

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

"RECUPERACION Y DETERMINACION DE  
MOLIBDENO Y NIQUEL DE  
CATALIZADORES HOS"

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL  
TITULO DE:

QUIMICO

PRESENTA:

**MARIA TERESA ALEMON REYES**

DIRECTORA DE TESIS

**M EN C. MA. GUADALUPE PEREZ CABALLERO.**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# INDICE

- I. SINTESIS.
- II. INTRODUCCION.
- III. GENERALIDADES. REFINACION DEL PETROLEO.
  - III.1. Fraccionado.
  - III.2. Transformación.
    - III.2.1. Desintegración.
    - III.2.2. Reformación.
    - III.2.3. Polimerización.
    - III.2.4. Hidrogenación.
- IV. CATALIZADORES.
  - IV.1. Generalidades.
  - IV.2. Catalizadores HDS.
  - IV.3. Preparación de Catalizadores HDS.
    - IV.3.1. Impregnación de Soportes.
    - IV.3.2. Mezcla de Oxidos.
  - IV.4. Propiedades de los Catalizadores HDS.
  - IV.5. Envenenamiento, Envejecimiento y Regeneración.
- V. METODOS DE EXTRACCION Y RECUPERACION DE METALES.
- VI. PARTE EXPERIMENTAL.
  - VI.1. Material Utilizado.
  - VI.2. Pretratamiento del Catalizador.
  - VI.3. Solubilización de Molibdeno.
    - VI.3.1. Recuperación de Molibdeno.

VI.4. Solubilización de Níquel.

VI.4.1. Recuperación de Níquel.

VII. DISCUSION Y RESULTADOS.

VIII. CONCLUSIONES.

IX. BIBLIOGRAFIA.

I. S I N T E S I S.

En este trabajo se pretende realizar la recuperación de molibdeno y níquel de los catalizadores de hidrosulfuración - de lesecho, empleados en la eliminación de compuestos de azufre en destilados ligeros e intermedios, con el fin de que -- puedan ser utilizados nuevamente en la preparación del mismo tipo de catalizadores.

Para lograr este objetivo, el presente trabajo se estructura de la siguiente forma:

Parte Teórica, Parte Experimental, Resultados, Discusión y Conclusiones.

En la Parte Teórica se incluyen tres capítulos:

Capítulo Primero.- Se da una introducción de la refinación del petróleo, mencionando a grandes rasgos sus procesos principales, solo con el fin de ubicar el proceso de hidrosulfuración en el cual se utiliza el catalizador a tratar en éste trabajo ( catalizador HDS ).

Capítulo Segundo.- En este capítulo se mencionan generalidades de catalizadores, indicando algunas de sus propiedades. Se dan también características específicas de los catalizadores de hidrosulfuración, así como sus métodos de preparación.

Capítulo Tercero.- Se analizan los artículos encontrados en la literatura sobre la recuperación de metales en catalizadores soportados en alúmina, con el objeto de evaluar lo ya hecho hasta ahora sobre la materia y establecerlo como punto de partida.

La Parte Experimental consta de las siguientes etapas:

1) Pretratamiento del Catalizador.- Consistente en limpiar el catalizador por ultrasonido.

2) Lixiviación de los Óxidos de Molibdeno y Níquel.-En esta etapa se ensayaron diferentes tipos de lixiviación: Ácida, Básica y Fusión Alcalina. Se estudió básicamente el efecto de la cantidad de lixivante y en algunos casos el tiempo de reflujó y la relación catalizador/solución.

Las lixivitaciones se efectuaron a temperatura de ebullición a excepción de las de hidróxido de amonio que se hicieron a temperatura ambiente.

3) Recuperación y Determinación de los Metales Removidos.- Las determinaciones de molibdeno se realizaron gravimétricamente como Molibdato de Plomo y por Absorción Atómica - ( laboratorio del servicio analítico del IIMP).

Las determinaciones de níquel fueron volumétricamente con EDTA, gravimétricamente con Dimetilglioxima y en Absorción Atómica .

Para la recuperación de molibdeno se ensayaron dos procedimientos: como óxido de molibdeno y como ac. molibídico.

En la recuperación de níquel se ensayaron tres formas: -- vía complejo amoniacal, vía hidróxido y vía sulfuro; teniendo como objetivo final la formación del óxido de níquel.

#### Discusión y Resultados

En esta sección se dan los resultados en forma de tablas, mencionando todas las condiciones experimentales en cada caso. Se hace además una discusión de los efectos más importantes relacionando los resultados en los diferentes medios.

#### Conclusiones

Se detalla el método más apropiado, justificado por su selectividad y rendimiento, así como también haciendo mención del costo de las materias primas empleadas en la recuperación de Mo y Ni, sin pretender hacer un estudio económico.

## II. INTRODUCCION.



En las últimas décadas, la creciente demanda de combustibles debido al desarrollo urbano, ha generado el uso de grandes cantidades de catalizadores para eliminar el azufre de las distintas fracciones del petróleo, tales como: naftas, destilados intermedios (diesel, kerosina, turbosina, etc.) y en algunas ocasiones destilados pesados. El azufre presente en dichas fracciones, provoca inconvenientes tales como:

- El envenenamiento de los catalizadores que se utilizan en procesos de reformación.

- La aceleración de los procesos de corrosión del equipo, aumentando los gastos de mantenimiento del mismo.

- Altera la calidad de los productos de refinado, principalmente bajando el número de octano\*, provoca un olor desagradable, un color amarillento, etc.

- Es un contaminante, que al encontrarse en combustibles y ser quemado, se transforma en óxidos de azufre, los que al salir directamente a la atmósfera, contaminan el ambiente.

Por otra parte, se sabe que un catalizador tiene un tiempo de vida determinado que depende de muchos factores, tales como: condiciones del proceso, características de la carga, etc. Así el catalizador va perdiendo actividad con el uso, por una o por otra causa, al grado de que sea necesario regenerar su actividad.

A veces, la regeneración es adecuada y suficiente para las condiciones de desgaste en las que se encuentra el catalizador, pero en ocasiones ésta ya no es costeable, teniendo en cuenta que nunca una regeneración restaura totalmente la actividad al catalizador.

\* Índice que indica el grado antidetonante de un combustible.

Alemás dentro del proceso de regeneración de un catalizador, existe un número máximo de regeneraciones, después del cual la eficiencia disminuye y ya no es costoso seguir regenerándolo, por lo que se prefiere desechar.

Pemex cuenta con 21 plantas de Hidrodesulfuración localizadas en: Minatitlán, Salamanca, Tula, Salina Cruz, Cadereyta, Cd. Madero y en el complejo Petroquímico Cangrejera; que en conjunto tienen una demanda anual de aproximadamente 300 toneladas de este tipo de catalizador, cuyo valor actual es de -- cerca \$ 3.00 US dls/lb.

Dichos catalizadores de lesecho generalmente tienen entre un 10-12 % de  $\text{MoO}_3$  y 3-4 % de  $\text{NiO}$  y dado que el costo de estos óxidos metálicos ( el  $\text{MoO}_3$  cuesta \$ 3.5 US dls/lb y el  $\text{NiO}$  \$ 2.6 US dls/lb) va en aumento, se tendría un desecho aproximado de 140 millones de pesos anualmente, por lo que resulta atractiva la posibilidad de recuperar dichos metales, ya sea para la elaboración de los mismos catalizadores de hidrodesulfuración ó bien para destinarlos a otros usos.\*

\* El molibdeno es ampliamente utilizado en la elaboración de aceros y el níquel en refacciones electrónicas y en colorantes para cerámica.

### III. GENERALIDADES.

## Refinación del Petróleo.

El petróleo es un aceite mineral constituido por una mezcla de hidrocarburos conteniendo azufre, nitrógeno, metales, etc., que generalmente se encuentra mezclado con agua salada, este líquido viscoso se origina de la descomposición de sustancias orgánicas, por acción de microorganismos anaerobios a través de los siglos.

Al extraérsele de los yacimientos se le somete a tratamientos físicos con el objeto de eliminarle el agua salada y los materiales sedimentables.

Posteriormente, el petróleo crudo ha de pasar por un tratamiento de refinado que lo convierte en los productos adecuados para los usos a los que se destinan ( esquema No. 1).

El refinado implica los tipos de procesos fundamentales -- que son:

III.1. Fraccionado.- Este proceso consiste en la división de las distintas fracciones del petróleo, de acuerdo a su distinto grado de volatilidad mediante procesos de destilación. Cada fracción se somete posteriormente a un proceso de transformación particular.

III.2. Transformación.- Es la alteración física ó química de las distintas fracciones con el fin de obtener productos de mejor calidad.

Dentro de los procesos más importantes de transformación se definirán principalmente cuatro, que son:

Desintegración Térmica y Catalítica.

Reformación Catalítica.

Polimerización.



## e Hidrogenación.

De los procesos anteriores, se describirá más detalladamente el de hidrogenación, dentro del cual está incluido el proceso de hidrosulfuración que involucra el empleo de los catalizadores en cuestión, considerados en el presente trabajo.

### III.2.1. Desintegración

La desintegración produce la ruptura de las grandes moléculas para dar otras más pequeñas, ya sea por la aplicación de calor y presión ó bien por la presencia de un catalizador. La desintegración catalítica se utiliza normalmente para producir gasolina a partir de fracciones más pesadas.

### III.2.2. Reformación Catalítica

La necesidad de introducir cambios en la composición de las fracciones obtenidas del petróleo durante el fraccionado, se pone de manifiesto cuando se trata de fabricar gasolinas ó carburantes. Dichos combustibles deben tener una alta resistencia a la detonación, es decir, deben soportar una presión y temperatura sin explotar espontáneamente al ser utilizados en motores de combustión interna; para lo cual se someten al proceso de reformación. Este proceso consiste en modificar la estructura de los componentes de dichas fracciones, mediante una serie de reacciones químicas, en compuestos aromáticos y parafínicos de cadena ramificada, en los cuales la resistencia a la detonación es mayor, es decir, aumenta el número de octano del carburante.

### III.2.3. Polimerización

Durante este tipo de proceso se efectúa la conversión de fracciones muy ligeras, mediante la aplicación de presiones

y temperaturas elevadas, a gasolinas.

#### III.2.4. Hidrogenación

Los procesos de hidrogenación, también llamados procesos de hidrot ratamiento, involucran la acción del hidrógeno sobre los compuestos presentes en las distintas fracciones del petróleo que se someten a este proceso.

Las reacciones que se efectúan son de hidrogenólisis, logrando descomponer los compuestos de azufre, oxígeno, nitrógeno, compuestos metálicos y olefinas, mediante la hidrogenación selectiva de los enlaces C-S, C-N, C-O, C-M y C=C produciendo ac. sulfhídrico, amoníaco, agua, parafinas y naftenos respectivamente.

Los procesos de hidrot ratamiento son importantes ya que eliminan compuestos indeseables que dañan la calidad de los productos terminados, ó bien que interfieren en subsecuentes procesos de acabado.

Ejemplos de este tipo de fenómenos son:

- la presencia de olefinas en las fracciones que se someten a reformación catalítica ya que causan depósitos de carbón sobre el catalizador.

- la presencia de compuestos de nitrógeno básico que neutralizan los sitios ácidos del catalizador utilizado en el proceso de reformación y por otro lado es el responsable de la inestabilidad del color y la formación de gomas insolubles durante el almacenamiento del combustible.

#### Procesos de Hidrodesulfuración

Es el más importante de los procesos de hidrot ratamiento. Para analizar con mayor claridad este proceso, mencionaremos

primeramente, los compuestos de azufre que comúnmente contiene el petróleo. El contenido de azufre en el petróleo crudo varía de una región a otra ( en México del 3-10 % ).

Además de la posibilidad de existencia en estado libre, el azufre interviene formando moléculas ó compuestos más complejos. En general se reconocen 4 grandes clases:

1) Compuestos ácidos malolientes como ac. sulfhídrico y mercaptanos  $R-SH$ , donde  $R$  puede ser alquilo ó arilo.

2) Sulfuros  $R-S-R$  y disulfuros  $R-S-S-R'$ , compuestos neutros que pueden originar mercaptanos.

3) Sulfuros cíclicos, compuestos neutros, tales como tiofeno y sulfuro de etileno.

4) Compuestos que además contienen oxígeno, como sulfonas y sulfóxidos.

Los objetivos de la hidrodesulfuración suelen ser:

- Evitar posibles inconvenientes en el tratamiento posterior de las fracciones, como ejemplo: en los procesos de re-formación catalítica se debe evitar que las cargas a tratar - tengan contenidos de azufre superiores a una ppm, ya que éste reacciona con el catalizador de  $Pt$  utilizado en este proceso formando especies inactivas.

- Como medio preventivo de contaminación atmosférica, ya que los compuestos de azufre al ser quemados en los motores, producen dióxido de azufre que en presencia de agua forma ácido sulfúrico.



- Evitar los fenómenos de corrosión, disminuyendo en forma considerable los gastos de mantenimiento del equipo.

- Mejorar la calidad del producto, en cuanto a olor, color y estabilidad; ya que los compuestos de azufre producen un olor desagradable e imparten un color amarillento a las gasolinas.

En general, las reacciones que se efectúan durante la hidrodesulfuración involucran la ruptura del enlace C-S, por  $H_2$  y en presencia de un catalizador adecuado de hidrogenación--deshidrogenación. Este proceso da por resultado, la saturación de los dobles enlaces olefínicos y la liberación del azufre en forma de ácido sulfúrico.

En la tabla No. 1 se esquematizan las reacciones que se efectúan en el proceso de hidrodesulfuración.

Por último, la tabla No. 2 muestra los contenidos de azufre total de las distintas fracciones que pueden someterse al proceso de hidrodesulfuración (HDS).

Tabla No. 1 Reacciones de Hidrodesulfuración.


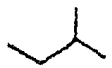
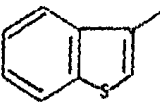
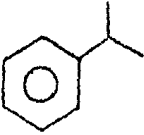
Compuestos azufrados		Reactivo catalizador	Producto Transformado	Subproducto + Liberado
Mercaptanos	$R-S-H$	$\xrightarrow[\text{cat. HDS}]{H_2}$	$RH$	$+ H_2S$
Sulfuros	$R-S-R$	$\xrightarrow[\text{cat. HDS}]{2H_2}$	$2RH$	$+ H_2S$
Disulfuros	$R-S-S-R'$	$\xrightarrow[\text{cat. HDS}]{3H_2}$	$RH + R'H$	$+ 2H_2S$
Tiofenos		$\xrightarrow[\text{cat. HDS}]{4H_2}$		$+ H_2S$
Benzotiofenos		$\xrightarrow[\text{cat. HDS}]{3H_2}$		$+ H_2S$

Tabla No. 2 Fracciones que se someten a hidroisulfuración.

Fracciones	intervalo de ebullición	contenido de azufre
Gasolinas de aviación	120°C	50-100 ppm
Nafta	120-230°C	0.5 %
Kerosina	205-260°C	1-2 %
Gasóleo	260-425°C	1-2 %
Gasóleo de vacío	425-590°C	2-3 %
Residuo	590°C	6-10 %

#### IV. CATALIZADORES.

#### IV.1 Generalidades.

Un catalizador es una entidad química que modifica la velocidad de una reacción, tomando parte íntimamente en ella pero sin llegar a ser un producto.

Dentro de los fenómenos catalíticos se pueden diferenciar dos tipos: el primero, es considerado cuando los reactivos están en una fase diferente a la del catalizador (siendo éste sólido casi siempre) y el segundo cuando los reactivos y el catalizador están en la misma fase; denominándose por tal motivo catalizadores heterogéneos y homogéneos respectivamente, dependiendo del sistema en el cual sean empleados.

Una reacción catalítica heterogénea involucra el contacto de la fase fluida (gas ó líquido) con la superficie del catalizador, la adsorción física, la correspondiente interacción química entre las dos fases y la posterior desorción y difusión de los productos a la fase fluida.

De manera general puede decirse que tanto la actividad como la selectividad y en sí el tipo de interacción de un catalizador, dependerá en forma directa de la naturaleza de la fase activa que es utilizada.

Por este motivo, los catalizadores heterogéneos suelen clasificarse según las características de las fases activas que los componen. Así, pueden distinguirse dos grandes grupos. El primero lo forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, mientras que en el segundo están agrupados los sólidos carentes de electrones libres.

Dentro del primer grupo se encuentran: los metales, tales como el Pt y el Pd, que encuentran su mayor aplicación en -

reacciones de adición o eliminación de hidrógeno; los óxidos metálicos, tales como el  $V_2O_5$ , que por la facilidad con que intercambian oxígeno superficial, encuentran gran aplicación en reacciones de oxidación; las sales metálicas, como los sulfuros, que son estables en atmósferas reductoras, se utilizan en procesos de eliminación de azufre.

En el segundo grupo se encuentran los óxidos metálicos aisladores, los cuales presentan centros activos ácidos y centros activos básicos en su superficie. Estos catalizadores son de gran utilidad en procesos de isomerización y desintegración.

Debe distinguirse entre catalizadores máxicos y soportados. Los máxicos están exclusivamente constituidos por sustancias activas, aunque no por esto presentan centros activos en cualquier punto de su masa. Son ejemplos de estos catalizadores, el níquel de Raney, el platino de Adams, las zeolitas, etc.

En los catalizadores soportados, las especies activas están depositadas sobre un material que en principio se supone inerte. Ejemplos de estos catalizadores son platino sobre alúmina, níquel sobre kieselguhr, paladio sobre carbón, etc.

Originalmente la intención de soportar la fase activa fué solo propiciar un aumento en el área expuesta por dichas especies. La distribución de la fase activa se ve notablemente modificada cuando ésta se deposita sobre soportes de dicha naturaleza. Así mismo se ha encontrado la posible influencia, tanto física como química que ciertos soportes ejercen sobre los compuestos activos situados en la superficie, dándole características de bifuncional.

## IV.2 Catalizadores de Hidrodesulfuración.

Los catalizadores de hidrogenación-deshidrogenación que se utilizan para la eliminación de azufre, mediante hidrogenólisis del enlace C-S, generalmente son preparados de mezclas de Mo-Ni, Mo-Co, Mo-Ni-Co, W-Ni, W-Co, etc., soportados sobre un material de gran superficie, principalmente alúminas ( ver tabla No.3 ).

Más específicamente están constituidos por una mezcla de trióxido de molibdeno ( 10-20 %), óxido de níquel y/o óxido de cobalto ( 2-6 %), depositada sobre trióxido de aluminio activo, generalmente bajo la forma alotrópica *gamma*.

En la tabla No.3 se dan los tipos de catalizadores que se emplean en procesos de hidrodesulfuración.

## IV.3 Preparación de catalizadores de hidrodesulfuración.

Los métodos de preparación se basan fundamentalmente en dos sistemas ( véase esquema No. II):

Impregnación de Soportes y  
Mezcla de óxidos

IV.3.1 Impregnación de soportes.- El método de impregnación es el procedimiento general para preparar los catalizadores soportados. Este método consta de las etapas siguientes:

a) Evacuación del soporte poroso.- Generalmente el soporte se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones que puedan alterar sus propiedades fisicoquímicas.

Tabla No. 3 Catalizadores comerciales utilizados en procesos de eliminación de compuestos de azufre.

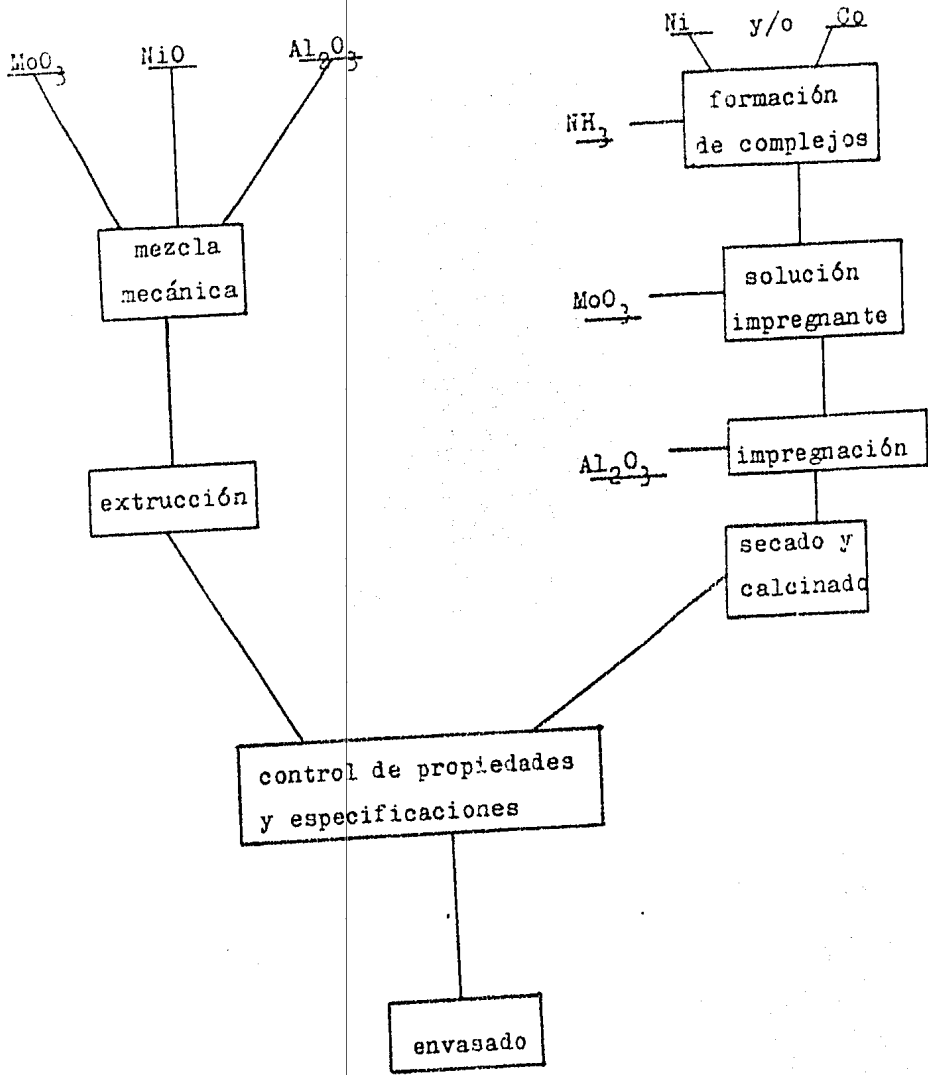
Sistema	Fase activa	Soporte	% en peso F. activa	A. 2 sup. m/g
Hidrodesulfuración y desnitrógenación de hidrocarburos	CoO MoO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co= 3 Mo= 9-15	160-330
Hidrodesulfuración y desmetalización de hidrocarburos	NiO MoO <sub>3</sub> como sulfuros	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni= 3-4 Mo= 15-17	190-300
Hidrodesulfuración, desnitrógenación y saturación de hidrocarburos	Ni-W como sulfuros	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni= 5-6 W= 10-19	150-230



Esquema No. II Preparación de Catalizadores de BDS.

Mezcla mecánica de óxidos.

Impregnación



b) Impregnación del soporte.- El soporte tratado, se pone en contacto con una solución acuosa de las sales de los metales en cuestión ( Mo, Co, Ni, etc. ), que se van a impregnar. En caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, se elimina el exceso de disolvente por evaporación.

c) Secado del catalizador.- Este paso se realiza a una temperatura entre 110-120°C.

d) Descomposición.- En la mayoría de los casos, la sal impregnada debe transformarse en el óxido correspondiente, sometiendo al catalizador a un tratamiento térmico de aproximadamente 2 horas a 400°C.

e) Activación.- Esta etapa depende del tipo de catalizador. En el caso de los catalizadores HDS, estos son pretratados con una corriente de H<sub>2</sub>S antes de ser utilizados, para transformar los óxidos activos a los correspondientes sulfuros a fin de activar el catalizador y al mismo tiempo evitar la posible reducción posterior de los óxidos metálicos al entrar en contacto con el hidrógeno.

IV.3.2 Mezcla de óxidos.- Este procedimiento es menos utilizado en la actualidad y consta de las siguientes etapas:

a) Formación de los óxidos: MoO<sub>3</sub>, NiO, CoO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. En caso de contar con las sales, la obtención de los óxidos se logra mediante un tratamiento térmico adecuado según el caso.

b) Mezcla mecánica de los óxidos.- Se realiza una mezcla de los óxidos metálicos según las proporciones requeridas en cada tipo de catalizador, con el soporte ( sílice-alúmi-

na ó alúmina).

c) Extrucción.- Con la mezcla anterior y un disolvente se forma una pasta de una consistencia tal, que permita su posterior moldeado.

d) Secado.- Una vez habiéndole dado al catalizador la forma deseada, se somete a un tratamiento de secado a  $110^{\circ}\text{C}$ .

e) Activación.- Etapa ya descrita en el método anterior.

#### IV.4 Propiedades de los Catalizadores de Hidrodesulfuración.

##### Propiedades Físicas.

En los reactores de lecho fijo, el catalizador debe soportar el peso de la columna que constituye la masa catalítica en el interior del reactor.

Los catalizadores deben también presentar una buena resistencia a la abrasión y erosión. El flujo de gas a través de la masa catalítica, las vibraciones y el manejo, provocan la formación de finos y como consecuencia altas caídas de presión en los sistemas.

Las características de la carga y del proceso en el que se emplean estos catalizadores, imponen a los mismos una morfología determinada, es decir, los catalizadores deben producirse con la forma y tamaño que resulten más convenientes a las particularidades del proceso, teniendo formas esféricas, trilobulares, tetralobulares, etc. cuyos tamaños pueden variar de  $1/32$  a  $1/8$  de pulgada.

En la tabla No. 4 se dan las especificaciones principales que deben considerarse en este tipo de catalizadores.

Tabla No. 4 Características de Catalizadores de HDS.

	Mo-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Diámetro de partícula (mm)	1.4-1.6	2-4	----
Presentación	esfera	esfera	extruido
Resistencia a la fractura (Kg)	3.7	8-10	8
Area superficial ( m <sup>2</sup> /g )	162	209	222
Contenido de Metales (% en peso):			
Molibdenu	9.6	9.5	9.5
Níquel	3.7	3.5	3.1
Cobalto	0.08	0.09	0.1
Fierro	-	0.03	0.05
Sodio	-	0.05	0.02

## Propiedades Químicas.

Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi invariantes frente al tiempo de utilización. La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados venenos, frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que ha de transformarse. En general el fenómeno de envenenamiento es un problema de selectividad de adsorción, es decir, los llamados venenos se adsorben fuertemente sobre el catalizador en forma preferencial, impidiendo así, que las moléculas de los reactivos tengan oportunidad de transformarse sobre los centros activos. En algunas ocasiones los venenos actúan como centros activos y catalizan la reacción a productos indeseables.

Existen otras sustancias llamadas promotores, cuya presencia en el catalizador, aún en pequeñas cantidades, aumentan la velocidad de reacción en forma considerable. Su acción es muy específica y su actividad catalítica se encuentra asociada a la actividad de otro metal.

Los promotores cambian la estructura y composición química de la fase activa, su papel se reduce posiblemente a la síntesis de centros activos de nueva naturaleza química sobre la superficie del catalizador.

### IV.5 Envenenamiento, envejecimiento y regeneración.

La actividad de un catalizador, es decir, el número de moles de reactivo que es capaz de transformar por unidad de tiempo y por unidad de masa ( actividad específica) tiende a disminuir reversible e irreversiblemente con el uso.

Esta variación decreciente y continua de la actividad del catalizador se denomina desactivación.

Entre las causas más comunes que producen desactivación se encuentran:

**Envenenamiento.**— Producido por la reacción química entre los distintos componentes del catalizador y las impurezas contenidas en la carga. Por lo general estas impurezas son metales como fierro, vanadio, níquel, cobre y plomo (contaminantes naturales del crudo), aunque el fierro puede proceder también de torres y tuberías a causa de la corrosión y erosión de dichos equipos.

La presencia de estos metales en el catalizador ocasiona reacciones indeseables como condensación y deshidrogenación ocasionando así el aumento de la producción de coque (carbón) y disminución en el rendimiento de la gasolina. Este efecto se denomina envenenamiento del catalizador y es irreversible.

Existe otro tipo de envenenamiento también llamado sinte-rizado ó colapso térmico, el cual se debe a un sobrecalentamiento de la masa catalítica, que provoca que la estructura porosa se convierta en un conglomerado de gran tamaño con la consiguiente disminución de su área superficial. La presencia de metales alcalinos tales como el sodio, algunas veces provenientes de la carga, también pueden provocar este fenómeno ya que reaccionan con la alúmina formando compuestos, que a las condiciones de operación funden y bloquean la porosidad del soporte. Este es un fenómeno irreversible.

**Envejecimiento y regeneración.**— Otra de las causas de desactivación es el envejecimiento y consiste en la obstrucción de los sitios activos del catalizador por el depósito

de carbón y azufre. Dicha desactivación es temporal y puede eliminarse removiendo estos depósitos por oxidación con aire a temperaturas controladas. Esta operación recibe el nombre de regeneración. Cada regeneración produce un catalizador menos activo que su predecesor, por lo que a medida que el catalizador va envejeciendo requiere ser regenerado con mayor frecuencia hasta que ya no resulta costeable renovarlo y se prefiere emplear catalizador nuevo.

V. METODOS DE EXTRACCION Y RECUPERACION DE METALES.



Dada la demanda que tienen los catalizadores de hidrodesulfuración, como ya se planteó en el inicio del presente trabajo, el desecho de dichos catalizadores es muy grande. Este desecho ya no tiene ninguna aplicación práctica como tal y considerando el costo actual tan solo de los óxidos de molibdeno y níquel, se buscó la forma de recuperar dichos óxidos.

La información referente a la recuperación de molibdeno y otros metales en catalizadores base alúmina, utilizados en distintos procesos de refinación, se ha publicado principalmente en Alemania y Japón durante los últimos 15 años.

En 1970 se publicó un experimento<sup>3</sup> relativo a la recuperación específica de molibdeno en catalizadores agotados que contenían óxidos de fierro y molibdeno. El método consta de las etapas siguientes: pulverización, calcinación del polvo de catalizador y tratamiento del catalizador calcinado con hidróxido de amonio. De esta forma se obtiene una solución amoniacal de molibdeno, la cual puede utilizarse directamente en la preparación de un nuevo catalizador, mediante la técnica de impregnación. Cuando el catalizador contiene níquel y cobalto, se somete a un pretratamiento ácido para solubilizar estos metales. Este tratamiento tiene el inconveniente de "arrastrar" molibdeno, disminuyendo así su rendimiento de recuperación.

Por otra parte, Brickson y colaboradores<sup>3</sup> en 1970, trabajaron en la recuperación de metales (molibdeno y/o vanadio y cobalto y/o níquel) soportados en alúmina. El método comprende primeramente un tratamiento con un fluido (agua ó aire) a través del lecho del catalizador, con el objeto de remover los finos de óxido de fierro adheridos a la superficie de éste. La presencia de fierro no es intencional, ya que se deposita superficialmente durante el transporte del catalizador ó bien du

rante el procesamiento ( proveniente del equipo ó de la carga).

Posteriormente el catalizador es tratado con un gas que con tenga oxígeno a altas temperaturas con el objeto de remover el carbón depositado durante el proceso.

Por último se hace circular una solución acuosa de un ácido mineral para solubilizar los metales soportados. Repetidos tratamientos con ácido y subsecuentes lavados con agua pueden proporcionar una alúmina relativamente pura para diversos usos. - Las soluciones ácidas se tratan químicamente para recuperar -- los metales solubilizados.

Gutnikov<sup>10</sup> presenta un método eficiente y barato para la recuperación simultánea de molibdeno, níquel y vanadio de catalizadores usados en hidrorefinación, el cual se describe brevemente: el catalizador se somete a una calcinación con un gas rico en oxígeno para eliminar por combustión la materia carbonácea y sulfurosa depositada en éste. Después se mantiene en contacto con una solución acuosa de amoníaco y una sal de amonio para solubilizar los metales. El níquel es recuperado como un complejo amoniacal y el vanadio y molibdeno en forma de vanadatos y molibdatos, los cuales posteriormente se transforman a óxidos por descomposición química. El molibdeno se recupera en un 90 %, mientras que el vanadio y níquel presentan cierta resistencia a la solubilización, logrando recuperarlos en un 65 % .

En 1973 Lewiston<sup>11</sup> propone un método de recuperación de vanadio, molibdeno y alúmina en catalizadores usados en procesos de hidrodesulfuración. El proceso de recuperación comprende una etapa en la cual se elimina el carbón, después una fusión alcalina para convertir el vanadio y molibdeno en especies solubles, las cuales se remueven mediante reflujo con agua. La -

solución resultante es tratada con sulfato de amonio para formar metavanadato de amonio insoluble y de la solución remanente se recupera por precipitación el molibdeno, como tetramolibdato de amonio. Por otra parte, el residuo sólido resultante del reflujo con agua, es tratado con sosa en autoclave para disolver el aluminio y posteriormente por separado formar un gel de hidróxido de aluminio. Por último, éste hidróxido es tratado térmicamente para formar el óxido de aluminio.

El residuo del tratamiento caústico que consiste básicamente de níquel y/o cobalto se puede someter posteriormente a un tratamiento de reducción para la recuperación de dichos metales.

Castagna y colaboradores<sup>12</sup> publican en 1978 un experimento en el que proponen la recuperación de molibdeno exclusivamente. Este método consiste en tratar el catalizador de desecho con una solución acuosa de carbonato de sodio, posteriormente se calcina a 600-800°C para hacer efectiva la solubilización, después de lo cual se enfria a una temperatura de 70°C y se lava con agua caliente para "arrastrar" el molibdato de sodio.

La solución de molibdato de sodio se mantiene a 30°C y se ajusta al pH el 55 % manteniendo el pH entre 5-6 para precipitar el molibdeno como ácido molibdico.

Se reporta un rendimiento del 85 %.

En 1982 Setenik<sup>13</sup> presentó un método de recuperación de molibdeno, vanadio y alúmina en catalizadores de hidrosulfuración. En este método el catalizador se muele a un tamaño de partícula conveniente para facilitar el contacto gas-sólido en las etapas subsecuentes. El material pulverizado es calcinado con corriente de aire a 600°C en un horno rotatorio para remover los depósitos de azufre y carbón; entonces el cataliza-

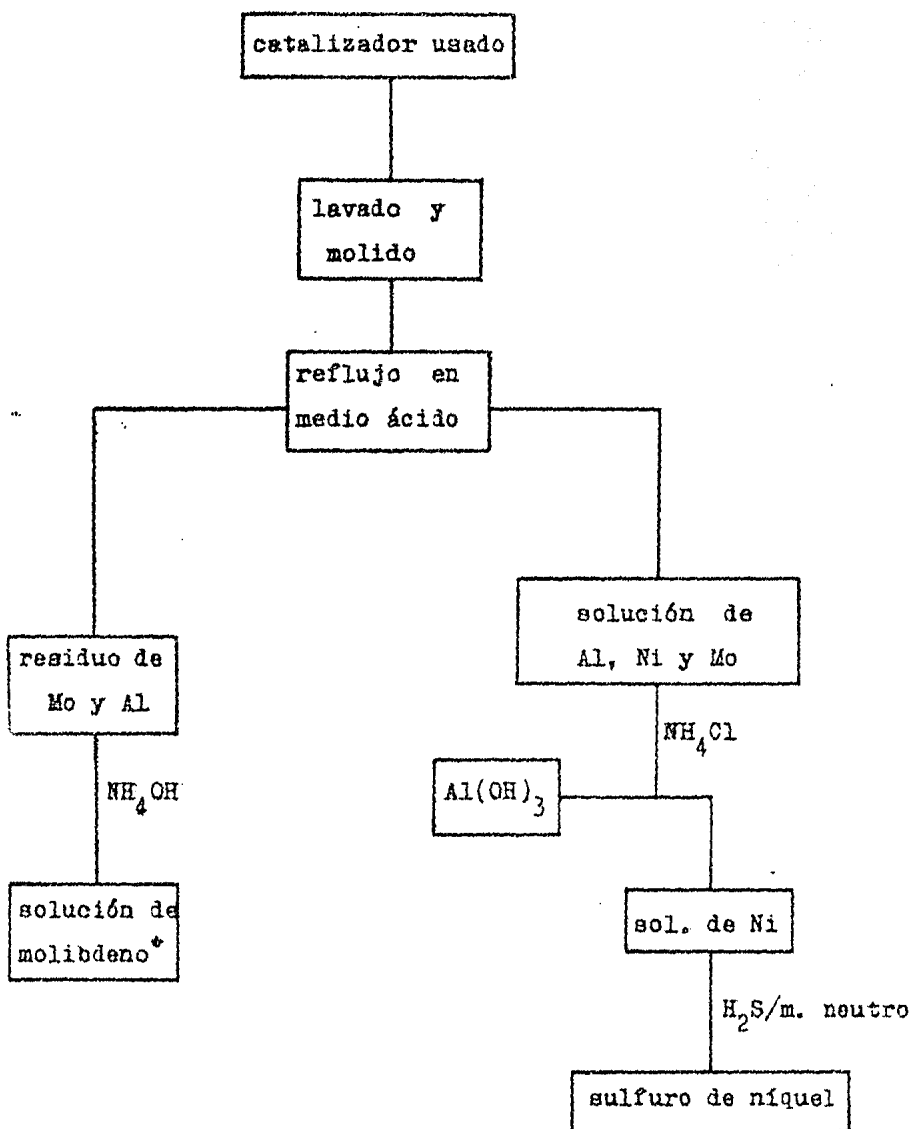
Por calcinado es mezclado con carbonato de sodio. Dicha mezcla es nuevamente calcinada a  $750^{\circ}\text{C}$  para convertir los óxidos de molibdeno y vanadio en molibdato y vanadato de sodio respectivamente. El producto de esta segunda calcinación es lixiviado en agua a  $100^{\circ}\text{C}$  para solubilizar el molibdeno y vanadio. La solución de esta lixiviación es tratada con cloruro de amonio a  $80^{\circ}\text{C}$  para precipitar el vanadio en forma de vanadato de amonio, el cual es filtrado, lavado y calcinado para obtener pentóxido de vanadio. El filtrado de dicha precipitación es tratado a -- temperatura ambiente con cloruro de calcio para formar el molibdato de calcio, el cual se lava y se seca a una temperatura de  $100-110^{\circ}\text{C}$ .

Por otra parte el residuo de cobalto y níquel, de la lixiviación inicial, se somete a una digestión con solución caústica de óxido de sodio en autoclave ( a  $250^{\circ}\text{C}$  y 500 psi ) para disolver la alúmina; después la solución de alúmina es tratada con anhídrido carbónico para que precipite un compuesto denominado "dawsonite de sodio", el cual puede emplearse como materia prima en la fabricación de alúmina.

Haciendo una selección de los aspectos más importantes de estos trabajos previos, se establecieron tres posibles vías de recuperación de molibdeno y níquel, las cuales se muestran en los esquemas No.s III, IV y V.

Esquema No. III Recuperación de Mo y Ni de Catalizadores HDS.

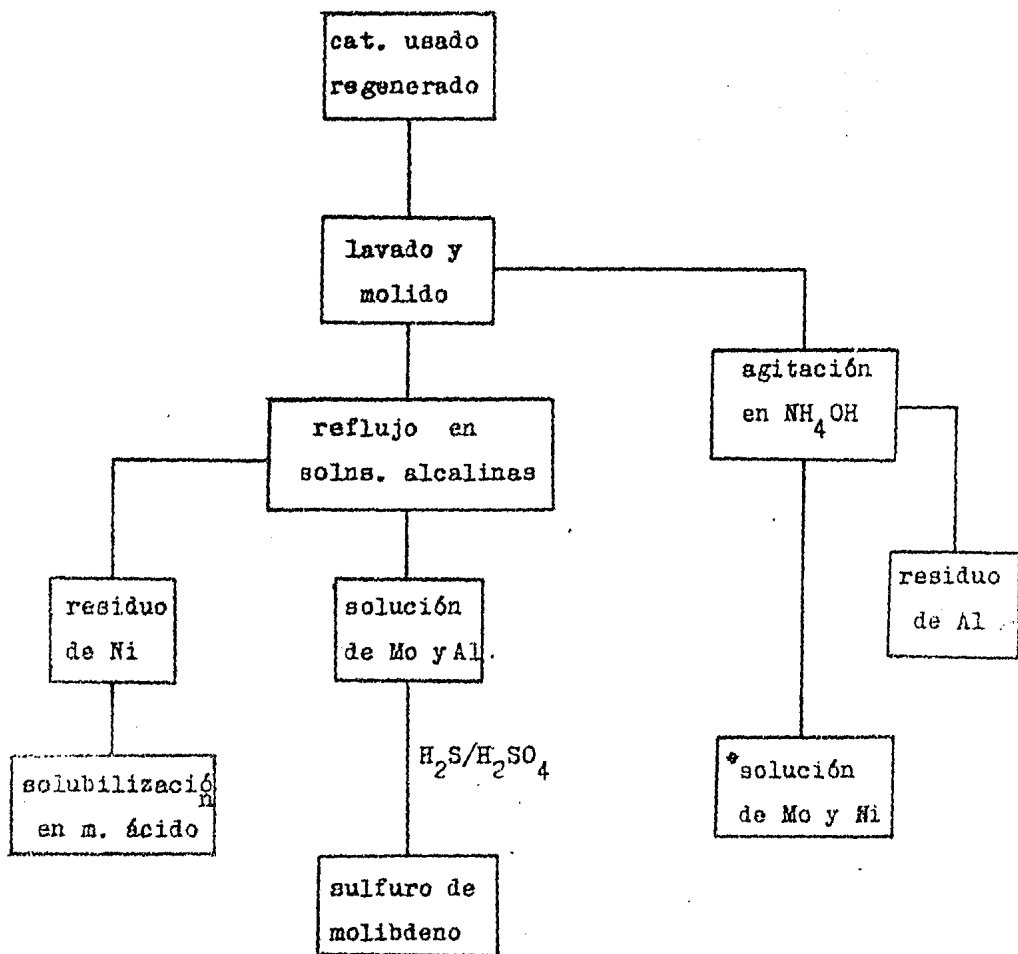
Tratamiento preliminar: Acido.



\* para utilizarse directamente en la preparación de cat. HDS.

Esquema No. IV Recuperación de Mo y Ni en Catalizadores HDS.

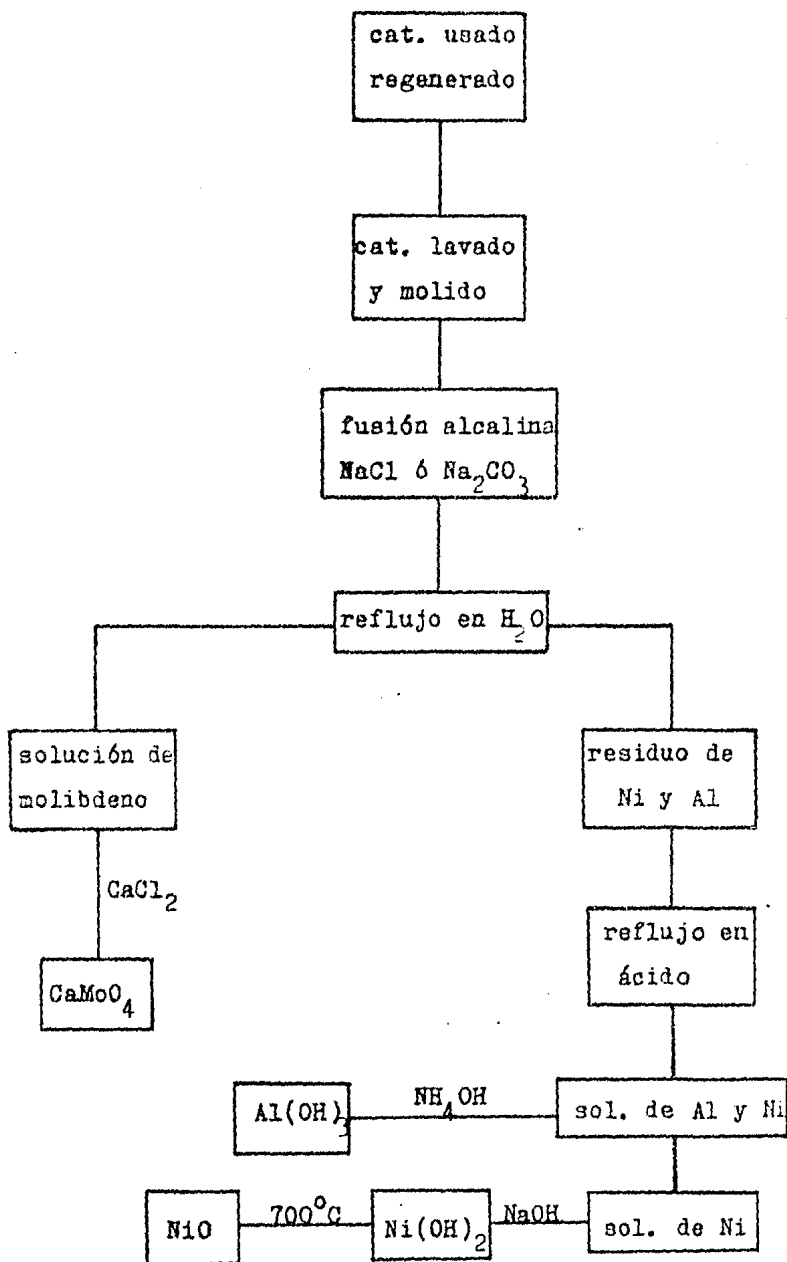
Tratamiento preliminar: Básico.



\* para emplearse directamente en la preparación de nuevos cat.

Esquema No.V Recuperación de Mo y Ni en Catalizadores HDS.

Tratamiento preliminar: Fusión Alcalina.



VI. PARTE EXPERIMENTAL.



## VI.1. Material Utilizado.

Para la realización de las lixiviaciones, determinaciones y recuperaciones, se utilizó material convencional de laboratorio, tal como:

matraz bola	embudos büchner
refrigerantes	matraz kitazato
canastillas de calentamiento	filtros gooch
reóstato	fibra de asbesto

Para las determinaciones realizadas en el Laboratorio de - Absorción Atómica se empleó:

espectrómetro de absorción atómica modelo 403 de Perkin E.  
lámparas de cátodo hueco de los elementos a determinar de Perkin Elmer.

Los reactivos utilizados fueron marca "Baker Analyzed" y agua desmineralizada.

## VI.2. Pretratamiento del Catalizador.

Las características del catalizador a tratar se indican en - la tabla No. 5.

Dicho catalizador ha sido regenerado en atmósfera oxidante con lo cual se ha eliminado la materia carbonácea depositada en su superficie.

Como se observa en la tabla No. 5, la principal causa de su desactivación es la disminución de área superficial.

Tabla No. 5 Características del Catalizador de desecho.

	sucio	lavado
Diámetro de partícula ( mm )	2-4	2-4
Presentación	esfera	esfera
Resistencia a la Fractura ( Kg )	9.1	7
Area Superficial ( m <sup>2</sup> /g )	130	165
Contenido de Metales (% en peso):		
Molibdeno	8.6	8.4
Níquel	3	2.7
Cobalto	0.07	0.05
Hierro	0.13	0.03
Sodio	0.22	0.13

El pretratamiento consiste en:

- lavado del catalizador en un "baño" de ultrasonido para eliminar las partículas finas de óxido de hierro que cubren la superficie del mismo. Este lavado eliminó más del 75 % de óxido de hierro ( ver tabla No. 5 ).
- Molienda del catalizador para aumentar el área de contacto con el agente lixiviante.

### VI.3 Solubilización de Molibdeno.

En primer término se procedió a recuperar molibdeno, siendo éste, el que se encuentra en mayor proporción de los dos metales a recuperar, para lo cual se realizaron diversas pruebas de solubilización.

La solubilización de molibdeno, de acuerdo a lo encontrado en la literatura<sup>8,14</sup> está en función de la formación de la especie soluble molibdato ( $\text{MoO}_4^-$ ); siendo en medio ácido recuperable en forma de ac. molibdico<sup>12</sup> y en medio alcalino como molibdato de amonio ó molibdato de calcio.

Para encontrar las condiciones óptimas de solubilización de molibdeno, se realizaron lixiviaciones en soluciones ácidas ( ac. clorhídrico y ac. nítrico ), en soluciones alcalinas ( hidróxido de sodio y carbonato de sodio ) y fusiones alcalinas ( cloruro de sodio y carbonato de sodio ) seguidas de reflujo en agua.

Las concentraciones del lixiviante empleadas, se variaron de 5-20 % en peso; en el caso de las lixiviaciones con NaOH, los tiempos de reflujo fueron entre 2-18 hrs. y las relaciones catalizador/solución, de 1/5 a 1/15.

En las fusiones alcalinas, se colocó una muestra del cata

lizador mezclada con el 6 % del "fundente" en una cápsula de porcelana y se calcinó durante dos horas a una temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$  en una mufla, siendo posteriormente sometida a reflujo en agua durante 6 hrs. y guardando una relación catalizador/solución de 1/5.

Por último, tanto las soluciones resultantes de lixiviación directa, así como las precedidas de fusión alcalina, son filtradas y aforadas a volúmenes convenientes para realizar las determinaciones gravimétricas de molibdeno como molibdato de plomo.

En las tablas No. 6, 7 y 8 se muestran los % de remoción de molibdeno para las distintas condiciones de lixiviación. La gráfica No. 1 muestra los resultados más representativos de forma comparativa.

### VI.3.1. Recuperación de Molibdeno.

Para la remoción de molibdeno se eligió la lixiviación con solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 5 %, ya que en estas condiciones se consigue solubilizarlo con buen rendimiento, quedando en el catalizador níquel y aluminio ( ver tabla No. 8 ), por lo que se procedió de la siguiente manera :

Se tomó una muestra de catalizador "pretratado" y se sometió a reflujo con dicha solución por un tiempo aproximado de 6 hrs. y guardando una relación cat/sol de 1/5, se filtró y se procedió a su recuperación ( en estas condiciones el molibdeno se transforma de óxido de molibdeno a molibdato de sodio ) por dos métodos diferentes:

Tabla No.6 Condiciones de Lixiviación Acida y % de Remoción.

Experimento	1	2	3	4
Tipo de Extracción	liq	liq	liq	liq
Sol. de Lixiviación y conc. (% en peso)	HCl 7.4	HCl 3.7	HCl 1.85	HNO <sub>3</sub> 19 <sup>3</sup>
Relación cat/sol (g/ml)	1/5	1/5	1/5	1/5
Temperatura (°C)	92	92	92	92
Tiempo de reflujo ( hrs. )	6	6	6	6
Remoción de Metales: ( % )				
Moibdeno *	22	7.5	2	30
Níquel *	74	58	56.4	74
Aluminio *	23	5.6	3	3.7

\* Determinaciones hechas por el Lab. de Absorción Atómica.

Tabla No. 7 Condiciones de Lixiviación Alcalina y % de Remoción

Experimento	5	6	7	8	9	10
Tipo de Extracc.	liq	liq	liq	liq	liq	liq
Sol. de Lixiviación y conc. ( % en peso)	NaOH 20	NaOH 10	NaOH 10	NaOH 10	NaOH 10	NaOH 10
Relación cat/sol ( g/ml )	1/5	1/5	1/5	1/5	1/10	1/15
Temperatura (°C)	92	92	92	92	92	92
Tiempo de reflujo (hrs.)	6	6	2	18	6	6
Remoción de Metales: ( % )						
Molibdeno *	78.5	78.5	75.6	81.4	75.6	78.5
Níquel **	<u>neg</u> tiva	<u>neg</u> tiva	<u>neg</u> tiva	<u>neg</u> tiva	<u>neg</u> tiva	<u>neg</u> tiva
Aluminio **	<u>posi</u> tiva	<u>posi</u> tiva	<u>posi</u> tiva	<u>posi</u> tiva	<u>posi</u> tiva	<u>posi</u> tiva

\*determinación gravimétrica como molibdato de plomo.

\*\*pruebas cualitativas con dimetilglioxima y acidulando resp.

Tabla No. 8 Condiciones de Lixiviación Alcalina y % de Remoción.

Experimento	11	12	13	14	15	16
Tipo de Extracc.	liq	liq	liq	liq	fusión	fusión
Sol. de Lixivia ción y conc. ( % en peso)	NaOH 5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5	NaCl 6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -	NaCl -
Relación cat/sol ( g/ml )	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5
Temperatura ( °C )	92	92	92	92	92*	92*
Tiempo de reflujo ( hrs. )	6	6	6	6	6	6
Remoción de Metales: ( % )						
Molibdeno **	78.5	71.2	71.2	4.4	48	36.4
Híquel ***	nega tiva	nega tiva	nega tiva	posi tiva	nega tiva	nega tiva
Aluminio ***	posi tiva	lig. posi tiva	nega tiva	posi tiva	nega tiva	nega tiva

\* las fusiones se realizaron a 850°C.

\*\* Determinaciones gravimétricas como molibdato de plomo.

\*\*\* Pruebas cualitativas con dimetilglioxima y acidulando resp.

-- Como Oxido de Molibdeno.

Este método tiene la ventaja de que como óxido el molibdeno es directamente utilizable en la elaboración de nuevo catalizador.

La solución anterior se trata con solución de ac. sulfúrico con el objeto de eliminar el carbonato en forma de  $\text{CO}_2$ . -- Posteriormente, se le adiciona hidróxido de amonio ( a pH 9 ) y se le hace pasar una corriente de ácido sulfhídrico, hasta que la solución adquiriera un color rojo, que indica la saturación de la solución, en dicho punto se acidula con una solución de ac. sulfúrico, hasta la precipitación completa de el sulfuro de molibdeno ( pH 1-2 ), se filtra y se lava con agua desmineralizada hasta quedar libre de sulfatos ( no enturbie una solución saturada de cloruro de bario ). Se seca el precipitado a una temperatura de  $100-110^\circ\text{C}$  y se calcina cuidadosamente a  $520^\circ\text{C}^{16}$ , con lo que se efectúa la transformación a óxido de molibdeno.

Dicho producto se envía al laboratorio de Absorción Atómica para determinar su pureza. Ver resultados en la tabla - No. 10.

- Como Acido Molibdico.

Una alternativa más, para la recuperación de molibdeno, es la formación de ácido molibdico, que se menciona enseguida:

Una alícuota de la solución de molibdato es calentada a  $30^\circ\text{C}$ , se le adiciona lentamente y con agitación una solución de ac. nítrico al 55% ( manteniendo el pH en 5-6 ), hasta la formación de un precipitado de color amarillo de ac. molibdi-



co, el cual se filtra, se lava y se seca a una temperatura de 100-110°C.

#### VI.4. Solubilización de Níquel.

Después de haber eliminado el molibdeno del catalizador, se buscaron las condiciones adecuadas para la solubilización del níquel.

De la tabla No. 6 se observa, que en soluciones ácidas hay una buena solubilización de níquel, lo que no sucede en soluciones alcalinas ( tablas No. 7 y No. 8).

Se realizaron pruebas de solubilización en soluciones de ac. sulfúrico e hidróxido de amonio a dos concentraciones cada una.

Los tiempos de reflujo fueron de 6 hrs., las relaciones catalizador/solución fueron de 1/5 y la temperatura ; para el ácido sulfúrico de ebullición y para el hidróxido de amonio, ambiente.

En la tabla No. 9 se dan las condiciones de lixiviación y los porcentajes de remoción.

##### VI.4.1. Recuperación de Níquel.

Como se aprecia en la tabla No. 9 y gráfica No. 1, la solubilización de níquel en hidróxido de amonio, aún cuando no solubiliza aluminio, no da tan buenos resultados como los que proporcionan las soluciones de ac. sulfúrico. Eligiéndose estas últimas para proceder a la recuperación.

Se plantearon tres posibles formas de recuperación, teniendo en cuenta que se tiene presente un alto contenido de aluminio ( alrededor de 20%). Al residuo sólido de la lixiviación

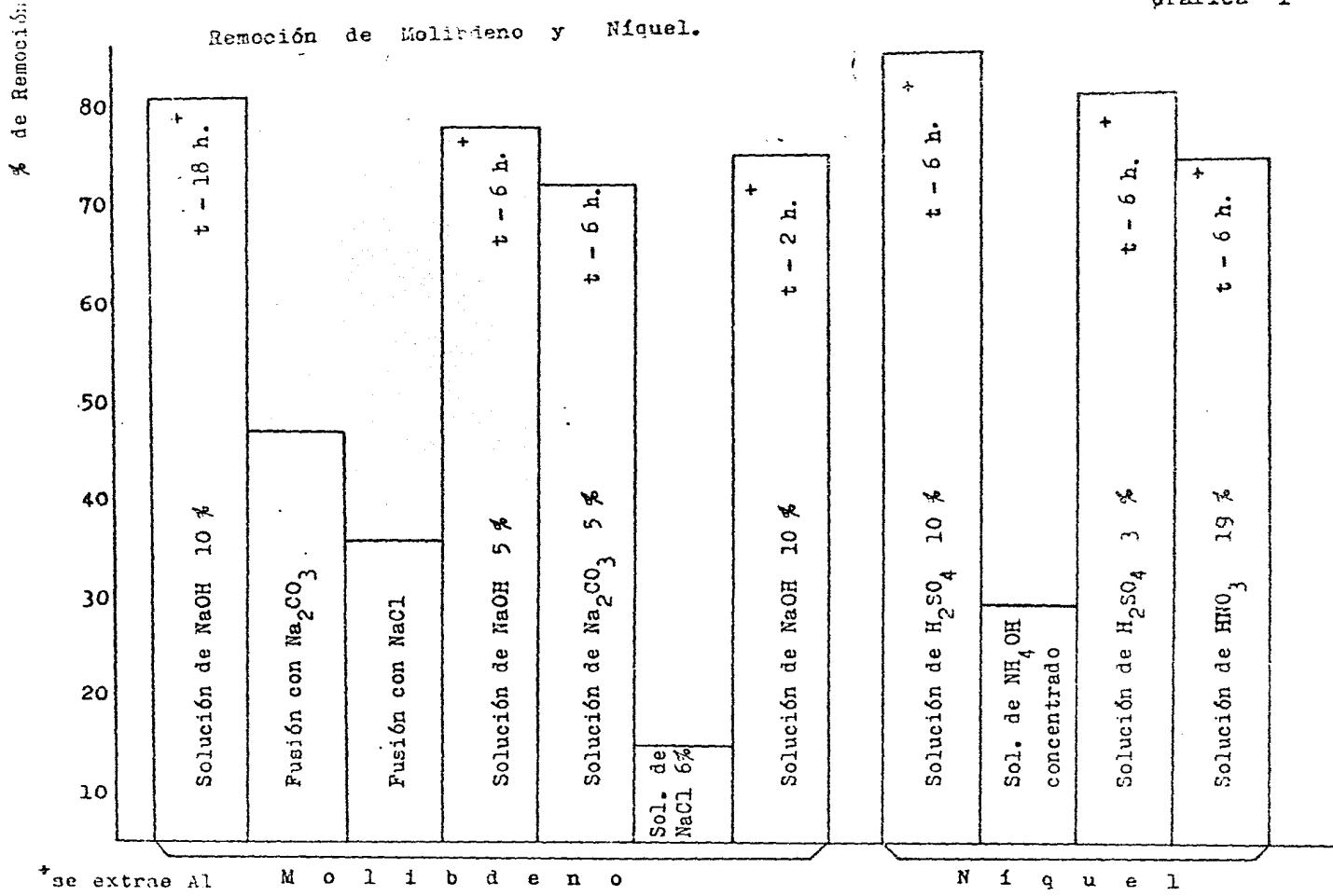
Tabla No. 9 Condiciones de Lixiviación y % de Remoción de Níquel.

Experimento	1	2	3	4	5	6
Tipo de Extracc.	liq	liq	liq	liq	liq	liq
Sol. de Lixiviación y conc. ( % en peso)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 9.8	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.9	NH <sub>4</sub> OH 15	NH <sub>4</sub> OH 15 + CO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH 30	NH <sub>4</sub> OH 30 + CO <sub>2</sub>
Relación cat/sol ( g/ml )	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5
Temperatura ( °C )	92	92	24	24	24	24
Tiempo de reflujo ( hrs. )	6	6	6	6	6	6
Remoción de Metales:						
Níquel *	86	81	negativa	19	11	22
Aluminio **	positiva	positiva	negativa	negativa	negativa	negativa

\*determinaciones realizadas con EDTA y dimetilglioxima.

\*\*pruebas cualitativas neutralizando.

## Remoción de Molibdeno y Níquel.



con carbonato de sodio (donde se removió molibdeno), se le sujeta a reflujo con solución de  $H_2SO_4$  al 10 % a las condiciones antes mencionadas. Se separa la solución del residuo aluminoso mediante filtración ó sedimentación, dividiéndose en tres porciones para seguir los procedimientos que a continuación se mencionan:

#### A) Eliminación de aluminio como hidróxido.

La precipitación del hidróxido de aluminio se realiza en medio básico con hidróxido de amonio, permaneciendo el níquel soluble en forma de complejo amoniacal.

Se agrega hidróxido de amonio manteniendo el pH entre 6 y 7.5 para formar así el gel de hidróxido de aluminio, el cual se separa por filtración. Se lava con agua desmineralizada, reuniendo todas las soluciones de lavado con la solución amoniacal. A ésta se le adiciona hidróxido de sodio hasta formar el precipitado de hidróxido de níquel, se filtra, se lava con agua desmineralizada, se seca y se calcina en una cápsula de porcelana a  $700^{\circ}C$  para convertirlo en óxido de níquel.

#### B) Precipitación directa del níquel como hidróxido.

A otra porción, se le adiciona hidróxido de sodio en lentejas hasta pH 14, pH en el cual el aluminio se encuentra en forma soluble; donde el níquel forma el hidróxido insoluble, el cual se filtra, se lava y se seca a  $100-110^{\circ}C$  para después calcinarlo como se mencionó antes.

#### C) Precipitación directa del níquel como sulfuro.

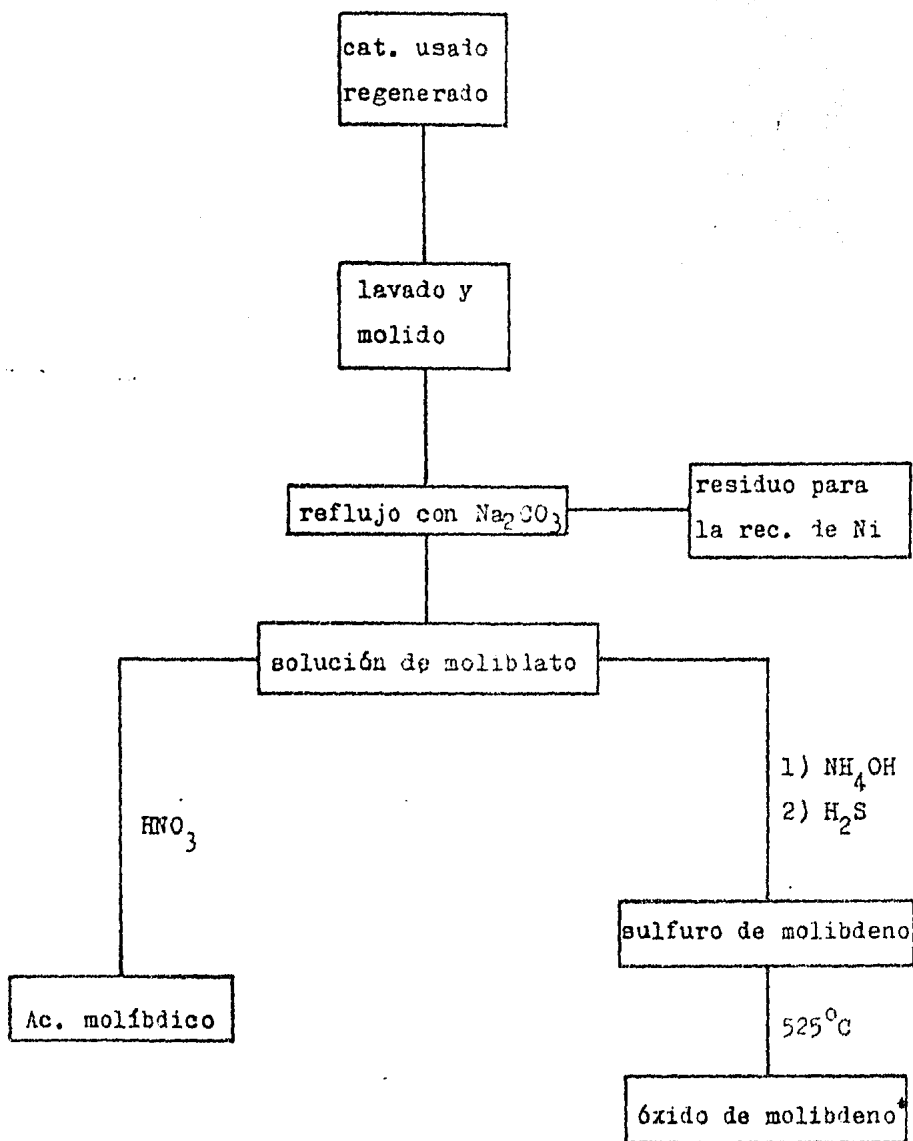
El pH adecuado para la formación de sulfuro de níquel es

neutro o ligeramente acidificado ( con ac. acético), ya que a pH s mayores de 7 el níquel forma el hidróxido insoluble. Ba jo estas condiciones el aluminio se encuentra en forma insolu ble, lo que dificulta la precipitación del sulfuro de níquel; siendo por esta razón que se procedió a realizar la precipita ción del sulfuro de níquel en medio fuertemente alcalino (es- tando el aluminio soluble).

La solución se satura con una corriente de  $H_2S$ , adicionando posteriormente hidróxido de sodio hasta alcanzar un pH de 14. El sulfuro formado, se filtra, se lava, se seca y se calcina a  $700^{\circ}C$  hasta que ya no se perciba olor a dióxido de azufre.

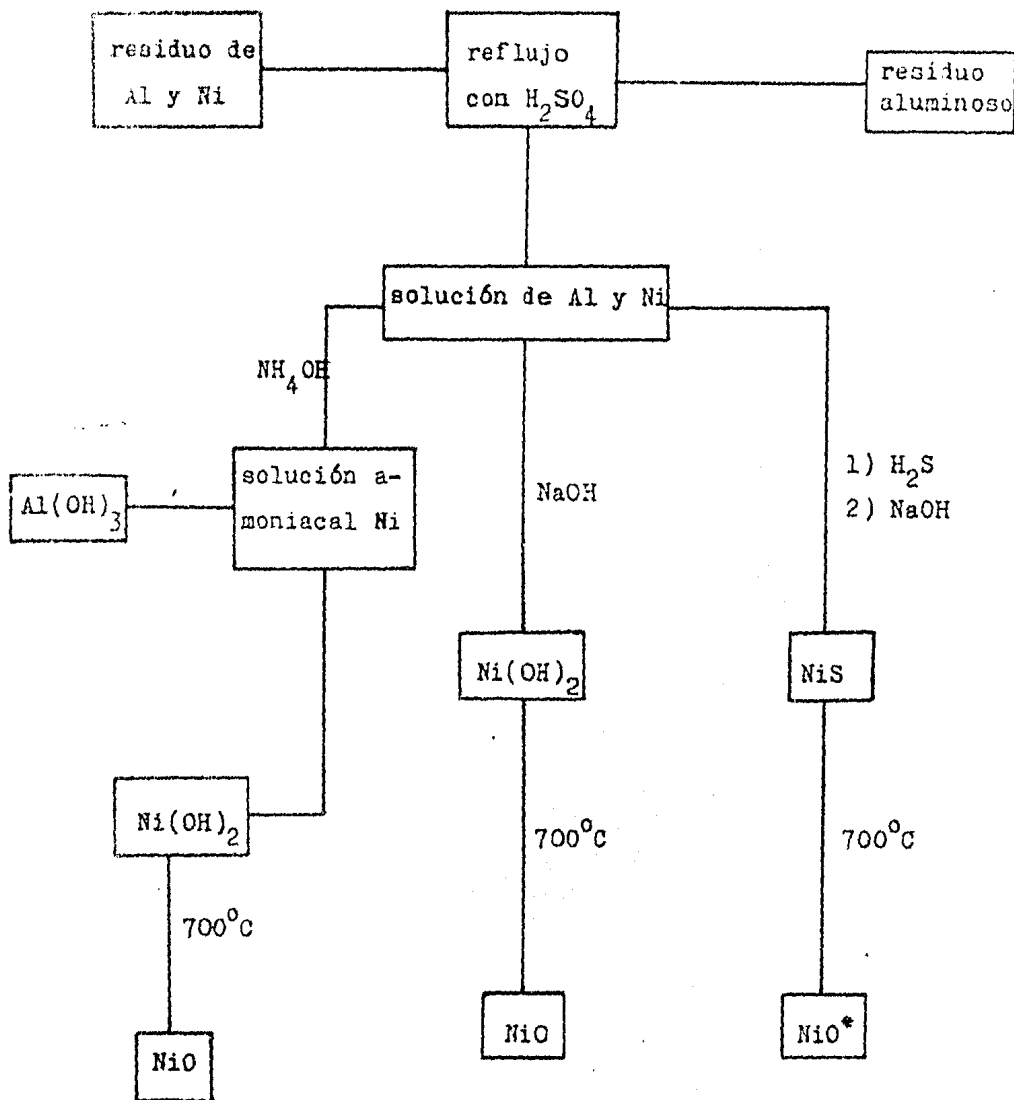
El residuo consiste en óxido de níquel, cuya pureza se --- muestra en la tabla No. 11 .

Esquema No. VI Recuperación de Molibdeno.



\* procedimiento más conveniente.

Esquema No.VII Recuperación de Níquel.



\* procedimiento más conveniente.

## VII. DISCUSION Y RESULTADOS.



Tabla No. 10 Pureza del Oxido de Molibdeno Recuperado.

*Aluminio	350	ppm	(	peso	)
*Cobalto	7	"	"	"	"
*Fierro	100	"	"	"	"
*Sodio	190	"	"	"	"
*Níquel	77	"	"	"	"
**Azufre	0.01	%			

\* Determinados en el Lab. de Absorción Atómica del IMP.

\*\* Determinado por el Lab. de Vía Húmeda del IMP.

Tabla No. 11 Pureza del Oxido de Níquel Recuperado.

*Aluminio	16 ‰ ( peso )
*Cobalto	0.8 "
*Fierro	0.2 "
*Sodio	3.2 "
*Molibdeno	1.4 "
**Azufre	3 ‰

\* Determinados en el Lab. de Absorción Atómica del IMP.

\*\* Determinado en el Laboratorio de Vía Húmeda.

Como se puede observar en la tabla No. 6 ( cap. anterior), un tratamiento ácido no ofrece ninguna selectividad en la solubilización de metales. En general se percibe que el níquel es más soluble en este medio ( 74 % de remoción), que el aluminio y el molibdeno ( 30 % de remoción c/u).

En las fusiones alcalinas ( exp. 15 y 16 de la tabla No.8 del cap. anterior), seguidas de reflujo en agua, se tiene selectividad para la solubilización de molibdeno, pero la remoción no es buena, ya que no es mayor al 50 %.

En las tablas No. s 7 y 8, se tiene que en soluciones de hidróxido de sodio la remoción de molibdeno es superior que en las soluciones de carbonato de sodio ( 5-7 % más), siendo más selectiva en las últimas, ya que en las primeras hubo solubilización de aluminio.

Con respecto a la variación de las condiciones de operación: tiempo, concentración y relación catalizador/solución, no se tienen efectos significativos. Se observa solo un ligero aumento en el porcentaje de remoción al aumentar el tiempo de reflujo ( 75 % para 2 hrs. y 81 % para 18 hrs.).

En la solubilización de níquel hubo también variados porcentajes de remoción, como se observa en la tabla No. 9 y - en la gráfica 1. En hidróxido de amonio se tiene selectividad para la solubilización de níquel, pero la remoción no llega al 30 % ; en cambio en soluciones de ácido sulfúrico se alcanzan remociones superiores al 80 % pero con la solubilización del aluminio también.

En cuanto a la recuperación de molibdeno; la formación del óxido vía sulfuro da una precipitación cuantitativa, comparada con la formación del ácido molibdico que solo se produce con un rendimiento del 50 %.

La pureza con la que se obtiene el óxido de molibdeno es bastante buena como se puede ver en la tabla No. 10.

De las opciones propuestas para la recuperación de níquel, se observa que la más conveniente es la formación del óxido vía sulfuro, por ser más cuantitativa ( las aguas residuales no contienen níquel), más estable que el hidróxido de níquel y porque no hay pérdida, ya que no se elimina primeramente el aluminio y por lo tanto no hay " arrastre" de níquel. Este óxido de níquel no se logra obtener con una pureza muy buena como puede observarse en la tabla No. 11.

En la tabla No. 12 se da el costo<sup>24</sup> de las materias primas empleadas en la recuperación de molibdeno y níquel, tomando como base una tonelada de catalizador de desecho.

Tabla No. 12 Costo de las Materias Primas empleadas en la Re-  
cuperación de Molibdeno y Níquel.

Base: 1 tonelada de Catalizador.

Molibdeno:

<u>Materia Prima</u>	<u>Costo (dóls/Kg)</u>	<u>Cantidad (Kg)</u>	<u>Total (dóls)</u>
Carbonato de sodio	.373	250	93.2
Ac. sulfúrico	.034	237	8
Hidróxido de amonio	.210	103	21.6
			<u>\$ 122.8</u>

Níquel:

<u>Materia Prima</u>	<u>Costo (dóls/Kg)</u>	<u>Cantidad (Kg)</u>	<u>Total (dóls)</u>
Ac. sulfúrico	.034	276	9.4
Hidróxido de sodio	.235	257	60.4
			<u>\$ 69.8</u>

VIII. CONCLUSIONES.

1) Las condiciones óptimas para la remoción de molibdeno fueron utilizando solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 5 %, que aunque no ofreció el máximo rendimiento ( 71 % ), si fué bastante selectivo, lográndose evitar la solubilización de aluminio y por consiguiente las interferencias que éste provoca.

2) La forma de recuperación de molibdeno elegida fué en forma de óxido de molibdeno, por presentar el mayor rendimiento ( casi 100 % ), sobre la formación de ac. molibdico ( 50%).

3) En cuanto a la pureza del producto, se puede decir que es aceptable, ya que no rebasa los límites nocivos ( ver tabla No. 4 ) en cuanto a contenido de fierro y sodio y por lo tanto puede ser utilizado en la preparación de nuevos catalizadores de hidrosulfuración.

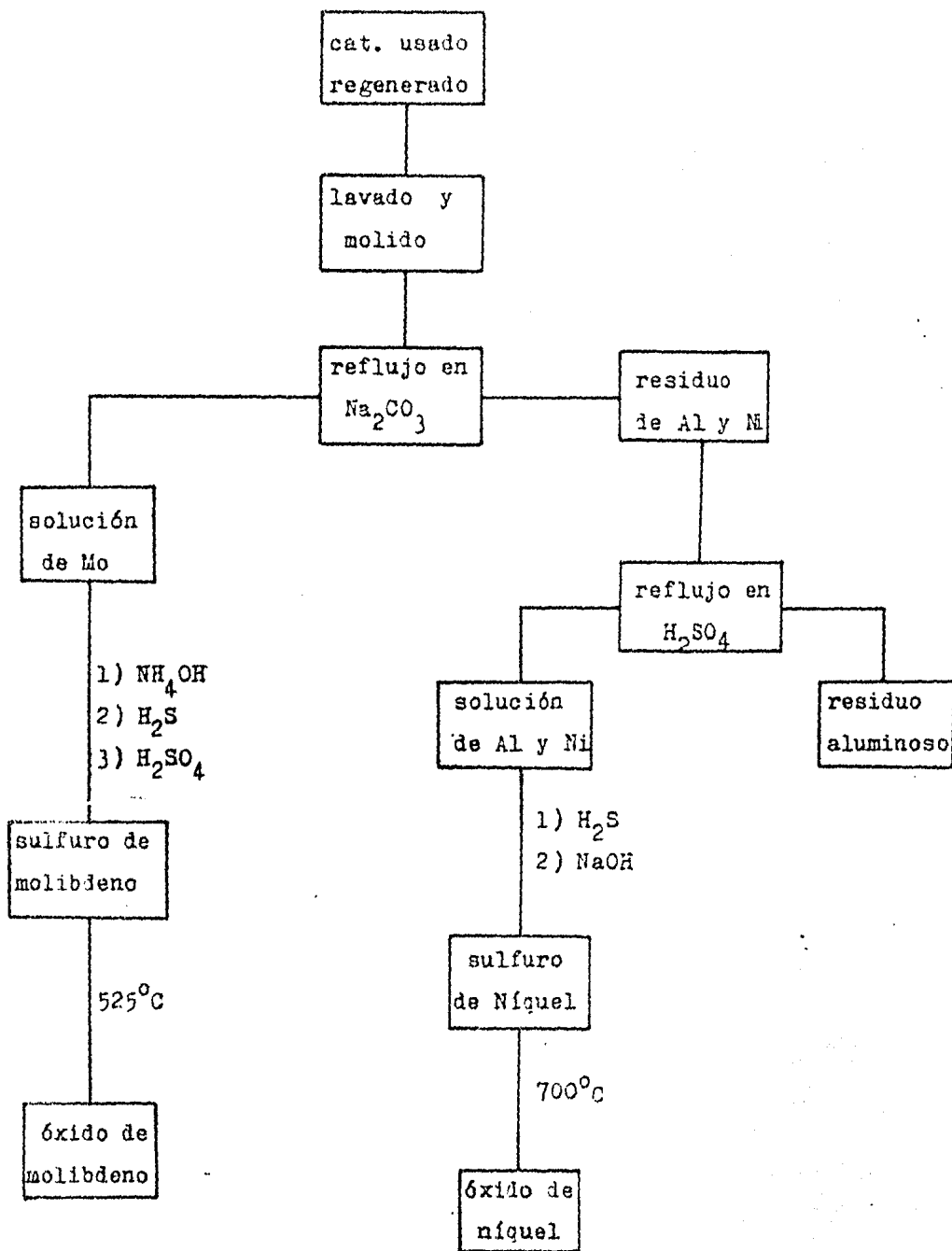
En los trabajos previos no se reporta la pureza de los productos que se obtienen.

4) La solubilización en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10 % de níquel, se obtiene con un buen rendimiento ( 85 % ), pero no es selectiva, ya que no se logra una separación aceptable del aluminio, debido a que éste se solubiliza también, interfiriendo posteriormente en la recuperación de níquel.

En consecuencia se obtiene un producto con alto contenido de sodio, azufre, aluminio y fierro. Estas características imposibilitan su uso en la preparación de los catalizadores de hidrosulfuración, pero que puede tener diversas aplicaciones ( en colorantes para cerámica y en refacciones eléctricas ), o bien someterse a algún proceso de purificación.

5) Considerando todo lo expuesto anteriormente, el método que se propone para la recuperación de molibdeno y níquel es el siguiente:

Esquema No.VIII Recuperación de Mo y Ni en Catalizadores HDS.





5) Teniendo en cuenta:

a) que se tiene una demanda anual de 300 toneladas de este tipo de catalizador.

b) que la libra de catalizador cuesta \$ 3.00 US dls, lo que implica un gasto anual para Pemex de \$ 1, 980, 000 US dls y que tan solo en metales representa aproximadamente - \$ 700, 000 US dls

c) que según los grados de recuperación que se logran con este método es posible obtener anualmente 26 toneladas de óxido de molibdeno y 8 toneladas de óxido de níquel, y

d) que dados los costos de recuperación, de materias primas únicamente, para molibdeno y níquel\* ( tabla No. 12), se podría lograr un ahorro aproximado de \$ 475, 000 US dls al año.

7) El presente trabajo puede servir como antecedente para trabajos posteriores de recuperación de metales en un tipo similar de catalizadores, donde el contenido de cobalto sea importante.

8) Se sugiere la evaluación de la actividad catalítica de catalizadores preparados con las materias primas recuperadas, para que este trabajo quede plenamente justificado.

\* para la recuperación de níquel se prefiere utilizar  $H_2SO_4$  al 3 % aunque se baje el rendimiento en un 5 %, con el objeto de que dicha recuperación resulte más costeable.

IX. BIBLIOGRAFIA.

- 1.- BLANCO J. y Ricardo Linarte. Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales. Ed. Trillas México, 1976.
- 2.- O'HARA Mark, Joseph. Catalyst and Process for Hydrorefining Petroleum Oils. British Patent: 1,160,031. 1969.
- 3.- WEISSER, Otto y Lania Stanis-La. Sulphide Catalysts, their Properties and Applications. New York. Pergamon -- Press. 1973.
- 4.- FERENCE, Robert A. Molybdenum use will grow for Petrochemical Catalysts. The Oil and Gas Journal. 1978.
- 5.- RIPPERGER W. and W. Saum. Cobalt and Nickel-Molybdenum Catalysts: their properties and applications for hydrodesulphurisation. Journal of The Less Common Metals. Netherlands, 54, 1977.
- 6.- HERRERA V.C. Preparación y Composición de Catalizadores de Hidrotratamiento. Tesis I.P.H. México, 1982.
- 7.- PEREZ L.M., E. Vázquez L. y A. Campero C. Desarrollo de Catalizadores de Hidrodesulfuración. I Seminario - de Ingeniería Química Aplicada a la Industria. México, 1973.
- 8.- Method of Recovering Molybdenum from spent Catalysts containing Iron and Molybdenum Oxides. London Patent: 1,191,940. 1970.

- 9.- ERICKSON, Henry, Park Forest and Robert L. Foster. Recovery of Metals from used Hydrocarbon Conversion Catalysts. U.S. Patent: 3,539,290. 1970.
- 10.- GUTNIKOV, George. Method of Recovering Metals from spent Hydrorefining Catalysts. U.S. Patent: 3,567,433. 1971.
- 11.- FOX, Joseph S., N.Y. Lewiston and John E. Litz. Process for Recovering values from spent Hydrodesulphurization Catalysts. U.S. Patent: 3,773,890. 1973.
- 12.- CASTAGNA, Herman, Guy Gravey and André Roth. Process for Recovering Molybdenum values from spent Catalysts. U.S. Patent: 4,075,277. 1980.
- 13.- SEBENIK, R.F. and R.A. Ference. Recovery of Metal values from spent Mo-Co/Alumina, Petroleum Hydrodesulfurization Catalysts. Climax Molybdenum Company. 1980.
- 14.- SCOTT, Wilfred W. Standard Methods of Chemical Analysis. A Manual of Analytical Methods. Vol. I. fifth edition. D. Van Nostrand Company. 1950.
- 15.- KOLTHOFF, I.M. and Ernest B. Sandell. A rapid method for the separation of aluminium. Journal American Society. 1900, 50 1928.

- 16.- BRINTON, Paul and Arthur E. Stoppel. Studies on the Ignition of precipitates. The conversion of Molybdenum Sulfide to Oxide, and the volatility of Molybdenum Trioxide. Journal American Chemical Society. 2454, 46, 1924.
- 17.- WUITHIER, Pierre. El Petróleo, Refino y Tratamiento Químico. Ed. Cepsa. Madrid. V.I.
- 18.- Handbook of Analytical Chemistry. Mc Graw Hill. 1963.
- 19.- HEIN, Herzog. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. V.2. 2nd. Edition. New York. Academic Press. 1965.
- 20.- COTTON, Albert and Geoffrey Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Ed. Limusa. México, 1969.
- 21.- BARGALLO, Modesto. Tratado de Química Inorgánica. México. Editorial Porrúa. 1962.
- 22.- The Merck Index. ninth ed. Merck & Co. Inc. 1976.
- 23.- SWIFT H. Ernest and William P. Schaefer. A Qualitative Elemental Analysis System Correlated with the Periodic Table. Journal of Chemical Education. 607, 38, 1961.
- 24.- Chemicals Marketing Report. Julio, 1984.