



Trend Study: Nickel and Vanadium Recovery from Petroleum Coke

Trinidad Volcán, Natasha Tellería—Mata, Samuel Villanueva, Magaly Henríquez Gerencia de Proyectos de Investigación, Desarrollo e innovación, Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela.

Abstract

This work is an analysis of the international situation and technological trends in nickel and vanadium recovery from petroleum coke generated by the refining of heavy and extra heavy crude oils. In order to carry out the study, patents, publications and general information were investigated on the web that allowed us to visualize the world panorama of petroleum coke production as well as the technological options developed for the recovery of nickel and vanadium content. Its production will continue growing due to the increase in production of heavy crude oil worldwide, but the high content of metals and sulfur as well as the higher production of carbon dioxide with respect to coal, actually limit its use as an energy source and cause accumulation of this material in large quantities in this type of refineries. On the other hand, vanadium and nickel from petroleum coke are of high industrial value, which has led to development of research and technological options for their extraction and use. Highlights research developed for the extraction of vanadium and nickel from coke based on chemical treatment and recovery of their metals through sequential water washes, which also produce demetallized carbonaceous material with multiple industrial applications.

Keywords: petroleum coke; nickel and vanadium extraction; global trend.

Estudio de tendencia: Recuperación de níquel y vanadio del coque de petróleo

Resumen

El siguiente es un análisis de la situación internacional y tendencias tecnológicas en recuperación de níquel y vanadio del coque de petróleo generado por la refinación de crudos pesados y extrapesados. Para realizar el estudio se investigaron patentes, publicaciones e información general en la web que permitieron visualizar el panorama mundial de producción del coque de petróleo, así como las opciones tecnológicas desarrolladas para la recuperación del níquel y vanadio en él contenidos. Su producción continuará en aumento por el incremento en el procesamiento de crudos pesados a nivel mundial, pero el alto contenido de metales y azufre así como la mayor producción de dióxido de carbono con respecto al carbón, limitan su uso como fuente energética y ocasionan la acumulación de este material en grandes cantidades en este tipo de refinerías. Por otro lado el vanadio y níquel del coque de petróleo son de alto valor industrial, lo que ha motivado el desarrollo de investigaciones y opciones tecnológicas para su extracción y aprovechamiento. Destacan investigaciones desarrolladas para la extracción de vanadio y níquel del coque basadas en tratamiento químico y recuperación de sus metales mediante lavados secuenciales con agua, que además producen material carbonoso desmetalizado con múltiples aplicaciones industriales.

Palabras clave: coque de petróleo; extracción de níquel y vanadio; tendencia mundial.

Recibido: junio 2019;

Aceptado: septiembre 2019.

Autor para correspondencia: S. Villanueva e-mail: publicacionesgpidi.cntq@gmail.com



1. Introducción

Las reservas de petróleo pesado constituyen la mayoría de los recursos petroleros actuales, por lo que las refinerías a nivel mundial han adaptado sus instalaciones para el procesamiento y extracción de sus componentes y disminución de los altos contenidos de azufre, sales, ácidos y metales asociados. Si bien los componentes recuperados de estos crudos como las naftas, queroseno y gasóleos tratados y des-metalizados son aprovechados por la industria petrolera internacional, el coque de petróleo que concentra un alto contenido de azufre y metales se convierte en un subproducto de poco valor para el refinador que lo acumula en grandes cantidades en sus instalaciones. Para los refinadores de crudos pesados, la alta concentración de níquel y vanadio de estos crudos, originan la desactivación irreversible de catalizadores, la producción de compuestos inorgánicos de vanadio que facilitan la corrosión, reducen la vida útil de equipos y generan emisiones nociva [1].

Por otro lado para la industria de producción de metales, el níquel y vanadio contenidos en el coque de petróleo, pueden estar en concentraciones comparables e incluso mayores a las de la minas de estos minerales, lo que lo convierte en una fuente de importancia para la industria metalúrgica. Para el caso de Venezuela, uno de los países con las más altas reservas de crudo pesado y extrapesado del mundo, es relevante identificar procesos de extracción y recuperación de los altos contenidos de níquel y vanadio del coque nacional para ampliar el aprovechamiento de este material carbonoso en diversas aplicaciones industriales.

Una alternativa en estudio, es la activación química del coque de petróleo para la producción de carbón activado, a la cual esta asociada la búsqueda de opciones para la extracción del vanadio y níquel de las aguas de lavado del proceso. Dos investigaciones mencionadas en este estudio muestran la factibilidad de recuperar en alto porcentaje el vanadio y níquel del coque; una de ellas basada en la activación química del producto con hidróxidos de metal alcalino y etapas secuenciales de lavado con agua, y otra en la adición de agua y de soluciones, tanto de ácidos como de sustancias oxidantes, por etapas y determinados periodos de contacto, con la

cual además recupera el azufre del coque.

2. Aspectos teóricos

La refinación es el proceso de extracción de productos del crudo para su uso como combustible ó insumo para la industria petroquímica. Considerando el incremento a nivel mundial en la producción de crudos pesados, se han implementado tecnologías para el aprovechamiento total de este tipo de crudos mediante procesos de conversión profunda como la coquización, que han ocasionado el incremento sustancial de la capacidad mundial de este tipo de procesos. Comercialmente los más aplicados son la coquificación retardada y la flexicoquización que logran extraer gasolinas y destilados del residuo de vacío y dan como subproducto el coque de petróleo, un material en forma de solido carbonoso, que concentra el azufre y los metales del crudo pesado. Para disminuir los niveles de azufre de los destilados obtenidos se incluyen procesos de hidrotratamiento, además de hidrocraqueo y craqueo catalítico que tienen la finalidad de obtener naftas de mejor calidad y generar olefinas que luego serán aprovechadas como precursores de la industria química.

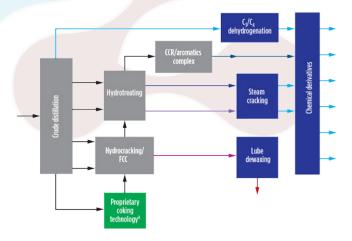


Figura 1: Esquema de refinación para máxima conversión del crudo a insumos químicos

Fuente: Moore [2].

Como explica Moore [2], la tendencia actual en refinación de crudo es incrementar cada vez más el porcentaje de conversión del barril hacia insumos para la industria química, lo que implica



la incorporación de procesos de coquización, de hidrogenación y de craqueo catalítico como se muestra en la Figura 1.

Procesos de obtención del coque

Las fracciones más pesadas del crudo, provenientes de los residuos de la destilación al vacío, son transformadas por medio de procesos de craqueo térmico realizados a presiones ligeramente más altas que la atmosférica y a temperaturas superiores a 900°F con el objeto de fraccionar o romper las complejas moléculas de los residuos pesados para obtener productos como nafta y destilados, dejando como subproducto el coque de petróleo. Existen dos procesos comerciales ampliamente utilizados a nivel mundial: la coquización retardada y la coquización fluida.

En la coquización retardada, la alimentación se calienta en un horno con un tiempo muy corto de residencia para pasar a dos o más reactores grandes, llamados tambores de coque, que se utilizan para producir el craqueo y mantener la materia prima calentada. El coque se deposita en un tambor en forma sólida y se elimina cortando hidráulicamente con agua. Para facilitar la extracción del coque, la alimentación en caliente se desvía de un tambor de coque a otro, alternando los tambores entre la extracción del coque y el proceso de craqueo.

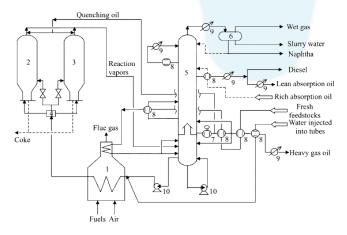


Figura 2: Esquema del proceso de coquización retardada

Fuente: Chen [3].

La alimentación fresca de residuo pesado entra

directamente a la torre de fraccionamiento con propósitos de aprovechamiento térmico. Los productos livianos de la coquización, es decir, gases, nafta y gasóleos se recuperan mediante la destilación atmosférica como muestra en la Figura 2.

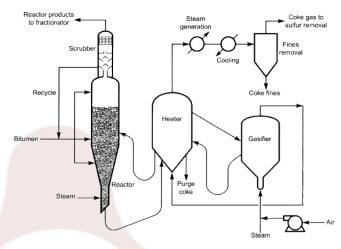


Figura 3: Esquema del proceso de Flexicoquización Fuente: Speight [4].

Con la coquización fluida, la alimentación se carga en un reactor calentado, se produce el craqueo y el coque formado se transfiere a un calentador como un sólido fluidizado en el que parte del mismo se quema para proporcionar el calor requerido en el proceso de craqueo, lo cual constituye una ventaja para aquellos lugares donde el suministro de gas combustible es limitado. A nivel comercial es ampliamente usada la flexicoquización licenciada por Exxon Research and Engineering Company, proceso que es una extensión de la tradicional coquización con fluidos, que permite la gasificación de la mayor parte del coque. La Figura 3 presenta un diagrama de flujo simplificado de este proceso.

Aplicaciones

Según las temperaturas de la operación de coquización y la duración del proceso, el coque de petróleo es vendido como coque de petróleo grado combustible o puede ser sometido a un proceso adicional de calcinación para producir coque de petróleo de grado anódico, el cual es utilizado en la producción de aluminio. Más del 75 % del coque de petróleo producido mundialmente se considera



Tabla 1: Composiciones y poder calorífico de una muestra de coque venezolano

	Concentración % en peso		Concentración mg/Kg	
Elemento	Coque retardado	Flexicoque	Coque retardado	Flexicoquer
Carbón	89,07	88		
Hidrógeno	1,65	1,18		
Nitrógeno	2,81	0,86		
Azufre	4,93	$3,\!51$		
Oxígeno	1,54	5,78		
Níquel			240	1933
Vanadio			2092	31848

Fuente: Sánchez [5]

grado combustible, tiene un valor de calentamiento aproximadamente 15% más alto que el carbón y es utilizado para la generación de energía en centrales eléctricas, hornos de cemento, industrias del acero y altos hornos. Sin embargo, el alto contenido de azufre y la generación de SO₂ asociado, de comprobados efectos nocivos a la salud, limitan su uso como combustible a menos que se invierta en procesos de eliminación y recuperación del azufre de los gases de combustión. Por otro lado, para la industria minera y metalúrgica el níquel y vanadio del coque de petróleo, representan una fuente alterna con alto potencial para la obtención de estos preciados minerales.

Composición típica del coque de Venezuela

El coque de petróleo tiene diferente composición de metales y azufre en función del crudo de origen y de la tecnología de coquización utilizada, bien si se trata de retardada ó fluidizada.

En la Tabla 1 muestra las composiciones típicas de coque procedente de la refinación de crudos pesados venezolanos, específicamente del complejo refinador de Paraguaná, donde se aprecian las altas concentraciones de azufre, vanadio y níquel del coque retardado y del flexicoque. Destaca además la mayor proporción de níquel y vanadio en el flexicoque con respecto al coque retardado.

3. Metodología

El estudio está basado en la búsqueda y análisis de información tecnológica de patentes, así como de reportes científicos ubicada en artículos y tesis de grado sobre el tema.

La investigación de patentes se realizó con la plataforma Patentinspiration con la ecuación:

(coke OR petcoke OR syncrude OR "oil sand" OR "petroleum residue") AND(vanadium OR nickel OR Ni OR V) AND(extraction OR recovery OR obtention),

en los campos título y reivindicaciones para el periodo 1900 – 2018, aplicando el filtro de una patente por familia.

La revisión en este amplio margen de tiempo facilitó identificar los años de mayor emisión de patentes en el tema y determinar el periodo final de evaluación. La selección de patentes es el resultado de revisar el título y resumen de cada una de ellas para ubicar las que se referían al objeto de la búsqueda, es decir a métodos de extracción de níquel o vanadio.

Utilizando la misma ecuación de búsqueda, fue posible identificar noticias que complementaron la información tecnológica en la plataforma Google News, y dos publicaciones científicas de interés en Google Academics.

4. Resultados

Situación mundial de producción y procesamiento del coque de petróleo

A nivel mundial, Estados Unidos y Canadá destacan como grandes procesadores de crudos pesados y en consecuencia grandes productores de coque, el cual se encuentra disponible de forma gratuita



en las refinerías ubicadas en las arenas bituminosas de Alberta en Canadá y en las principales ciudades de Estados Unidos, pues actualmente no lo utilizan como fuente energética por su alto grado de contaminación. Por otro lado, información reciente de la empresa canadiense MGX Minerals, ubicada en la página https://www.globenewswire.com/ indica proyecto en desarrollo para la extracción del níquel y vanadio del coque para uso en la industria metalúrgica y por el otro lado, investigación en desarrollo para la transformación del coque de petróleo en crudo sintético que pueda procesarse en cualquier refinería.

Rusia es un gran productor y exportador de coque a nivel mundial y ocupa el tercer lugar en el mundo después de Canadá y Venezuela en cuanto a reservas de crudo pesado, lo que ha motivado el interés en extraer el níquel y vanadio contenidos en el coque de petróleo. De acuerdo a cálculos realizados, los crudos pesados rusos son una fuente potencial de vanadio, muy superior en calidad a las fuentes de mineral existentes para la industria del acero y las aleaciones no ferrosas, lo que los ha llevado a investigar sobre metodologías para la extracción y recuperación de este metal del coque de petróleo. Se tiene información de que el vanadio contenido en los crudos pesados de Rusia representaba un tercio de la cantidad de vanadio producida a partir de sus fuentes minerales en el 2005, sin embargo este país aún no ha llevado a escala industrial la extracción del mineral a partir del coque de petróleo [1].

Países asiáticos como China, Indonesia y la India, han utilizado el coque de petróleo como fuente energética más económica que el carbón, generando altos niveles de contaminación en algunas de sus ciudades. Esta situación ha provocado mayores regulaciones y restricciones por parte de los gobiernos para el uso energético del coque, con la idea de controlar los problemas de salud asociados a la contaminación. China no está interesada en la extracción del níquel y vanadio del coque de petróleo pues lo hace del carbón mineral, donde recupera el 87 % de sus requerimientos de vanadio [6].

Venezuela ocupa el primer lugar mundial en reservas de crudos de los cuales un alto porcentaje es del tipo pesado y extrapesado, lo que motiva su interés en investigar en metodologías para extraer el vanadio y níquel contenido en el coque de petróleo producido en sus refinerías.

Publicación de Patentes

La búsqueda estratégica arrojó una población de 511 solicitudes y concesiones de patentes entre 1900 y 2018, de las cuales se ubicaron 19 patentes sobre tecnologías de extracción de níquel y vanadio del coque de petróleo a partir de 1981, luego de revisar títulos y resúmenes de cada patente para eliminar un gran numero de ellas que solo se referían a aplicaciones o métodos de producción del coque.

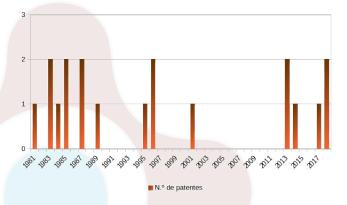


Figura 4: Numero de patentes en tecnologías de recuperación de níquel y vanadio del coque de petróleo en el periodo 1980 al 2018

La gráfica de la actividad de publicación de patentes en el tema de recuperación de níquel y vanadio del coque de petróleo entre 1900 y 2018 (tal como muestra la Figura 4) permite observar tres períodos de gran actividad, primero entre 1981 y 1989, luego entre 1995 y 2001, y por último entre 2013 y 2018. El análisis de solicitantes así como los temas de patentamiento, permitieron ubicar las razones de emisión de patentes en estos períodos.

Países y empresas solicitantes

La identificación de aplicantes de las 19 patentes analizadas, permitió visualizar el tipo de empresas interesadas en la tecnología en estudio.

La Figura 5 muestra las solicitudes de patentes por país y empresa en el tiempo. Desde 1980 hasta el 2011 hubo una actividad intensa de desarrollo por parte de compañías petroleras de Estados Unidos (Tosco Corporation, Rockwell international,



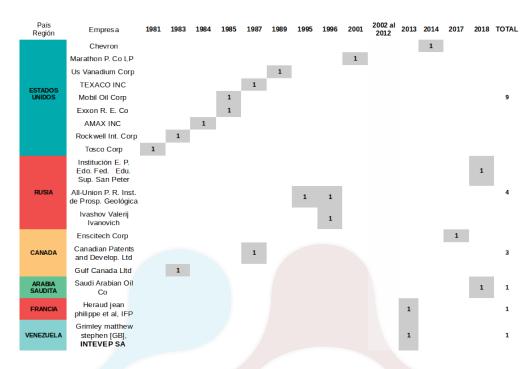


Figura 5: Numero de patentes emitidas por empresa entre 1981 y el 2018

Exxon Research Engineering, Mobil Oil, Texaco Inc y Chevron) y Canadá (Gulf Canadá) en métodos de extracción de vanadio y níquel, mediante la gasificación con vapor del coque para producir gas combustible y recuperación de vanadio de las cenizas. Por su parte las empresas metalúrgicas de estos países como Rockwell International (fabricante de aviones de guerra de Estados Unidos), Amax Inc (Manufactura de bienes diversos y herramientas de metal), US Vanadium Corporation y Enscitech Corporation de Canadá, desarrollaron métodos físicos y químicos para la extracción selectiva de estos metales sin interés en aprovechar el coque como combustible.

Temas de patentamiento

Desde 1980 al 2001, la mayoría de los desarrollos tecnológicos estaban centradas en la gasificación del coque para producir gas de síntesis y en la extracción de vanadio y níquel de las cenizas residuales por métodos de lixiviación química. Del 2002 al 2012 no se hallaron solicitudes de patentes relativas a procesos de extracción de níquel y vanadio del coque de petróleo y a partir del 2013 disminuyeron en número, lo que puede inferirse es el

resultado del alto grado de contaminación generada por la quema del coque y restricciones en su uso como fuente energética, por lo cual actualmente este material carbonoso se encuentra disponible de forma gratuita en las refinerías ubicadas en las arenas bituminosas de Alberta en Canadá y en las principales ciudades de Estados Unidos.

En los últimos cinco años, desde el 2013 al 2018, las patentes han estado orientadas a diversas metodologías para extraer el vanadio y níquel del coque, así como metales del crudo y de los catalizadores. Desde Arabia Saudita, la empresa Saudi Arabian Oil Company; Choi et al [7] han desarrollado un método para desmetalizar el crudo en etapas tempranas previo a su procesamiento, utilizando agua en estado supercrítico y recuperación del vanadio del lodo producido.

Institutos de investigación de Rusia luego de varios años de trabajo, lograron la extracción del vanadio contenido en el coque de petróleo basados en la molienda del material hasta alcanzar un diámetro menor a 0,1 mm para su posterior lixiviación con ácido sulfúrico y nítrico concentrado a temperatura de 100°C, logrando la extracción de 72 a 80 % del vanadio contenido y la obtención



entre 92 y 96 % de residuo carbonoso que puede ser utilizado como agente reductor de carbón en metalurgia o como adsorbente para la industria química [8].

El Instituto francés de petróleo, patentó un proceso para la hidroconversión de materias primas del petróleo a través de una tecnología de suspensión, que permite la recuperación de metales del catalizador y de la materia prima utilizando una etapa de coquización [9].

PDVSA Intevep de Venezuela, ha patentado métodos para extraer el vanadio de los residuos pesados mediante la pirolisis a 900°F y posterior tratamiento químico de la ceniza obtenida [10].

La empresa Enscitech Corporation de Canadá ha desarrollado un método para recuperar vanadio de las cenizas volantes, mediante la lixiviación en operaciones secuenciales, con ácidos simples o combinados, como clorhídrico y sulfúrico, en un rango de temperatura de 20–100°C, alcanzando una recuperación de vanadio en el rango del 92 %. El metal recuperado se puede formular en un electrolito para baterías redox [11].

Análisis de publicaciones científicas

Se ubicaron dos publicaciones científicas con información relevante sobre extracción de vanadio del coque de petróleo. La primera, es el trabajo de grado de Jing Feng [12] para optar al titulo de Magister en ingeniería química de la Universidad de Toronto en Canadá, donde describe un método para la recuperación de vanadio del coque fluido de las arenas petrolíferas de Athabasca en Canadá, el cual tiene una concentración de vanadio de 0.15% en peso, en forma de vanadil porfirinas. De acuerdo a la investigación, es técnicamente factible recuperar vanadio mediante la activación química con hidróxidos de metal alcalino, posterior lavado de agua secuencial y precipitación final del metal en forma de vanadato de calcio. El proceso permite el reciclaje y la reutilización de KOH o NaOH, para la activación química y producción de carbón activado altamente poroso de amplia utilidad comercial. De acuerdo a la tesis, después de la activación química, más del 98 % del vanadio contenido en el coque, se puede recuperar mediante el lavado solo con agua en cuatro etapas sucesivas de duración entre 1 y

4 horas. El material carbonoso se separa mediante filtración al vacío y el vanadio se extrae de la fase acuosa mediante adición de hidróxido de calcio y posterior calcinación.

La segunda investigación es una tesis de grado para el doctorado en química de Ligbel J. Sánchez, de la Universidad del Zulia, Venezuela, [5]. Sánchez plantea varias metodologías de extracción de metales y azufre del coque de petróleo, basadas en adición de agua y de soluciones, tanto de ácidos como de sustancias oxidantes, por etapas y periodos de contacto de hasta 11 días, logrando en uno de los casos, la extracción del 97.89% de vanadio y de 89%de níquel en muestras de flexicoque procedente de la refinería de Amuay en Venezuela. El tratamiento secuencial propuesto se basa en la extracción de los metales solubles en una primera etapa por contacto con el agua durante 168 horas; seguido de una etapa de lixiviación de los metales reducibles con ácido clorhídrico por 72 horas; y una tercera etapa de extracción de los metales asociados a sulfuros y a la materia orgánica mediante la adición de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno.

Sánchez [5] propone adicionalmente, una solución a nivel industrial amigable al ambiente utilizando etilendiamintetraacetato de sodio (EDTA) al 1%, con lo cual logra la recuperación de 80,5 % de vanadio y de 58,9 % de níquel en 5 horas de contacto. El uso de EDTA garantiza su reutilización una vez que haya sido sometido a un apropiado proceso de recuperación, de tal forma que contribuye de dos maneras importantes en el proceso de extracción de metales en muestras de coque de petróleo, reduciendo la contaminación ambiental y disminuyendo los gastos operativos por la reposición de la solución extractante para la recuperación de los metales. El coque desmetalizado obtenido por este método conserva su poder calorífico, no pierde su valor como fuente energética ya que no se daña la estructura del carbón, pues no incluye la etapa de adición de sustancias oxidantes como el ácido nítrico, permitiendo recuperarlo para diversas aplicaciones industriales.





5. Conclusiones

A nivel mundial Estados Unidos y Canadá destacan como grandes procesadores de crudos pesados y en consecuencia grandes productores de coque, razón por la cual estos países lideran la investigación y el desarrollo de tecnologías para la recuperación y extracción del vanadio y níquel contenidos. La mayoría de sus desarrollos tecnológicos se centraron en la gasificación del coque para producir gas de síntesis y en la extracción de vanadio y níquel de las cenizas residuales por métodos de lixiviación química.

Rusia es otro de los grandes países productores de coque y el mayor exportador del mismo a nivel mundial. Sus investigaciones han estado orientadas a la molienda del coque de petróleo hasta 0,1 mm y posterior lixiviación con ácidos para lograr la extracción de 72 a 80 % del vanadio contenido, obteniendo un residuo carbonoso que puede ser utilizado como agente reductor de carbón en metalurgia o como adsorbente para la industria química

En los últimos 5 años destaca patente de la empresa Saudi Arabian Oil Company sobre un método para desmetalizar el crudo en etapas tempranas previo a su procesamiento, utilizando agua en estado supercrítico y recuperando el vanadio del lodo producido.

Con aplicación a la recuperación del vanadio y níquel del coque de crudos venezolanos, se desarrolló Investigación en la universidad del Zulia en Venezuela, utilizando etilendiamintetraacetato de sodio (EDTA) al 1%, con lo cual logra la recuperación de 80,5% de vanadio y de 58,9% de níquel. La metodología permite el aprovechamiento del material carbonoso resultante para fines energéticos.

Desde la universidad de Toronto, se plantea la activación química del coque de petróleo con KOH ó NaOH para producir carbón activado de uso comercial altamente poroso y recuperar el vanadio contenido en el coque mediante el lavado secuencial, posterior a la activación química con agua en etapas sucesivas de duración entre 1 y 4 horas.

Referencias

- [1] R. N. Magomedov, A. Z. Popova, T. A. Maryutina, Kh. M. Kadiev, and S. N. Khadzhiev. Current status and prospects of demetallization of heavy petroleum feedstock (Review). *Petroleum Chemistry*, 55(6):423–443, 2015.
- [2] D Moore. Viewpoint: The opportunity for greater growth and value—Considerations for crude—to—chemicals projects. *Hydrocarbon Processing*, 25(December):23–24, 2018.
- [3] Q.L. Chen. Energy—use analysis and improvement for delayed coking units. *Energy*, 29(12–15):2225–2237, 2004.
- [4] J.G. Speight. Thermal Cracking. In *Heavy* and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies, chapter 2, pages 15–38. CD&W Inc., Laramie, Wyoming, USA, 2013.
- [5] L. Sánchez. Desarrollo de un método eficiente de tratamiento químico del petrocoque para su reutilización. Tesis doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela, 2011.
- [6] Y.M. Zhang, S.X. Bao, T. Liu, T.J. Chen, and J. Huang. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects. *Hydrometallurgy*, 109(1-2):116–124, 2011.
- [7] K.H. Choi, E.N. Shafei, K. Punetha, J.H. Lee, and M.A. Alabdullah. US2018171240A1; Method to remove metals from petroleum, 2018.
- [8] N.K. Rudko and V.A. Kondrasheva. RU2647725C1; Method of extracting vanadium from petroleum coke, 2017.
- [9] J.P. Heraud, F. Morel, and A. Quignard. US2013/0075303A1; Process for hydroconversion of petroleum feedstocks via slurry technology allowing the recovery of metals from the catalyst and from the feedostock using a coking step, 2013.



 $Volc\'an\ et\ al.,\ Vol.\ 5,\ N^o\ 16,\ 115-123,\ diciembre,\ 2019.$

- [10] M.S. Grimley. US9273377B2; Method of metals recovery from refinery residues, PDVSA–Intevep, 2016.
- [11] K. Khaje and M. Mkhani. US2017349971A1; Method for producing electrolyte for vanadium batteries from oil sand waste, 2017.
- [12] J. Feng. Feasibility of Utilizing Oil-Sands Fluid Coke as A Secondary Source of Vanadium. Master's thesis, Chemical Engineering Applied Chemistry, University of Toronto, Toronto, Canada, 2017.