Para la evaluación del cobre como colector de platino se procedió como se detalla en la sección 2.2.8 y los resultados de recuperación de platino se presentan en la Tabla 3.18.

Tabla 3.18. Resultados del porcentaje de recuperación de platino para la evaluación del cobre como metal colector de platino

N° de ensayo	Catalizador con TT (g)	Carga fundente (g)						Recuperación de Pt (%)
		Cu(OH) ₂	SiO ₂	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	C	Bórax	
M21	5	5	35	60	10	3	20	43,3
M22	5	10	35	60	10	3	20	66,3
M23	5	15	35	60	10	3	20	62,0
M24	5	20	35	60	10	3	20	63,3

TT: Tratamiento térmico

Al realizar una comparación entre los resultados con cobre frente a los anteriores colectores se observa que la recuperación de platino es menor, esto se puede deber a que el cobre tiene afinidad de formar óxidos y pasar a la fase escoria promoviendo que el platino también se pierda en la escoria.

Durante la experimentación se observó que la mezcla fundida del ensayo M21 presenta facilidad para ser colada y una buena separación entre las fases. Se observaron tres fases: una fase escoria que presentó características vítreas y una coloración rojiza característica de contenido de cobre; una fase “mata” de color grisáceo con aspecto brillante y una fase metálica color amarillo rojizo característico del cobre, como se observa en la Figura 3.13.

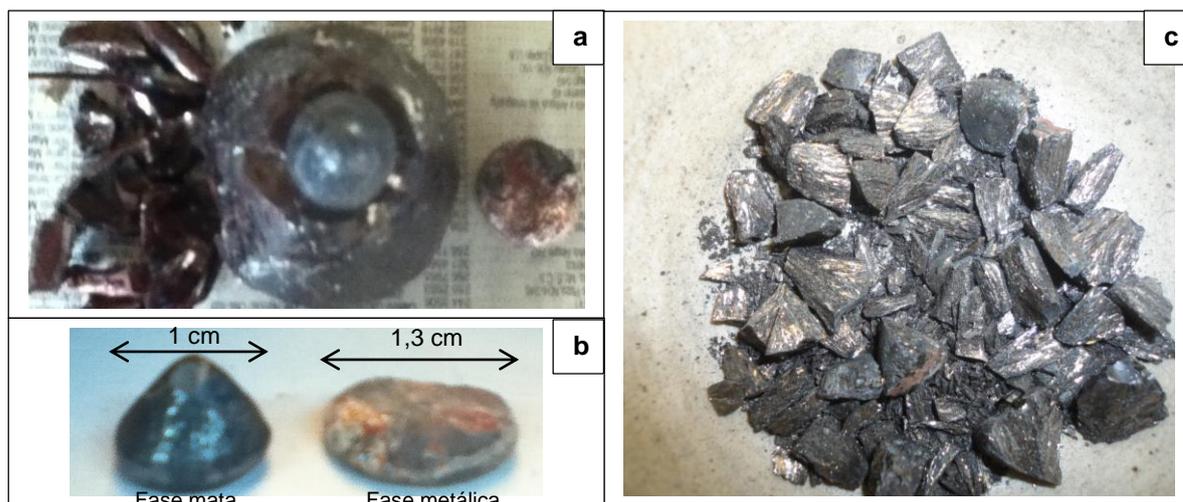


Figura 3.13. (a) Las tres fases juntas, fase escoria, fase mata y fase metálica, (b) fase mata y metálica (C) fase mata reducida de tamaño

Las fases matas de cada ensayo fueron analizadas por MEB para determinar su composición química elemental. Los resultados mostraron que contienen cobre, carbono, azufre, oxígeno y no se detecta contenido de platino. Lo cual sugiere que hay un exceso de cobre y carbón en la carga fundente y que la mata está compuesta de sulfuros y sulfatos de cobre.

En la Figura 3.14 se muestra los resultados de recuperación de platino en función de la cantidad de hidróxido de cobre en la carga fundente evidenciándose que la gráfica no tiene una tendencia definida, sin embargo, con una cantidad excesiva

de hidróxido de cobre (20 g), la recuperación de platino es la más baja, esto se puede deber a que al contener una gran cantidad de cobre este tiende a pasar a la fase escoria o mata como óxido, sulfuro o sulfato, promoviendo la pérdida de platino en la fase escoria o mata.

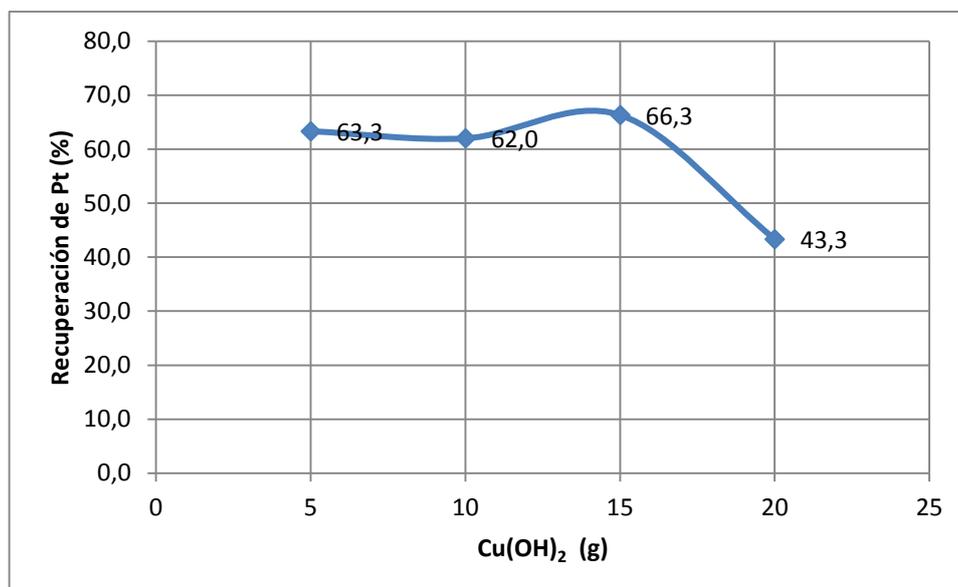


Figura 3.14. Gráfica de recuperación de platino en función de la cantidad de hidróxido de cobre en la carga fundente

Debido al alto costo energético que implicaría trabajar con cobre metálico y por las bajas recuperaciones de platino se decidió no realizar más ensayos con cobre como colector.

En la Figura 3.15 se muestran comparativamente los mejores resultados de recuperación de platino de cada metal usado como colector, cobre, plata y plomo. Se distingue que la menor recuperación se dio con cobre como colector, lo que se puede deber a que el cobre pasa a la fase escoria o mata y el platino tiende a acompañarlo debido a las aleaciones que forman. Por otro lado, el mejor resultado se presenta cuando se utiliza plomo como metal colector con 86,9 % de recuperación de platino.

Cuando se utiliza plata como colector no se mejora la recuperación de platino, sin embargo disminuye la cantidad de plomo que se queda en el doré.

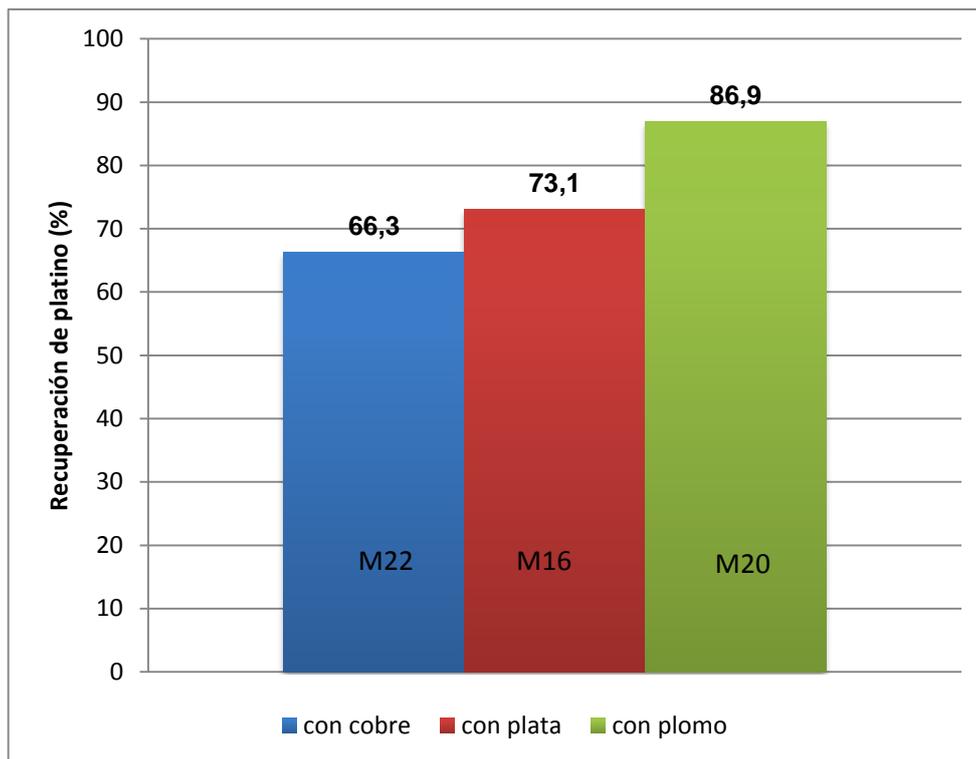


Figura 3.15. Mejores resultados de recuperación de platino de los ensayos con cobre, plata y plomo como metales colectores de platino

Como conclusiones generales de los ensayos pirometalúrgicos se tiene que: las sales de cloro mejoran la fluidez de la carga fundente, reducen la viscosidad y aumentan el porcentaje de recuperación de platino.

Además, el mejor porcentaje de recuperación de platino mediante esta vía fue del 86,9 % con una carga fundente de 30 g de catalizador con tratamiento térmico previo, 65 g de bórax, 70 g de litargirio, 3 g de carbón, 50 g de carbonato de sodio, 5 g de cloruro de potasio y 5 g de cloruro de sodio, correspondiente al ensayo M20. Un resumen de todos los ensayos de fusión se presentan en el Anexo VI.

Se debe considerar que la cantidad de material procedente de la fusión como escoria es enorme y contiene metales pesados como el plomo, lo que la convierte en un pasivo ambiental de gran magnitud que tendría que ser tratada, almacenada o confinada.

3.3 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS PARA LA EVALUACIÓN MEDIANTE PRUEBAS HIDROMETALÚRGICAS DE LA RECUPERACIÓN DE PLATINO DEL CATALIZADOR USADO

En el siguiente capítulo se presentan los resultados de los ensayos realizados a nivel de laboratorio para evaluar la recuperación de platino mediante pruebas hidrometalúrgicas que comprendieron de tres procesos consecutivos; lixivitaciones ácidas con soluciones de agua regia y AlCl_3 , precipitación selectiva de platino con una solución saturada de NH_4Cl y electrorecuperación con ánodos de grafito y cátodos de acero inoxidable a partir de soluciones de cloroplatinato de amonio.

3.3.1 RESULTADOS DE RECUPERACIÓN DE PLATINO MEDIANTE LIXIVIACIONES ÁCIDAS

Los resultados de recuperación de platino mediante lixivitaciones ácidas comprenden la evaluación de tres parámetros, el tamaño de partícula, el porcentaje de sólidos y el tiempo de lixiviación.

Adicionalmente, se presentan los resultados de la evaluación de reemplazar parte del ácido clorhídrico del agua regia por una solución de cloruro de aluminio.

3.3.1.1 Resultados de la evaluación de la influencia del tamaño de partícula y el porcentaje de sólidos en la recuperación de Pt mediante lixivitaciones ácidas con agua regia

Para evaluar la influencia del porcentaje de sólidos en las lixivitaciones ácidas se siguió la metodología de la sección 2.3.1 y los resultados se muestran en la Tabla 3.19 y los balances metalúrgicos se muestran en el Anexo VII.

Tabla 3.19. Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos con agua regia 3:1, durante 10 h y agitación constante a 80-85 °C

Ensayo	Tamaño	Porcentaje de sólidos (%)	Recuperación de Pt (%)
LIX-1	Catalizador entero (2 mm)	1	95,8
LIX-2		20	92,0
LIX-3		30	64,1
LIX-4	Catalizador pulverizado (< 100 µm)	1	98,3
LIX-5		20	95,5
LIX-6		30	92,6

En la Figura 3.16 se puede observar que el porcentaje de recuperación de platino decrece a medida que el porcentaje de sólidos aumenta, esto se debe a que entre mayor sea el porcentaje de sólidos, la cantidad de catalizador aumenta en la mezcla y se va dificultando el contacto entre la solución lixivante y todo el material. Otra causa puede ser que el volumen de agua regia se va saturando a medida que el platino reacciona con el ácido clorhídrico.

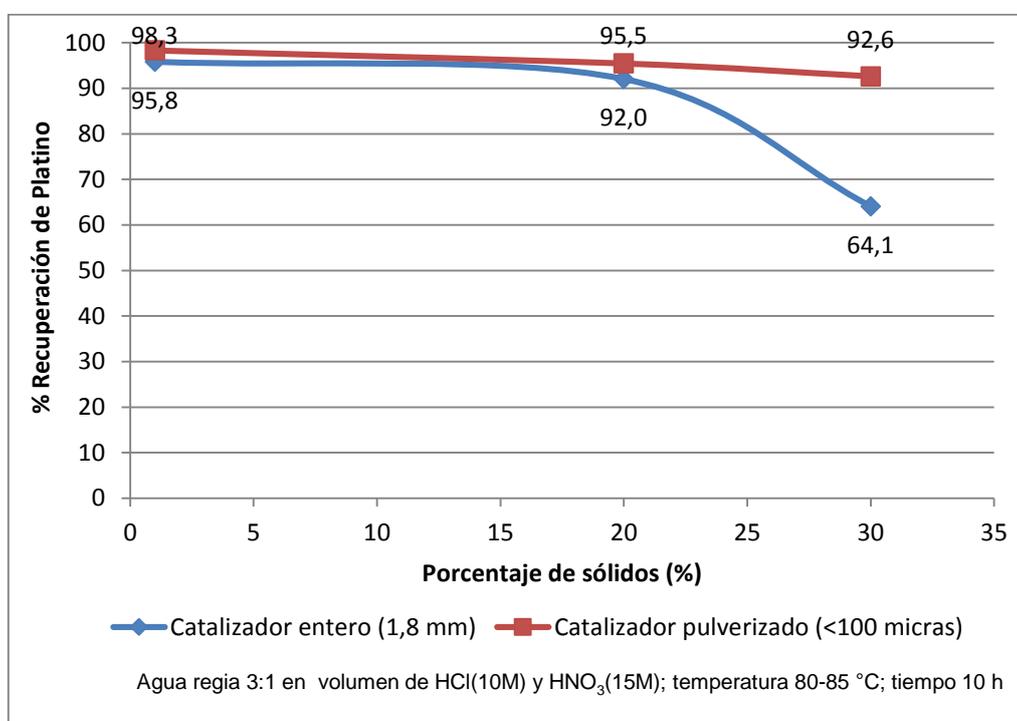


Figura 3.16. Comparación del porcentaje de recuperación de platino entre el catalizador entero y pulverizado

Además se observa que las lixiviaciones con material pulverizado presentan mejores recuperaciones que las lixiviaciones realizadas con material entero, este fenómeno se debe a que la difusión del agua regia a través de la matriz del catalizador para lixiviar el platino, es más rápida y efectiva a medida que el diámetro de partícula disminuye.

Los siguientes ensayos de lixiviación se realizarán con catalizador pulverizado debido a que se obtienen mejores resultados de recuperación de platino.

3.3.1.2 Resultados de la influencia del tiempo de lixiviación con agua regia en la recuperación de platino

Debido a que para la recuperación de platino se utiliza energía térmica al calentar la mezcla catalizador-ácido, es importante conocer el tiempo en el que la recuperación es óptima de modo que no haya un desperdicio de energía.

De los resultados de los trabajos de trabajos de Bolinski (1991), donde se obtiene una recuperación de 95% a las 3 horas de lixiviación con un ácido clorhídrico de concentración 9 M; o de Santos (2010), donde la mayor recuperación de platino se obtiene a los 30 minutos y es del 99-100%.

Se decidió analizar la influencia del tiempo de lixiviación siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.3.1.2 y cuyos resultados se presentan en la Tabla 3.20 y los balances metalúrgicos en el Anexo VIII.

La Figura 3.17, muestra los resultados de recuperación de platino de los ensayos de lixiviaciones en función del tiempo a 20 y 30 % de sólidos, se observa que en las 4 primeras horas la tendencia es creciente, sin embargo las recuperaciones de las 10 horas no aumentan considerablemente respecto a las 4 horas, con lo que se puede concluir que dentro de las 4 primeras horas de lixiviación se obtiene una recuperación apropiada que no demanda un exceso de energía.

Tabla 3.20. Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos con agua regia 3:1 a (80-85°C), con agitación constante

Ensayo	Porcentaje de sólidos	Tiempo de lixiviación (h)	Recuperación de Pt (%)
LIX-7	20 % sólidos	0,5	79,2
LIX-8		1,0	87,5
LIX-9		2,0	91,8
LIX-10		4,0	94,8
LIX-5		10,0	95,5
LIX-11	30 % sólidos	0,5	74,0
LIX-12		1,0	75,0
LIX-13		2,0	91,1
LIX-14		4,0	92,7
LIX-6		10,0	92,6

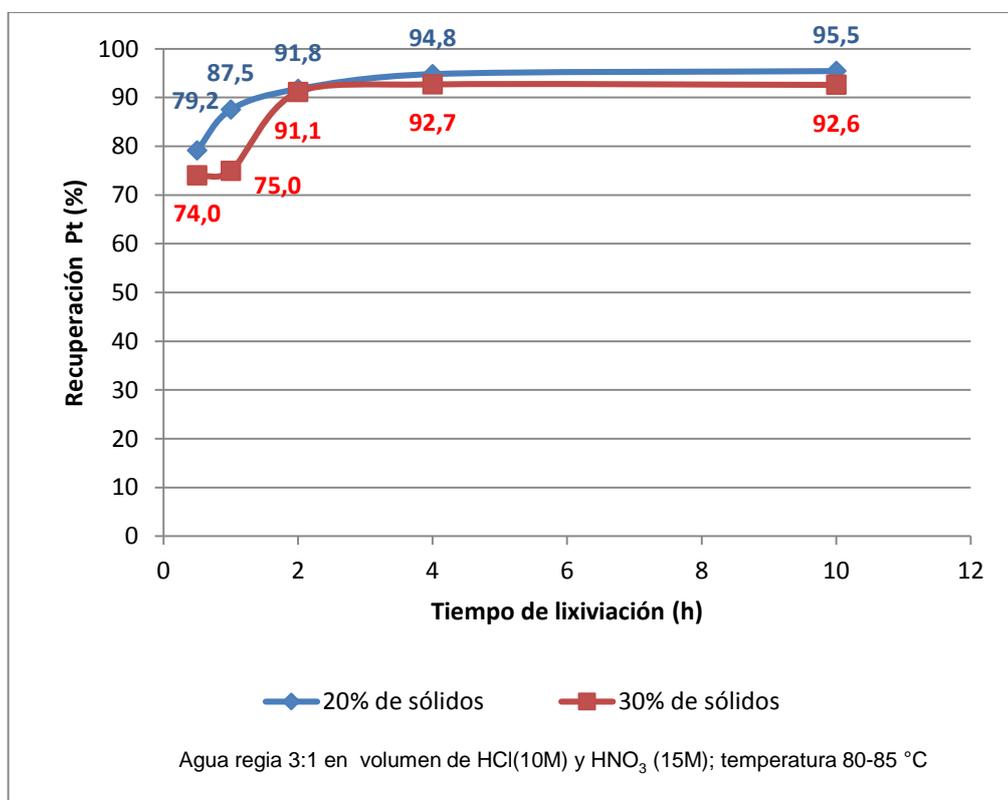


Figura 3.17. Comparación del porcentaje de recuperación de platino de 20 y 30 % de sólidos con catalizador pulverizado (<100 μm)

El porcentaje de recuperación de platino a las 4 horas a 30 % de sólidos es 92,7 % y a 20 % de sólidos es 94,8 %, mientras que a las 10 horas a 30 % de sólidos es 92,6 % y a 20 % de sólidos es 95,5 %.

Adicionalmente, la gráfica muestra una recuperación de platino mayor cuando se trabaja con 20 % de sólidos, no obstante se observa que el porcentaje de sólidos no es un factor que influya notablemente en la recuperación de platino.

3.3.1.3 Resultados de la influencia de reemplazar parcialmente el HCl por una solución de cloruro de aluminio en la solución lixivante

Para evaluar la influencia de reemplazar parcialmente el ácido clorhídrico por una solución de cloruro de aluminio en la solución lixivante se siguió la metodología de la sección 2.3.3.

Los resultados se muestran en las Tabla 3.21 y Tabla 3.22 y los balances metalúrgicos se muestran en el Anexo IX.

Tabla 3.21. Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos con una solución lixivante de HCl(10M)-AlCl₃(0,2M)-HNO₃(15M) a 80-85 °C

Ensayo	Porcentaje de sólidos	Tiempo (h)	Recuperación de Pt (%)
LIX-15	20 % sólidos	0,5	95,5
LIX-16		1,0	96,5
LIX-17		2,0	96,1
LIX-18		4,0	96,3
LIX-19	30 % sólidos	0,5	86,0
LIX-20		1,0	86,4
LIX-21		2,0	85,9
LIX-22		4,0	86,3

Tabla 3.22. Resultados del porcentaje de recuperación de platino de los ensayos con una solución lixivante de HCl(10M)-AlCl₃(0,4M)-HNO₃(15M) a 80-85 °C

Ensayo	Porcentaje de sólidos	Tiempo (h)	Recuperación de Pt (%)
LIX-23	20 % sólidos	0,5	96,0
LIX-24		1,0	97,3
LIX-25		2,0	97,3
LIX-25		4,0	97,8
LIX-27	30 % sólidos	0,5	92,2
LIX-28		1,0	93,2
LIX-29		2,0	92,0
LIX-30		4,0	95,0

La Figura 3.18, se observa el porcentaje de recuperación de platino en función del tiempo de lixiviación para el catalizador pulverizado para una mezcla de HCl(10M)-AlCl₃(0,2M)-HNO₃(15M).

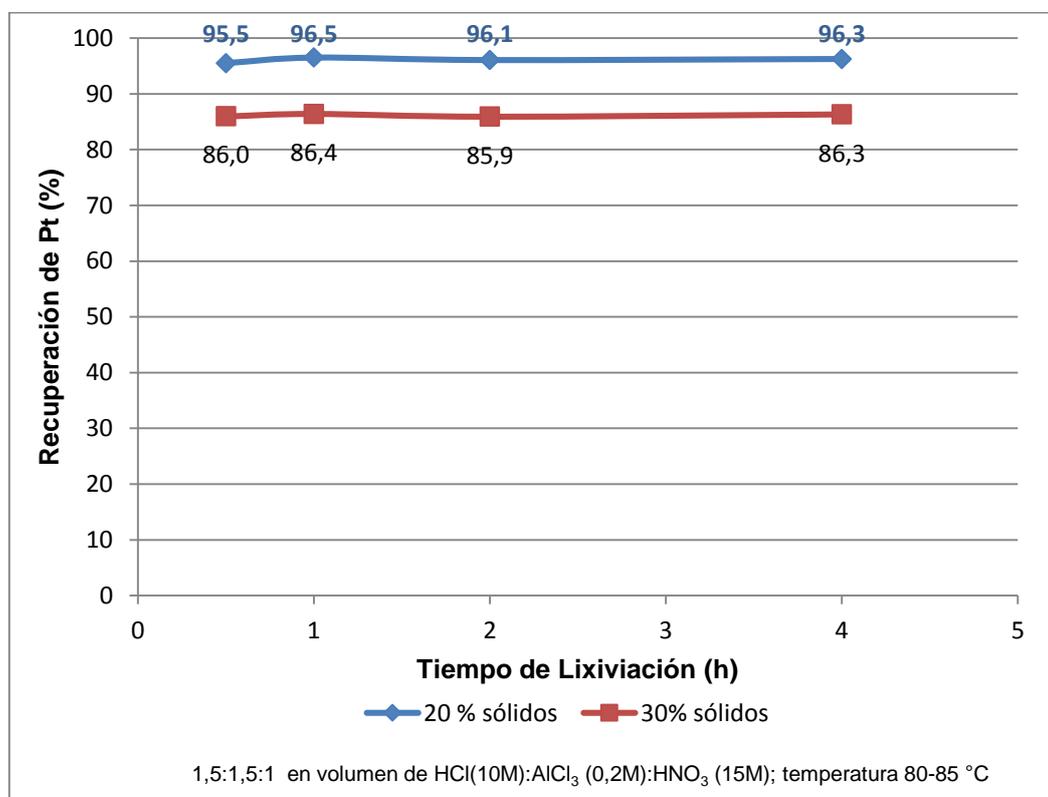


Figura 3.18. Comparación del porcentaje de recuperación de platino de 20 y 30 % de sólidos con catalizador pulverizado (<100 μm) y con una solución de AlCl₃ 0,2 M

Para los ensayos realizados con 30 % de sólidos y 0,2 M de AlCl_3 en la solución lixivante se obtiene una recuperación del 86,4 % en sólo 1 hora de lixiviación, a partir de este tiempo, se puede decir que la recuperación de platino es aproximadamente constante.

La Figura 3.19 se observa el porcentaje de recuperación de platino en función del tiempo de lixiviación para una mezcla de $\text{HCl}(10\text{M})-\text{AlCl}_3(0,4\text{M})-\text{HNO}_3(15\text{M})$.

De la Figura 3.19 se observa que la recuperación de platino al trabajar con 20 % de sólidos es ligeramente mayor que al trabajar con 30 % de sólidos. Esto se debe principalmente a que con menor cantidad de sólidos en la mezcla sólido-líquido la interacción entre ellos es mejor.

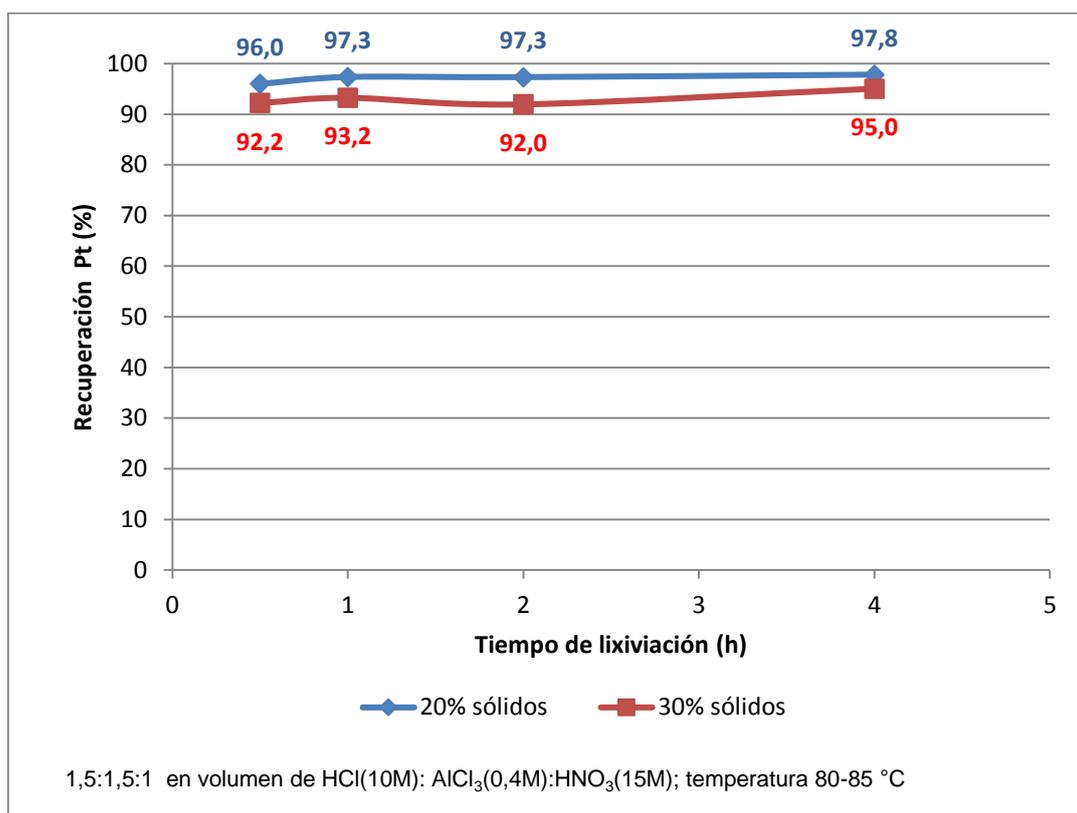


Figura 3.19. Comparación del porcentaje de recuperación de platino de 20 y 30 % de sólidos con catalizador pulverizado ($<100 \mu\text{m}$) y con una solución de AlCl_3 0,4 M

De la Figura 3.18 se infiere que se alcanzan mayores recuperaciones de platino al trabajar con un 20 % de sólidos. Adicionalmente, al trabajar con 20 % de

sólidos y 0,2 M de AlCl_3 en la solución lixiviante, se llega a una recuperación del 96,5 % en sólo 1 hora de lixiviación, a partir de este tiempo, se puede decir que la recuperación de platino es aproximadamente constante.

Al trabajar con 20 % de sólidos se obtiene una recuperación platino del 97,3 % a la una hora de lixiviación, a partir de este tiempo, se puede decir que la recuperación es constante, no crece considerablemente.

Para los ensayos con 30 % de sólidos se presenta una recuperación apreciable de platino a la 1 hora de lixiviación, a partir de este tiempo la recuperación decrece hasta que a las 4 horas la recuperación es máxima del 95 %.

Para poder comparar los resultados de recuperación de platino en función del tiempo, al utilizar una solución de $\text{HCl-AlCl}_3\text{-HNO}_3$, se presentan la Figura 3.210 y Figura 3.21.

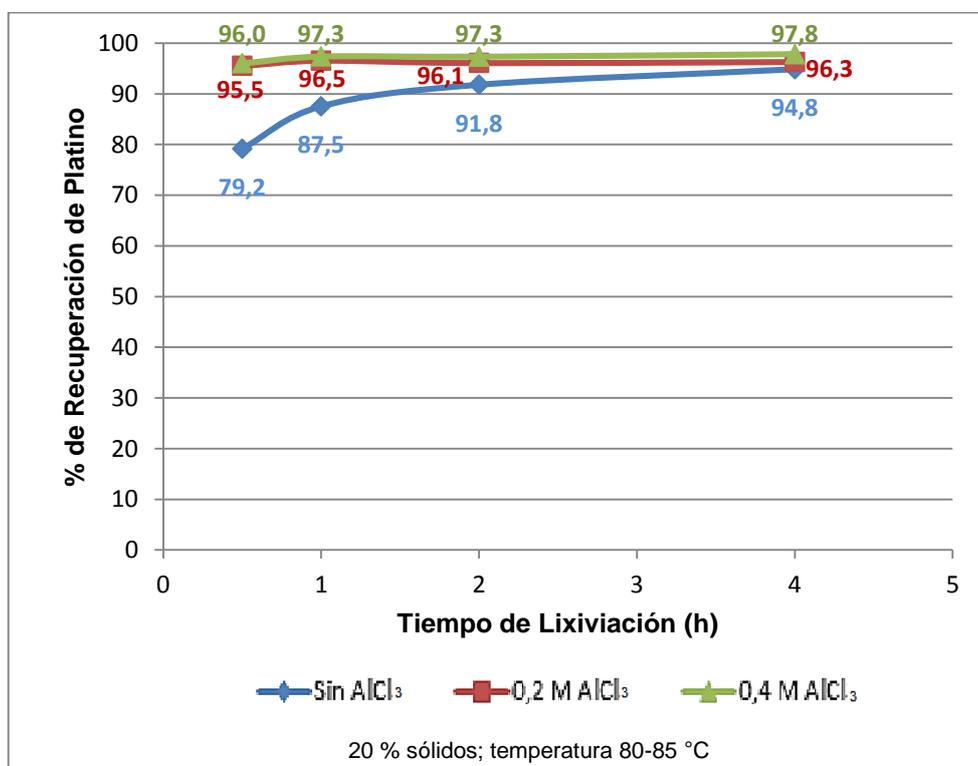


Figura 3.20. Porcentaje de recuperación de platino del catalizador usado en función del tiempo con 20 % sólidos

De la Figura 3.20 se puede observar que al utilizar una solución de AlCl_3 en la mezcla lixivante la recuperación de platino aumenta con lo cual se demuestra que se puede sustituir parte de la solución de HCl con una solución de AlCl_3 , además se aclara la importancia del ion Cl^- en la lixiviación. Los porcentajes de recuperación al utilizar una solución de AlCl_3 son al menos 15 % mayores que sin utilizarla. Adicionalmente se observa que la recuperación de platino aumenta ligeramente al aumentar la concentración de AlCl_3 en la mezcla $\text{HCl-AlCl}_3-\text{HNO}_3$.

Los resultados muestran que la adición de la solución de AlCl_3 en la mezcla lixivante $\text{HCl-AlCl}_3-\text{HNO}_3$, también representa un ahorro de energía térmica ya que con sólo 1 hora de lixiviación se puede obtener un porcentaje de recuperación de platino considerable.

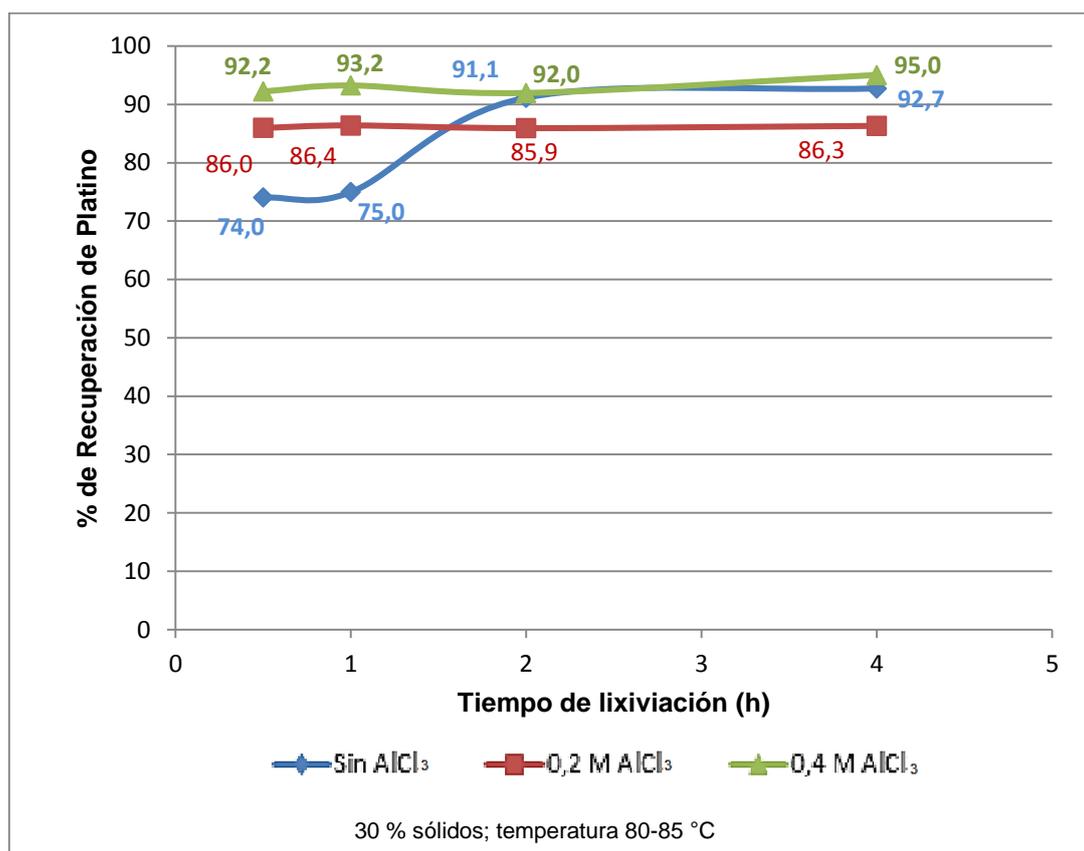


Figura 3.21. Porcentaje de recuperación de platino del catalizador usado en función del tiempo con 30 % sólidos

La Figura 3.21 presenta los resultados para una concentración del 30 % de sólidos. Dentro de la primera hora de lixiviación, los porcentaje de recuperación de platino para los ensayos realizados con la mezcla HCl-AlCl₃-HNO₃ son mayores, sin embargo, a partir de este tiempo la recuperación decrece, lo que sugiere trabajar en un rango de tiempo de lixiviación de 30 minutos a 1 hora con una concentración de 0,4M de AlCl₃, si se desea trabajar con 30 % de sólidos.

3.3.2 RESULTADOS DE LA PRECIPITACIÓN SELECTIVA DEL PLATINO EN EL LIXIVIADO MEDIANTE UNA SOLUCIÓN SATURADA DE CLORURO DE AMONIO

Para determinar los resultados de la precipitación de platino se procedió como se detalla en la sección 2.3.2.

Se evaporaron todas las soluciones procedentes de lixiviación y se obtuvo una solución concentrada como se muestra en la Figura 3.22 la cual tiene una coloración rojiza indicativo del contenido de platino.

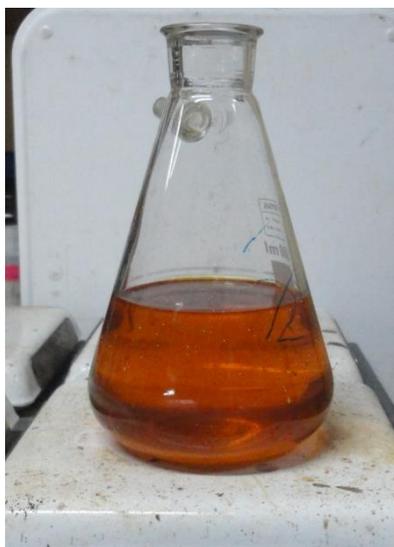


Figura 3.22. Solución concentrada de los ensayos de lixiviación del catalizador de la CCR

Luego de haber colocado la cantidad estequiometria de la solución de NH₄Cl se obtiene un precipitado color amarillo el cual es filtrado y secado como se observa en la Figura 3.23.

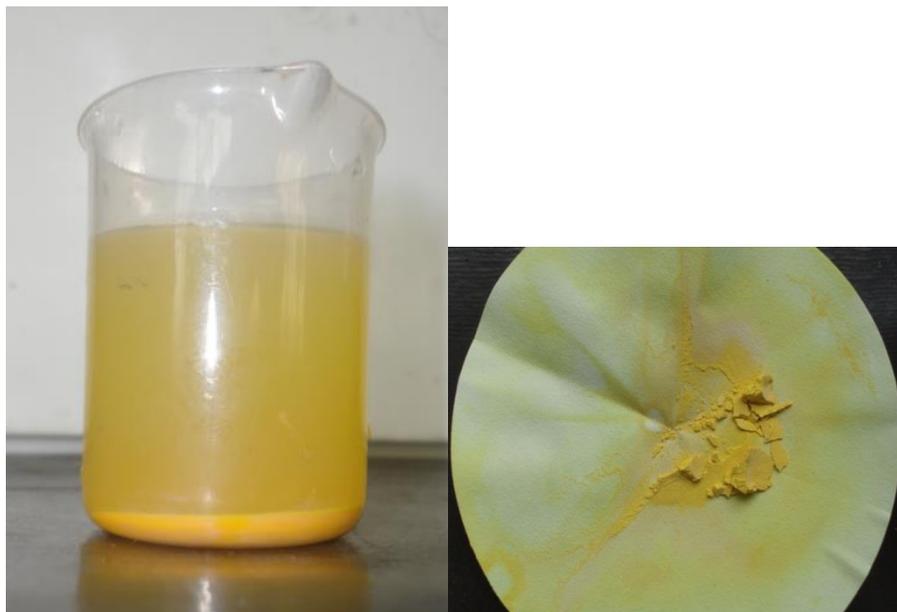


Figura 3.23. Cloroplatinato de amonio obtenido de la precipitación selectiva de las soluciones concentradas

En la Tabla 3.23 se muestra los resultados de recuperación de platino por precipitación selectiva con NH_4Cl donde se obtiene eficiencia del 98,8 % lo que indica que la eficiencia alta.

Tabla 3.23. Resultados de eficiencia de la precipitación selectiva de platino con NH_4Cl a partir de las soluciones concentradas de las lixiviaciones ácidas

Muestra	Lectura AA (mg/L)	mg Pt	Pt precipitado (mg)	Eficiencia %
Inicial	73,5	367,5	363,1	98,8
Final	11,6	4,4		

La precipitación selectiva del platino previa su electrorecuperación, es una etapa importante ya que la solución de lixiviación contiene una alta cantidad de aluminio, estaño y otros metales que interferirían en su recuperación.

El precipitado fue analizado por MEB para determinar su composición química elemental semicuantitativa y los resultados se muestran en la Tabla 3.24.

Tabla 3.24. Resultados de la lectura elemental por MEB y el cálculo del porcentaje en peso según estequiometria

Elemento	Muestra 1 (% w/w)	Estequiometria (NH ₄) ₂ PtCl ₆ (% w/w)
Pt	52,70	44
Cl	38,26	48
N	8,97	6

*El equipo no detecta el H por su bajo peso molecular

De los resultados de la Tabla 3.24 se observa que se obtiene una pureza del precipitado de cloroplatinato de amonio del 100%. Si se compara los resultados de porcentaje en peso estequiométricos se observa que el del platino en la muestra 1 es menor. Este puede deberse a que, de acuerdo a las reacciones de oxidación del platino en presencia de agua regia puede formar $PtCl_4^{2-}$, que al reaccionar con NH_4Cl puede formar un precipitado $(NH_4)_2PtCl_4$ que estequioméricamente posee mayor porcentaje en peso de platino.

El precipitado también bien analizado mediante difracción de rayos X y en Figura 3.24 se muestra el difractograma del cloroplatinato de amonio obtenido en el laboratorio.

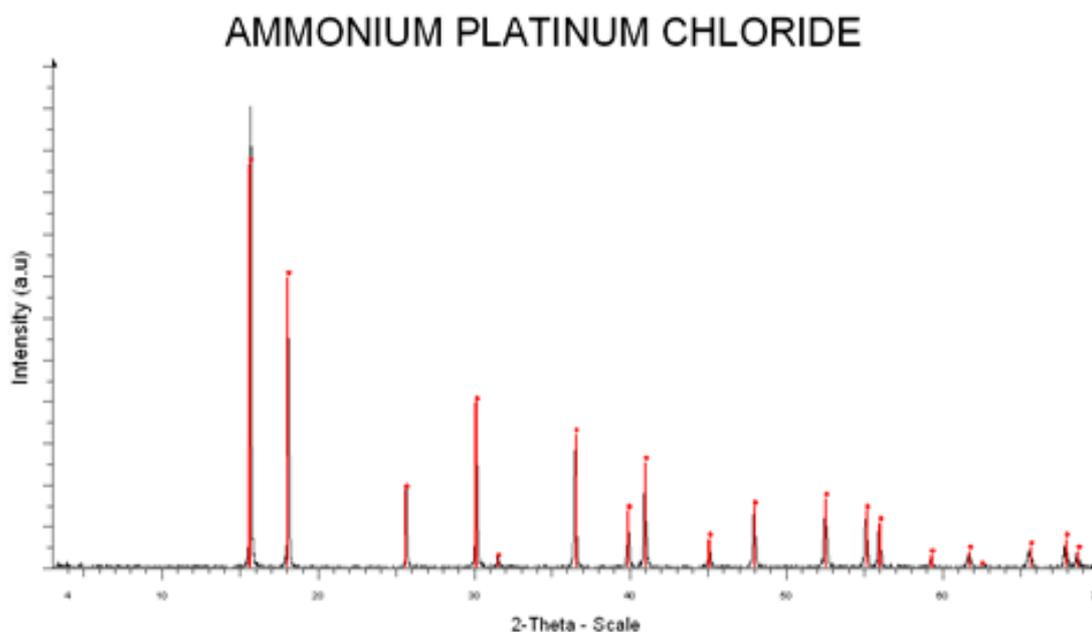


Figura 3.24. Difractograma del cloroplatinato de amonio obtenido en laboratorio

El equipo de DRX reconoce que el compuesto es cloroplatinato de amonio con correlación tanto de posición como de intensidad de los picos y se evidencia una cristalización del compuesto con poco ruido de fondo que demuestre formación de amorfos.

3.3.3 RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LA ELECTRO RECUPERACIÓN DE PLATINO

Para la evaluación de la electrorecuperación se procedió como se detalla en la sección 2.3.3. Se analizó y decidió utilizar ánodos de grafito ya que este material es resistente a productos químicos y posee una elevada conductividad eléctrica, estas dos características fueron determinantes ya que las soluciones utilizadas fueron ácidas y se necesitó un material químicamente inerte y que además pueda ser utilizado como electrodo en la celda electroquímica (Kalpakjian y Achmid, 2002, p. 214).

Por otro lado, el cátodo utilizado fue de acero inoxidable ya que éste material permite la electrodeposición del platino por su alta conductividad eléctrica, al mismo tiempo no se corroe fácilmente al usarlo con las soluciones de cloroplatinato de amonio y tiene poca solubilidad (Rao y Trivedi, 2004, p. 621).

En la Tabla 3.25 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3.25. Resultados de recuperación de platino y eficiencia de corriente de los ensayos realizados a las densidades de corriente de trabajo

Densidad de corriente A/m ²	Recuperación de platino máxima (%)	Eficiencia de corriente (η)
104	98,9	41,5
207	87,9	32,7
326	70,9	12,8

El porcentaje de recuperación está calculado con base en las lecturas de platino por absorción atómica de las alícuotas tomadas durante la experimentación,

mientras que la eficiencia de corriente fue calculada con base en los pesos registrados durante la experimentación.

En la Figura 3.25 se observa la gráfica de la recuperación de platino en función del tiempo que se obtuvieron a partir de las lecturas de platino por AA.

La recuperación de platino aumenta con el tiempo para todas las densidades de corriente, sin embargo la más alta se registra a la densidad de corriente más baja (104 A/m²).

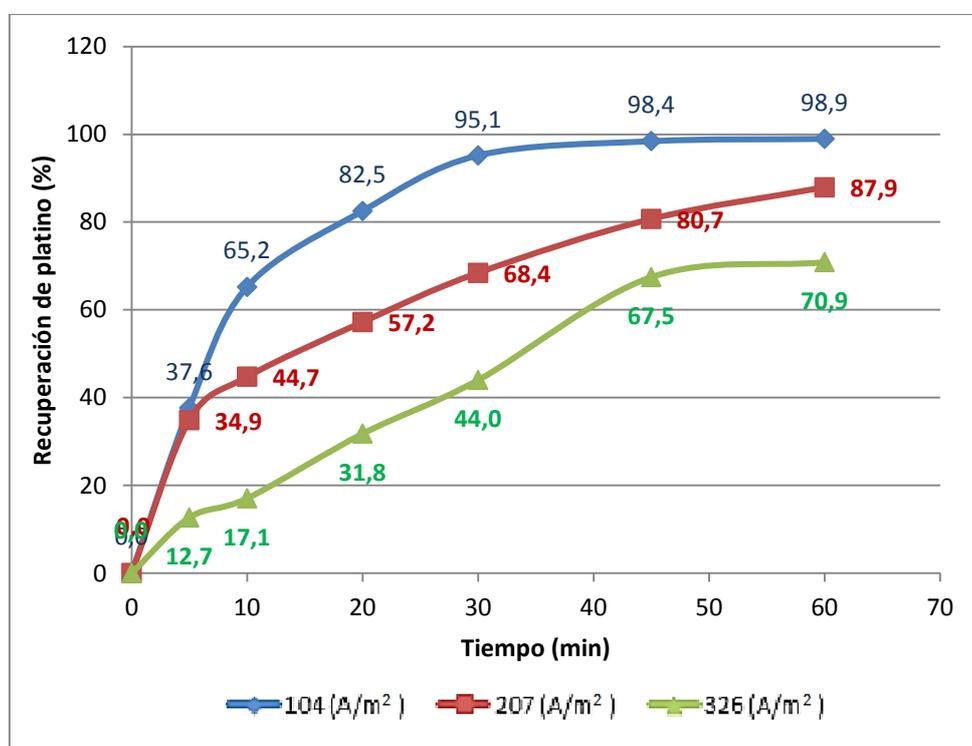


Figura 3.25. Gráfica del porcentaje de recuperación en función del tiempo a densidades de corriente de 104, 207 y 326 A/m²

En la Figura 3.26 se presentan los resultados de la eficiencia de corriente en función de la cantidad de la densidad de corriente de trabajo en la celda electrolítica.

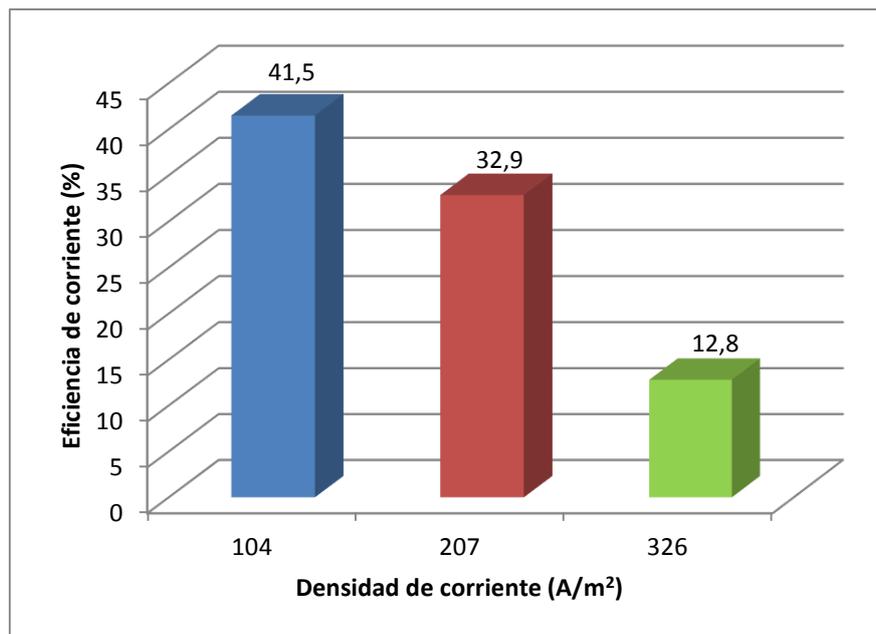


Figura 3.26. Gráfica de eficiencia de corriente en función de la densidad de corriente

La eficiencia de corriente es la relación entre la masa de platino real y la masa teórica depositada a una intensidad de corriente y un intervalo de tiempo definido.

Se observa que la eficiencia de corriente decrece con el aumento de densidad de corriente y que la máxima eficiencia es de 41,5 %, estos resultados son coherentes con la revisión bibliográfica ya que las eficiencias de corriente tienden a aumentar al trabajar con densidad bajas y al trabajar con cloroplatinato de amonio se puede llegar hasta el 70% (Rao y Trivedi, 2004, p. 621).

Las bajas eficiencia de corriente se deben a que no toda la energía aplicada se utiliza para depositar el platino de la solución sobre el cátodo, existen reacciones secundarias que consumen dicha energía, entre ellas la reacción de electrólisis del agua.

Durante la experimentación, se observó que la combinación de grafito y acero inoxidable como ánodos y cátodo respectivamente, permite recuperar platino en forma de laminillas color negro sobre la placa de acero.

En todos los ensayos se observó un precipitado color negro en parte inferior del contenedor que fue analizado por MEB determinándose que es platino en su mayoría. Y de los resultados presentados en el Anexo X, se registra una diferencia de peso entre la obtenida por lectura en absorción atómica y la registrada por diferencia de pesos sobre el cátodo.

Este fenómeno puede deberse a que todos los ensayos se realizaron con concentraciones bajas de platino (1g /L). La concentración es un parámetro que influye en el proceso ya al acercarse a cero la cantidad de cloroplatinato de amonio en la solución, la velocidad de difusión del electrolito es lenta favoreciéndose la cristalización en forma de polvo y la fuerza electrostática no es suficiente como para que se quede adherido al cátodo y más bien se deposita al fondo de la celda electrolítica (Dominic, 2001, p. 636).

Los depósitos formados sobre el cátodo en cada densidad de corriente de trabajo fueron analizados mediante en equipo de microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar su composición elemental gracias al detector de electrones Bruker y se observó su morfología.

Los resultados se detallan en la Tabla 3.26.

Tabla 3.26. Resultados de análisis en MEB de la composición elemental de los depósitos formados sobre el cátodo a las densidades de corriente de trabajo

Elemento	104 (A/m²)	207 (A/m²)	326 (A/m²)
Pt	94,06	92,37	80,37
Fe	2,99	2,39	2,02

En la Figura 3.27 se observa el depósito formado al trabajar con una densidad de corriente de aproximadamente 350 A/m².

Este depósito se caracteriza por ser irregular y por contener en su mayoría un polvo con tamaño de partícula menor a 10 µm, además se observa una cantidad mínima de laminillas con tamaño entre 50 a 100 µm.

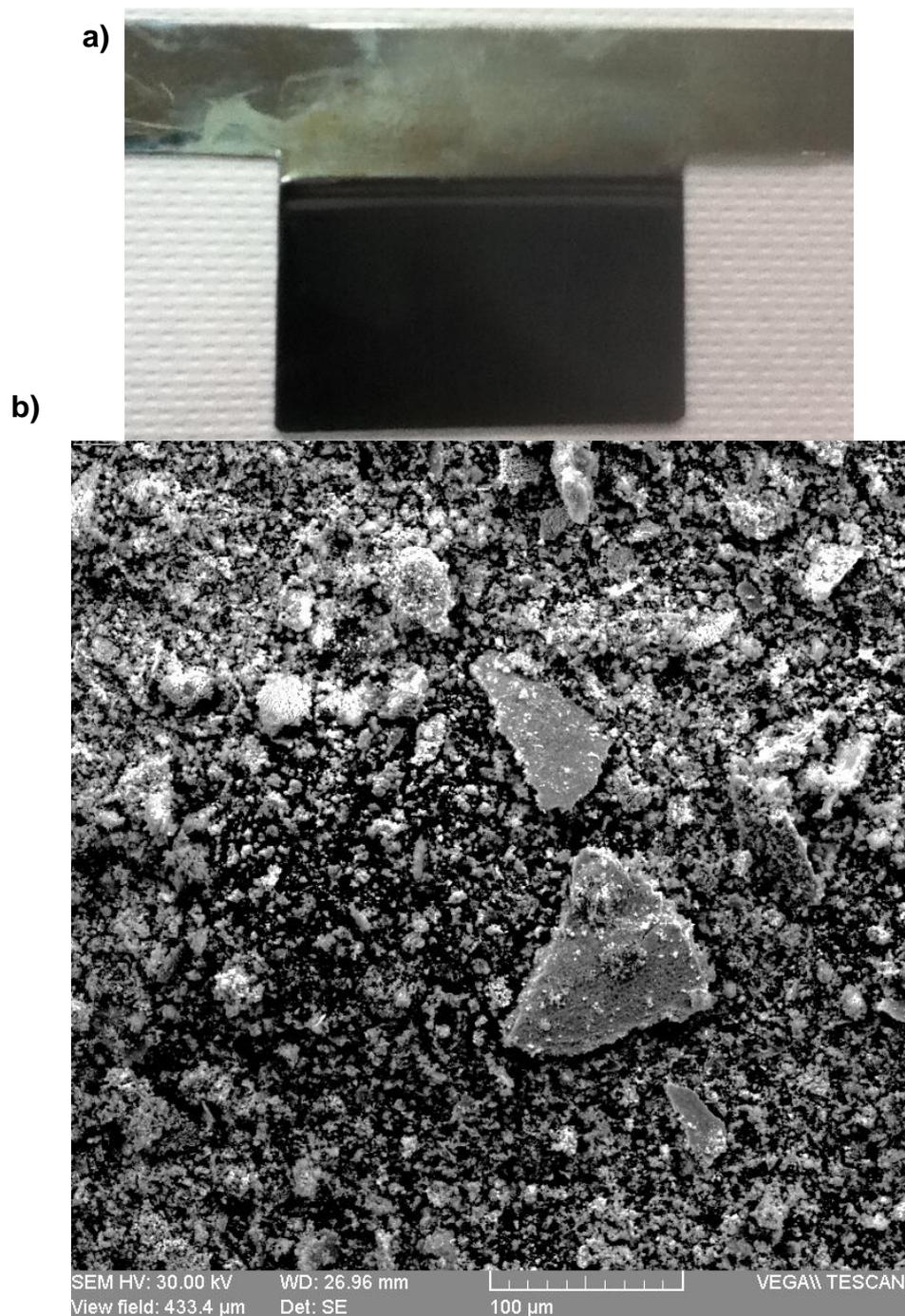


Figura 3.27. a) Fotografía del cátodo después de los ensayos de electrorecuperación a 350 A/m^2 , b) Fotografía en MEB a 500 aumentos del depósito formado a una densidad de corriente de 350 A/m^2

En la Figura 3.28 se observa la fotografía capturada por el equipo MEB del depósito formado al trabajar con aproximadamente 200 A/m^2 . Se diferencia una mezcla heterogénea que contiene partículas en forma de láminas con tamaños de entre 10 a 200 µm .

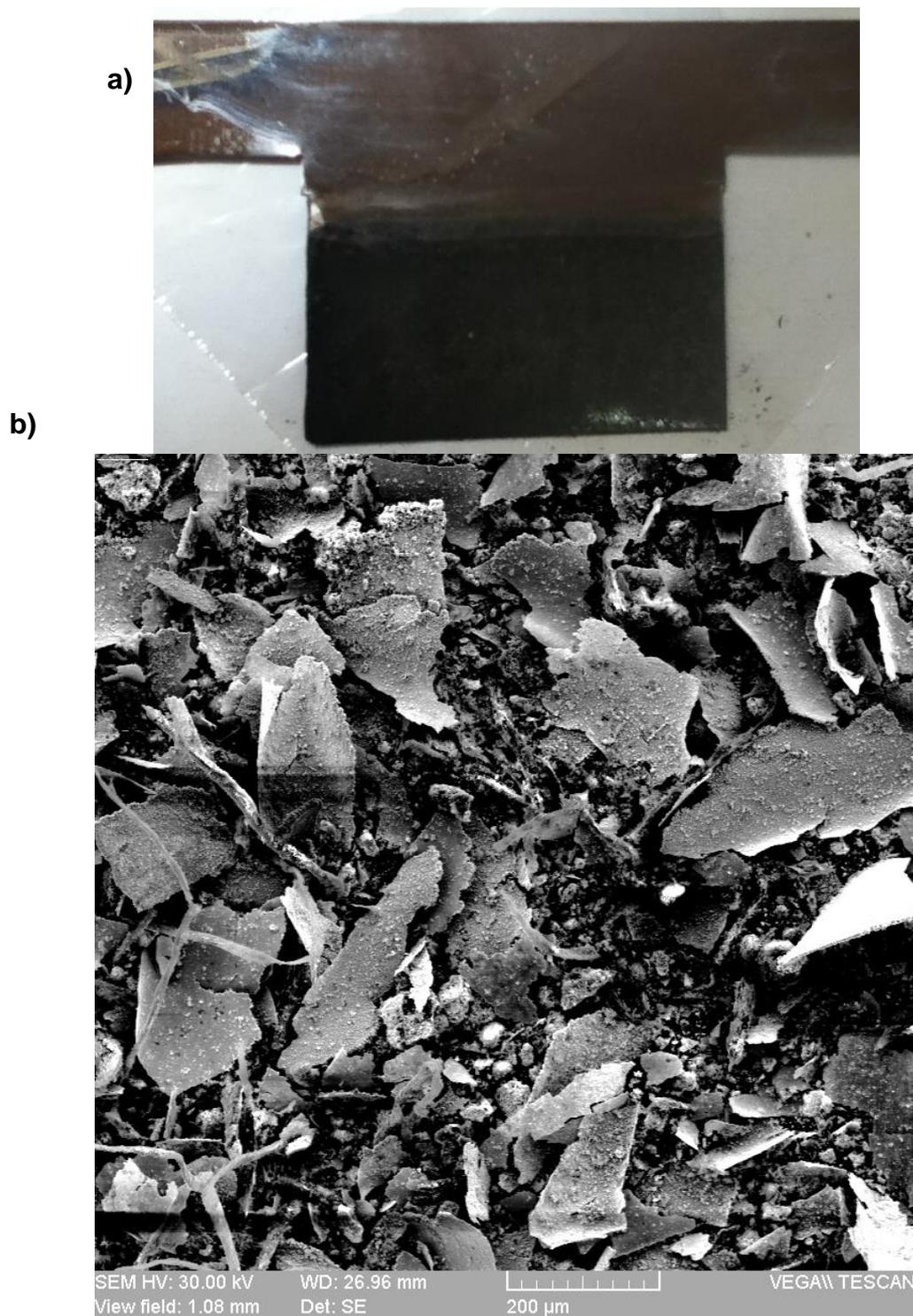


Figura 3.28. a) Fotografía del cátodo después de los ensayos de electrorecuperación a 200 A/m², b) Fotografía en MEB a 200 aumentos del depósito formado a una densidad de corriente de 200 A/m²

En la Figura 3.29 se muestra el depósito formado al trabajar con una densidad de corriente de aproximadamente 100 A/m², si se compara con las dos Figuras

anteriores se puede observar que las laminillas son de mayor y existe un porcentaje menor de partículas de $10\ \mu\text{m}$.

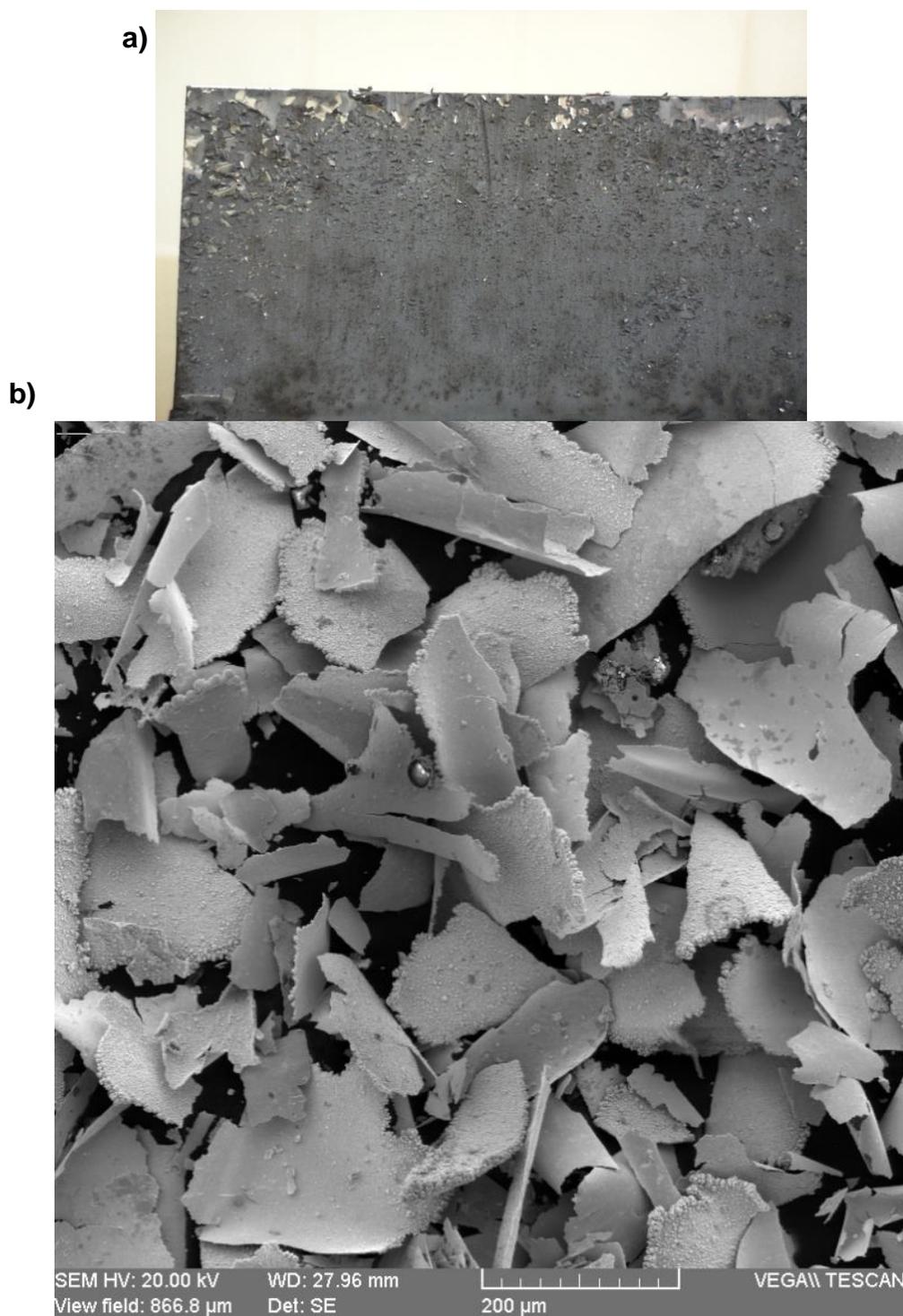


Figura 3.29. a) Fotografía del cátodo después de los ensayos de electrorecuperación a $100\ \text{A}/\text{m}^2$, b) Fotografía en MEB a 250 aumentos del depósito formado al trabajar con una densidad de corriente de $100\ \text{A}/\text{m}^2$

De acuerdo con Dominic, (2001), los depósitos electrolíticos son siempre cristalinos pero difieren en su tamaño por efecto de varios factores, entre ellos la densidad de corriente. A bajas densidades de corriente, la sobre posición de las partículas metálicas es lenta, es decir que el proceso está controlado por la reacción química y por lo tanto el crecimiento de los cristales es mayor pudiéndose obtener laminillas metálicas más grandes (p. 635).

Con base en las fotografías anteriormente mostradas se puede concluir que si se desea obtener laminillas de mayor tamaño se debe trabajar con menor densidad de corriente. Además, experimentalmente se observó que las laminillas obtenidas a 100 A/m² pueden ser retiradas con facilidad.

De acuerdo a lo que se explica en la sección de revisión bibliográfica sobre la química de coordinación, el complejo que se forma en este caso es $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

En principio se tiene el complejo en solución, a medida que la fuerza electromotriz actúa y que los electrones son suministrados por el ánodo, la difusión del complejo hacia el cátodo permite que el platino metálico se adhiera, de acuerdo a las reacciones 1.5 y 1,6 donde se describen las reacciones de electrodeposición del hexacloroplatinato de amonio.

3.4 DEFINICIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO Y DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS PARA LA PLANTA DE RECUPERACIÓN DE PLATINO DE CAPACIDAD UNA TONELADA MENSUAL

Para la definición del diagrama de flujo y el dimensionamiento de los equipos para el diseño de la planta, se comparó los resultados de recuperación de platino por la vía pirometalúrgica e hidrometalúrgica.

El mayor porcentaje de recuperación por la vía pirometalúrgica fue de 87,8%, mientras que por vía hidrometalúrgica fue de 97,3 %, superándolo en alrededor del 10 %, por lo que se determina trabajar por vía hidrometalúrgica.

El proceso hidrometalúrgico comprende tres subprocesos: - Lixiviación ácida aplicando temperatura; -Precipitación selectiva de platino con una solución saturada de cloruro de amonio y -Electrorecuperación de platino.

Las condiciones de lixiviación con las cuales se obtuvo una recuperación del 97,3% fueron: 20% de sólidos, temperatura de entre 80 a 85 °C, material pulverizado, solución lixivante que contiene AlCl_3 (0,4M), HCl (10M) y HNO_3 (15M) y agitación constante, como se muestra en la sección 3.3.1.3.

La precipitación selectiva se realizó con una solución de cloruro de amonio (120 g/L). Electrorecuperación con densidad de corriente 100 A/m^2 con una recuperación de platino del 98,9 %.

Dentro del diseño conceptual de la planta se define el producto, la materia prima e insumos, lo cuales se presentan en la Tabla 3.27.

Tabla 3.27. Características de producto, materia prima e insumos

Producto	Platino metálico 98-99 %
Materia prima	Catalizador usado de CCR, platino 0,30 %
Insumos	Ácido clorhídrico técnico (10M)
	Ácido nítrico técnico (15M)
	Cloruro de aluminio, 90 % pureza
	Cloruro de amonio, 99 % pureza
	Fluido de transferencia de calor
	Cátodos de acero
	Ánodos de grafito

A partir de los resultados de las mejores condiciones antes mencionadas a nivel laboratorio y la capacidad de procesamiento de una tonelada de catalizador

mensual, se define la alternativa tecnológica, la cual comprende las operaciones unitarias de molienda, lixiviación, filtración, precipitación y electrorecuperación.

Las Tabla 3.28 a la 3.32, muestran las condiciones de cada operación unitaria basadas en los resultados experimentales a nivel de laboratorio.

Tabla 3.28. Condiciones de operación para el sistema de molienda

Tamaño de partícula de entrada (μm)	1 900
Work Index del caralizador (kwh/tc)	2,3
Tipo de molienda	Seco
Tamaño de partícula de salida (μm)	100

Para determinar el work index del catalizador se procedió como se detalla en el Anexo XI, con lo cual se obtuvo el valor detallado en la anterior tabla.

Tabla 3.29. Condiciones de operación para la lixiviación del catalizador de la CCR

Tamaño de partícula de entrada (μm)	100
Tiempo de lixiviación (h)	1
Porcentaje de sólidos (%)	20
Velocidad de agitación (rpm)	750
Concentración de la solución de AlCl_3 (M)	0,4
Concentración del HCl (M)	10
Concentración de HNO_3 (M)	15
Temperatura de operación ($^{\circ}\text{C}$)	85
Recuperación de platino (%)	97,3

Tabla 3.30. Condiciones de operación para la filtración y lavado después del proceso de lixiviación

Presión (psi)	30
Porcentaje de humedad en la torta (%)	10
Porcentaje de sólidos para el lavado (%)	10
Porcentaje de humedad final en la torta (%)	10

Tabla 3.31. Condiciones de operación para la precipitación de platino

Concentración de la solución de NH ₄ Cl (g/L)	120
Tiempo de reacción (h)	24
pH	1-2
Recuperación de platino (%)	97,7

Tabla 3.32. Condiciones de operación de la electrorecuperación de platino

Concentración de platino en solución (g/L)	20
Tiempo de operación (h)	5
Densidad de Corriente (A/m ²)	100
Separación entre electrodos (cm)	2
pH	2
Recuperación de platino (%)	98,9

A partir de las condiciones de operación detalladas en las tablas anteriores se realizaron los balances de masa y energía para la planta.

Dentro del diseño básico de la planta se sistematizó el proceso tecnológico y se realizó el balance de masa y energía, a partir de lo cual se elaboró el diagrama de bloques, BFD de la Figura 3.30.

Luego se elaboró el diagrama de flujo del proceso o PFD que se observa en la Figura 3.31, en el cual se muestra el balance de masa en el resumen de cuadro de corrientes.

Para el balance de masa se consideró 22 días de trabajo al mes con un flujo másico diario de 45,5 kg y las condiciones y porcentajes de recuperación de cada operación unitaria. En la se detallan la nomenclatura de los equipos por área.

Para la selección de los equipos a utilizar se definieron cuatro áreas en la planta de producción: área de molienda, área de lixiviación, área de filtración y lavado, área de precipitación y área de electrorecuperación, las cuales se presentaron en la Tabla 3.33.

Tabla 3.33. Nomenclatura de los equipos por áreas

Área	Nomenclatura	Equipo
Molienda	MB-101	Molino de bolas
	HC-101	Hidrociclón
	SA-101	Silo de almacenamiento
Lixiviación	TQ-201	Tanque de preparación de $AlCl_3$
	TQ-202	Tanque de ácido clorhídrico
	TQ-203	Tanque de ácido nítrico
	RL-201	Reactor de lixiviación
	RL-202	Reactor de lixiviación
	RL-203	Reactor de lixiviación
Filtrado, lavado y precipitación	FT-301	Filtro a presión
	TPF-301	Tanque de precipitación y filtración
	TPF-302	Tanque de precipitación y filtración
	TQ-301	Tanque de preparación de NH_4Cl
	TQ-302	Tanque de desechos líquidos
Electro recuperación	CE-401	Celda de electrorecuperación

El área de reducción de tamaño o de molienda consta de un molino de bolas y un hidrociclón para la clasificación de tamaño.

Para definir la capacidad del molino de bolas se consideró las condiciones de la Tabla 3.28 y se realizó un balance de masa de un circuito cerrado con una carga circulante de 2,5 como se muestra en el Anexo XII y de acuerdo con la capacidad del molino se tiene los resultados que se muestran en la Tabla 3.34.

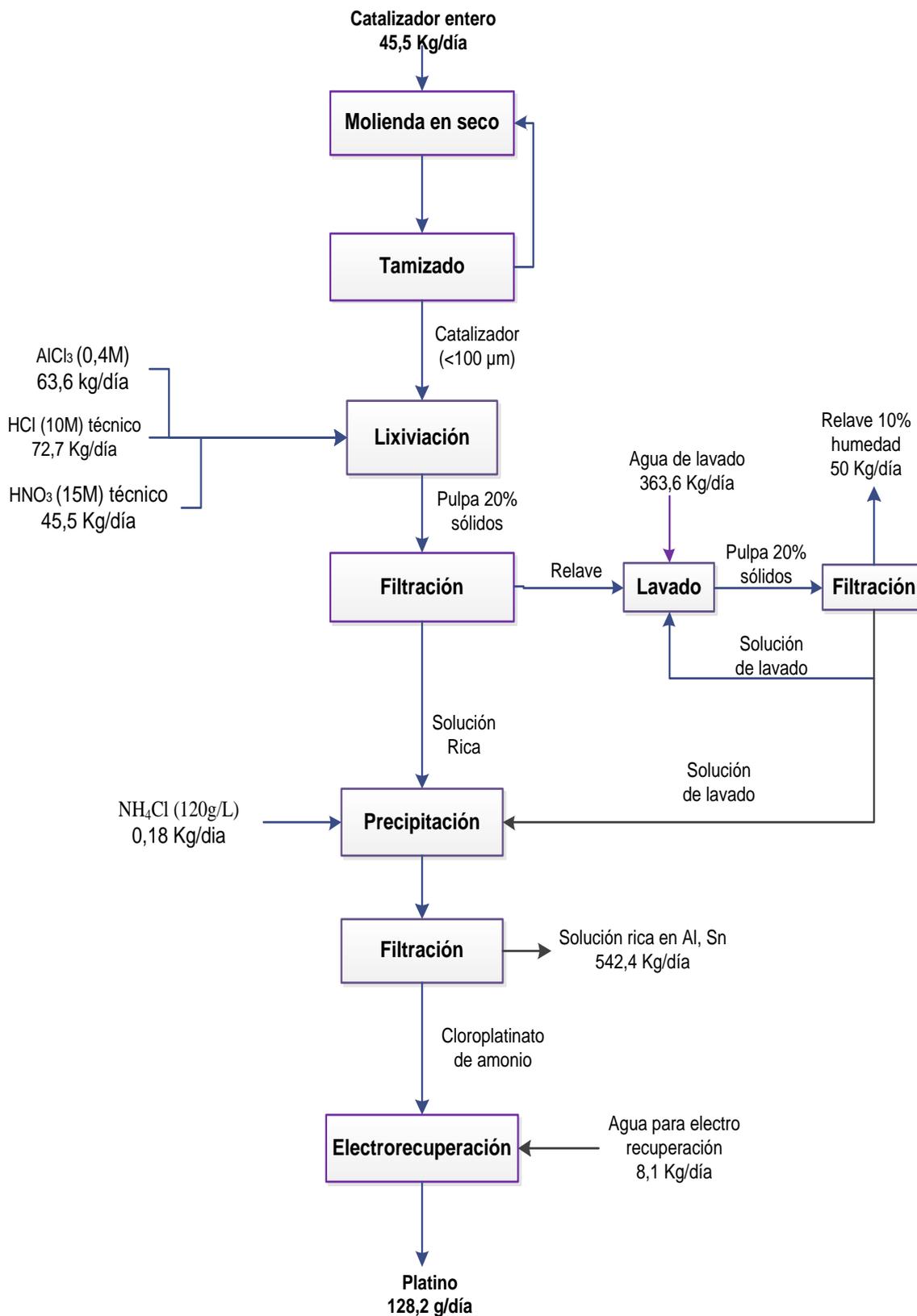
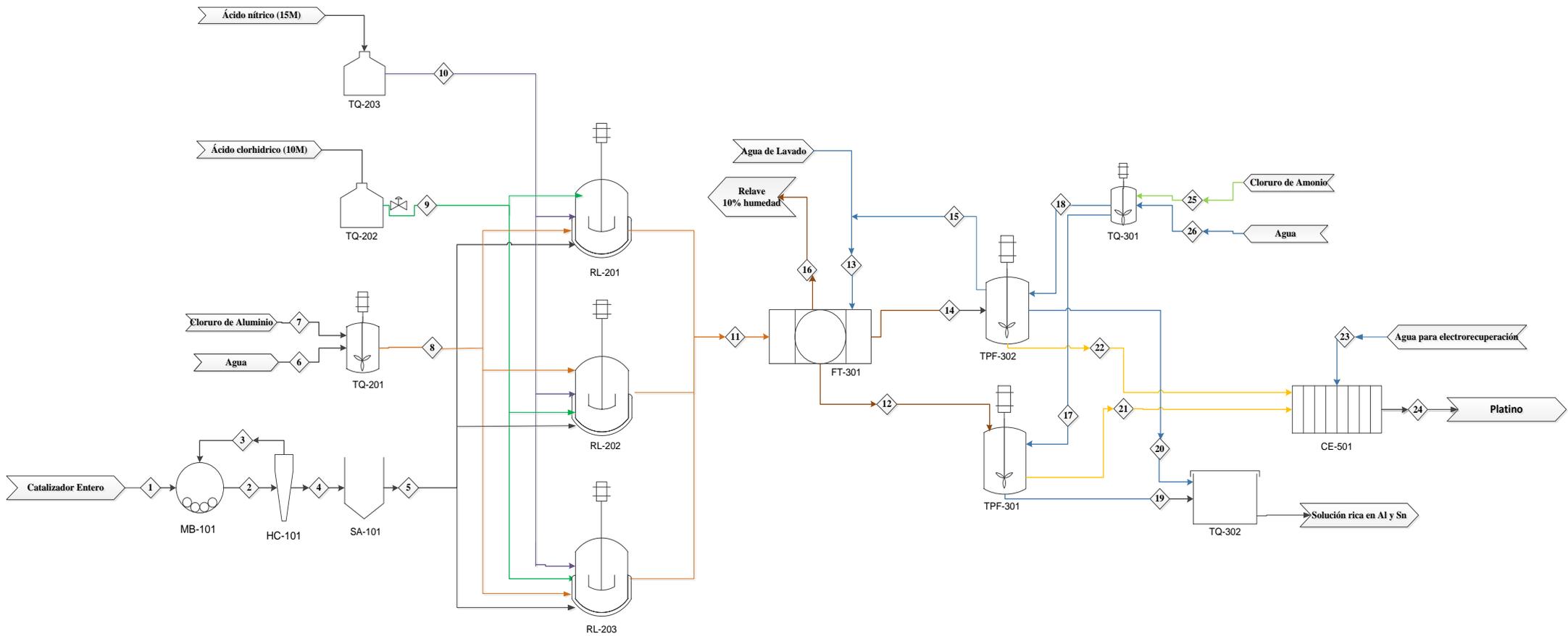


Figura 3.30. Diagrama de bloques del proceso de recuperación de platino a partir de un catalizador de la unidad de CCR de la Refinería



Número de corriente		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
Estado		S	S	S	S	S	L	S	L	L	L	Pulpa	L	L	L	L	S	L	L	L	L	S	S	L	S	S	L	
Temperatura	°C	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	96	20	20	20	20	20	20	20	10	20	20	20	
Presión (atm)	atm	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Flujo másico	kg/día	45,5	159,1	113,6	45,5	45,45	60,24	3,4	63,64	72,73	45,5	227,27	177,27	363,64	363,64	363,64	50	1,3515	0,1485	178,62	363,78	0,2924	0,0322	8,115	0,1282	0,18	1,32	
Catalizador	kg/día	45,5	159,1	113,6	45,5	45,5	0	0	0	0	0	45,5	0	0	0	45,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Agua	kg/día	0	0	0	0	0	60,24	0	60,24	0	0	60,242	55,692	363,64	363,64	363,64	4,5	1,1893	0,1307	56,882	363,77	0,0292	0,0032	8,115	0	0	1,32	
Cloruro de aluminio	kg/día	0	0	0	0	0	0	3,4	3,394	0	0	3,3941	3,3941	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCl (10M)	kg/día	0	0	0	0	0	0	0	0	0	72,73	72,727	72,727	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HNO3 (15M)	kg/día	0	0	0	0	0	0	0	0	0	45,5	45,455	45,455	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NH4Cl	kg/día	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1622	0,0178	0,1622	0,0178	0	0	0	0	0,18	0	
Cloroplatinato de amonio platino	g/día	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	g/día	136,4	477,3	340,9	136,4	136,4	0	0	0	0	0	136,36	119,52	0	13,159	13,2	3,6818	0	0	2,749	0,3027	116,77	12,856	0	128,2	0	0	



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
FACULTAD DE INGENIERÍA
Y AGROINDUSTRIA

RECUPERACIÓN DE PLATINO DEL CATALIZADOR UTILIZADO EN LA UNIDAD DE CCR

Diagrama PFD de planta de recuperación de platino del catalizador de la unidad de CCR de una capacidad una tonelada mensual de catalizador

María José Vallejo	1/1 PFD
20 de julio de 2014	

Figura 3.31. PFD de la planta de recuperación de platino de capacidad una tonelada mensual de catalizador

Tabla 3.34. Resultados para el área de molienda

Material Procesado (kg/mes)	1 000
Carga circulante	2,5
Reciclo (kg/mes)	2 500
Carga total (kg/mes)	3 500
Capacidad del molino (kg/h)	170
Tiempo de molienda (h/mes)	20,6
Tiempo de molienda diaria (h)	1
Energía (kwh/ton)	1,7

De acuerdo a los resultados se tiene que con la capacidad del molino seleccionado y especificado en el Anexo XIV, el tiempo necesario de molienda al día es de una hora.

El hidrociclón se seleccionó sobre base de los resultados del dimensionamiento del molino para una clasificación de tamaño de partícula de 100 μm , tamaño necesario para el proceso de lixiviación. Las características del hidrociclón utilizado se muestran en la hoja de especificaciones técnicas en el Anexo XIV.

En el área de lixiviación el equipo principal es el reactor y para su dimensionamiento se determinó su volumen tomando en cuenta 20 % de sólidos, la densidad promedio de la mezcla y un coeficiente de seguridad de 1,2, como se muestra en la ecuación 3.1.

$$V_{\text{reactor}} = \frac{45,5 \text{ kg}}{\text{día}} \times \frac{100}{20} \times \frac{L}{1,1 \text{ kg}} \times 1,2 = 248,2 \text{ L} \quad [3.1]$$

El volumen mínimo del reactor tipo batch es 248,2 L, a partir de este resultado se seleccionan tres reactores de 100 L de capacidad cada uno, para un fácil manejo de carga y descarga, menor tiempo de calentamiento y mejor control de temperatura. En total son 300 L con lo que se tiene un sobre dimensionamiento del 17% que es aceptable.

Los reactores seleccionados son de borosilicato con chaqueta de calentamiento, resistentes a los ácidos utilizados, adicionalmente tienen un termostato para el calentamiento a base de un fluido de transferencia de calor “Dotherm A” que permite alcanzar la temperatura necesaria de lixiviación y cuenta con un sistema de reflujo, la hoja de especificaciones técnicas se encuentra en el Anexo XIV.

A partir de las especificaciones del reactor se realizó el balance de energía el que consiste en determinar la energía necesaria para calentar la cantidad de pulpa de cada reactor de 100 L, desde temperatura ambiente a la temperatura de lixiviación de la Tabla 3.29, tomando en cuenta un factor de pérdidas de calor por convección con el ambiente de 0,5. Adicionalmente, considerando que la potencia del sistema de circulación del fluido de calentamiento del reactor es 10 kW según la hoja de especificaciones técnicas que se muestra en el Anexo XIV, se determina el tiempo de calentamiento.

$$Q_{calentamiento} = m_{pulpa} c p_{pulpa} * (T_{ambiente} - T_{lixiviación}) \quad [3.2]$$

$$Q_{calentamiento} = 75,8 \text{ kg} * 4,18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}} * (15 - 85)^{\circ}\text{C} = 22179,1 \text{ kJ} \quad [3.3]$$

$$Q_{total} = Q_{calentamiento} + Q_{pérdidas} \quad [3.4]$$

$$Q_{pérdidas} = 0,5 * Q_{calentamiento} \quad [3.5]$$

$$Q_{total} = 22179,1 \text{ kJ} + 11089,5 \text{ kJ} \quad [3.6]$$

$$Q_{total} = 33268,6 \text{ kJ} \quad [3.7]$$

$$t_{calentamiento} = 33268,6 \text{ kJ} \times \frac{\text{s}}{10\text{KJ}} \times \frac{\text{min}}{60 \text{ s}} = 55 \text{ min} \quad [3.8]$$

Para el tiempo total del proceso de lixiviación se toma en cuenta el tiempo de carga y descarga, tiempo de calentamiento y tiempo de lixiviación.

Dentro del área de lixiviación se tiene también un tanque de preparación de la solución de cloruro de aluminio, cuyas dimensiones se detallan en la Tabla 3.35.

Tabla 3.35. Descripción de reactores y tanques del área de lixiviación

Área de Lixiviación			
Equipo	Cantidad	Capacidad (L)	Dimensiones (cm)
Reactor de borosilicato	3	100	Φ 34 X 110 H
Tanque de preparación de AlCl ₃	1	400	Φ 72 X 100 H

En el área de filtrado y lavado se tiene un filtro a presión vertical de monoplaca tipo nucha con el cual se realizará primero la filtración de la solución fuerte y luego se añadirá agua para obtener la solución de lavado.

Para su diseño se realizó ensayos en un filtro SAPOR a 30 psi de presión y se determinó la capacidad del filtro y capacidad del filtrado como se muestra en el Anexo XIII.

Los resultados fueron: la capacidad de filtro es 339,3 kg/m²h y la capacidad del filtrado 390,5 L/m²h. Para determinar el área y seleccionar el equipo se consideró 45,5 kg que se filtraran en una hora, se utilizó un factor de seguridad de 1,5.

$$A = 45,5 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times \frac{\text{m}^2 \text{h}}{339,3 \text{ kg}} \times 1,5 = 0,2 \text{ m}^2 \quad [3.9]$$

Con estos datos se seleccionó un filtro a presión monoplaca tipo nucha, el cual es resistente a la corrosión por ácidos y cuya hoja técnica se encuentra en el Anexo XIV.

En el área de precipitación se tiene dos reactores con sistema de agitación y filtración, uno para la solución fuerte y el otro para la solución de lavado, que permitirán obtener el cloroplatinato de amonio.

Debido a que el precipitado de cloroplatinato de amonio se deposita fácilmente en el fondo del reactor la solución sobrenadante puede ser retirada sin pérdidas.

Luego de la filtración se puede obtener cloroplatinato de amonio con 10 % de humedad. A demás se tiene un recipiente de preparación de la solución de cloruro de amonio y otro para las soluciones de desecho.

Para el diseño del tanque de desechos se considera el almacenamiento de las soluciones de 22 días de trabajo, luego de lo cual se neutralizará y desechará. En la Tabla 3.36 se muestra el detalle de los equipos para el área de precipitación.

Tabla 3.36. Descripción de reactores y tanques del área de precipitación

Área de Precipitación			
Equipo	Cantidad	Capacidad (L)	Dimensiones (cm)
Reactor con agitación y filtración	2	200	Φ 50 X 105 H
		400	Φ 72 X 100 H
Recipiente de preparación de NH ₄ Cl	1	10	Φ 20 X 40 H
Tanque de soluciones de desecho	1	12 000	Φ 250 X 250 H

En el área de electrorecuperación se diseñaron las celdas electroquímicas a partir del balance de masa.

Se producen 295 g de cloroplatinato de amonio al día que contienen 128,2 g de platino y para tener una concentración de platino de 20 g/L en la solución, se necesita un volumen de solución de 8,1 L.

La celda esta dimensionada con un factor de seguridad de 1.5 por lo que su volumen es 12 L, a partir de este volumen se determinó sus dimensiones, el número de cátodos y ánodos como se muestra en la Figura 3.32.

Se consideró una concentración de 10 g/L de Pt ya que según Gamburg y Zangari (2011), esta concentración permite una buena electrorecuperación de platino (p. 311).

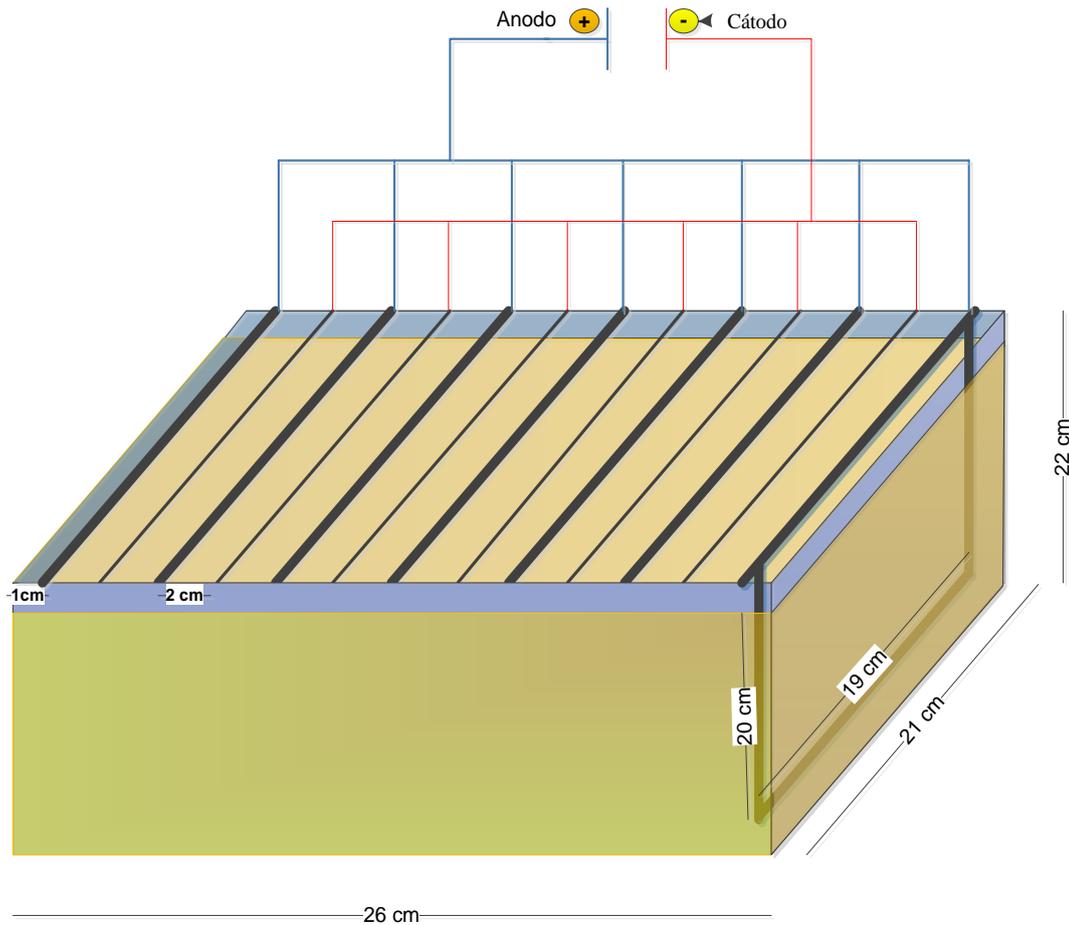


Figura 3.32. Dimensiones de la celda electroquímica de la planta de recuperación de platino a partir de un catalizador de la CCR de una tonelada de capacidad mensual

A partir de los datos de las dimensiones de los cátodos se determinó el área mojada unitaria, que considera las dos caras del cátodo y el área mojada total calculada con el total de cátodos.

Con el área total mojada y una densidad de corriente de 100 A/m^2 , se determinó la intensidad de corriente necesaria para la electrorecuperación de platino.

Adicionalmente se calculó el tiempo teórico necesario para depositar la cantidad de 130 g Pt al día y el tiempo real el cual considera el porcentaje de eficiencia de corriente obtenida experimentalmente a la densidad de corriente aplicada (41,5 %), estos resultados se resumen en la Tabla 3.37.

Tabla 3.37. Resume de resultados del diseño de la celda de electrorecuperación

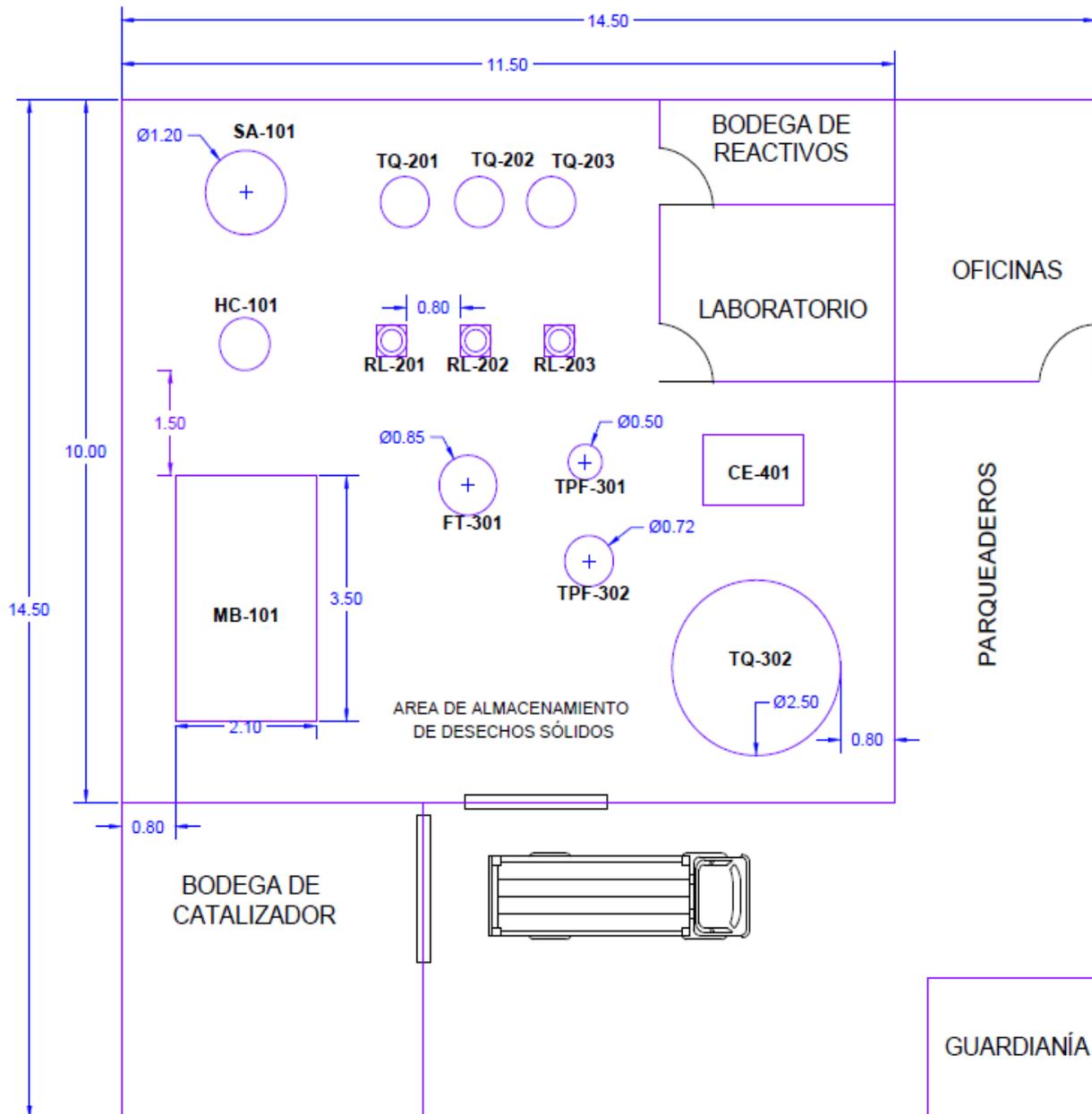
Volumen de la celda (L)	12
Número de cátodos	6
Número de ánodos	7
Altura del cátodo (cm)	20
Ancho del cátodo (cm)	19
Área mojada unitaria (cm ²)	760
Área mojada total (cm ²)	4 560
Densidad de corriente de trabajo (A/m ²)	100
Intensidad de corriente (A)	45,6
Tiempo teórico (h)	2,0
Tiempo real ($\eta = 41,5\%$) (h)	4,7

Una vez determinadas las capacidades de los equipos y sus tiempos de operación se realiza el balance de energía al día, el cual se detalla en la Tabla 3.38.

Tabla 3.38. Balance de energía y resumen de equipos por área

ÁREA	Equipo	Cantidad	Potencia (kW)	Tiempo (h)	Energía (kWh)/día
Molienda	Molino de bolas	1	6,0	1	6,0
	Hidrociclón	1	2,0	1	2,0
	Silo de almacenamiento	1	-	-	-
Lixiviación	Reactor de borosilicato	3	10,0	3	90,0
	Tanque de preparación de AlCl ₃	1	1,0	3	3,0
	Bombas para ácidos	2	1,0	1	2,0
	Bomba para lodos	1	1,5	1	1,5
Filtrado, lavado y precipitación	Filtro vertical a presión	1	-	1	-
	Compresor	1	1,5	1	1,5
	Reactor con agitación y filtración	2	1,0	1	2,0
	Tanque de preparación de NH ₄ Cl	1	1,0	1	1,0
	Tanque de soluciones de desecho	1	2,0	4	8,0
Electro recuperación	Celda	1	1,0	5	5,0
	Total (kWh)				122,0

A continuación se muestra un Lay Out y diagrama en 3D de la planta en las Figuras 3.33, 3.34 y 3.35.



Escala 1:170

 ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA Y AGROINDUSTRIA	
RECUPERACIÓN DE PLATINO DEL CATALIZADOR UTILIZADO EN LA UNIDAD DE CCR	
Diagrama PFD de planta de recuperación de platino del catalizador de la unidad de CCR de una capacidad una tonelada mensual de catalizador	
María José Vallejo	1/1
20 de julio de 2014	Lay Out



Figura 3.33. Fotografía en 3D vista frontal de la planta de recuperación de platino

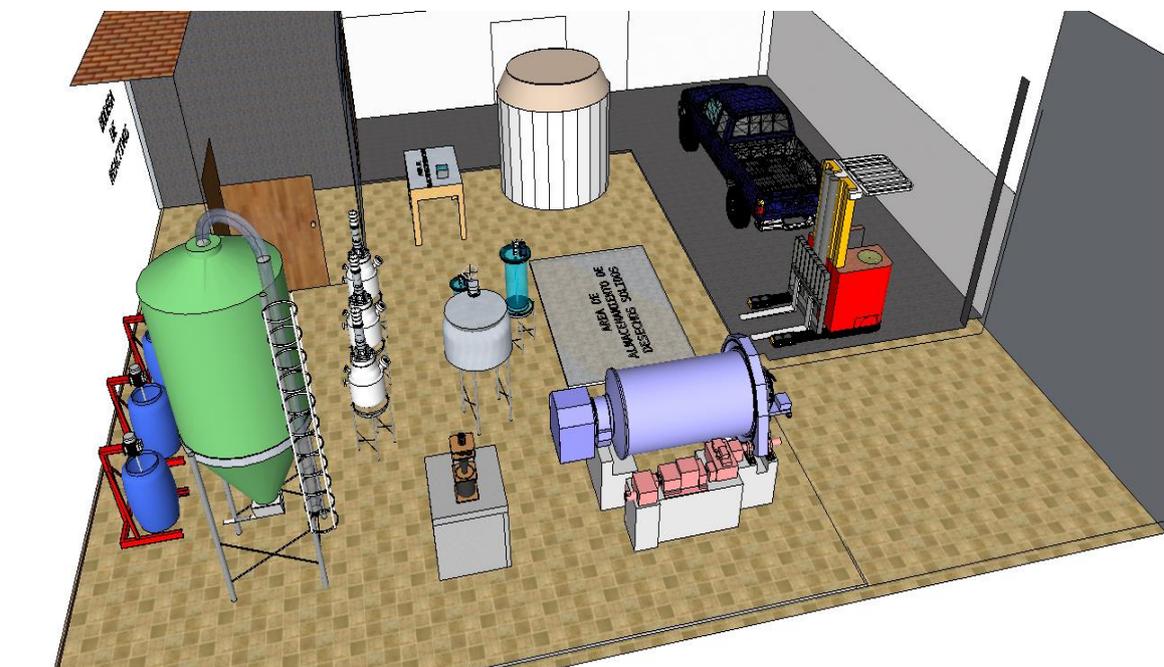


Figura 3.34. Fotografía en 3D vista posterior de la planta de recuperación de platino



Figura 3.35. Fotografía en 3D vista completa de la planta de recuperación de platino

3.5 RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LA FACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA PARA LA RECUPERACIÓN DEL PLATINO A PARTIR DEL CATALIZADOR USADO

Para la evaluación económica se calcularán los costos fijos y variables de operación para determinar el costo total por kilogramo de catalizador procesado.

Para determinar los costos se fijaron parámetros del proyecto, los cuales se detallan en la Tabla 3.39.

Tabla 3.39. Parámetros del proyecto de inversión para la planta recuperación de platino a partir del catalizador de la unidad de CCR

Parámetros del proyecto		
Nombre del Parámetro	Unidad	Valor del Parámetro
Aporte Patronal al IESS	% de valor sueldo o salario	11,15
Duración de capital de operación	meses	2
Imprevistos	% de costos de producción	10
Interés bancario por anualidad	%	12
Mantenimiento de equipos	% valor de maquinaria y equipo	2
Mantenimiento de instalaciones	% del valor de edificios	5
Reparación de maquinaria	% de Inversión en Maquinaria y Equipo	2
Amortización de maquinaria y equipo	años	5
Amortización de instalaciones	años	5
Fecha de ejecución del perfil de factibilidad	MM DD, AAAA	Julio,2014

Para establecer los costos de operación se determinan los costos fijos y variables. Dentro de los costos fijos se consideran la mano de obra directa e indirecta, la depreciación, mantenimiento y reparación de equipos e infraestructura. Dentro de

los costos variables se considera el costo de los insumos y servicios. En este proyecto no se considera el costo del catalizador usado como materia prima, ya que no se tiene un valor comercial definido. En la Tabla 3.40 se detalla la mano de obra necesaria para la operación y administración de la planta y en la Tabla 3.41 se detallan los costos fijos.

Tabla 3.40. Detalle del personal de operación y de administración requeridos para la implementación de la planta de recuperación de platino

Mano de obra											
Puesto de trabajo	Nº	Sueldo	Aporte al IESS 11,15%	Total mensual	Total anual	13ro	14to	Fondos de reserva 8,33%	Gran total mensual	Gran total anual	%
Gerente	1	1 000	112	1 112	13 338	1000	340	83,3	1 306	15 678	22
Administrador	1	800	89	889	10 670	800	340	66,6	1 051	12 610	18
Jefe de producción	1	700	78	778	9 337	700	340	58,3	923	11 076	16
Operario	3	380	42	422	5 068	380	340	31,6	1 542	18 505	26
Guardianía	2	380	42	422	5 068	380	340	31,6	1 028	12 337	18
Gran Total									5 850	70 205	

Tabla 3.41. Costos fijos anuales para la implementación de la planta de recuperación de platino a partir del catalizador

Costos fijos		
Detalle	Valor anual	%
Mano de obra	70 205	81,1
Depreciación de los equipos	13 109	15,1
Mantenimiento de equipos	1 311	1,5
Mantenimiento de instalaciones	613	0,7
Reparación de maquinaria	1 311	1,5
Total sin imprevistos	86 549	100,0
Total con imprevistos	95 204	110,0

Para el cálculo de los costos variables se considera los insumos y reactivos, así como también los servicios industriales como agua, energía eléctrica utilizados en la producción de la planta, como se muestra en la Tabla 3.42.

Tabla 3.42. Costos de insumos y servicios

Costos variables						
Detalle	Unidad	Costo unitario	Nº de unidades / mes	Costo mensual	Costo anual	%
INSUMOS						
Ácido clorhídrico técnico (10M)	ton	200,0	1,6	320	3 840	19,2
Ácido nítrico técnico (15M)	ton	200,0	1,0	200	2 400	12,0
Cloruro de aluminio, 90 % pureza	ton	200,0	0,1	15	179	0,9
Cloruro de amonio, 99 % pureza	kg	0,2	4,0	1	7	0,0
Cátodos de acero	m ²	40,0	1,0	40	480	2,4
Ánodos de grafito	m ²	40,0	1,0	40	480	2,4
Fluido de transferencia de calor "Dotherm A"	kg	0,3	2 832,4	850	850	50,9
SERVICIOS						
Agua potable	m ³	0,2	9,5	2	23	0,1
Electricidad	kW-h	0,1	2 682,6	215	2 575	12,0
Total				1 668	10 834	100,0

En la Tabla 3.43, se detalla el total del costo de operación para la planta de recuperación de platino de capacidad una tonelada mensual.

Tabla 3.43. Costo de operación para la planta de recuperación de platino a partir del catalizador

Costos de operación		
Detalle	Valor anual	%
Costos variables (sin materia prima)	10 834	10
Costos fijos	95 204	90
Total	106 038	100

Considerando todo el lote de 55 toneladas se puede determinar los costos totales por lote, como se muestra en la Tabla 3.44.

Con los costos de operación anual se puede determinar el costo por tonelada de catalizador procesado y el costo por kilogramo de platino recuperado como se muestra en la Tabla 3.45.

Tabla 3.44. Resumen de costos del proceso de recuperación de platino

Denominación	Anual	Total del lote
Costo de operación (USD)	106 038	530 190
Catalizador procesado (kg)	12 000	55 000
Platino recuperado (g)	33 846	155 127

Tabla 3.45. Resultados del costo de kg de catalizador procesado y g de platino obtenido

Ítem	Costo unitario	Costo por el total del lote
Catalizador procesado (USD/kg)	8,84	486 008
Platino recuperado (USD/g)	3,13	486 008

Para determinar el total de inversión necesario para el flujo de caja se consideró el costo de la maquinaria y equipo, obra civil y capital de operación.

Para la logística de la planta se requiere de un terreno tipo galpón en el que se instalaran los equipos y se definirán los espacios de producción, administración y guardianía.

La maquinaria, equipos y obra civil se detallan en las Tablas 3.46 y 3.47, mientras que el capital de operación considera 2 meses del costo de operación.

Tabla 3.46. Costo de equipos principales de la planta de recuperación de platino

Equipo	Nombre	Costo unitario (USD)	Factor de instalación	Costo total (USD)	%	Dividendo de amortización (USD)
Molino de bolas	MB-101	4 500	1,2	5 400	8,2	1 080
Hidrocyclon	HC-101	500	1,2	600	0,9	120
Silo de almacenamiento	SA-101	1 200	1,2	1 440	2,2	288
Reactor de borosilicato	RL-201	11 860	1,2	14 232	21,7	2 846
Reactor de borosilicato	RL-202	11 860	1,2	14 232	21,7	2 846
Reactor de borosilicato	RL-203	11 860	1,2	14 232	21,7	2 846
Tanques de mezcla	TQ-201	300	1,2	360	0,5	72
Filtro	FT-301	3 000	2,8	8 400	12,8	1680
Tanque de precipitación	TPF-301	1 000	1,2	1 200	1,8	240
Tanque de precipitación	TPF-302	1 000	1,2	1 200	1,8	240
Tanques de mezcla	TQ-301	40	1,2	48	0,1	10
Tanque de residuos	TQ-302	3 000	1,2	3 600	5,5	720
Celda de electrorecuperación	CE-401	500	1,2	600	0,9	120
Total				65 544	100,0	13 109

Tabla 3.47. Detalle de la obra civil requerida para la operación de planta de recuperación de platino a partir del catalizador

Obra civil						
Detalle	Área m ²	Costo del m ² (USD)	Monto por extras (USD)	Costo total (USD)	%	Dividendo de amortización (USD)
Terreno	250	30	1 000	8 500	28	1 700
Oficinas	10	100	2 000	3 000	10	600
Área de producción	200	70	-	14 000	46	2 800
Bodegas	20	70	200	1 600	5	320
Laboratorio	5	70	1 000	1 350	4	270
Área de mantenimiento	5	70	1 000	1 350	4	270
Guardianía	5	70	500	850	3	170
Total				30 650	100	6 130

Tabla 3.48. Monto total de inversión para la planta de recuperación de platino a partir del catalizador

Total de inversión		
Denominación	Valor	%
Maquinaria y equipos	65 544	24,6
Obra civil	30 650	11,5
Capital de operación (2 meses)	17 673	64,0
Total	113 867	100,0

Para realizar el flujo de caja se considera que todo el platino obtenido se comercializa al precio de venta actual (julio, 2004), en la Tabla 3.49 se detalla el precio de venta del platino y su ingreso mensual, anual y por el total del lote.

Tabla 3.49. Resumen de ventas del platino

Ventas						
Producto	Precio unitario	g/mes	g/año	Ingreso mensual	Ingreso anual	Ingreso todo el lote
Platino	45	2 820	33 846	126 922	1 523 066	7 615 330
Total				126 922	1 523 066	7 615 330

Los costos calculados en la Tabla 3.44 no consideran el costo de la materia prima del catalizador usado ya que la refinería no lo considera como desecho por su contenido de platino, por lo que se plantea elaborar una gráfica que permita determinar la factibilidad del proyecto a partir del TIR en función del costo por kilogramo del catalizador gastado, lo que se muestra en la Figura 3.36.

De la Figura 3.36 se deduce que el proyecto no sería rentable si el catalizador desechado por la refinería cuesta más de 100 USD el kilogramo, es decir más de 100 000 USD la tonelada.

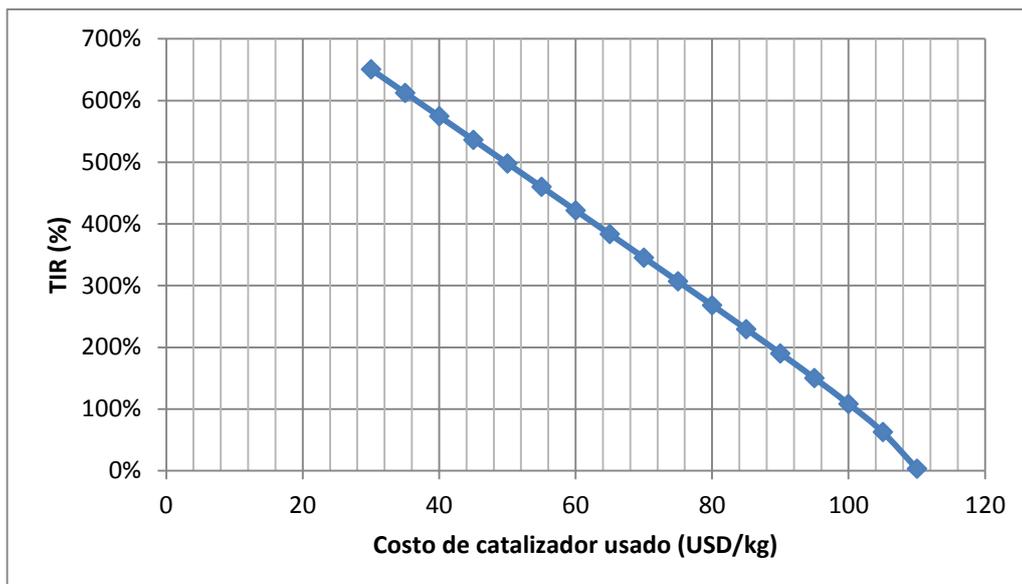


Figura 3.36. Gráfica de TIR en función del costo por kilogramo de catalizador usado

Considerando como valor límite 100 USD el kilogramo, la actual tasa de interés para créditos para las PYMES del 12 % anual y el precio de venta del platino actual de 45 USD/g se realizó un flujo de caja para el proyecto para un plazo de 5 años, la cual se muestra en la Tabla 3.50.

Tabla 3.50. Flujo de caja considerando un costo del catalizador usado de 100 USD/kg

Flujo de Caja						
Designación	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
Inversión total	-113 867					
Aportación de socios	0					
Ventas		1 523 066	1 523 066	1 523 066	1 523 066	1 523 066
(-) Costo de operación		106 038	106 038	106 038	106 038	106 038
(-) costo de catalizador		1 200 000	1 200 000	1 200 000	1 200 000	1 200 000
Flujo bruto		217 028	217 028	217 028	217 028	217 028
Dividendo de financiamiento	113 867	31 588	31 588	31 588	31 588	31 588
Flujo antes de impuestos		185 440	185 440	185 440	185 440	185 440
(-) Impuesto a la renta		27 816	27 816	27 816	27 816	27 816
Flujo después de impuestos		157 624	157 624	157 624	157 624	157 624
(-) utilidades		23 644	23 644	23 644	23 644	23 644
Flujo después de amochado		133 980	133 980	133 980	133 980	133 980
Flujo Acumulativo	-113 867	20 113	154 094	288 074	422 055	556 035

En la Tabla 3.51 se observa los valores de los indicadores del TIR y el VAN para un flujo de caja que considera el costo del catalizador desechado en 100 USD/kg y un costo de catalizador de 45 USD/g.

Tabla 3.51. Valores de TIR y VAN para un flujo de caja considerando un consto de catalizador usado de 100 USD/kg

VAN	USD 1 326 505
TIR	108%

De la Tabla 3.51, se observa que ambos indicadores son positivos. El VAN es de aproximadamente 1 300 000 USD lo que significa que los socios aumentarían en este valor su capital invertido. Por otro lado la TIR es mucho mayor que el interés del préstamo del banco, por lo que se puede decir que el proyecto es rentable si el costo del catalizador usado de la refinería es menor o igual a 100 USD/kg.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- El catalizador desechado de la unidad de CCR tiene un área superficial de 150 m²/g, un volumen de poro de 0,0021 cc/g y un tamaño de poro de 18,14 Å. Estas propiedades físicas cambian al someterlo a un tratamiento térmico a 650 °C o a una lixiviación ácida.
- La composición química elemental del catalizador desechado es oxígeno 45,63 %, aluminio 36,91 %, carbón 12,59 %, hierro 4,77 %, platino 0,30 % y estaño 0,15 %. La cantidad de platino es considerable y atractiva para ser recuperada.
- El difractograma obtenido por DRX muestra que el soporte del catalizador es alúmina (Al₂O₃), sin embargo existen una gran cantidad de amorfos que dificultan su completa identificación.
- La adición de sales de cloro, NaCl y KCl, a la carga fundente para el proceso de fusión mejora el porcentaje de recuperación de platino debido a que ayuda a mejorar la fluidez y reducir la viscosidad de la mezcla fundida.
- La mayor recuperación de platino por vía pirometalúrgica fue de 86,9 % con una carga fundente compuesta de 30 g de catalizador con tratamiento térmico previo, 65 g de bórax, 70 g de litargirio, 3 g de carbón, 50 g de carbonato de sodio, 5 g de cloruro de potasio y 5 g de cloruro de sodio.
- El reemplazo parcial del HCl por una solución de AlCl₃ en la solución lixivante aumenta considerablemente el porcentaje de recuperación de platino llegando al 97,8 % con catalizador pulverizado, 20 % de sólidos y una solución lixivante de 1,5:1,5:1,0 en volumen de HCl(10M):AlCl₃(0,4M):HNO₃(15M) a las 4 horas de lixiviación a 80 °C.

- La precipitación de platino a partir de las lixiviaciones ácidas con cloruro de amonio es selectiva, determinándose por MEB y DRX que el compuesto formado es el cloroplatinato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6)$ con una alta pureza.
- La mejor recuperación de platino por electrorecuperación es de 98,9 % con la menor densidad de corriente de trabajo que fue de 100 A/m². De la misma forma la mayor eficiencia de corriente se obtiene a 100 A/m² y fue de 41,5 %.
- La morfología de los depósitos obtenido por electrorecuperación de platino dependen de la densidad de corriente aplicada. A menores densidades de corriente la cristalización del metal permite formaciones de laminillas de mayor tamaño.
- Al comparar los resultados obtenidos por vía hidrometalúrgica con los resultados obtenido por vía pirometalúrgica, las recuperaciones de platino son mayores.
- El costo de 1 g de platino recuperado es 3,13 USD/g y considerando el costo de catalizador desechado en 100 UDS/kg se obtiene un VAN de 1 326 500 UDS y una TIR 108 %.
- Por los valores obtenido de TIR y VAN el proyecto es rentable si el costo del catalizador usado de la refinería es menor o igual a 100 USD/kg.

4.2 RECOMENDACIONES

- Debido al alto contenido de aluminio de la solución lixiviada se recomienda investigar un método de recuperación de este metal para posteriormente comercializarlo y así aumentar la rentabilidad de la planta.

- Debido al alto porcentaje de recuperación de platino por electrorecuperación, se recomienda continuar investigando este método y aplicarlo a otros metales recuperados de fuentes secundarias.
- Se recomienda investigar la lixiviación del catalizador mediante otros agentes lixiviantes que sean más amigables con el medio ambiente, como por ejemplo ácidos orgánico que se puedan biodegradar.
- Se recomienda analizar la posibilidad de recuperación el platino en el Ecuador, ya que actualmente se lo realiza en el extranjero. Esto permitiría un incremento en la investigación y aumento en el desarrollo científico del país.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aboites, J., Domínguez, J. y Beltrán, T. (2004). *La tríada innovadora I y D en el Instituto Mexicano del Petróleo*. México: Siglo XXI editores.
2. Acosta, E. (2012). *Evaluación y descripción de las condiciones operacionales para procesar la gasolina de tipo aromático insaturado que se obtiene mediante el proceso de reformado catalítico continuo (CCR) en la refinería Estatal de Esmeraldas*. (Trabajo de obtención para el título de Tecnólogo en Petróleos). Universidad Tecnológica Equinoccial, Quito, Ecuador.
3. Alonso, F., Ramirez, S., Ancheyta, J. y Mavil, M. (2008). Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de Hidrocarburos pesados: Un caso de estudio. *Contaminación Ambiental*. 24(2). 55-69. Recuperado de <http://www.journals.unam.mx/index.php/rica/article/view/21626> (Marzo, 2014)
4. Álvarez A., Miranda S. y Rodríguez J. (1993). Certificación Química del Producto Final de las Plantas de Oro (doré), *Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica (CIPIMM)*, Varona No. 12028, La Habana, Cuba.
5. Ammen, C. (1984). *Recovery and refining of precious metals*. Estados Unidos: Loudan Enterprises.
6. Angelidis, T. y Skouraki, E. (1996). Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst. *Applied Catalysis A:General*, 142(2), doi:10.1016/0926-860X(96)00088-9
7. Araujo, A. (2007). *Optimización de las operaciones de molienda y cianuración en un molino de bolas piloto*. (Proyecto de titulación previo a la

obtención del título de Ingeniero Químico no publicad). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

8. Ballester, A., Verdeja, L. y Sancho, J. (2001). *Metalurgia extractiva, Fundamentos, Vol 1*. Madrid, España: Editorial Síntesis.
9. Banco Central del Ecuador. (2012). *Cifras del Sector Petrolero Ecuatoriano*. Recuperado de <http://www.bce.fin.ec/documentos/Estadisticas/Hidrocarburos/cspe201260.pdf> (Junio 2013)
10. Beirne, K. (2013). How to choose a refiner for your precious metals catalyst. *Hydrocarbon Processing, Febrero 2014*, 49-54.
11. Blanco, J. y Linarte, R. (1976). *Catálisis: fundamentos y aplicaciones industriales*. (1era ed). México: Trillas.
12. Bolinski, L. (1991). *Platinum and rhodium recovery from scrapped automotive catalysts by oxidative acid chloride leaching*. (Tesis de maestría). Universidad McGill, Montreal, Canada.
13. Borgna, A., Di Cosimo, J. y Fígoli, N. (2001). *Petróleo y gas natural: Reservas, procesamiento y usos*. Santa Fe, Argentina: Editorial Universidad Nacional del Litoral.
14. Bowker, M. (1998). *The basis and applications of heterogeneous catalysis*, New York, United States: Oxford University Press.
15. Brown, G. y Sallee, E. (1977). *Química Cuántica*. Barcelona, España: Reverté.
16. Brown, T., LeMay, B. y Bursten, J. (2004). *Química: La ciencia Central*. (9na. ed.). México: Pearson Educación.

17. Bugbee, E. (1940). *A textbook of Fire Assaying*. (3era. ed.). Colorado, USA: Colorado School of Mines Press.
18. Carballo, L. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá, Colombia: Unidad de Publicaciones de Colombia.
19. Council for Mineral Technology. (1987). *Volatile content*. En Shipman, A. (Ed.). Johannesburgo, Sudáfrica: MINTEK.
20. Crookes, W. (1871). *Chemical news and journal of industrial science*. Vol 24. Londres, Inglaterra: Chemical News Office.
21. Curry, S. (1957). Platinum Catalyst in Petroleum Refining. *Platinum Metals Review*, 1(2), 38-71. Recuperado de platinummetalsreview.com (Julio, 2014)
22. Cutler, O. y Dietrich, W. (1940). *Metallurgical Texts: Fire Assaying*. (1era. ed.). New York, Unated States: McGraw-Hill Book Company.
23. Dominic, E. (2001). *Hidrometalurgia. Fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago de Chile, Chile.
24. Droguett, S. (1983). *Elementos de catálisis Heterogénea*. Santiago, Chile: Secretaria General de la Organización de Estados Americanos.
25. Eijbouts, S., Battiston, A.A. y Van Leerdam, G.C. (2008). Life cycle of hydroprocessing catalyst and total catalyst management. *Catalysis Today*, 130(2), 361-373. Doi:10.1016/j.cattod.2007.10.112
26. Elías, X. (2009). *Reciclaje de residuos industriales*. Madrid, España: Ediciones Díaz de Santos.
27. Espinosa, H. (2005). *Manual de operación unidad CCR: Unidad catalíticas dos*. Esmeraldas, Ecuador: Petroindustrial Ecuador.

28. Ferrer, C. y Amigó, V. (2003). *Tecnología de materiales*. Valencia, España: Editorial de la UPV.
29. Fogler, S. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. (4ta. ed.). México: Pearson Education.
30. Frechilla, J. y Texera, Y. (2004). *Petróleo nuestro y ajeno: La ilusión de modernidad*. Venezuela: Editorial Torino.
31. Furimsky, E. (1996). Spent refinery catalyst: Environmental safety and utilization. *Catalysis Today*, 30(2), 223-286. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(96\)00094-6](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(96)00094-6) (Febrero, 2014)
32. Gamburg, Y. y Zangari, G. (2011). *Theory and practice of metal electrodeposition*. doi:10.1007/978-1-4419-9669-5
33. Gary, J. y Handwerk, E. (1980). *Refino del petróleo*. Barcelona, España: Editorial Reverté.
34. Gudiño, B., Casillas, N., Solorzano, B. y Reyes, V. (2010). Electrorecuperación de metales del grupo del platino de convertidores catalíticos automotrices. *XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica* (pp. 1899-1912). México DF, México.
35. Habashi, F. (1994). *Principles of extractive metallurgy: Pyrometallurgy*. New York, Estados Unidos: Gordon and Breach Science Publish.
36. Izquierdo, J., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M. y Fité, C. (2004). *Cinética de las Reacciones Químicas*. Barcelona, Madrid: Ediciones de la Universidad de Barcelona.

37. Jong, B.W., Rhoads, S.C., Stubbs, A.M. y Stoelting, T.R. (1989). Recovery of Principal Metal Values from Waste. *Hydroprocessing Catalyst*. Recuperado de stacks.cdc.gov (Junio, 2013)
38. Kalpakjian, S y Achmid, S. (2002). *Manufactura, ingeniería y tecnología*. (4ta. ed.). México: Pearson Educación.
39. Leite, L.F., Torem, M.A. y Vieira, S.J. (1997). *Catalizadores: Insumos estratégicos para la industria de refino. Información Tecnológica*. Recuperado de [\(http://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=Pyo5n6k7IroC&oi=fnd&pg=PA45&dq=8.%09Leite,+L.F.,+Torem,+M.A.+y+Vieira,+S.J.+\(1997\)\)](http://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=Pyo5n6k7IroC&oi=fnd&pg=PA45&dq=8.%09Leite,+L.F.,+Torem,+M.A.+y+Vieira,+S.J.+(1997)) (Enero, 2014)
40. Lozada, M. e Iza, M. (2010). Estudio para el mejoramiento de la fusión de calcinas con el uso de carbonato de calcio en la carga fundente. *Revista Politécnica*. 29(1). 14-17. Recuperado de [http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/4336/1/RP-No.29\(3\).pdf](http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/4336/1/RP-No.29(3).pdf) (Enero, 2014)
41. Lynch, J. (2003). *Physico- Chemical Analysis of Industrial Catalysts: A practical guide to characterization*. (1era. ed.) Editorial TECHNIP.
42. Meyers, R. (1996). *Handbook of Petroleum Refining Processes* (3era. ed.). McGraw-Hill.
43. Mouza, A., Peolides, C. y Paras, S. (1995). Utilization of used auto-catalytic converters in small countries: the Greek paradigm. *Resources, conservation and recycling*. 15(2). 95-110. doi:org/10.1016/0921-3449(95)00023-C
44. Pilco, W. (2009). *Recuperación del platino, paladio y rodio a partir de los convertidores catalíticos usados de los automóviles*. (Proyecto de

titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico no publicado). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

45. Rao, C. y Trivedi, D. (2004). Review: Chemical and electrochemical deposition of platinum group metals and their applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 249(5-6). 613-631. doi: 10.1016/j.ccr.2004.08.015
46. Rochow, E. (1981). *Química inorgánica descriptiva*. España: Editorial Reverté.
47. Roman, F. (1992). *Introducción a la recuperación y reciclado de los metales no ferrosos*. España: IGME.
48. Santos, R., Afonso, J. y Silva, J. (2010). Recovery of platinum from spent catalyst by liquid-liquid extraction in chloride medium. *Journal of Hazardous Material*, 179(1-3), 488-494. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.03.029
49. Segovia, D. (1996). *Desactivación de la zeolita ZSM-5 en la conversión de mezclas acetona/n-butanol en hidrocarburos*. (Tesis doctoral). Universidad de Castilla-La Mancha. Castilla, España.
50. Shams, K., Beiggy, M. y Gholamipour, A. (2004). Platinum recovery from a spent industrial dehydrogenation catalyst using cyanide leaching followed by ion exchange. *Applied Catalysis A: General*, 258(2), 227-234. doi:10.1016/j.apcata.2003.09.003
51. Shriver, D., Atkins, P. y Langford, C. (2004). *Química Inorgánica*. (1era ed.) España: Reverté.
52. Silvy, R.P. (2004). Future trends in refining catalyst market. *Applied Catalysis A: General*. 261(2). 247-252, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.019> (Febrero, 2014)

53. Smith E. (1987). *The sampling and assay of the precious metals*. (2da. ed.) Colorado, Estados Unidos: Met-Chem Research.
54. The American Ceramic Society. Inc. (1989). *Phase diagrams for ceramics*, Vol. 7, Columbus.
55. Toapanta, G. (2011). *Análisis de oro y plata de concentrados gravimétricos auríferos mediante ensayo al fuego utilizando cobre como colector*. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico no publicado). Universidad San Francisco de Quito, Quito, Ecuador.
56. Tomás, F. y Ruíz, J. (1996). *Catálisis Heterogénea*. Murcia, España: Servicio de Publicaciones Universidad de Murcia.
57. Totten, G. y MacKenzie, D. (2003). *Handbook al aluminum. Alloy Production and material manufacturing*. Vol. 2 y 3: Nueva York, Estados Unidos: Marcel Dekker.
58. U.S. Environmental Protection Agency. (1998). Export and Import of Hazardous Waste Regulations. <http://www.epa.gov/compliance/monitoring/programs/rcra/importexport.html> (Febrero, 2014)
59. Wei, Z. y Chan, S. Electrochemical deposition of PtRu on an uncatalyzed carbon electrode for methanol electro oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 569(1), 23-33. doi:10.1016/j.jelechem.2004.01.034
60. Zaninovic X. y Jankelevich A. (2001). El cobre y la salud, cooper International Cooper Association, Ltd., Santiago, Chile, pp 1-3.
61. Zysk, E. (1985). *Platinum Group Metals Seminar 1985: International Precious Metals Institute*. Washington, USA: Engelhard Corporation.

ANEXOS

ANEXO I

PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD REAL, DENSIDAD APARENTE Y CANTIDAD DE VOLÁTILES

Determinación de la densidad Real

Se tomó un picnómetro de 25 mL de capacidad y se pesó 1 g de catalizador pulverizado, luego se llenó el picnómetro con agua destilada hasta el borde, se colocó la tapa y se registró el peso. Finalmente se llenó el picnómetro seco con agua y se pesó. La determinación de la densidad real se calculó mediante la ecuación 2.1:

$$\delta = \frac{1}{1 + \frac{W_{pic+H_2O} - W_{pic+H_2O+m}}{W_{pic+m} + W_{pic}}} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad [AI.1]$$

Donde:

δ : densidad real

W_{pic+H_2O} : peso del picnómetro lleno de agua

W_{pic+H_2O+m} : peso del picnómetro con la muestra lleno de agua

W_{pic+m} : peso del picnómetro con la muestra

W_{pic} : peso del picnómetro vacío

Determinación de la densidad Aparente

Para determinar la densidad aparente se tomó una probeta de 100 cm³ y se colocó el catalizador entero hasta el aforo, se pesaron tanto la probeta sola como la probeta con el material y se utilizó la ecuación 2.2 para el cálculo de la densidad aparente.

$$\delta_{aparente} = \frac{W_{prob+cat} - W_{prob}}{V_{prob}} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad [AI.2]$$

Donde:

$\delta_{aparente}$: Densidad aparente

$W_{prob+cat}$: Peso de la probeta lleno de catalizador entero

W_{prob} : Peso de la probeta vacía

V_{prob} : Volumen de la probeta

Determinación de la cantidad de Cenizas

Se pesó en un crisol previamente tarado aproximadamente 1 g de catalizador pulverizado. Se metió el crisol con su tapa a una mufla Thermolyne a 950 °C durante 7 min. Se sacó el crisol de la mufla y se colocó en un desecador para que se enfríe, a continuación, se pesó el crisol con la muestra y se determinó el porcentaje de volátiles por diferencia de pesos por medio de la ecuación:

$$\% \text{ volátiles} = \frac{(W_c + W_i) - (W_f)}{W_c + W_i} \times 100\% \quad [\text{AI.3}]$$

Donde:

W_c : Peso del crisol.

W_i : Peso inicial de la muestra.

W_f : Peso del crisol más la muestra después de los 7 minutos.

ANEXO II

DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL POR ENSAYOS DE DISGREGACIÓN ÁCIDA EN MICROONDAS Y LECTURA EN AA Y ENSAYO AL FUEGO

Método: Disgregación ácida en microondas y lectura en AA.

Objetivo: Determinar la cantidad de platino y estaño presentes en el catalizador de la unidad de CCR.

Procedimiento:

- Se pesó 1 g de muestra de catalizador pulverizado y se la llevó a un horno a 650 °C durante 2 horas para someterlo a un tratamiento térmico donde se eliminan volátiles y orgánicos.
- Del catalizador previamente calcinado se pesaron 100 mg y se colocaron en un reactor de teflón, se adicionaron 3 mL de HF y 3 mL de HNO₃ y se llevó el reactor a un microondas durante 5 minutos a potencia media, se refrigeró el reactor durante 20 minutos y se colocó nuevamente al microondas durante otros 5 minutos, se repitió el procedimiento una vez más.
- Se abrió el reactor y se adicionó 5 mL de HCl, se introdujo al microondas durante 5 minutos a potencia media, se refrigeró durante 20 minutos y se llevó nuevamente al microondas, se repitió el proceso dos veces hasta completar 15 minutos de exposición del reactor en el microondas.
- Una vez frío el reactor se vertió el contenido en un matraz, se aforó y se realizó la determinación de Pt, Al y Sn por Absorción Atómica.

Resultados:

Tabla AII. 1. Resultados de contenido de platino y estaño presentes en el catalizador de la CCR obtenidos por disgregación ácida en microondas

Peso de catalizador (mg)	Pt por AA (mg/L)	Sn por AA (mg/L)	g Pt/kg catalizador	% w Pt en catalizador	g Sn/kg catalizador	% w Sn en catalizador
100,1	5,5	3,0	2,75	0,27	1,499	0,15
104,1	6,0	3,1	2,88	0,29	1,489	0,15
106,8	5,8	2,9	2,72	0,27	1,358	0,14
101,4	6,6	2,9	3,25	0,33	1,430	0,14
101,5	6,2	3,0	3,05	0,31	1,478	0,15
		Promedio	2,93	0,29	1,45	0,15
		Desviación estándar	0,22		0,06	

Método: Ensayo al fuego.

Objetivo: Determinar la cantidad de platino y estaño presentes en el catalizador de la unidad de CCR.

Procedimiento:

- Se pesaron 5 g de muestra pulverizada y con tratamiento térmico previo a 650 °C por 2 horas, se adicionó la carga fundente que se presenta en la Tabla 2.3, se homogeneizó y colocó en un crisol de arcilla.
- Se llevó el crisol a la mufla eléctrica a 870 °C aproximadamente durante 2 horas, se vertió el material fundido en una lingotera cónica, se dejó enfriar y se separó la fase escoria de la metálica, se registraron ambos pesos.
- Se colocó el régulo en una copela previamente caliente y se llevó a la mufla eléctrica a 870 °C aproximadamente durante 2 horas.
- Se registró el peso del doré y se disgregó con una solución de agua regia aplicándole temperatura.
- Cuando el doré estuvo totalmente disuelto se aforó y se envió la solución para realizar análisis de contenido de platino mediante Absorción Atómica.

Resultados:**Tabla AII. 2.** Resultados de contenido de platino en el catalizador de la CCR obtenidos por ensayo al fuego

# de muestra	Peso de muestra (g)	Platino mg/L	Platino (mg)	g Pt /kg de catalizador	% w/w Pt
1	5,0	317	15,85	3,17	0,32
2	5,0	300	15,00	3,00	0,30
3	5,1	300	15,00	2,94	0,29
			Promedio	3,04	0,30
			Desviación estándar	0,10	

ANEXO III

CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE CLORURO DE AMONIO NECESARIA PARA LA PRECIPITACIÓN DE PLATINO

Objetivo: Calcular la cantidad estequiométrica de NH_4Cl necesaria para la precipitación de platino de la solución concentrada de lixiviación.

Partiendo de que la ley del catalizador por ensayo al fuego es de 3,0 g Pt/kg de catalizador; la solución saturada de NH_4Cl es de concentración 120 g/L y de que la reacción de precipitación es:



$$\frac{3 \text{ g Pt}}{\text{kg cat.}} \times \frac{2(18) \text{ g NH}_4^+}{195,08 \text{ g Pt}} \times \frac{53,5 \text{ g NH}_4\text{Cl}}{18 \text{ g NH}_4^+} \times \frac{1000 \text{ ml sol. sa. t NH}_4\text{Cl}}{120 \text{ g NH}_4\text{Cl}} =$$

$$\frac{13,7 \text{ ml sol. sa. t NH}_4\text{Cl}}{\text{kg de cat. procesado}}$$

Debido a que las reacciones generalmente no tienen una eficiencia del 100% se decidió trabajar con un 100% en exceso para asegurar que todo el platino precipite y la eficiencia sea cercana a 100 %.

$$\frac{27,4 \text{ ml sol. sa. t NH}_4\text{Cl}}{\text{kg de cat. procesado}}$$

ANEXO IV

**DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL, TAMAÑO DE PORO Y
VOLUMEN DE PORO MEDIANTE EL EQUIPO DE ANÁLISIS DE ISOTERMAS
DE ADSORCIÓN BET (QUANTACHROME)**

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2010, Quantachrome instruments
version 11.0



Analysis		Report	
Operator:jalll	Date:2014/05/23	Operator:jalll	Date:5/2/2014
Sample ID: CAT CCR lix	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\RM-7386 lix.qps	
Sample Desc: alumina	Comment:		
Sample weight: 0.0835 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Analysis Time: 88.9 min	End of run: 2014/05/23 15:56:11	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 1		F/W version: 0.00	

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	1.724e+02 m²/g
Langmuir surface area.....	2.650e+02 m²/g
t-method external surface area.....	1.581e+02 m²/g
t-method micropore surface area.....	1.430e+01 m²/g
DR method micropore area.....	2.447e+02 m²/g
NLDFT cumulative surface area.....	1.139e+02 m²/g

Pore Volume Data

t-method micropore volume.....	6.251e-03 cc/g
DR method micropore volume.....	8.697e-02 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	7.084e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	7.233e-02 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	7.638e-02 cc/g

Pore Size Data

DR method micropore Half pore width.....	1.796e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	9.000e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	2.281e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....	8.440e+00 Å

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0

**Analysis**

Operator: jall
Sample ID: CAT CCR 1ix
Sample Desc: alumina
Sample weight: 0.0835 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)
Analysis Time: 88.9 min
Cell ID: 1

Date: 2014/05/23

Filename: C:\QCdata\Physisorb\RM-7386 1ix.qps
Comment:
Sample Volume: 0 cc
Outgas Temp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 100/100 sec (ads/des)
End of run: 2014/05/23 15:56:11

Report

Operator: jall
C:\QCdata\Physisorb\RM-7386 1ix.qps

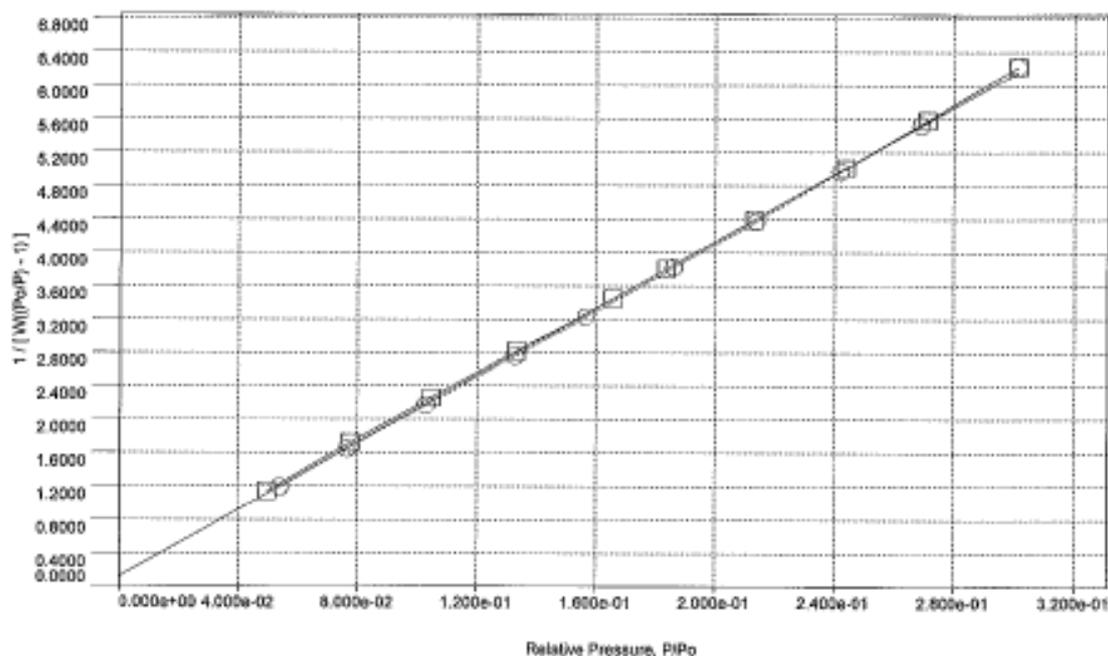
Date: 7/31/2014

Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A
F/W version: 0.00

Multi-Point BET Plot

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350 K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²
		Liquid Density:	0.808 g/cc

○	□	BF
A	D	BF



BET summary	
Slope =	20.084
Intercept =	1.172e-01
Correlation coefficient, r =	0.999831
C constant =	172.348
Surface Area =	172.380 m ² /g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0



Analysis		Report	
Operator:jali	Date:2014/07/09	Operator:jali	Date:7/9/2014
Sample ID: cat SIN TT g101812000	Filename:	C:\QC\data\Physisorb\cat SIN TT.qps	
Sample Desc: cat SIN TT	Comment:		
Sample weight: 0.0941 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Analysis Time: 158.1 min	End of run: 2014/07/09 17:43:08	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 2		F/W version: 0.00	

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å		

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	1.495e+02 m ² /g
Langmuir surface area.....	2.300e+02 m ² /g
t-method external surface area.....	1.411e+02 m ² /g
t-method micropore surface area.....	8.332e+00 m ² /g
DR method micropore area.....	2.110e+02 m ² /g
NLDFT cumulative surface area.....	9.811e+01 m ² /g

Pore Volume Data

t-method micropore volume.....	3.146e-03 cc/g
DR method micropore volume.....	7.499e-02 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	6.041e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	6.178e-02 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	6.604e-02 cc/g

Pore Size Data

DR method micropore Half pore width.....	1.814e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	9.200e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	2.281e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....	8.440e+00 Å

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0

**Analysis**

Operator:jall
Sample ID: cat SIN TT
Sample Desc: cat SIN TT
Sample weight: 0.0941 g
Outgas Time: 3.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)
Analysis Time: 158.1 min
Cell ID: 2

Date:2014/07/09

Filename:
Comment:
Sample Volume: 0 cc
OutgasTemp: 300.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 100/100 sec (ads/des)
End of run: 2014/07/09 17:43:08

Report

Operator:jall
C:\QCdata\Physisorb\cat SIN TT pulQps

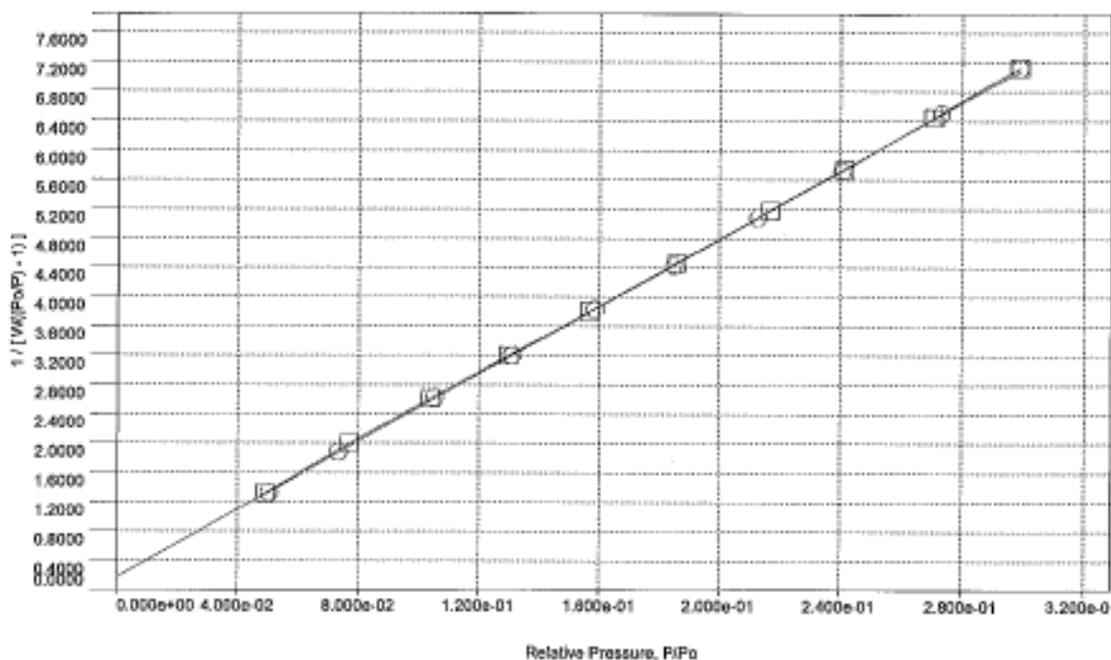
Date:7/31/2014

Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A
F/W version: 0.00

Multi-Point BET Plot**Data Reduction Parameters**

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

A	D	BF
---	---	----



Relative Pressure, P/Po

BET summary

Slope = 23.127
Intercept = 1.745e-01
Correlation coefficient, r = 0.998847
C constant = 133.525
Surface Area = 149.453 m²/g

Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0



Analysis		Report	
Operator: jalil	Date: 2014/07/10	Operator: jalil	Date: 7/11/2014
Sample ID: cat TT 650 pul	Filename: C:\QC\data\Physisorb\cat TT 650 pul.qps		
Sample Desc: cat TT 650 pul	Comment:		
Sample weight: 0.1283 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Analysis Time: 174.1 min	End of run: 2014/07/10 18:10:42	Instrument: Nova Station B	
Cell ID: 3		F/W version: 0.00	

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350k	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å		

Surface Area Data

MultiPoint BET	1.029e+02 m ² /g
Langmuir surface area	1.630e+02 m ² /g
t-method external surface area	9.898e+01 m ² /g
t-method micropore surface area	3.893e+00 m ² /g
DR method micropore area	1.482e+02 m ² /g
NLDFT cumulative surface area	6.360e+01 m ² /g

Pore Volume Data

t-method micropore volume	1.263e-03 cc/g
DR method micropore volume	5.265e-02 cc/g
HK method cumulative pore volume	4.130e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume	4.227e-02 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume	4.529e-02 cc/g

Pore Size Data

DR method micropore Half pore width	1.918e+01 Å
DA method pore Radius (Mode)	9.400e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	2.261e+00 Å
NLDFT pore Radius (Mode)	7.374e+00 Å

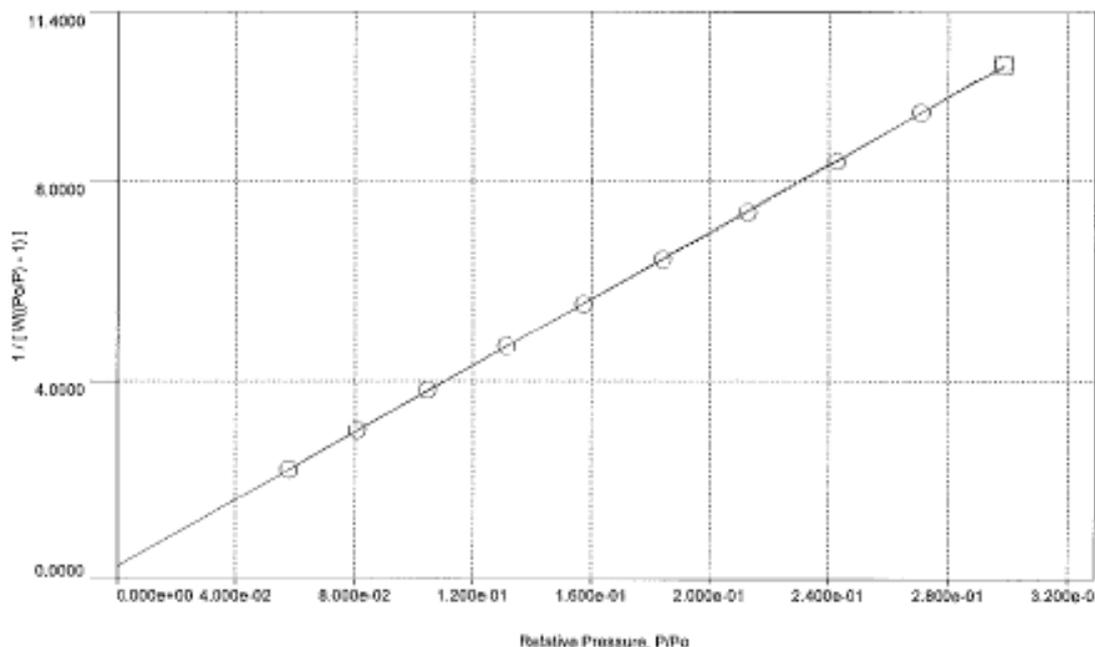
Quantachrome NovaWin - Data Acquisition and Reduction
for NOVA Instruments
©1994-2010, Quantachrome Instruments
version 11.0



Analysis		Report	
Operator: jail	Date: 2014/07/10	Operator: jail	Date: 7/31/2014
Sample ID: cat TT 650 pul	Filename: C:\QCdata\Physisorb\cat TT 650 pul.qps		
Sample Desc: cat TT 650 pul	Comment:		
Sample weight: 0.1283 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 3.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: 100/100 sec (ads/des)	Equil timeout: 300/300 sec (ads/des)	
Analysis Time: 174.1 min	End of run: 2014/07/10 16:10:42	Instrument: Nova Station B	
Cell ID: 3		FW version: 0.00	

Multi-Point BET Plot

Data Reduction Parameters			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å
		Liquid Density:	0.808 g/cc



BET summary	
Slope =	33.577
Intercept =	2.759e-01
Correlation coefficient, r =	0.999960
C constant =	122.253
Surface Area =	102.870 m ² /g

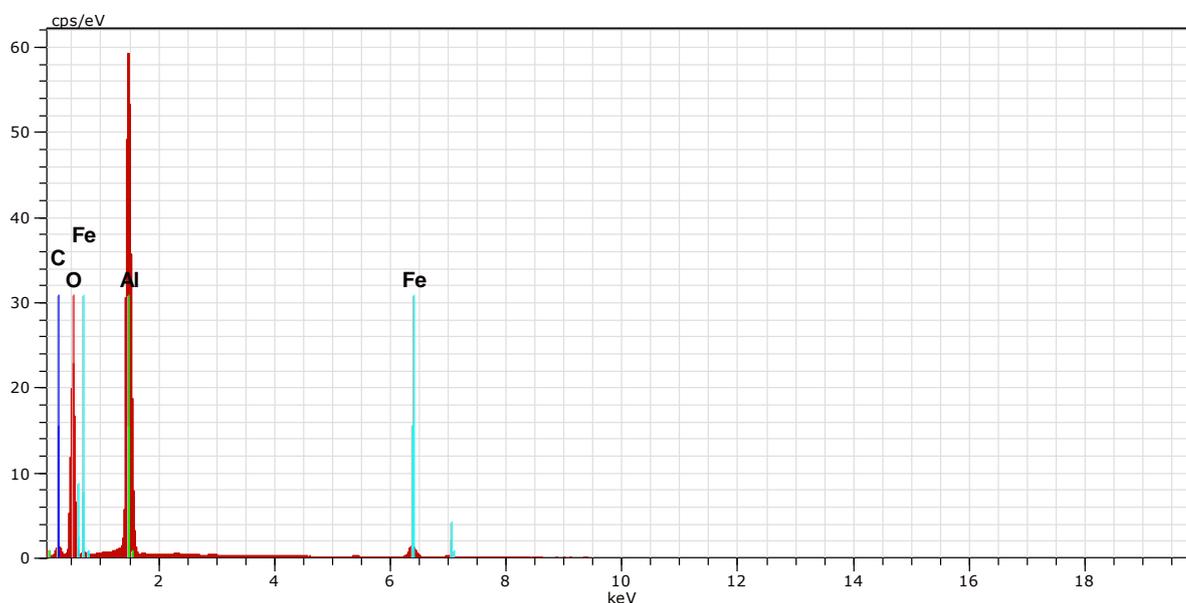
ANEXO V

**DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL DEL
CATALIZADOR DE LA UNIDAD DE CCR MEDIANTE LECTURA EN EL
MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)**

FICHA TÉCNICA N. 1

Objetivo: Determinar la composición química elemental del catalizador de la unidad de CCR.

Muestra: C1, catalizador usado sin tratamiento térmico



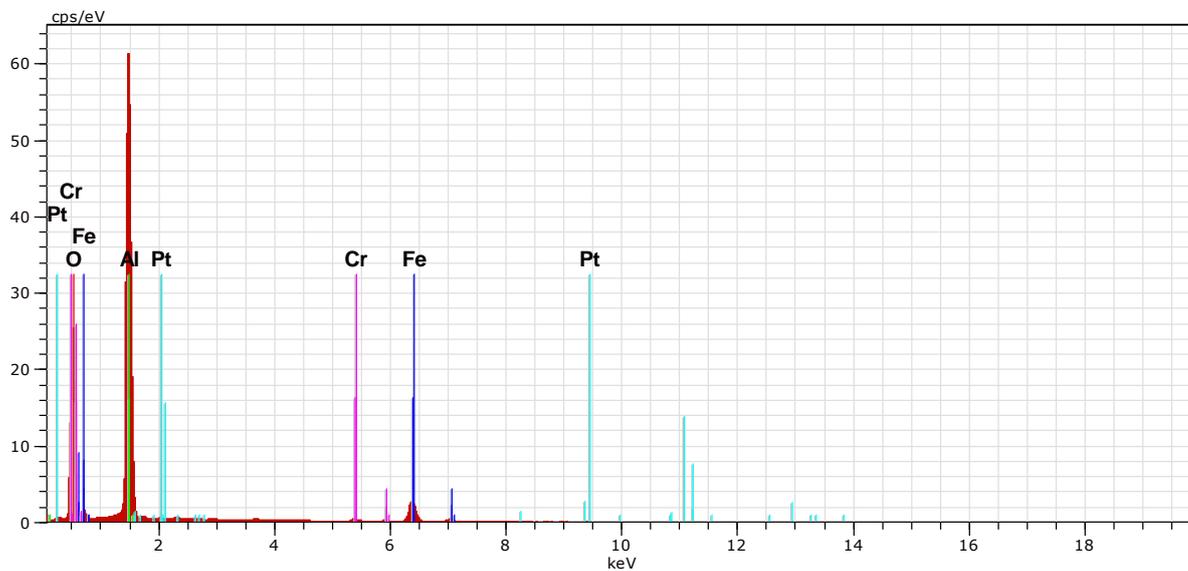
C1 Fecha:5/21/2013 3:16:50 PM HV:20.0kV D. imp.:11.95kcps

El AN Series unn. C norm. C Atom. C Error
[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%)

O	8	K-series	46.72	45.73	53.33	5.2
Al	13	K-series	37.70	36.91	25.52	1.8
C	6	K-series	12.86	12.59	19.55	1.8
Fe	26	K-series	4.87	4.77	1.59	0.2

Total: 102.15 100.00 100.00

Muestra: C2, catalizador usado con tratamiento térmico



C 2 Fecha:5/21/2013 3:20:57 PM HV:20.0kV D. imp.:13.10kcps

El AN Series un. C norm. C Atom. C Error
[wt.%) [wt.%) [at.%) [wt.%)

O	8	K-series	42.42	45.48	61.24	4.7
Al	13	K-series	40.27	43.18	34.48	1.9
Fe	26	K-series	9.64	10.34	3.99	0.3
Cr	24	K-series	0.56	0.60	0.25	0.0
Pt	78	L-series	0.37	0.40	0.04	0.1

Total: 93.27 100.00 100.00

ANEXO VI

COMPOSICIÓN DE LAS CARGAS FUNDENTES Y RESULTADOS DE RECUPERACIÓN DE PLATINO PARA LOS ENSAYOS VIA PIROMETALURGIA

Objetivo: Determinar la influencia de los componentes de la carga fundente en el porcentaje de recuperación de platino a 870 °C.

Tabla AVI. 1. Ensayos de recuperación de platino por vía pirometalúrgica

N°	Catalizador (g)		Carga fundente (g)									Peso regulo	Peso doré	Observaciones	Pt (mg/l)	% Rec de Pt
	Sin TT	Con TT	Bórax	PbO	Carbón	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	KCl	NaCl	Ag					
M1	30		75	70	3	15	50	5				45,78	0,10573	No se funde, se coloca carga correctiva	1107	60,9
M2		30	75	70	3	15	50	5				51,45	0,11344	No se funde, se coloca carga correctiva	1213	66,8
M3		30	65	50	2	15	50	5				47,43	0,11189	Si funde con buena fluidez	680	74,8
M4		30	65	70	3	15	50	5				45,78	0,12098	Si funde con buena fluidez	1420	78,1
M5		30	75	70	3	15	50	5				61,47	0,11992	Si funde con excelente fluidez	714	78,6
M6		30	75	80	3	15	50	5				69,71	0,13054	Buena fluidez. En MEB se ve 60% de plomo	1407	77,4
M7	30		65	50	2	15	50	5	5	5		34,24	0,10339	Buena fluidez. Escoria de colores café y amarillo. Se obtiene un regulo de menor tamaño	1177	64,8
M8		30	65	50	2	15	50	5	5	5		35,04	0,10504	Buena fluidez. Escoria de colores café y amarillo. Se obtiene un regulo de menor tamaño	1502	82,7
M9	30		65	50	2		50		5	5		34,12	0,11251	Buena fluidez	684	75,3
M10		30	65	50	2		50		5	5		36,91	0,11200	Buena fluidez	788	86,7

(Continuación...)

N°	Catalizador (g)		Carga fundente (g)									Peso regulo	Peso doré	Observaciones	Pt (mg/l)	% Rec de Pt
	Sin TT	Con TT	Bórax	PbO	Carbón	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	KNO ₃	KCl	NaCl	Ag					
M11	30		55	50	2		50		5	5		38,84	0,1116	Menor fluidez que en ensayo 19	762	83,8
M12		30	55	50	2		50		5	5		37,04	0,10684	Menor fluidez que en ensayo 10	754	84,8
M13	30		55	50	2		50		10	10		42,45	0,10606	Se forma una capa muy fluida sobre la mezcla, no hay buena mezcla de reactantes	707	77,8
M14		30	55	50	2		50		10	10		42,53	0,10890	Se forma una capa muy fluida sobre la mezcla, no hay buena mezcla de reactantes	738	81,2
M15		30	65	50	2		50		5	5	0,05	41,06	0,15358	Buena fluidez. Se encuarto con plomo	660	72,6
M16		30	65	50	2		50		5	5	0,1	40,98	0,21754	Buena fluidez. Se encuarto con plomo	664	73,1
M17		30	65	50	2		50		5	5	0,2	41,2	0,30656	Buena fluidez. Se encuarto con plomo	612	67,3
M18		30	65	30	1		50		5	5		24,81	0,09586	funde con buena fluidez	750	82,5
M19		30	65	40	2		50		5	5		41,84	0,10610	funde con buena fluidez	762	83,8
M20		30	65	70	3		50		5	5		60,05	0,11189	funde con buena fluidez	790	86,9

TT: Tratamiento térmico

Tabla AVI. 2. Ensayos de recuperación de platino por vía pirometalúrgica para cobre como colector

N° de ensayo	horno		N° de ensayo	Catalizador con TT (g)	Carga fundente (g)						Fase metálica (g)	Fase mata (g)	Fase escoria (g)	% de rec. de Pt
	Gas	Elec			Cu(OH) ₂	SiO ₂	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	C	Bórax				
M26	x		Cu-1	5	20	25	50	10	5	20	5,8	4,1	94,5	43,3
M27	x		Cu-2	5	15	35	60	10	6	20	3,9	3,2	90,3	66,3
M28	x		Cu-3	5	10	35	60	10	6	20	2,9	1,8	85,2	62,0
M29	x		Cu-4	5	5	35	60	10	6	20	1,9	0,8	80,0	63,3

TT: Tratamiento térmico

ANEXO VII

BALANCES METALURGICOS DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIONES ÁCIDAS PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y PORCENTAJE DE SÓLIDOS

Objetivo: Evaluar la influencia del tamaño de partícula y porcentaje de sólidos en el proceso de lixiviación con agua regia en la recuperación de platino del catalizador que fue usado en la unidad de CCR.

Condiciones de operación:

Temperatura ebullición (°C)*	80-85
Tiempo de lixiviación (horas)	10
Concentración de ácidos en agua regia (en volumen)	3:1
Concentración de HCl (Molar)	10
Concentración de HNO ₃ (Molar)	15

Balances metalúrgicos

Balance Metalúrgico

1% de solidos

Catalizador entero (1,8 mm)

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	11,5	2,88	95,83
S Lavado	0	0	0,00	0,00
Relave	1	0	0,00	0,00
Total			2,88	95,83
Alimentación recalculada			2,88	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
20% de solidos **Catalizador entero (1,8 mm)**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	48,3	12,08	37,56
S Lavado	0,085	206	17,51	54,47
Relave	10	51,2	2,56	7,96
Total			32,15	100,00
Alimentación recalculada			3,21	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
30% de solidos **Catalizador entero (1,8 mm)**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,250	63,5	15,88	27,10
S Lavado	0,095	228,0	21,66	36,97
Relave	20	210,5	21,05	35,93
Total			58,59	100
Alimentación recalculada			2,93	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
1% de solidos **Catalizador pulverizado (< 100 µm)**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	11,8	2,95	98,33
S Lavado	0	0,0	0,00	0,00
Relave	1	0,0	0,00	0,00
Total			2,95	98,33
Alimentación recalculada			2,95	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
20% solidos **Catalizador pulverizado (< 100 µm)**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	67,5	16,88	50,10
S Lavado	0,08	191,0	15,28	45,36
Relave	10	30,6	1,53	4,54
Total			33,69	100
Alimentación recalculada			3,37	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
30% solidos **Catalizador pulverizado (< 100 µm)**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	49,4	12,35	19,18
S Lavado	0,1	473	47,30	73,45
Relave	20	95	4,75	7,38
Total			64,40	100
Alimentación recalculada			3,22	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

ANEXO VIII

BALANCES METALURGICOS DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIONES ÁCIDAS PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DEL TIEMPO Y PORCENTAJE DE SÓLIDOS

Objetivo: Evaluar la influencia del tiempo de lixiviación y el porcentaje de sólidos en el proceso de lixiviación con agua regia en la recuperación de platino del catalizador que fue usado en la unidad de CCR.

Condiciones de operación:

Temperatura ebullición (°C)*	80-85
Tamaño de partícula (µm)	<100
Concentración de ácidos en agua regia (en volumen)	3:1
Concentración de HCl (Molar)	10
Concentración de HNO ₃ (Molar)	15

Balances Metalúrgicos:

20% solidos

Tiempo de lixiviación

30 minutos

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	45	11,25	37,33
S Lavado	0,097	130	12,61	41,85
Relave	10	125,5	6,28	20,82
Total			30,14	100,00
Alimentación recalculada			3,01	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

20% solidos**Tiempo de lixiviación 1 hora**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	60	15,00	43,76
S Lavado	0,1	150	15,00	43,76
Relave	10	85,5	4,28	12,47
Total			34,28	100,00
Alimentación recalculada			3,43	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

20% solidos**Tiempo de lixiviación 2 horas**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	85	21,25	62,41
S Lavado	0,1	100	10,00	29,37
Relave	10	56	2,80	8,22
Total			34,05	100,00
Alimentación recalculada			3,41	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

20% solidos**Tiempo de lixiviación 4 horas**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	85	21,25	64,54
S Lavado	0,095	105	9,98	30,30
Relave	10	34	1,70	5,16
Total			32,93	100,00
Alimentación recalculada			3,29	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**30 % sólidos****Tiempo de lixiviación 30 minutos**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	60	15,00	21,99
S Lavado	0,1	355	35,50	52,05
Relave	20	177	17,70	25,95
Total			68,20	100,00
Alimentación recalculada			3,41	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**30 % sólidos****Tiempo de lixiviación 1 hora**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	100	25,00	36,81
S Lavado	0,085	305	25,93	38,17
Relave	20	340	17,00	25,03
Total			67,93	100,00
Alimentación recalculada			3,40	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**30 % sólidos****Tiempo de lixiviación 2 horas**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	90	22,50	38,33
S Lavado	0,1	310	31,00	52,81
Relave	20	52	5,20	8,86
Total			58,70	100,00
Alimentación recalculada			2,94	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**30 % sólidos****Tiempo de lixiviación 4 horas**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	120	30,00	45,98
S Lavado	0,1	305	30,50	46,74
Relave	20	95	4,75	7,28
Total			65,25	100,00
Alimentación recalculada			3,26	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

ANEXO IX

BALANCES METALURGICOS DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIONES ÁCIDAS PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DEL TIEMPO DE LIXIVIACIÓN Y EL PORCENTAJE DE SÓLIDOS CON UNA SOLUCIÓN LIXIVIANTE CON CLORURO DE ALUMINIO

Objetivo: Evaluar la influencia del tiempo de lixiviación y el porcentaje de sólidos en la recuperación de platino del catalizador de la CCR, en el proceso de lixiviación con una mezcla de solución lixivianante de 1,5:1,5:1 en volumen de HCl- AlCl_3 - HNO_3 . Con una concentración de AlCl_3 0,2 (M)

Condiciones de operación:

Temperatura ebullición (°C)*	80-85
Tamaño de partícula (μm)	<100
Concentración de AlCl_3 (Molar)	0,2
Concentración de HCl (Molar)	10
Concentración de HNO_3 (Molar)	15

Balance Metalúrgico

Tiempo de lixiviación

20% solidos

30 minutos

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	61,5	15,38	50,54
S Lavado	0,095	144	13,68	44,97
Relave	10	27,3	1,37	4,49
Total			30,42	100,00
Alimentación recalculada			3,04	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**20% solidos****Tiempo de lixiviación 1 hora**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	64	16,00	50,33
S Lavado	0,095	154,5	14,68	46,17
Relave	10	22,2	1,11	3,49
Total			31,79	100,00
Alimentación recalculada			3,18	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**20% solidos****Tiempo de lixiviación 2 horas**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	76,5	19,13	50,00
S Lavado	0,095	185,5	17,62	46,07
Relave	10	30,1	1,51	3,93
Total			38,25	100,00
Alimentación recalculada			3,83	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**20% solidos****Tiempo de lixiviación 4 horas**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	63,5	15,88	41,94
S Lavado	0,08	257	20,56	54,32
Relave	10	28,3	1,42	3,74
Total			37,85	100,00
Alimentación recalculada			3,79	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
Tiempo de lixiviación 30 minutos
30 % sólidos

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	110	27,50	37,63
S Lavado	0,096	368	35,33	48,34
Relave	20	205	10,25	14,03
Total			73,08	100,00
Alimentación recalculada			3,65	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
Tiempo de lixiviación 1 hora
30 % sólidos

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	88	22,00	40,78
S Lavado	0,1	246	24,60	45,60
Relave	20	73,5	7,35	13,62
Total			53,95	100,00
Alimentación recalculada			2,70	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
Tiempo de lixiviación 2 horas
30 % sólidos

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	144	36,00	48,22
S Lavado	0,092	306	28,15	37,71
Relave	20	105	10,50	14,07
Total			74,65	100,00
Alimentación recalculada			3,73	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**30 % sólidos****Tiempo de lixiviación 4 horas**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	72	18,00	27,40
S Lavado	0,09	430	38,70	58,90
Relave	20	180	9,00	13,70
Total			65,70	100,00
Alimentación recalculada			3,29	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Objetivo: Evaluar la influencia del tiempo de lixiviación y el porcentaje de sólidos en la recuperación de platino del catalizador de la CCR, en el proceso de lixiviación con una mezcla de solución lixivante de HCl- AlCl_3 - HNO_3 . Con una concentración de AlCl_3 0,4 (M)

Condiciones de operación:

Temperatura ebullición ($^{\circ}\text{C}$)*	80-85
Tamaño de partícula (μm)	<100
Concentración de AlCl_3 (Molar)	0,4
Concentración de HCl (Molar)	10
Concentración de HNO_3 (Molar)	15

Balance Metalúrgico**20% solidos****Tiempo de lixiviación****30 minutos**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	94	23,50	82,16
S Lavado	0,086	46	3,96	13,83
Relave	10	22,9	1,15	4,00
Total			28,60	100,00
Alimentación recalculada			2,86	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**20% solidos****Tiempo de lixiviación 1 hora**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	108,5	27,13	87,65
S Lavado	0,094	31,9	3,00	9,69
Relave	10	16,5	0,83	2,67
Total			30,95	100,00
Alimentación recalculada			3,09	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**20% solidos****Tiempo de lixiviación 2 horas**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	112	28,00	81,25
S Lavado	0,078	71	5,54	16,07
Relave	10	18,5	0,93	2,68
Total			34,46	100,00
Alimentación recalculada			3,45	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico**20% solidos****Tiempo de lixiviación 4 horas**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	133,5	33,38	93,09
S Lavado	0,058	29,1	1,69	4,71
Relave	10	15,8	0,79	2,20
Total			35,85	100,00
Alimentación recalculada			3,59	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
Tiempo de lixiviación **30 minutos**
30 % sólidos

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	209,5	52,38	83,26
S Lavado	0,088	64	5,63	8,95
Relave	20	98	4,90	7,79
Total			62,91	100,00
Alimentación recalculada			3,15	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
Tiempo de lixiviación **1 hora**
30 % sólidos

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	230,5	57,63	83,76
S Lavado	0,075	87	6,53	9,48
Relave	20	46,5	4,65	6,76
Total			68,80	100,00
Alimentación recalculada			3,44	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
Tiempo de lixiviación **2 horas**
30 % sólidos

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	219,5	54,88	83,23
S Lavado	0,096	60	5,76	8,74
Relave	20	53	5,30	8,04
Total			65,94	100,00
Alimentación recalculada			3,30	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

Balance Metalúrgico
30 % sólidos **Tiempo de lixiviación 4 horas**

Muestra	Volumen [L], Peso [g]	PLATINO		
		Conc. [mg/L]	Peso [mg]	Recup. [%]
S Fuerte	0,25	230	57,50	85,15
S Lavado	0,073	91,5	6,68	9,89
Relave	20	67	3,35	4,96
Total			67,53	100,00
Alimentación recalculada			3,38	mg/g
Ley inicial por ensayo al fuego			3,00	mg/g

ANEXO X

ENSAYOS DE ELECTRORECUPERACIÓN DE PLATINO A PARTIR DE CLOROPLATINATO DE AMONIO

Ficha Técnica N°1

Tema: Pruebas de electrorecuperación a 104 A/m².

Tabla AX. 1. Parámetros para la electrorecuperación a una densidad de corriente de 104 A/m²

Volumen inicial (mL)	250	
pH inicial	1,72	
Concentración de sal de platino NH ₄ PtCl ₆ (g/L)	2,24	
platino inicial (g/L)	1,03	
Área de la placa electrodepositada		
# de cátodos (acero inox)	2	
# de ánodos (grafito)	3	
Ancho (cm)	3,5	
Largo (cm)	6,8	
Área 1 cara (cm ²)	23,8	
Área 2 caras (cm ²)	47,6	
Densidad de corriente promedio aplicada		
Densidad de corriente	0,01	A/cm ²
	1,04	A/dm ²
	104	A/m ²

Tabla AX. 2. Datos de amperaje, voltaje y pH del ensayo realizado a 104 A/m²

Tiempo (min)	Amperaje (A)	Voltaje (V)	pH
0	0,53	2,02	1,70
5	0,50	2,15	1,69
10	0,51	2,33	1,69
15	0,50	2,21	1,63
20	0,49	2,02	1,63
25	0,49	2,20	1,61
30	0,47	2,20	1,61
35	0,52	2,39	1,62
40	0,51	2,25	1,62
45	0,54	2,08	1,63
50	0,46	2,39	1,61
55	0,45	2,25	1,73
60	0,49	2,08	1,70
Promedio	0,50	2,20	1,65

Tabla AX. 3. Resultados de eficiencia de corriente y porcentaje de recuperación de platino para el ensayo a 104 A/m²

Tiempo (min)	Peso (g)	Platino depositado (g)	Masa de Pt por Faraday (g)	Eficiencia de corriente (%)	[Pt] (mg/L)	Pt en solución (mg)	% de platino depositado
0	25,9050	0,0000	0,000	-	1026,2	256,54	0,0
5	25,9526	0,0476	0,075	63,2	640,0	160,00	37,63
10	25,9785	0,0735	0,151	48,8	357,0	89,25	65,21
20	26,0298	0,1248	0,301	41,4	179,5	44,88	82,51
30	26,0736	0,1686	0,452	37,3	49,8	12,45	95,15
45	26,1288	0,2238	0,678	33,0	16,4	4,10	98,40
60	26,1327	0,2277	0,904	25,2	11,0	2,75	98,93
Promedio				41,5			
Diferencia de masa entre lectura en AA y la depositada sobre el cátodo (g)				0,0261			

Ficha Técnica N°2

Tema: Pruebas de electrorecuperación a 207 A/m².

Tabla AX. 4. Parámetros para la electrorecuperación a una densidad de corriente de 207 A/m²

Volumen inicial (mL)		250	
pH inicial		1,85	
Concentración de sal de platino NH ₄ PtCl (g/L)		2,24	
platino inicial (g/L)		1,03	
Área de la placa electrodepositada			
# de cátodos (acero inox)		1	
# de ánodos (grafito)		1	
Ancho (cm)		3,8	
Largo (cm)		6,8	
Área 1 cara	25,84	cm ²	25,8
densidad de corriente promedio aplicada			
Densidad de corriente		0,02	A/cm ²
		2,07	A/dm ²
		207	A/m ²

Tabla AX. 5. Datos de amperaje, voltaje y pH del ensayo realizado a 207 A/m²

Tiempo (min)	Amperaje (A) 1	Voltaje (V)	pH
0	0,50	3,35	1,80
5	0,54	3,12	1,58
10	0,52	3,34	1,56
15	0,54	3,36	1,57
20	0,53	3,08	1,58
25	0,57	3,16	1,59
30	0,56	3,09	1,60
35	0,55	3,08	1,60
40	0,50	2,94	1,60
45	0,60	3,10	1,54
50	0,50	3,29	1,56
55	0,60	3,08	1,58
60	0,43	3,12	1,59
Promedio	0,53	3,16	1,60

Tabla AX. 6. Resultados de eficiencia de corriente y porcentaje de recuperación de platino para el ensayo a 207 A/m²

Tiempo (min)	Peso (g)	Platino depositado (g)	Masa de Pt por Faraday (g)	Eficiencia de corriente (%)	[Pt] (mg/L)	Pt en solución (mg)	% de platino depositado
0	26,5661	0,0000	0,000	-	1026	256,54	0,00
5	26,6055	0,0394	0,081	48,70	668	167,13	34,86
10	26,6291	0,063	0,162	38,93	567	141,75	44,75
20	26,6695	0,1034	0,324	31,95	439	109,75	57,22
30	26,7184	0,1523	0,485	31,37	324	81,00	68,43
45	26,7446	0,1785	0,728	24,51	198	49,50	80,71
60	26,7769	0,2108	0,971	21,71	124	31,00	87,92
Promedio				32,86			
Diferencia de masa entre lectura en AA y la depositada sobre el cátodo (g)				0,0147			

Ficha Técnica N°3

Tema: Pruebas de electrorecuperación a 326 A/m².

Tabla AX. 7. Parámetros para la electrorecuperación a una densidad de corriente de 326 A/m²

Volumen inicial (mL)	250	
pH inicial	1,85	
Concentración de sal de platino NH ₄ PtCl ₆ (g/L)	mg/L	
	2	
platino inicial (g/L)	0,92	
Área de la placa electrodepositada		
# de cátodos (acero inox)	1	
# de ánodos (grafito)	1	
Ancho (cm)	3,2	
Largo (cm)	6,8	
Área 1 cara (cm ²)	21,76	
Densidad de corriente promedio aplicada		
Densidad de corriente	0,03	A/cm ²
	3,26	A/dm ²
	326	A/m ²

Tabla AX. 8. Datos de amperaje, voltaje y pH del ensayo realizado a 326 A/m²

Tiempo (min)	Amperaje (A) 1	Voltaje (V)	pH
0	0,72	3,64	1,85
5	0,70	3,81	1,54
10	0,74	4,04	1,47
15	0,74	3,79	1,46
20	0,71	3,82	1,46
25	0,70	3,62	1,48
30	0,72	3,91	1,47
35	0,71	5,58	1,63
40	0,76	5,54	1,60
45	0,74	5,55	1,59
50	0,65	5,54	1,50
55	0,64	5,30	1,43
60	0,70	5,50	1,54
Promedio	0,71	4,59	1,54

Tabla AX. 9. Resultados de eficiencia de corriente y porcentaje de recuperación de platino para el ensayo a 326 A/m²

Tiempo (min)	Peso (g)	Platino depositado (g)	Masa de Pt por Faraday (g)	Eficiencia de corriente (%)	[Pt] (mg/L)	Pt en solución (mg)	Pt por AA (g)	% de platino depositado
0	26,0963	0,0000	0,000	0,00	916	229,06	0,0000	0,00
5	26,1174	0,0211	0,108	19,61	800	200,00	0,0291	12,69
10	26,1223	0,026	0,215	12,08	760	190,00	0,0391	17,05
20	26,1455	0,0492	0,430	11,43	625	156,25	0,0728	31,79
30	26,1666	0,0703	0,646	10,89	513	128,25	0,1008	44,01
45	26,2221	0,1258	0,968	12,99	298	74,50	0,1546	67,48
60	26,2231	0,1268	1,291	9,82	267	66,75	0,1623	70,86
PROMEDIO				12,80				
Diferencia de masa entre lectura en AA y la depositada sobre el cátodo (g)				0,0355				

ANEXO XI

DETERMINACIÓN DEL INDICE DE BOND

Tema: Determinación del índice de bond del catalizador de la CCR.

El Work Index del catalizador de la unidad CCR no puede ser determinado mediante el método estándar de Bond debido a que para utilizarlo, el tamaño del mineral inicial debe ser 3,35 mm (malla 6) y el catalizador tiene un tamaño inicial menor a 2 mm. Por esta razón, se comparará la energía usada para moler un material con un tamaño de partícula inicial similar al del catalizador y con un W_i conocido aplicando la ecuación de la energía de molienda.

$$Em = W_i \times \left(\frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right)$$

Donde,

W_i = Work Index

P = d_{80} producto

F = d_{80} alimentación

Se pesaron 750 g del mineral de “Agro-Corazón” con W_i 17,7 kwh/ston, según Araujo, (2007), se colocó en el molino de bolas de laboratorio “BICO” y se procesó en seco durante 500 vueltas. Se retiró el mineral y se determinó su d_{80} de producto. A continuación se pesaron 750 g del catalizador y se procesó en seco en el molino “BICO”, durante 500 vueltas, se retiró y se determinó su d_{80} . Se comparó la energía de molienda del mineral de “Agro-Corazón” y la del catalizador, quedando como única variable el W_i del catalizador (p. 66).

Durante la experimentación se determinó que la molienda debe ser en seco debido a que el catalizador es muy poroso. El tamaño de partícula inicial en ambos casos es 1400 μm , entre la malla 10 y 14; de la Figura AXI. 1 se tiene que el d_{80} del producto del catalizador es 105 μm y de la Figura AXI. 2 se tiene que el d_{80} del producto del mineral de Agro-Corazón es 800 μm .

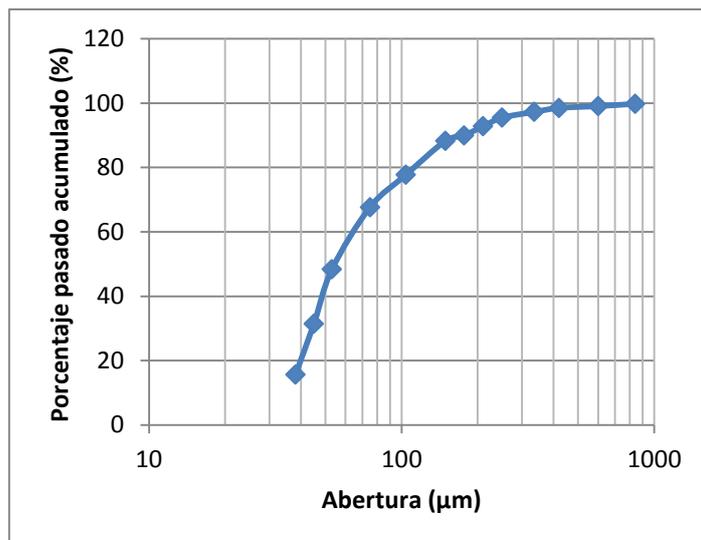


Figura AXI. 1. d_{80} del producto del catalizador luego de 500 vueltas en el molino en seco.

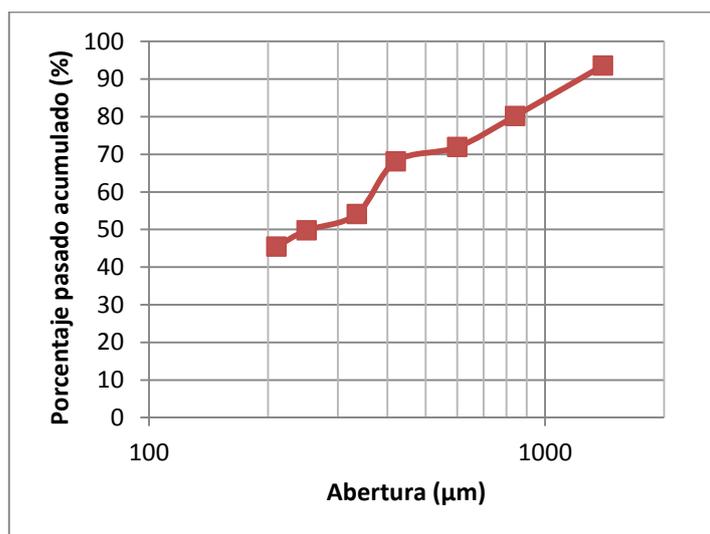


Figura AXI. 2. d_{80} del producto del mineral de Agro-Corazón luego de 500 vueltas en el molino en seco.

Con estas condiciones se igualaron ambas energías de molienda y se obtuvo el Work Index del catalizador por despeje.

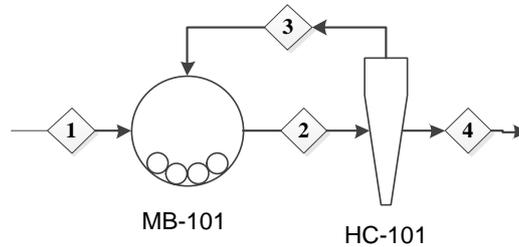
$$17,7 \times \left(\frac{10}{\sqrt{800}} - \frac{10}{\sqrt{1400}} \right) = W_{i_{cat}} \times \left(\frac{10}{\sqrt{105}} - \frac{10}{\sqrt{1400}} \right)$$

$$W_{i_{cat}} = 2,1 \frac{Kwh}{ston}$$

ANEXO XII

BALANCE DE MASA Y ENERGÍA EN EL CIRCUITO DE MOLIENDA

Área de Molienda



- 1: (F) Alimentación Fresca (2mm)
- 2: (CT) Carga Total
- 3: (R) Reciclo
- 4: (P) Producto

Considerando una carga circulante de 2,5 y un flujo másico de alimentación fresca (F) de 1000 kg/mes.

$$CC = \frac{R}{F} = 2,5$$

$$R = 2,5 \left(1000 \frac{\text{kg}}{\text{mes}} \right)$$

$$R = 1500 \text{ kg/mes}$$

$$CT = F + R$$

$$CT = 1000 + 1500 = 2500 \text{ kg/mes}$$

Para determinar las horas al día de funcionamiento del molino se considera la capacidad de un molino de bolas de 170 kg/h.

$$2500 \frac{\text{kg}}{\text{mes}} \times \frac{\text{h}}{170 \text{ kg}} = 14,7 \text{ h/mes}$$

Considerando 22 días al mes de trabajo.

$$14,7 \frac{\text{h}}{\text{mes}} \times \frac{\text{mes}}{22 \text{ días}} = 0,67 \text{ h/día}$$

Para el balance de energía se consideró el Work Index determinado anteriormente, el tamaño de partícula de la alimentación y del producto y la ecuación de Energía.

$$E = Wi \left(\frac{10}{\sqrt{d_{80P}}} - \frac{10}{\sqrt{d_{80F}}} \right)$$

$$E = 2,1 \left(\frac{10}{\sqrt{100}} - \frac{10}{\sqrt{1400}} \right) = 1,5 \frac{kwh}{s \ ton}$$

$$E = 1,5 \frac{kwh}{ston} \times \frac{ston}{907 \ kg} \times \frac{1000 \ kg}{1 \ ton} = 1,69 \ kwh/ton$$

La potencia requerida del molino se calcula considerando el flujo másico de la carga total.

$$Pot = 1,69 \frac{kwh}{ton} \times \frac{170 \ kg}{h} \times \frac{ton}{1000 \ kg} = 0,29 \ kw$$

ANEXO XIII

DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DEL FILTRO Y DE FILTRADO PARA EL CATALIZADOR COMO MATERIAL

Objetivo: Determinar la capacidad del filtro y de filtrado de un filtro vertical a presión utilizando el catalizador de la CCR como material.

Metodología Experimental:

- Se preparó una pulpa de 33 % de sólidos con 2 litros de agua y 1 kg de catalizador.
- Se colocó la pulpa en el filtro a presión SAPOR, se cerró herméticamente y se introdujo aire a presión paulatinamente hasta los 30 psi.
- Se tomó los datos de volumen filtrado a diferentes tiempos.
- Cuando ya no se obtuvo más filtrado se abrió el filtro y se midió el diámetro y espesor de la torta.
- Se pesó la torta y se dejó secar durante 24 h, se registró su peso seco.

Datos:

Tiempo (s)	Volumen filtrado (mL)
10	250
20	320
30	380
40	430
50	480
60	530
70	590
80	630
90	680
100	720
110	770
120	820
140	920
320	1090

$K=,947 \text{ kg}$

$D_{\text{filtro}}=0,20 \text{ m}$

Calculo de la capacidad del filtro.

$$\text{Capacidad del filtro} = \frac{K}{A * t} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \cdot \text{h} \right)$$

Donde:

K =Peso seco del producto filtrado

A =área de filtración (m^2)

t = tiempo total de filtración (h)

$$\text{Capacidad del filtro} = \frac{0,947}{\frac{\pi}{4} * 0,2^2 * \frac{320 \text{ h}}{3600}} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \cdot \text{h} \right)$$

$$\text{Capacidad del filtro} = 339,38 \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2} \cdot \text{h} \right)$$

Cálculo de la capacidad de filtrado.

$$\text{Capacidad de filtrado} = \frac{V_{\text{final}}}{A * t}$$

Donde:

V = volumen final de producto filtrado (L)

A =área de filtración (m^2)

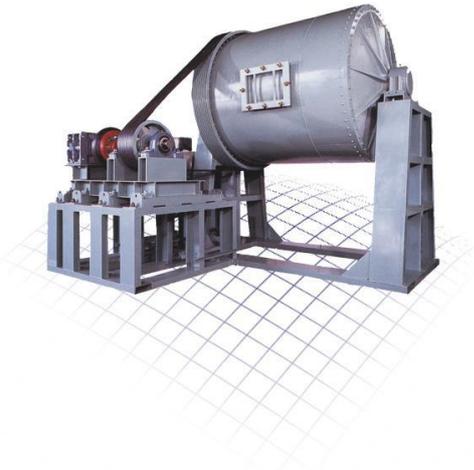
t = tiempo total de filtración (h)

$$\text{Capacidad de filtrado} = \frac{0,109\text{L}}{\frac{\pi}{4} * 0,2^2 * \frac{320 \text{ h}}{3600}} \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^2 * \text{h}} \right)$$

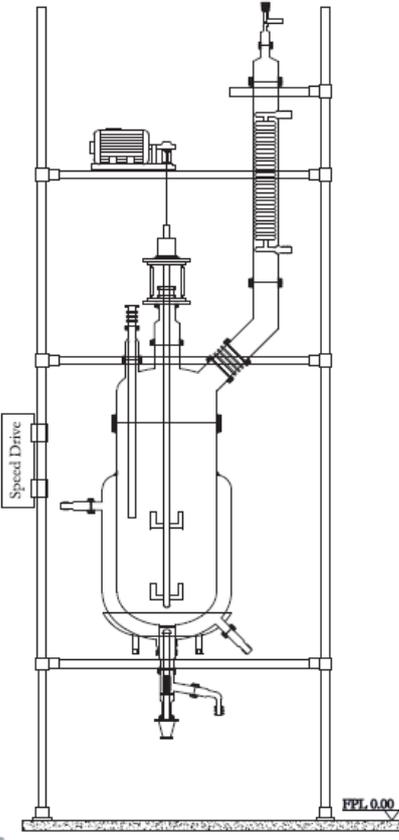
$$\text{Capacidad de filtrado} = 390,53 \left(\frac{\text{L}}{\text{m}^2 * \text{h}} \right)$$

ANEXO XIV

**HOJAS DE ESPECIFICACIONES DE EQUIPOS SELECCIONADOS PARA LA
PLANTA DE RECUPERACIÓN DE PLATINO DE CAPACIDAD UNA
TONELADA DE CATALIZADOR MENSUAL**

Hoja de especificaciones N° 1							
NOMBRE DEL EQUIPO: Molino de Bolas							
IDENTIFICACIÓN: Fabricante: Xinhai Número requerido: 1							
FUNCIÓN: Disminución del tamaño de partícula							
OPERACIÓN: Continuo							
DATOS DE DISEÑO:							
Dimensiones:		Diámetro: 1,2 m (tambor)					
		Largo: 1,2 m (tambor)					
		Largo del equipo: 3,5 m					
		Ancho del equipo: 2,1 m					
Capacidad:		0,17 t/h					
Operación:		En seco					
MATERIAL DE FABRICACIÓN:							
Cuerpo: Acero							
PRINCIPIOS DE OPERACIÓN							
Se alimenta el catalizador de manera continua al interior del molino de bolas, el producto es clasificado por un hidrociclón y los finos son almacenados y los gruesos recirculados al molino							
							
Modelo	Diámetro del cilindro (mm)	Largo del cilindro (mm)	Modelo del molos	Largo (mm)	Ancho (mm)	Capacidad de Procesamiento (t/h)	Volumen máximo de bolas (t)
MQGg1212	1200	1200	Y200L2-6	3512	2076	0,17~4,1	2,4

Hoja de especificación N°2						
NOMBRE DEL EQUIPO: Hidrociclón						
IDENTIFICACIÓN: Fabricante: Sea Energy Modelo: SE-125 Número requerido: 1						
FUNCIÓN: Clasificación de tamaño de partículas						
OPERACIÓN: Continuo						
DATOS DE DISEÑO:						
Dimensiones:		Diámetro: 0,35 m Largo: 0,75 m				
Capacidad:		3 m ³ /h				
Operación:		En seco				
MATERIAL DE FABRICACIÓN: Cuerpo: Acero						
PRINCIPIOS DE OPERACIÓN						
El material ya molino se alimenta al hidrociclón, el cual clasifica el material al tamaño 100 μm						
						
Modelo	Diámetro (cm)	Boca del Overflow (cm)	Boca del underflow (cm)	Ángulo de cono (°)	Presión de alimentación (Mpa)	Capacidad de Procesamiento (m ³ /h)
5 pulg	35	15-20	8-18	8-17	0,1-0,3	8-18

Hoja de especificaciones N°3	
NOMBRE DEL EQUIPO: Reactor de Lixiviación	
IDENTIFICACIÓN: Fabricante: Ablaze Modelo: AJMR 100 Número requerido: 3	
FUNCIÓN: Lixiviación ácida	
OPERACIÓN: Batch	
DATOS DE DISEÑO:	
Dimensiones:	Diámetro: 0,34 m +0,1 m chaqueta Largo: 1,10 m
Capacidad:	100 L
Operación:	Batch
MATERIAL DE FABRICACIÓN:	
Cuerpo: Borosilicato	
Soportes: Acero inoxidable	
PRINCIPIOS DE OPERACIÓN	
Se carga la pulpa con 20 % de sólidos en una solución de agua regia y cloruro de aluminio, la cacheta alimentada por aceite térmico, calienta el reactor hasta la temperatura deseada y la mantiene durante el tiempo requerido de reacción con agitación constante, el ácido evaporado se mantiene en reciclo gracias al condensador que viene incluido.	
	

Hoja de especificaciones N°4	
NOMBRE DEL EQUIPO: Sistema de recirculación de calentamiento	
IDENTIFICACIÓN: Fabricante: Shanghai shensheng Modelo: LY-A020 Número requerido: 3	
FUNCIÓN: Recirculación del fluido de calentamiento	
OPERACIÓN: Continuo	
DATOS DE DISEÑO:	
Dimensiones:	60x60x85H
Capacidad:	50 L/min 2,5 bar
Poder de calentamiento:	10 kw
MATERIAL DE FABRICACIÓN:	
Cuerpo: Acero	
PRINCIPIOS DE OPERACIÓN	
El sistema de recirculación del fluido de calentamiento envía el aceite térmico hacia la chaqueta de calentamiento del reactor con la temperatura necesaria para mantener la temperatura del reactor a 85 °C que luego se recircula en circuito cerrado. Posee un sistema de control de temperatura, presión y flujo.	
	

Hoja de especificaciones N° 5

NOMBRE DEL EQUIPO: Filtro vertical a presión tipo NUCHA

IDENTIFICACIÓN: Fabricante: TEFSA
Modelo: NF-870
Número requerido: 1

FUNCIÓN: Filtración de pulpa de lixiviación

OPERACIÓN: Batch

DATOS DE DISEÑO:

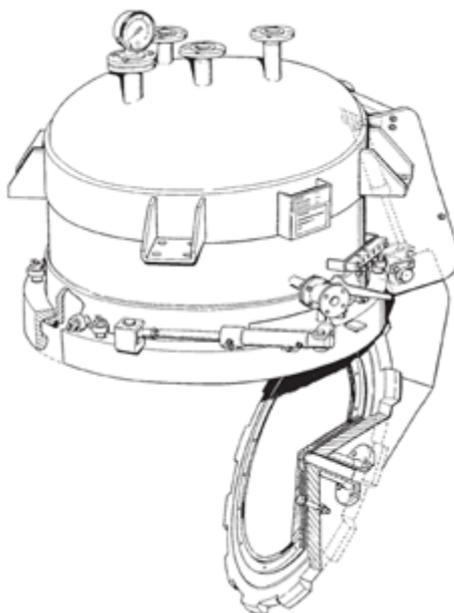
Dimensiones: **Diámetro: 0,85 m**
Alto: 1,00 m
Capacidad: 560 L
Operación: Batch

MATERIAL DE FABRICACIÓN:

Cuerpo: Acero Inoxidable

PRINCIPIOS DE OPERACIÓN

El filtro trabaja a presiones de 30 psi generadas por un compresor, esto permite la salida del líquido a menor tiempo. Tiene un control de presión y sellado hermético que permite mantener la presión deseada. De fácil manejo respecto al sólido filtrado y de fácil reemplazo en la membrana de filtración.



Modelo	Área (m ²)	Volumen de torta (dm ³)	Volumen del tanque (dm ³)
NF-870	0,6	560	1550-1900

Hoja de especificaciones N° 6

NOMBRE DEL EQUIPO: Tanque de precipitación y filtración

IDENTIFICACIÓN: Fabricante: Büchiglasuster
Modelo: PTFE 50
Número requerido: 2

FUNCIÓN: Filtración del precipitado cloroplatinato de amonio

OPERACIÓN: Batch

DATOS DE DISEÑO:

Dimensiones:	Diámetro: 0,50 m ; 0,7m
Capacidad:	Alto: 1,00 m ; 1,00 m
Operación:	200 L; 400L Batch

MATERIAL DE FABRICACIÓN:

Cuerpo: Vidrio borosilicato

PRINCIPIOS DE OPERACIÓN

Los filtros nucha de Büchi se pueden combinar fácilmente con nuestros reactores para efectuar separaciones sólido / líquido tras la síntesis. Los materiales inertes permiten la utilización segura en atmósfera inerte de una amplia gama de disolventes y ácidos en un sistema de vidrio (büchiflex) totalmente sellado bajo vacío total.

