

ALGUNOS APORTES EN LA EXTRACCIÓN DE VANADIO, NÍQUEL Y AZUFRE EN PETROCOQUE

Dra. Ligbel Sánchez Castillo^{*1}, Dr. Gusdanis Alberto Campos García², Dra. Ana Beatriz Cáceres²

¹Laboratorio de Química Ambiental. ²Laboratorio de Desarrollo de Métodos de Análisis. Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. albertocampos80@gmail.com, anacaceres7@gmail.com

^{*}Autor para la correspondencia. Email: ligbels@gmail.com

Recibido: 1-9-2016 / Aceptado: 24-10-2016

RESUMEN

Se presentan algunas contribuciones procedimentales para la extracción de vanadio (V), níquel (Ni) y azufre (S) en petrocoque. Las muestras se sometieron a varios procesos de extracción inducidos por agitación mecánica a 50°C, radiación UV y microondas, empleando como agentes extractantes: HCl:HNO₃ (1:1) al 10 y 20%, H₂O₂ al 30%, HCl al 10%, NH₄OH al 10 y 20% y H₂O desionizada. La caracterización de las muestras y la cuantificación de los elementos estudiados, se realizó por análisis elemental, análisis térmico, cromatografía iónica, espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) y fluorescencia de rayos X (XRF). Se encontró la mayor eficiencia, induciendo la extracción con radiación microondas, obteniendo 41% para S con una solución al 20% de HCl:HNO₃ (1:1) y para V de 20% con H₂O₂. La agitación mecánica a 50°C resultó eficiente para la extracción de Ni (2,5%) con HCl:HNO₃ (1:1) al 10%. De igual manera, resultó una excelente alternativa para la extracción de S, alcanzando valores hasta de 26%. De forma similar, los procedimientos inducidos con radiación UV, también resultaron eficientes en la extracción de S, obteniendo entre 26 y 37% con las soluciones de ácidos al 20%, NH₄OH al 10% y H₂O₂. Por otra parte, empleando la extracción Soxhlet solo con H₂O desionizada, se demostró que es posible extraer hasta un 6% de V, Ni y S presentes en el petrocoque, lo que sugiere que estos elementos se encuentren disponibles en el ecosistema circundante a los depósitos de coque en las refinerías.

Palabras clave: Petrocoque, extracción de V, Ni y S, contaminación ambiental.

SOME CONTRIBUTIONS IN THE EXTRACTION OF VANADIUM, NICKEL AND SULFUR IN PETCOKE

ABSTRACT

Some procedural contributions for the extraction of vanadium (V), nickel (Ni) and sulfur (S) are presented in petcoke. The samples were subjected to various extraction processes induced by mechanical stirring at 50°C, UV and microwave radiation, using as extractants agents: 10 and 20% HCl:HNO₃ (1:1), 30% H₂O₂, 10% HCl, 10 and 20% NH₄OH and deionized H₂O. The characterization of the samples and quantification of the studied elements was carried out by elemental analysis, thermal analysis, ion chromatography, atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma (ICP-AES) and X-ray fluorescence (XRF). It found greater efficiency, inducing extraction under microwave irradiation, obtaining S extractions of 41% with a 20% solution of HCl:HNO₃ (1:1) and 20% of V with H₂O₂. The mechanical stirring at 50°C was efficient for the extraction of

Ni (2.5%) with 10% HCl:HNO₃ (1:1). Similarly, it proved an excellent alternative for extraction of S, reaching percentages up to 26%. The UV radiation induced methods also were effective in removing S, getting between 26 and 37% with 20% of acid solutions, 10% NH₄OH and H₂O₂. On the other hand, using the Soxhlet extraction alone with deionized H₂O, it was shown that it is possible to extract up to 6% of V, Ni and S present in the petcoke, suggesting that these elements are available in the surrounding ecosystem coke deposits in refineries.

Key words: Petcoke, extraction of V, Ni and S, environmental pollution.

1. INTRODUCCIÓN

El coque de petróleo o petrocoque, es un producto residual de elevado contenido de carbono, resultante de la pirólisis de las fracciones pesadas obtenidas en la refinación del petróleo (Birghila, Carazeanu, 2013; Jin, Qian, Chuan, Songyun, 2013; Hassan, 2014; Salazar, Pérez, Urbina, Meza, 2015). Entre los procesos de coquización de petróleo que se encuentran operando actualmente en Venezuela, se tienen la coquización retardada y la flexicoquización. El primero, se basa en procesos de craqueo, polimerización y condensación simultánea a 480 y 510°C (Salazar et al., 2015), mientras que el segundo, es más amigable al ambiente y consiste en la inyección del residuo fluidizado a 523°C, seguida de la gasificación del coque y posterior craqueo térmico a 540°C, que permite obtener hidrocarburos livianos y partículas de coque fluido que forman el flexicoque (Salazar et al., 2015). Estos procesos generan coque rico en azufre (S), entre 2 y 7%, y metales pesados como el níquel (Ni) y vanadio (V), lo cual limita sus aplicaciones industriales y ocasiona serios problemas de contaminación ambiental, así como de transporte y almacenamiento (Santos, Da Silva, Renó, 2015; Katz, 2001). Como una alternativa para minimizar la contaminación causada por el uso del petrocoque, se han desarrollado ciertas investigaciones sobre los procesos que disminuyen las concentraciones de metales y de azufre en el petrocoque: extracción con solventes orgánicos (Ratanakandilok, Ngamprasertsith & Prasassarakich, 2001; Aslanov & Anisimov, 2004), hidrotratamiento catalítico (Speight, 1999; Liu, Xu, Gao, 2004; Babich & Moulijn, 2003), tratamiento biológico (Mohebbi & Ball, 2008; Wang, Xu, Yang & Gao, 2011), tratamiento con hidrocarburos gaseosos (Babich *et al.*, 2003), tratamiento térmico a diferentes condiciones ácidas o básicas (Al-Haj-Ibraim & Morsi, 1992; Meffe, Perkson & Trass, 1996; Samit & Borthakur, 2003; Pysh'yev, Gayvanovych, Pattek-Janczyk, Stanek, 2004; Uzun & Ozdogan, 2004; Muherjee & Borthakur, 2001), tratamiento con sorbentes (Zhagn, Sato, Ninomiya, Sasaoka, 2003; Jochová *et al.*, 2004), tratamiento directo con ultrasonido (Shimizu *et al.*, 1997) y con microondas (Elsamak *et al.*, 2003; Kräuter & Pérez, 2003; Pérez, Sanchez & Requena, 2001), oxidación con peróxido de hidrógeno (Borah, Baruah & Haque, 2001), entre otros.

La mayoría de estos métodos, aunque presentan buenos rendimientos, requieren condiciones operativas severas, son lentos, potencialmente contaminantes, destructivos o usan catalizadores. En este trabajo se plantearon algunos aportes en cuanto a los tratamientos químicos de extracción para V, Ni y S en el petrocoque venezolano, empleando condiciones suaves de temperatura y menores tiempos de contacto así como extractantes acuosos, con el propósito de minimizar la contaminación ambiental y el daño a la salud atribuibles a las emisiones por el uso de este subproducto del petróleo, aumentando su valor agregado como fuente de energía y de metales para diversas industrias.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Muestras

Se evaluaron diversas muestras de coque de petróleo suministradas por el Complejo Refinador de Paraguaná del Estado Falcón, Venezuela: coque retardado, flexicoque de alto vanadio y flexicoque de bajo vanadio.

2.2. Reactivos

Se emplearon los siguientes reactivos: ácido nítrico (HNO_3 65%, Fluka), ácido clorhídrico (HCl 37%, Riedel de Haën), sulfato de níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,9%, Fischer), metavanadato de amonio (NH_4VO_3 , Baker Analyzed), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30%, Riedel de Haën) e hidróxido de sodio (NaOH 99%, Riedel de Haën).

2.3. Pretratamiento del petrocoque para la determinación de vanadio y níquel total

Se eliminó la materia orgánica de las muestras de petrocoque para la determinación de V y Ni total, calcinando 0,4 g de muestra en un horno mufla Heatech, modelo 4861 por 6 h a 480°C , y la posterior digestión tuvo lugar en un microondas convencional Panasonic, de 1200 W, añadiendo a las cenizas 2 mL de HNO_3 y 1 mL HCl concentrado e irradiándolas de 2 a 3 min, con tiempo suspendido, a 50% de potencia.

2.4. Extracciones de vanadio, níquel y azufre de las muestras de petrocoque

Se tomaron dos masas de muestras de petrocoque 0,5 y 1,0 g y se sometieron a los procesos de extracción con HNO_3 : HCl , H_2O_2 y NaOH 99%. La inducción de los procesos

de extracción se realizó con: agitación mecánica con control de temperatura (Thermo Scientific, modelo 2872), a 75 rpm y 50°C; radiación UV con una lámpara de baja presión de mercurio (Heraeus Noblelight) con y sin agitación magnética, finalmente se aplicó la radiación con microondas, utilizando un microondas CEM, MDS 81D, de 650 W de potencia. Por otro lado, se aplicó la técnica de extracción Soxhlet con agua desionizada como extractante. Los extractos se colectaron a través de un sistema de microfiltración al vacío, usando filtros de celulosa de 0,2 μm y midiendo su volumen.

2.5. Cuantificación de vanadio, níquel y azufre en los extractos de petrocoque venezolano

Los extractos colectados y las muestras originales se analizaron con un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES axial Varian Liberty AX), para la determinación de V y Ni. Las condiciones de operación se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Condiciones de operación del ICP-AES axial Varian, Liberty AX

| | |
|------------------------------------|------------|
| Potencia | 1,20 kW |
| Flujo de argón en el plasma | 15,0 L/min |
| Flujo auxiliar de argón | 1,5 L/min |
| Presión de nebulizador | 200 kPa |
| Voltaje del tubo fotomultiplicador | 650 V |
| Velocidad de bomba peristáltica | 15 rpm |
| Longitud de onda: | |
| Ni | 341,476 nm |
| V | 294,457 nm |

Se utilizó un analizador elemental LECO S-144 DR y un analizador térmico LECO AC-350, para determinar el contenido de S total y el poder calorífico en las muestras de coque de petróleo; los análisis próximos, último y de poder calorífico se realizaron cumpliendo con las normas ASTM D4239-04 [Standard Test Methods, D4239-04], ASTM D5865-04 [Standard Test Methods, D5865-04], respectivamente. La concentración de S en las muestras de petrocoque extraídas, se determinó utilizando un espectrómetro de energía dispersiva de fluorescencia de rayos X (XRF) marca Shimadzu EDX-700HS, operado a 50 kV y 30 mA, con tubo de rayos X con ánodo de rodio y con analizador de cristales. Se empleó también un cromatógrafo iónico DIONEX LC20 para la determinación de S en los

extractos líquidos, en forma de SO_4^{2-} , con detector de conductividad CD20 y una bomba de gradiente GP40, operado siguiendo las condiciones indicadas en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Condiciones de operación del Cromatógrafo Iónico LC20 DIONEX

| | |
|---|---|
| Eluyente | NaHCO_3 1,7 mM / Na_2CO_3 1,8 mM |
| Regenerante | H_2O desionizada |
| Columna | AS4A |
| Precolumna | AG4A 4 mm |
| Supresora | ASRS ultra II 4 mm |
| Detector | Conductividad |
| Flujo | 0,8 – 1,0 mL/min |
| Presión de aire | < 600 PSI |
| Atenuación | 50 μS |
| Tiempo de retención de SO_4^{2-} | 7,9 – 8,9 min |

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Concentraciones totales de vanadio, níquel y azufre en el petrocoque venezolano

Para el análisis del petrocoque por ICP-AES, las muestras se calcinaron y digirieron para obtener las especies metálicas de V y Ni en solución acuosa; mientras que el S se determinó por análisis elemental sin ningún pretratamiento. En la **Tabla 3** se presentan los resultados de la concentración total de los tres elementos estudiados en muestras de petrocoque venezolano previo a los procesos de extracción.

Tabla 3. Concentraciones de V, Ni y S total en muestras de petrocoque venezolano

| Tipo de petrocoque | Ni (mg/kg) | V (mg/kg) | S ^a (%) | PC ^{a,b} (Btu/lb) |
|-------------------------|---------------|-----------------|-----------------------|-------------------------------|
| Coque retardado | 240,0 ± 12,4 | 2092,0 ± 77,5 | 4,9 | 15065 |
| Flexicoque alto vanadio | 1933,1 ± 25,6 | 31847,7 ± 351,2 | 3,5 | 13551 |
| Flexicoque bajo vanadio | 1191,9 ± 51,5 | 12083,0 ± 608,3 | 2,5 | 13105 |

^a número de muestras, n=2 y desviaciones estándar relativas (DER) < 10%, ^b Poder Calorífico

Se puede observar que las muestras poseen V en mayor concentración que el Ni hasta un máximo de 16X. Esto se debe a que los crudos venezolanos presentan elevadas concentraciones de metales, principalmente V y Ni en forma de compuestos metalorgánicos de tipo porfirinas y no porfirinas, las cuales están asociadas a las fracciones más polares y pesadas de los crudos, por lo que luego del proceso de refinación estas especies se concentran en el petrocoque (Campos *et al.*, 2012). Por otra parte, al comparar las muestras de coque retardado con las de flexicoque, se aprecia que estas últimas poseen mayor contenido de metales, pero menor contenido de S, lo que demuestra que el proceso de flexicoquización es más amigable al ambiente porque genera un producto con menor potencialidad a la contaminación por emisiones de azufre a la atmósfera (Santos *et al.*, 2015; Katz, 2001; Moheballi *et al.*, 2008). En este sentido, ha sido reportado que el S en el petrocoque existe como S orgánico e inorgánico; el S inorgánico se encuentra entre 0,04 y 1% del S total, en forma de sulfatos y azufre pirítico. La mayor parte del S en el petrocoque existe como S orgánico condensado en la matriz carbonosa en forma de tioles, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, entre otros. Debido a que el proceso de coquización supera los 480°C y los tioles se descomponen a 450°C, es muy probable que estas especies no se encuentren en el coque, mientras que los tiofenos y compuestos poliaromáticos de S son mucho más estables a esas temperaturas (descomposición térmica a los 900°C), de tal forma que se estima encontrarlos en esta matriz carbonosa (Birghila *et al.*, 2013; Jin *et al.*, 2013; Hassan, 2014; Katz, 2001).

3.2. Estudios de recuperación de vanadio y níquel en muestras de petrocoque venezolano

Para asegurar la confiabilidad de la cuantificación de V y Ni total se realizó un estudio de recuperación, el cual demostró que el procedimiento de calcinación y digestión de las cenizas de petrocoque, resulta adecuado para el análisis de estos metales. Las recuperaciones para el V se obtuvieron en $97 \pm 3\%$ y en un $93 \pm 4\%$ para el Ni, lo que evidencia que los tratamientos aplicados a las muestras estudiadas no generan pérdidas significativas y representan una alternativa confiable para la cuantificación de estos metales.

3.3. Evaluación de la extracción de vanadio, níquel y azufre de muestras de petrocoque venezolano

Luego de determinar la concentración total de las especies químicas estudiadas en las

muestras de petrocoque, se procedió a la aplicación de varios procedimientos de extracción de V, Ni y S con el propósito de encontrar las condiciones de mayor eficiencia para la remoción de los mismos. En la **Tabla 4** se observan los diferentes tipos de procesos de inducción para la extracción de Ni en muestras de coque retardado. Empleando la mezcla de HCl:HNO₃ al 10%, se obtuvo un rendimiento de 2,5% en agitación a 50°C y 1,7% con microondas. El Ni debe encontrarse en el petrocoque formando compuestos o especies químicas en su forma más oxidada, por lo que al usar extractantes con alta capacidad oxidante no se observan altos rendimientos en la extracción de este metal.

Tabla 4. Extracción de Ni de las muestras de coque retardado

| | | Inducción de los procesos de extracción ^a | | | |
|----------------------|-----------------------------------|--|---|---|-----------------------------------|
| Extracción de Ni (%) | Extractantes | Agitación mecánica 50°C ^b | Radiación UV sin agitación ^b | Radiación UV con agitación ^c | Radiación microondas ^d |
| | HCl:HNO ₃ 10% | 2,50 | 0,10 | 0,24 | 1,73 |
| | HCl:HNO ₃ 20% | 0,50 | 0,30 | 0,05 | 0,05 |
| | HCl 10% | 0,30 | 0,85 | 0,48 | 0,12 |
| | NH ₄ OH 10% | 0,47 | 0,31 | 0,42 | 0,50 |
| | NH ₄ OH 20% | 0,38 | 0,80 | 0,05 | 0,14 |
| | H ₂ O ₂ 30% | 0,27 | 0,09 | 0,24 | 0,19 |
| | H ₂ O | 0,17 | 0,09 | 0,05 | 0,03 |

^an=3 y DER <10%^b1 g muestra; 10 mL extractante; 1 h; 50°C^c0,5 g muestra; 5 mL extractante; 1 h; 50°C^d0,5 g muestra; 5 mL extractante; 3 min; 650 W

Se ha reportado que la extracción de Ni, en diferentes matrices, requiere condiciones drásticas de temperatura y altas concentraciones de ácidos para removerlo, además lo consideran como un metal residual ya que en tratamientos de extracciones secuenciales permanece asociado a la matriz, mostrando que posee formas estables (Fernández *et al.*, 2006). Se conoce que las condiciones extremas de temperatura a las que son sometidos los hidrocarburos pesados en la formación del coque de petróleo permiten la formación de hidrocarburos aromáticos policondensados de altas masas moleculares y bajo contenido de hidrógeno (fase de nucleación homogénea o mesofase). Los metales presentes pueden quedar incluidos entre las moléculas como parte de las estructuras aromáticas condensadas, impidiendo su extracción (Kraüter & Pérez, 2003; Jin-Sheng *et al.*, 2006; PDVSA, 2008).

En la **Tabla 5** se presentan los porcentajes de extracción de V en las mismas muestras. El mayor rendimiento se encontró empleando H_2O_2 al 30%, alcanzando un 20% de extracción, seguido por la mezcla de ácidos al 10 y 20%, obteniendo 4 y 2% de V, respectivamente. La eficiencia en la extracción asistida por microondas se debe a que esta radiación interactúa con las moléculas que poseen momentos dipolares, induciendo movimientos en el mismo sentido de las radiaciones y aumentando la temperatura del sistema por fricción y choques moleculares, optimizando así el contacto entre el extractante y la muestra, permitiendo una mejor extracción de V. En general, este metal es más reactivo que el Ni, debido a la disponibilidad en su distribución electrónica y menor radio iónico, permitiendo formar especies oxidadas que le dan características de mayor movilidad en estas matrices.

Tabla 5. Extracción de V de las muestras de coque retardado

| | Extractantes | Inducción de los procesos de extracción ^a | | | |
|---------------------|-----------------------------------|--|---|---|-----------------------------------|
| | | Agitación mecánica 50°C ^b | Radiación UV sin agitación ^b | Radiación UV con agitación ^c | Radiación microondas ^d |
| Extracción de V (%) | HCl:HNO ₃ 10% | 0,22 | 0,12 | 0,30 | 3,58 |
| | HCl:HNO ₃ 20% | 0,09 | 0,09 | 0,33 | 2,20 |
| | HCl 10% | 0,02 | 0,07 | 0,21 | 0,17 |
| | NH ₄ OH 10% | 0,08 | 0,11 | 0,09 | 0,14 |
| | NH ₄ OH 20% | 0,11 | 0,12 | 0,003 | 0,10 |
| | H ₂ O ₂ 30% | 0,19 | 0,06 | 0,03 | 19,9 |
| | H ₂ O | 0,07 | 0,04 | 0,05 | 0,20 |

^a n=3 y DER <10%

^b 1 g muestra; 10 mL extractante; 1 h; 50°C

^c 0,5 g muestra; 5 mL extractante; 1 h; 50°C

^d 0,5 g muestra; 5 mL extractante; 3 min; 650 W

Los resultados de la extracción de S se presentan en la **Tabla 6**, en la cual se evidencia una remoción de las especies sulfuradas en cantidades apreciablemente importantes, tomando en cuenta el posible reuso de estos residuos de la empresa petrolera como fuente de energía en hornos y calderas. El valor más alto, 41% de S, se obtuvo con la inducción por microondas usando la mezcla de extractantes HCl:HNO₃ al 20%; de igual forma con la solución de HCl:HNO₃ al 10% y de NH₄OH al 20%, se obtuvieron 32 y 31% de S, respectivamente. La extracción inducida por radiación UV favoreció eficientemente la remoción de S en la muestra de coque evaluada, ya que logró una extracción del 37% con la mezcla HCl:HNO₃ al 20%, y alcanzó un 27% de extracción con la solución de NH₄OH.

Tabla 6. Extracción de S de las muestras de coque retardado

| | Extractantes | Inducción del proceso de extracción ^a | | | |
|---------------------|-----------------------------------|--|---|---|-----------------------------------|
| | | Agitación 50°C ^b | Radiación UV sin agitación ^b | Radiación UV con agitación ^c | Radiación microondas ^d |
| Extracción de S (%) | HCl:HNO ₃ 10% | 14,22 | 18,48 | 5,88 | 31,76 |
| | HCl:HNO ₃ 20% | 21,02 | 24,50 | 36,95 | 41,38 |
| | HCl 10% | 8,64 | 5,50 | 11,97 | 14,16 |
| | NH ₄ OH 10% | 11,21 | 27,10 | 1,83 | 11,19 |
| | NH ₄ OH 20% | 13,17 | 22,12 | 2,43 | 30,72 |
| | H ₂ O ₂ 30% | 18,21 | 26,32 | 1,29 | 23,30 |
| | H ₂ O | 25,99 | 15,04 | 3,96 | 17,30 |

^a n=3 y DER <10%^b 1 g muestra; 10 mL extractante; 1 h; 50°C^c 0,5 g muestra; 5 mL extractante; 1 h; 50°C^d 0,5 g muestra; 5 mL extractante; 3 min; 650 W

Los procesos de extracción con H₂O₂ al 30% y H₂O desionizada, inducidos con radiación UV y agitación a 50°C respectivamente, aportaron 26% de S en cada caso, lo cual es una propuesta interesante a nivel industrial y ambiental. La disponibilidad de los compuestos sulfurados, tanto adsorbidos en los poros como incluidos en la matriz carbonosa del petrocoque (Requena *et al*, 2008), permitió que se obtuvieran porcentajes de extracción de S más altos que los encontrados para los elementos metálicos estudiados.

Por la importancia que tiene la extracción con agua desde el punto de vista ambiental, en la **Tabla 7** se presentan los resultados obtenidos al someter las muestras de coque de petróleo a un proceso de extracción Soxhlet usando agua desionizada como extractante.

Se encontraron valores de remoción de V, Ni y S que representan hasta un 6%, lo que permite suponer que con la acción de las lluvias y las condiciones ambientales a las que están expuestos los depósitos de coque en las refinerías, podrían lixivarse estas especies químicas a los suelos, aguas subterráneas y los ecosistemas acuáticos circundantes. Desde el punto de vista industrial, la recuperación de estas especies bajo condiciones suaves de temperatura y en presencia solamente de agua, sería un acierto ecológico y económico, debido a la simplicidad del método y mínimo aporte ecotóxico al ambiente (Santos *et al.*, 2008).

Tabla 7. Extracción de V, Ni y S en diversas muestras de coque de petróleo, usando el método de Soxhlet con agua desionizada^a

| Muestra | V (%) | Ni (%) | S-SO ₄ ²⁻ (%) |
|-------------------------|-------------|-------------|--|
| Coque retardado | 0,87 ± 0,08 | 0,27 ± 0,02 | 1,08 ± 0,09 |
| Flexicoque alto vanadio | 6,32 ± 0,51 | 1,02 ± 0,07 | 3,83 ± 0,20 |
| Flexicoque bajo vanadio | 6,75 ± 0,37 | 2,87 ± 0,27 | 0,74 ± 0,01 |

^a 5 horas de extracción, relación L/S = 12,5 (250 mL H₂O y 20 g muestra), 100°C.

^b azufre en forma de sulfato.

4. CONCLUSIONES

La radiación por microondas presentó los más altos porcentajes de extracción de vanadio y azufre, siendo el proceso de inducción más eficiente para la extracción de estas especies, mientras que para el níquel se encontraron mejores resultados con la agitación mecánica a 50°C. Los extractantes que mostraron los mayores rendimientos de extracción son: la solución HCl:HNO₃ al 20%, con un 41% de extracción de azufre; el H₂O₂ al 30% que generó un 20% de vanadio y la mezcla HCl:HNO₃ al 10%, con 2,5% de níquel en los lavados. Otras fuentes importantes de inducción que favorecen el proceso de extracción de azufre son la radiación UV, empleando H₂O₂ al 30%, y la agitación a 50°C con H₂O desionizada, ya que aportaron 26% de azufre en ambos casos. En este estudio se encontró que podría existir un aporte de vanadio, níquel y azufre disponibles al ecosistema circundante proveniente de los depósitos de coque en las refinerías, ya que al usar la extracción Soxhlet con H₂O desionizada, se obtuvo entre 1 y 6% de estos elementos.

5. REFERENCIAS

- Al-Haj-Ibraim, H., Morsi, B. (1992). Desulphurization of petroleum coke: a review *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 31 (8) 1835-1840.
- Aslanov, L., Anisimov, A. (2004). Selective removal of sulfur compounds from petroleum products using ionic liquids. *Petroleum Chemistry*. 44 (2) 65-69.
- Babich, I., Moulijn, J. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulphurization of oil refinery streams: a review. *Fuel*. 82, 607-631.
- Birghila, S., Carazeanu, I. (2013). Evaluation of the Physical-Chemical Properties in Petroleum Coke. *Advances in Petroleum Exploration and Development*. 6 (2) 28-31.
- Borah, D., Baruah, M., Haque, I. (2001). Oxidation of high sulphur coal. Part 1. Desulphurisation and evidence of the formation of oxidized organic sulphur species. *Fuel*. 80, 501-507.

- Campos, G., Rivas, E., Sánchez, L., Cáceres, A., Bravo, B., Chávez, G., Ysambertt, F., Márquez, N., Acevedo, S. (2012). Estudio de recuperación de vanadio y níquel en un crudo pesado y en su fracción de asfaltenos y maltenos por ICP-OES. *Ciencia*. 20 (1) 52-59.
- Elsamak, G., Öztaş, N., Yürüm, Y. (2003). Chemical desulfurization of Turkish Cayirhan lignite with HI using microwave and thermal energy. *Fuel*. 82, 531-537.
- Fernández, A., Ternero M., Fernández, F., Gutiérrez A., Trigo, D. (2006). Chemical speciation of trace metals in fine airborne particles: advances in operational performance of a new sequential extraction scheme. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 86, 9-10, 641-651.
- Hassan Al-Haj Ibrahim (2014). Characterization and Thermal Treatment of Syrian Petcoke Fines. *Current Advances in Energy Research*. 1 (2) 62-66.
- Jin, X., Qian, W., Chuan, H., Songyun, D. (2013) Comparison of removal of sulfur from high-sulfur petroleum coke. *Journal of Central South University Science and Technology*. 3, 880-884.
- Jin-Sheng, Z., Li-Hua, L., Xiu-Ping, L. (2006). Determination of vanadium in petroleum coke by microwave digestion-spectrophotometry. *Fenxi Shiyanshi*. 25 (1) 83-86.
- Jochová, M., Punčochár, M., Horáček, J., Štamberg, K., Vopálka, D. (2004). Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents. *Fuel*. 83, 1197-1203.
- Katz, R. (2001). Petrocoque (II) Efectos ambientales de la sustitución de carbón por petrocoque en la generación eléctrica y procesos industriales. *Ambiente y Desarrollo XVII*. 1, 22-29.
- Kraüter, M., Pérez, M. (2003). Estudio preliminar del reciclaje de ácido en la desmetalización y desulfuración simultánea de coques de petróleo venezolanos vía microondas. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*, 18 (1) 73-81.
- Liu, G., Xu, X., Gao, L. (2004). Study on the deferrization and desalting for crude oils. *Energy & Fuel*. 18, 918-923.
- Meffe, S., Perkson, A., Trass, O. (1996). Coal beneficiation and organic sulfur removal. *Fuel*. 75 (1) 25-30.
- Moheballi, G., Ball, A. (2008). Biocatalytic desulfurization (BDS) of petrodiesel fuels, Review. *Microbiology*. 154, 2169-2183.
- Muherjee, S., Borthakur, P. (2001). Chemical demineralization/ desulphurization of high sulfur coal using sodium hydroxide and acid solutions. *Fuel*. 80, 2037-2040.
- PDVSA (2008). Investigación y Desarrollo para Alcanzar la Soberanía Tecnológica en Petróleo y Gas. 1er Congreso Internacional de Crudos Pesados, Maturín, Venezuela.
- Pérez, M., Sánchez, O., Requena, A. (2001). Efecto de aditivos para retención de azufre en combustibles sólidos con alto contenido de vanadio. *Revista de la Facultad de Ingeniería UCV*. 16 (1) 61-65.
- Pysh'yev, S., Gayvanovych, V., Pattek-Janczyk, A., Stanek, J. (2004). Oxidative desulfurization of sulphur-rich coal. *Fuel*. 83, 1117-1122.
- Santos, A., Da Silva, R., Renó, M. (2015) Analysis of Petroleum Coke Consumption in Some Industrial Sectors. *Journal of Petroleum Science Research*. 4 (1) 1-7.
- Ratanakandilok, S., Ngamprasertsith, S., Prasassarakich, P. (2001). Coal desulfurization with methanol/water and methanol/KOH. *Fuel*. 80, 1937-1942.

- Requena, A., Pérez, M., Delgado, L. (2008). Formación de la textura del coque de petróleo en coquizadores retardados. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV*, 23 (3) 103-112.
- Salazar, S., Pérez, N., Urbina, R., Meza, A. (2015) Evaluación de posibles mejoras en la calidad del coque retardado venezolano por medio del manejo de las condiciones de diseño y operación del tambor de coquización. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 35 (2) 326-333.
- Samit, M., Borthakur, P. (2003). Effects of alkali treatment on ash and sulphur removal from Assam coal. *Fuel Process. Technol.* 85, 93-101.
- Santos, A., Silva, R. (2008). Análisis del Consumo de Coque de Petróleo en Algunos Sectores Industriales. *Información Tecnológica*. 19 (2) 93-102.
- Shimizu, K., Iwami, Y., Suganuma, A., Saito, I. (1997). Behaviour of sulfur in high-sulfur coal in a superacidic medium without gaseous hydrogen. *Fuel*. 76 (10) 939-943.
- Speight, J. (1999). *The desulfurization of heavy oils and residua*. Second Edition. New York, USA. Marcel Dekker, Inc. 1-36, 127-205.
- Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. ASTM, D5865-04.
- Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods. ASTM, D4239-04.
- Uzun, D., Ozdogan, S. (2004). The behavior of sulphur forms of three lignites exposed to pyrolysis temperaturas between 350 and 950°C. *Fuel*. 83, 1063-1070.
- Wang, S., Xu, X., Yang, J., Gao, J. (2011). Effect of the carboxymethyl chitosan on removal of nickel and vanadium from crude oil in the presence of microwave irradiation. *Fuel Processing Technology*. 92, 486-492.
- Zhagn, L., Sato, A., Ninomiya, Y., Sasaoka, E. (2003). In situ desulfurization during combustion of high-sulfur coals added with sulfur capture sorbents. *Fuel*. 82, 255-266.