

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 411**

51 Int. Cl.:

C22B 34/34 (2006.01)

C22B 34/36 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07803502 .9**

96 Fecha de presentación: **14.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2064358**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **Proceso para recuperar metales del grupo VI-B de catalizadores agotados**

30 Prioridad:

14.09.2006 US 844505 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

21.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

21.12.2012

73 Titular/es:

**ALBEMARLE NETHERLANDS BV (100.0%)
BARCHMAN WUYTIERSLAAN 10
3818 LH AMERSFOORT, NL**

72 Inventor/es:

**SITTERS, JOHANNES CORNELIS;
FREE, HARMANNUS WILLEM HOMAN y
OOGJEN, BOB GERARDUS**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 393 411 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para recuperar metales del grupo VI-B de catalizadores agotados

5 La invención está relacionada con un proceso para recuperar metales del Grupo VIB de un catalizador, en particular un catalizador agotado en masa, que comprende uno, preferiblemente dos o más, metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII. Además, la invención está relacionada con un compuesto metálico sólido del Grupo VIB obtenible por el proceso según la invención y a su uso en un proceso para la fabricación de un catalizador nuevo.

10 Se sabe bien que los catalizadores se desactivan lentamente durante el uso debido a la acumulación de contaminantes del sustrato en el catalizador. En particular, los catalizadores de tratamiento con hidrógeno para reducir el azufre, el nitrógeno, compuestos aromáticos y/o metales en una alimentación de hidrocarburo, denominados en lo sucesivo como hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenización (HDN) o hidrodesaromatización (HDA) y/o hidrodesmetalización (HDM) se desactivan principalmente a causa de la acumulación progresiva de depósitos de coque sobre y/o en el catalizador. Debido a que los metales en tales catalizadores agotados son muy caros y a menudo ambientalmente peligrosos, los catalizadores agotados son regenerados normalmente para su reutilización en los mismos procesos o similares.

15 El problema que subyace a la presente invención es que los procesos conocidos de regeneración no pueden aplicarse a catalizadores agotados en masa porque las temperaturas altas utilizadas normalmente para eliminar los contaminantes tienen efectos perjudiciales en los catalizadores en masa. Como alternativa a la regeneración, se proporciona, según la presente invención, un proceso para recuperar metales del Grupo VIB de un catalizador, en particular un catalizador agotado en masa, que comprende uno o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII, que tiene como resultado un compuesto reciclado que comprende uno o más metales del Grupo VIB que pueden ser utilizados en un proceso para la fabricación de un catalizador nuevo.

20 La patente de EE.UU. nº 4.298.581 describe un proceso para recuperar metales refractarios, en particular cromo, vanadio, molibdeno y tungsteno de recursos secundarios tales como chatarra de aleaciones que comprenden metales refractarios y metales base tales como cobalto, níquel, hierro y cobre. El proceso comprende las etapas de oxidar los metales refractarios con carbonato de sodio en aire para convertir los metales refractarios en sus óxidos, disolver los óxidos en agua y separar de la disolución los óxidos metálicos base insolubles. Los óxidos metálicos refractarios son precipitados por adición de iones de calcio que producen una mezcla de sólidos de carbonato de calcio, sulfato de calcio y sales de calcio de los óxidos refractarios. Los sólidos son tratados subsiguientemente con ácido sulfúrico y peróxidos para disolver los complejos de peróxido de los metales refractarios y para separar los sólidos precipitados de sulfato de calcio y/o carbonato de calcio. La disolución de óxidos metálicos refractarios es procesada entonces aún más en varias etapas para separar el molibdeno y el tungsteno en un producto de óxido de tungsteno hidratado (WO_3) y un producto de óxido de molibdeno hidratado amoniado (MoO_3).

35 La desventaja del proceso de la técnica anterior es que es muy complejo porque está diseñado para poder reciclar una gran variedad de metales de la chatarra de aleaciones. Tal proceso no sería económico para el reciclaje de catalizadores. Además, los catalizadores, en particular catalizadores en masa, comprenden una cantidad relativamente alta de metales muy caros del Grupo VIB y por lo tanto es mucho más importante lograr un rendimiento muy alto de recuperación. Lo más importante, el proceso de la técnica anterior no produce, en ninguna fase del proceso de reciclaje, un producto que sea adecuado para volver a emplearlo en un proceso para la fabricación de un catalizador. Se encontró que la actividad catalítica de un catalizador nuevo es muy sensible a la presencia de impurezas. Los requisitos para volver a emplear compuestos de metales reciclados en un proceso para la fabricación de un catalizador son por lo tanto mucho más altos que los requisitos de uso para hacer aleaciones. El nivel de impurezas/contaminantes debe ser muy bajo. Por lo tanto el reciclaje de catalizadores (agotados) de nuevo a materia prima de compuestos metálicos hasta ahora nunca ha sido utilizado.

45 La patente de EE.UU. nº 4.629.503 describe un proceso para la recuperación de tungsteno a partir de carburo cementado de tungsteno o chatarra de aleación de tungsteno. El proceso comprende las etapas de desintegrar el material que contiene tungsteno en una masa fundida que comprende nitrato de sodio seguido por la adición de cloruro de calcio para precipitar tungstato de calcio y transformar el tungstato de calcio por adición de ácido clorhídrico en ácido tungstico cristalino. El ácido tungstico obtenido está substancialmente libre de iones de calcio y tiene una estructura cristalina que es importante para evitar la absorción de impurezas metálicas. El documento DE 148522 describe similarmente un proceso para la fabricación de ácido tungstico a partir de chatarra que contiene tungsteno. El proceso comprende las etapas de desintegrar la chatarra que contiene tungsteno con nitrito o nitrato alcalino, lixiviar en agua para disolver el tungstato alcalino, precipitar el tungstato con cloruro de calcio para formar tungstato de calcio, lavar y secar el precipitado, seguido por calcinación y transformar con ácido clorhídrico para producir ácido tungstico.

55 La patente de EE.UU. nº 4.075.277 describe un proceso para recuperar molibdeno del ácido molíbdico a partir de desechos, en particular de catalizadores agotados en soporte. El proceso comprende tratar el catalizador con una disolución acuosa de carbonato de sodio, hornear el catalizador tratado a una temperatura entre 600°C y 800°C para

convertir el molibdeno en molibdato de sodio, disolver el molibdato lavando en agua y agregar ácido nítrico para convertir el molibdato de sodio y para precipitar ácido molíbdico. La desventaja de este proceso es que tiene un bajo rendimiento de recuperación de metal. Aparte de los problemas ambientales, este proceso es poco atractivo a causa de los altos precios de los metales. Aún más, no se describe una extracción de eliminación de azufre. Utilizar un exceso de carbonato de sodio como se ha sugerido en un catalizador agotado con contenido en azufre tendría como resultado un exceso de producción de sulfato, que no es deseable en vista del uso previsto del compuesto reciclado de ácido molíbdico en un proceso de fabricación de catalizador nuevo.

La patente europea EP 0 487 379 describe un proceso para la recuperación de metales de un catalizador de refinera que comprende por lo menos un metal base del grupo formado por níquel, cobalto y hierro y por lo menos un metal refractario escogido del grupo de vanadio, tungsteno y molibdeno, dicho proceso comprende las etapas de oxidar, tratar el catalizador en presencia de soda cáustica a temperatura elevada, poner en contacto con agua, separar los metales base precipitados del filtrado que contiene sales solubles de sodio de los metales vanadio, tungsteno, molibdeno y aluminio.

Esta publicación no describe cómo llegar a un compuesto metálico reciclado que pueda ser utilizado en un proceso para la fabricación de un catalizador. En particular, la publicación no describe los requisitos para los compuestos reciclados de metal en cuanto al uso en un proceso para la fabricación de catalizador nuevo, ni se describe cómo separar iones del grupo IIa, en iones particulares de calcio de las sales recuperadas de metal-calcio.

Llanos and Deering en el Tercer Simposio Internacional en reciclaje de metales y materiales de ingeniería publicado por P. B. Queneau and R.D. Peterson, la Sociedad de minerales, metales y materiales 1995, páginas 425-447, describen una revisión de numerosos procesos tanto industriales como experimentales para la recuperación de molibdeno, vanadio, el metal, cobalto y aluminio a partir de tratamiento con hidrógeno o hidrodesulfuración de catalizadores agotados. Se describe que ninguna de las instalaciones descritas en la publicación puede tolerar el tungsteno porque contamina los productos de molibdeno. Uno de los procesos descritos en esta memoria comprende tostar el catalizador agotado con ceniza de soda, lixiviar con agua para disolver los óxidos de molibdeno y acidificar para precipitar ácido molíbdico. El ácido molíbdico es convertido en trióxidos molíbdicos puros al 98%.

La patente de EE.UU. 4.737.187 describe un proceso para recuperar níquel y vanadio de residuos sólidos de petróleo que contienen níquel y vanadio. El proceso comprende fundir el residuo en presencia preferiblemente de carbonato de sodio, transformar el material fundido resultante con un portador sulfuroso en un fundido de níquel y una escoria sólida que contiene vanadio que entonces es separado de la masa fundida. Se describe además que la escoria que contiene vanadio puede ser oxidada y lixiviada con agua para recuperar el vanadio.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso económico para el reciclaje de metales del Grupo VIB a partir de un catalizador agotado de catalizador rechazado (catalizador nuevo que no cumple las especificaciones), en particular para tales catalizadores que comprenden por lo menos dos metales del Grupo VIB, con un rendimiento alto de recuperación de metales del Grupo VIB y que produce un compuesto reciclado de metal del Grupo VIB que puede ser utilizado directamente en un proceso para la fabricación de un catalizador nuevo, es decir, no es necesario purificar aún más el compuesto reciclado de metal del Grupo VIB antes de utilizarlo en un proceso para la fabricación de un catalizador nuevo.

Según la invención se proporciona un proceso para recuperar uno o más metales del Grupo VIB de un catalizador en masa que tiene uno o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII, en el que el catalizador es un catalizador agotado que contiene azufre, el proceso comprende las etapas de:

- a. Oxidar el catalizador mediante tostación con un compuesto alcalino a una temperatura de por lo menos aproximadamente 600°C formando con ello óxidos metálicos alcalinos del Grupo VIB y sulfuro de metal del Grupo VIII que se separan en fases basándose en la diferencia de densidad,
- b. Subsiguientemente separar físicamente el uno o más óxidos metálicos alcalinos del Grupo VIB del uno o más metales del Grupo VIII,
- c. Subsiguientemente disolver el uno o más óxidos metálicos alcalinos del Grupo VIB en una disolución acuosa alcalina para producir una disolución acuosa de uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB,
- d. Oxidar aún más la disolución acuosa del uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB con un agente oxidante, en el que el agente oxidante es un peróxido,
- e. Precipitar el uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB de la disolución acuosa agregando iones de metal alcalinotérreo (Grupo IIa) a la disolución acuosa,
- f. Opcionalmente filtrar y lavar el precipitado, y

- g. Transformar el precipitado agregando un ácido para formar un compuesto metálico sólido que comprende uno o más metales del Grupo VIB.

Además se proporciona un proceso para recuperar uno o más metales del Grupo VIB de un catalizador en masa que tiene uno o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII, el proceso comprende las etapas de:

- 5 a. Primero oxidar el catalizador en masa a temperatura elevada en presencia de un agente oxidante para eliminar el azufre y contaminantes orgánicos,
- b. Poner en contacto los óxidos metálicos obtenidos del Grupo VIB y del Grupo VIII con una disolución acuosa de hidróxido alcalino para formar una disolución acuosa de compuestos disueltos de metal del Grupo VIB y compuestos sólidos de metal del Grupo VIII,
- 10 c. Separar físicamente los componentes sólidos de metal del Grupo a VIII de la disolución acuosa,
- d. Oxidar aún más la disolución acuosa del uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB con un agente oxidante,
- e. Precipitar el uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB de la disolución acuosa agregando iones de metal alcalinotérreo (Grupo IIa) a la disolución acuosa,
- 15 f. Opcionalmente filtrar y lavar el precipitado, y
- g. Transformar el precipitado agregando un ácido para formar un compuesto metálico sólido que comprende uno o más metales del Grupo VIB.

20 Aunque los procesos según la invención también puedan aplicarse al reciclaje de catalizador agotado en soporte, la invención es, como se ha descrito anteriormente, especialmente adecuada para el reciclaje de catalizador agotado en masa. Un catalizador en masa se define como un catalizador sin soporte formado de partículas agregadas mezcladas de óxidos metálicos. El proceso también puede ser aplicado a un catalizador nuevo o regenerado que ha sido rechazado por alguna razón (denominado de ahora en adelante como catalizador rechazado) o a una mezcla de catalizadores agotados y rechazados. A menos que se especifique de otro modo, la descripción del reciclaje de catalizador agotado también incluye el reciclaje de catalizador rechazado.

25 El proceso de la invención es especialmente adecuado, en una realización especialmente preferida, cuando se aplica a un catalizador en masa que comprende dos metales del grupo VIB, preferiblemente tungsteno y molibdeno, dicho proceso tiene como resultado un compuesto sólido de ácido metálico y comprende dichos dos metales del Grupo VIB. El compuesto sólido de ácido metálico puede ser un compuesto individual de ácido metálico mezclado o una mezcla de compuestos de ácidos de tungsteno y de molibdeno. Se ha encontrado que el compuesto sólido
30 metálico reciclado obtenido en el proceso de la presente invención es muy adecuado para el uso directo, es decir sin etapas adicionales de purificación o transformación, en un proceso para la fabricación de un catalizador en masa. En particular, el compuesto obtenido reciclado es muy adecuado para un proceso para la fabricación de un catalizador en masa en el que el compuesto reciclado es utilizado como el compuesto sólido en una ruta de preparación de catalizador en masa sólido-sólido o sólido-disolución como se describe después con más detalle.

35 En el proceso de la presente invención, el catalizador agotado en masa también puede comprender sólo un metal del grupo VIB, dicho proceso tiene como resultado entonces un compuesto reciclado de ácido metálico que comprende sólo un metal del grupo VIB. Preferiblemente, el catalizador agotado en masa comprende en esencia sólo Ni y/o Co como el metal del grupo VIB, y en esencia sólo tungsteno o molibdeno como el metal del grupo VIB.

40 El catalizador agotado en masa puede comprender además otros compuestos metálicos ya sea como un componente, por ejemplo como un metal acelerador, en el catalizador nuevo original en masa o como contaminantes que se originan en la introducción de hidrocarburo. Los metales aceleradores que pueden estar opcionalmente presentes son, por ejemplo, metales del grupo V, tal como el niobio. Los contaminantes metálicos posibles de la introducción pueden ser por ejemplo vanadio, hierro o cromo. El hierro puede ser separado del catalizador en masa junto con los metales del grupo VIII sin adaptación adicional del proceso de reciclaje. En caso de que el catalizador
45 agotado comprenda arsénico, níquel, cromo, vanadio u otros metales del grupo V, el proceso de reciclaje comprende preferiblemente una o más etapas diferenciadas del proceso conocidas en la técnica para la eliminación de dichos metales (por ejemplo en la patente de EE.UU. nº 4.298.581). Si está presente, el catalizador agotado en masa comprende preferiblemente una cantidad insignificativa de metales del grupo V, preferiblemente menos del 10 por ciento en moles con respecto a la cantidad total de metales del grupo VIII o del grupo VIB.

50 Los catalizadores en masa agotados comprenden normalmente por lo menos el 40% en peso del uno o más metales del Grupo VIB y del uno o más metales del Grupo VIII (calculado como óxido metálico con respecto al peso total del catalizador, no incluyendo contaminantes) y del 0,1 al 60% en peso de uno o más materiales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores convencionales de tratamiento con hidrógeno, compuestos de

agrietamiento, aceleradores ácidos o mezclas de los mismos. Los catalizadores en masa adecuados que comprenden por lo menos un metal del grupo VIII y por lo menos dos metales del grupo VIB, en particular catalizadores basados en níquel /molibdeno/tungsteno se describen en los documentos WO 00/41810, WO 2004/073859, WO 00/41811 y EP2005/004265.

- 5 El proceso según la invención tiene dos rutas preferidas alternativas para llegar a la disolución acuosa de uno o más óxidos metálicos del grupo VIB. Ambas rutas implican la oxidación para eliminar cualquier compuesto contaminante de carbono y de azufre y para convertir los compuestos de metal del Grupo a VIB a óxidos metálicos, separando los óxidos metálicos del Grupo VIB de los compuestos de metal del Grupo VIII, y disolver los óxidos metálicos del Grupo VIB oxidizados en una disolución acuosa. Las rutas alternativas varían en que en una ruta (denominada como la ruta de disolución) una fase sólida de compuestos de metal del Grupo VIII es separada de una fase líquida acuosa de óxidos metálicos del Grupo VIB, y en la otra ruta (denominada como ruta de masa fundida), una fase sólida de compuestos de metal del Grupo VIII es separada de una fase sólida de óxidos metálicos del Grupo VIB.

15 En la ruta de masa fundida, un catalizador agotado que contiene azufre es oxidado mediante tostación con un compuesto alcalino, preferiblemente carbonato alcalino (tal como carbonato de sodio), a una temperatura de por lo menos aproximadamente 600°C, preferiblemente por lo menos de aproximadamente 800°C a aproximadamente 1000°C, formando un sólido de óxido metálico alcalino del Grupo VIB y una masa fundida líquida de sulfuro de metal del grupo VIII que se separa en fases basándose en las diferencias de la densidad líquida de las dos fases líquidas. Después de que la masa fundida se enfríe y se solidifique, el óxido metálico sólido alcalino del Grupo VIB es separado físicamente del sulfuro sólido de metal del grupo VIII. Los óxidos sólidos de metal del Grupo VIB se disuelven subsiguientemente en una disolución acuosa alcalina para producir la disolución acuosa de uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB.

20 El proceso de separación mencionado antes requiere azufre para producir la masa fundida líquida de sulfuro metálico del grupo VIII. Por lo tanto, el catalizador en masa es preferiblemente un catalizador agotado en masa en la forma sulfídica, en caso de que el catalizador agotado no comprenda azufre, el azufre puede ser agregado por ejemplo por adición de Na_2S .

25 Se ha encontrado que es ventajoso ajustar con cuidado la cantidad de azufre en el catalizador agotado para que coincida con la cantidad de moles del metal del Grupo VIII. Preferiblemente, la cantidad de azufre es escogida lo suficientemente alta de tal manera que la cantidad de metal residual no sulfurado del grupo VIII, tal como níquel, en la escoria sea preferiblemente menos de aproximadamente el 3% en peso, más preferiblemente menos de aproximadamente el 2% en peso y más preferiblemente menos de aproximadamente el 1% en peso (calculado como óxido metálico). Por otro lado, la cantidad de azufre no debe ser demasiado alta como para causar una contaminación de sulfato después de la etapa de oxidación. El sulfato metálico interfiere porque se precipita a la vez que los metales del Grupo VIB luego en el proceso, específicamente después de la adición de los iones del Grupo III a la disolución acuosa de óxidos metálicos del Grupo VIB. La cantidad de sulfato metálico después de la etapa de precipitación del Grupo III debe ser menor de aproximadamente el 1% en peso, preferiblemente menor de aproximadamente el 0,75% en peso, más preferiblemente menor de aproximadamente el 0,5% en peso (con respecto a los sólidos totales del precipitado).

35 Si se emplea un catalizador agotado con sulfuro en el proceso de la presente invención, la cantidad de contenido en azufre en el catalizador agotado en masa con sulfuro puede ser reducida durante la oxidación. Alternativamente, la cantidad de azufre puede ser reducida mezclando el catalizador agotado con sulfuro con catalizador oxidico, tal como catalizador rechazado y/o con catalizador agotado con sulfuro que ha sido oxidado más completamente. La oxidación puede hacerse en general con un agente oxidante. Preferiblemente, la oxidación se hace empleando un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, a una temperatura preferiblemente inferior a aproximadamente 750°C, más preferiblemente inferior a aproximadamente 700°C y aún más preferiblemente inferior a aproximadamente 680°C. La temperatura de oxidación debe ser controlada para evitar la sublimación de los compuestos metálicos, en particular óxido de molibdeno (MoO_3).

40 Si se emplea un catalizador agotado con sulfuro en el proceso de la presente invención, la cantidad de contenido en azufre en el catalizador agotado en masa con sulfuro puede ser reducida durante la oxidación. Alternativamente, la cantidad de azufre puede ser reducida mezclando el catalizador agotado con sulfuro con catalizador oxidico, tal como catalizador rechazado y/o con catalizador agotado con sulfuro que ha sido oxidado más completamente. La oxidación puede hacerse en general con un agente oxidante. Preferiblemente, la oxidación se hace empleando un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, a una temperatura preferiblemente inferior a aproximadamente 750°C, más preferiblemente inferior a aproximadamente 700°C y aún más preferiblemente inferior a aproximadamente 680°C. La temperatura de oxidación debe ser controlada para evitar la sublimación de los compuestos metálicos, en particular óxido de molibdeno (MoO_3).

45 En la ruta de disolución el catalizador en masa es oxidado primero para eliminar la mayoría y preferiblemente todo el azufre y los contaminantes orgánicos a temperatura elevada en presencia de un agente oxidante y para llevar los metales del Grupo VIB y del Grupo VIII al estado oxidico. En este proceso la oxidación se hace preferiblemente en un gas que contiene oxígeno, preferiblemente aire, a una temperatura preferiblemente inferior a 680°C por las razones descritas anteriormente. Los óxidos metálicos obtenidos del Grupo VIB y del Grupo VIII se ponen en contacto con una disolución acuosa de un hidróxido alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio, para formar una disolución acuosa con compuestos disueltos de metal del Grupo VIB y compuestos precipitados de metal del Grupo VIII,

50 En las rutas de disolución y de masa fundida, se forma una disolución acuosa de óxido metálico alcalino del Grupo VIB en la que los óxidos metálicos del Grupo VIB pueden ser en forma de molibdatos, tungstatos y/o otros estados, que entonces preferiblemente se oxidan aún más con un agente oxidante, preferiblemente peróxido de hidrógeno.

Se ha encontrado que esta etapa adicional de oxidación es ventajosa porque oxida aún más los contaminantes residuales sulfúricos y orgánicos.

5 Preferiblemente, el agente oxidante adicional es añadido a la disolución de óxido metálico del Grupo VIB para convertir los metales del Grupo a VIB al estado más alto de oxidación. Se ha encontrado que esto mejora significativamente el rendimiento de la recuperación de metal. El agente oxidante es añadido preferiblemente a una disolución de óxido metálico del Grupo VIB en tal cantidad que en esencia todos los metales están en el estado de más alta oxidación. Una ventaja adicional de esta oxidación es que el níquel y los metales residuales contaminantes, tal como el hierro, son precipitados como hidróxido de níquel y óxido de hierro y pueden ser eliminados por filtración.

10 El catalizador agotado en masa puede comprender sílice o aluminio como material de soporte en catalizadores con soporte o como aditivo en catalizadores en masa. En el caso preferido de catalizadores en masa, la cantidad de sílice es normalmente relativamente baja, normalmente preferiblemente inferior a aproximadamente el 40 % en peso con respecto al peso total del catalizador agotado (no incluyendo los contaminantes). Además, la sílice puede acumularse como contaminante en el catalizador durante el tratamiento con hidrógeno. Se ha encontrado ventajoso en relación al rendimiento de recuperación de metal la eliminación del sílice presente en el catalizador agotado. Por
15 lo tanto, el proceso según la invención preferiblemente comprende además una etapa de eliminación de sílice en la que el pH de la disolución obtenida de metal alcalino del Grupo VIB es bajado por adición de un ácido hasta un pH entre aproximadamente 7 y aproximadamente 11, más preferiblemente entre aproximadamente 8 y aproximadamente 10 para precipitar la sílice, y a una temperatura entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 95°C, preferiblemente entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 90°C y más preferiblemente entre
20 aproximadamente 70°C y aproximadamente 85°C. La sílice precipitada es eliminada por filtración después de esta etapa o más adelante junto con otros sólidos formados en etapas anteriores, en particular óxidos residuales del Grupo VIII como óxido de hierro e hidróxido de níquel. El intervalo de pH debe ajustarse para precipitar lo suficientemente la sílice sin el riesgo de precipitar y perder también metales del Grupo VIB (en particular el ácido tungstico) en la corriente de desecho. Si el pH es demasiado alto la sílice es eliminada insuficientemente. Se ha
25 encontrado que esto es particularmente indeseable porque haría el compuesto metálico reciclado menos adecuado para el uso como material de comienzo en un proceso para la fabricación de un catalizador nuevo en masa. Se cree que la sílice hace complejos de heteropoliácidos sumamente solubles con los metales del grupo VIB, lo que causa una pérdida considerable de metales del grupo VIB. Por lo tanto se prefiere que la sílice sea eliminada de tal manera que la cantidad residual de sílice en la coque obtenida (en la etapa d) de óxidos metálicos precipitados del Grupo
30 VIB sea menos de aproximadamente el 1,5%, preferiblemente menos de aproximadamente el 1%, más preferiblemente menos de aproximadamente el 0,75%, y más preferiblemente menos del 0,5 % (con respecto a la masa del coque precipitado).

35 En la ruta de disolución y en la de masa fundida se prefiere que la etapa de precipitación de sílice se produzca después de la etapa de oxidación porque entonces se necesita menos ácido para ajustar el pH, en particular aquí la cantidad de ácido para reducir el pH es relativamente baja.

En la precipitación de coque de óxidos metálicos del Grupo VIB (en la etapa d), se añaden iones del Grupo IIa (metal alcalinotérreo), preferiblemente iones de calcio, a la disolución de óxido metálico alcalino del Grupo VIB. Los iones metálicos del Grupo IIa pueden ser agregados como cloruros, nitrato y cosas por el estilo. La adición forma sales precipitadas de metal del Grupo VIB, por ejemplo molibdato de calcio y tungstato de calcio. También pueden
40 emplearse otros iones del Grupo IIa, por ejemplo Ba y Be, con el fin de obtener un rendimiento alto de recuperación de metal, se prefiere que la cantidad de iones del Grupo IIa sea escogida con un exceso molar con respecto a los óxidos metálicos alcalinos del Grupo VIB. Los rendimientos aceptables se obtienen cuando se usa un exceso molar de por lo menos aproximadamente un 5%. Con el fin de obtener un alto rendimiento de recuperación de metal el exceso molar es preferiblemente por lo menos aproximadamente el 10%, más preferiblemente por lo menos
45 aproximadamente el 15%, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente el 20% y más preferiblemente por lo menos aproximadamente el 25%. El exceso molar de iones del Grupo IIa se escoge preferiblemente de tal manera que la cantidad total de metales sin precipitar del Grupo VIB en el filtrado sea preferiblemente menor de aproximadamente 200 ppm, más preferiblemente menor de aproximadamente 100 ppm. En estos niveles no es necesario tener una unidad diferenciada de recuperación de metales del Grupo VIB, por ejemplo en una columna de
50 cambio de iones, lo que es una ventaja por razones económicas y ambientales.

Durante la precipitación (en la etapa d) el pH de la disolución es preferiblemente por lo menos aproximadamente 8 para la precipitación completa de tungstos, y para la precipitación de molibdatos, opcionalmente en combinación con tungstos, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 9 y aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 10.

55 Debido a que en la ruta de masa fundida descrita anteriormente se prefiere utilizar un exceso de azufre para conseguir una eliminación óptima de uno o más metales del Grupo VIII, la disolución obtenida de metal del Grupo VIB, después de la etapa de oxidación, contiene sulfatos. En consecuencia, la elección de un exceso de iones metálicos del Grupo IIa, en la etapa d) de precipitación, tendrá como resultado la precipitación de sulfato metálico del

Grupo IIa. Este precipitado puede crear un problema ya que puede causar el atasco de los filtros en las etapas de filtración y lavado. Este problema puede tenerse en cuenta suficientemente al obtener un rendimiento muy alto de recuperación de metal escogiendo el exceso molar del metal del Grupo IIa entre aproximadamente 10 y aproximadamente 25%. Puede obtenerse un rendimiento de recuperación de metal de entre aproximadamente 99,5% y 99,9%.

Otra realización del proceso según la invención comprende además una etapa de lavado en la que el precipitado es lavado con una base, preferiblemente un hidróxido alcalino, para convertir los sulfatos del Grupo IIa en hidróxidos del Grupo IIa. La ventaja es que este precipitado de hidróxido del Grupo IIa no atasca los filtros aguas abajo y, en la etapa subsiguiente de transformación de ácido, puede disolverse completamente y puede ser lavado por filtración. El precipitado de la etapa d) puede ser lavado aún más con o sin adición de un hidróxido alcalino para eliminar cualquier otro catión restante.

En la etapa de transformación de ácido, el precipitado del Grupo VIB es transformado por adición de un ácido para formar un compuesto metálico sólido que comprende los metales del Grupo VIB. Preferiblemente, el ácido es un ácido prótico con un anión que no se precipita con metales del Grupo IIa y no forma complejos sumamente hidrosolubles con metales del Grupo VIB. Preferiblemente se utiliza ácido clorhídrico o ácido nítrico. Se prefiere el ácido nítrico al ácido clorhídrico porque no necesita equipos especiales resistentes a la corrosión.

Después de la etapa de transformación de ácido, preferiblemente el producto es filtrado y lavado. El filtrado puede ser reciclado para recuperar los metales del Grupo IIa.

Los procesos de la presente invención pueden obtener una recuperación de más de aproximadamente el 90% o incluso más de aproximadamente el 95% de metales del Grupo VIB. Sin embargo, dado que los sólidos deben ser lavados y el pH puede aumentar, algún metal puede perderse en la etapa de lavado. Reciclando el sobrenadante el rendimiento de recuperación de metal puede ser mejorado.

En vista del uso previsto del compuesto sólido obtenido de metal del Grupo VIB en un proceso para la fabricación de catalizador nuevo, después de la etapa de lavado, el contenido metálico del Grupo IIa en el compuesto metálico sólido obtenido debería ser inferior a aproximadamente el 5 % en peso, preferiblemente inferior a aproximadamente el 3 % en peso, más preferiblemente inferior a aproximadamente el 2 % en peso, aún más preferiblemente inferior a aproximadamente el 1,5 % en peso y más preferiblemente inferior a aproximadamente el 1,0 % en peso o incluso inferior a aproximadamente el 0,5 % en peso (calculado como óxido con respecto al peso total del compuesto metálico del Grupo VIB). Se ha encontrado que los compuestos sólidos resultantes de metal del Grupo VIB, en particular cuando tienen un contenido metálico del Grupo IIa inferior a aproximadamente el 2% en peso es muy adecuado para el uso directo como materia prima en un proceso para la preparación de un catalizador nuevo, en particular un catalizador en masa.

Se prefiere que en una realización del proceso, la etapa de transformación, la una o más etapas de filtración, la una o más etapas básicas de lavado y las etapas opcionales intermedias para volver a formar suspensiones espesas se hagan todas en una pieza única de equipo de filtrado, preferiblemente un filtro de Nutsche.

El compuesto metálico sólido obtenido es secado opcionalmente a una temperatura inferior a aproximadamente 120°C, preferiblemente inferior a aproximadamente 100°C hasta un contenido de agua preferiblemente entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 70 por ciento en peso, preferiblemente entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 60% en peso y más preferiblemente entre aproximadamente el 40 y aproximadamente el 50% en peso (determinado por pérdida en el secado de ignición a una temperatura superior a aproximadamente 600°C). La temperatura de secado se encontró crítica en relación a la idoneidad en el uso previsto como materias primas para una preparación de catalizador nuevo. Las condiciones de secado templado evitan el riesgo de formar óxidos metálicos del Grupo VIB que no son lo suficientemente reactivos y se pierden efectivamente en un proceso de preparación de catalizador nuevo en masa.

Otra realización de la presente invención también está relacionada con un compuesto metálico sólido de materia prima que comprende uno o más metales del Grupo VIB que se puede obtener por el proceso según las personificaciones descritas anteriormente, y que tiene la fórmula general H_2XO_4 , en la que $X = W_{1-v}Mo_v$, en la que v está entre 0 y 1. En particular, la invención está relacionada con un compuesto metálico sólido de materia prima que comprende dos o más metales del Grupo VIB. Opcionalmente, el compuesto metálico sólido reciclado todavía puede comprender metal del Grupo V, como niobio o vanadio.

Una forma preferida del compuesto metálico sólido de materia prima para su uso en la fabricación de catalizador nuevo en masa es como una suspensión espesa que comprende entre aproximadamente el 5 y aproximadamente el 70% en peso de agua, más preferiblemente entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 60% en peso y más preferiblemente entre aproximadamente el 40 y el 50% en peso (determinado secando a una temperatura superior a aproximadamente 600°C). Esta suspensión espesa puede ser utilizada directamente en la fabricación de un catalizador nuevo.

5 Como alternativa, el compuesto metálico sólido de materia prima puede estar en forma seca que es más fácil de manejar y transportar, comprendiendo preferiblemente por lo menos aproximadamente el 7,5% en peso de agua en caso de que $y = 0$ y preferiblemente por lo menos aproximadamente el 11% en peso de agua en caso de que $y = 1$, pero en cualquier caso preferiblemente menos de aproximadamente el 30% en peso. El contenido mínimo de agua es para evitar el riesgo de formación de óxidos metálicos del Grupo a VIB.

10 Otra realización de la presente invención está relacionada con un proceso para la fabricación de un catalizador nuevo, en particular catalizador en masa de tratamiento con hidrógeno, utilizando el compuesto metálico sólido de materia prima descrito anteriormente, que comprende preferiblemente tanto tungsteno como molibdeno como los metales del Grupo VIB. Se prefiere que en este proceso se haga reaccionar carbonato de níquel con un compuesto metálico ácido sólido, que comprende preferiblemente tungsteno y molibdeno como los metales del Grupo VIB. Preferiblemente, en este proceso el pH está entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 7,5. Las ventajas de este intervalo de pH es que hay una pérdida mínima de metales, en particular se escoge un pH más alto de aproximadamente 4,5 con el fin de reducir la pérdida de níquel y se escoge un pH inferior a aproximadamente 7,5 con el fin de reducir la pérdida de molibdeno. Preferiblemente, el intervalo de pH está entre aproximadamente 5 y aproximadamente 7. El compuesto metálico obtenido tiene una acidez relativamente alta y debido a esto puede ser utilizado sin ajustes diferentes de pH combinados con una materia prima básica del Grupo VIII, preferiblemente hidróxido de níquel.

20 En la realización más preferida para el proceso para la fabricación de un catalizador en masa el compuesto metálico sólido de materia prima de uno o más metales del Grupo VIB se hace reaccionar en presencia de un disolvente prático, mientras permanece por lo menos en parte en estado sólido durante todo el tiempo de reacción, con compuestos disueltos o sin disolver que contienen metales del Grupo VIII. Como alternativa, el compuesto metálico sólido de uno o más metales del Grupo VIB según la invención también puede ser disuelto, preferiblemente en amonio o peróxido de hidrógeno, combinado en una disolución con compuestos que contienen metales del Grupo VIII y hacer que precipiten a la vez.

25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para recuperar uno o más metales del Grupo VIB de un catalizador en masa que tiene uno o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII, en el que el catalizador es un catalizador agotado que contiene azufre, comprendiendo el proceso las etapas de:
 - 5 a. Oxidar el catalizador mediante tostación con un compuesto alcalino a una temperatura de por lo menos aproximadamente 600°C formando con ello óxidos metálicos alcalinos del Grupo VIB y sulfuro de metal del Grupo VIII que se separan en fases basándose en la diferencia de densidad,
 - b. Subsiguientemente separar físicamente el uno o más óxidos metálicos alcalinos del Grupo VIB del uno o más metales del Grupo VIII,
 - 10 c. Subsiguientemente disolver el uno o más óxidos metálicos alcalinos del Grupo VIB en una disolución acuosa alcalina para producir una disolución acuosa de uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB,
 - d. Oxidar aún más la disolución acuosa del uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB con un agente oxidante, en el que el agente oxidante es un peróxido,
 - 15 e. Precipitar el uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB de la disolución acuosa agregando iones de metal alcalinotérreo (Grupo IIa) a la disolución acuosa,
 - f. Opcionalmente filtrar y lavar el precipitado, y
 - g. Transformar el precipitado agregando un ácido para formar un compuesto metálico sólido que comprende uno o más metales del Grupo VIB.
2. Un proceso para recuperar uno o más metales del Grupo VIB de un catalizador en masa que tiene uno o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII, comprendiendo el proceso las etapas de:
 - 20 a. Primero oxidar el catalizador en masa a temperatura elevada en presencia de un agente oxidante para eliminar el azufre y contaminantes orgánicos,
 - b. Poner en contacto los óxidos metálicos obtenidos del Grupo VIB y del Grupo VIII con una disolución acuosa de hidróxido alcalino para formar una disolución acuosa de compuestos disueltos de metal del Grupo VIB y compuestos sólidos de metal del Grupo VIII,
 - 25 c. Separar físicamente los componentes sólidos de metal del Grupo a VIII de la disolución acuosa,
 - d. Oxidar aún más la disolución acuosa del uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB con un agente oxidante,
 - 30 e. Precipitar el uno o más óxidos metálicos del Grupo VIB de la disolución acuosa agregando iones de metal alcalinotérreo (Grupo IIa) a la disolución acuosa,
 - f. Opcionalmente filtrar y lavar el precipitado, y
 - g. Transformar el precipitado agregando un ácido para formar un compuesto metálico sólido que comprende uno o más metales del Grupo VIB.
3. El proceso según la reivindicación 1, en el que los iones de metal alcalinotérreo son de calcio.
- 35 4. El proceso según la reivindicación 1, en el que el catalizador en masa comprende dos metales del Grupo VIB y tiene como resultado un compuesto metálico sólido que comprende los dos metales del Grupo a VIB; en particular tungsteno y molibdeno; o

en el que el catalizador en masa comprende sólo tungsteno como único metal del Grupo VIB; o

en el que el catalizador en masa comprende además un metal del Grupo V, en particular en el que el metal del Grupo V es niobio o vanadio; o

en el que el catalizador en masa comprende níquel como el metal del Grupo VIII, y tungsteno y molibdeno como metales del Grupo VIB; o

en el que el catalizador en masa es un catalizador agotado en masa que comprende por lo menos el 40% en peso del uno o más metales del Grupo VIB y del uno o más metales del Grupo VIII (calculado como óxidos metálicos con respecto al peso total del catalizador, no incluyendo contaminantes) y del 0,1 al 60% en peso de uno o más

materiales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, otros catalizadores de tratamiento con hidrógeno, compuestos de agrietamiento, aceleradores ácidos o mezclas de los mismos.

5. El proceso según la reivindicación 1, en el que el compuesto alcalino es carbonato de sodio.
- 5 6. El proceso según la reivindicación 1, en el que el contenido de azufre en el catalizador agotado es ajustado para coincidir con la cantidad de moles del metal del Grupo VIB, de tal manera que la cantidad de metal residual del Grupo VIII en el óxido metálico alcalino del Grupo VIB sea menos de aproximadamente el 3 % en peso; en particular, en el que el catalizador agotado que contiene azufre es tratado para reducir el contenido de azufre antes de la etapa de tostación, en el que la tostación se consigue preferiblemente en un gas que contiene oxígeno a una temperatura inferior a aproximadamente 750°C, en el que el gas es preferiblemente aire.
- 10 7. El proceso según la reivindicación 6, en el que el catalizador agotado que contiene azufre es mezclado con catalizador con óxido para reducir el contenido de azufre de la mezcla; en particular en el que el catalizador con óxido es catalizador rechazado, preferiblemente en el que el catalizador con óxido es un segundo catalizador agotado que ha sido oxidado por separado del primer catalizador agotado.
- 15 8. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el agente oxidante es añadido a la disolución de óxidos metálicos del Grupo VIB en tal cantidad que en esencia todos los metales del grupo VIB son convertidos al estado más alto de oxidación.
9. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la oxidación se hace en un gas que contiene oxígeno a una temperatura inferior a aproximadamente 680°C.
- 20 10. El proceso según la reivindicación 1 o 2, que comprende además una etapa de eliminación de sílice en la que la sílice es precipitada bajando el pH de la disolución obtenida de óxido metálico alcalino del Grupo VIB por adición de un ácido hasta un pH entre 7 y 11 a una temperatura entre 50° y 95°C.
11. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad de iones del Grupo IIa está en exceso molar con respecto al total de óxidos metálicos del Grupo VIB, en particular en el que la cantidad de iones del Grupo IIa está por lo menos con un exceso molar del 5% con respecto al total de óxidos metálicos del Grupo VIB;
- 25 preferiblemente en el que el exceso molar de iones del Grupo IIa es de tal manera que la cantidad total de metales sin precipitar del Grupo VIB es menos de 200 ppm.
12. El proceso según la reivindicación 1, en el que el pH durante la precipitación está entre 7,5 y 10,5.
13. El proceso según la reivindicación 1, que comprende además una etapa de lavado en la que el precipitado es lavado con una base acuosa, en particular en el que la base acuosa es un hidróxido alcalino, preferiblemente en el que la cantidad de sulfato (SO₄) después de lavar el precipitado con una base acuosa es inferior a aproximadamente el 0,5% en peso.
- 30 14. El proceso de la reivindicación 2, que comprende además una etapa de lavado en la que el precipitado es lavado con una base, en particular en el que la base es un hidróxido alcalino.
15. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que el ácido en la etapa de transformación es un ácido prótico con un anión que no se precipita con los iones del Grupo IIa y no forma complejos solubles en agua con los metales del Grupo VIB, en particular en el que el ácido es ácido clorhídrico o ácido nítrico;
- 35 preferiblemente en el que el precipitado es filtrado y es lavado y el filtrado es reciclado para recuperar los metales del Grupo IIa;
- opcionalmente en el que en la etapa de transformación, la una o más etapas de filtración, la etapa de lavado básico y las etapas opcionales intermedias para volver a formar suspensiones espesas se hacen todas en una única pieza de equipo de filtrado, preferiblemente un filtro de Nutsche.
- 40 16. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto metálico sólido obtenido tiene un contenido del Grupo IIa inferior a aproximadamente el 5% en peso (calculado como óxido con respecto al peso total del compuesto metálico del Grupo VIB).
- 45 17. El proceso según la reivindicación 1, en el que el compuesto metálico sólido obtenido es separado y es secado bajo tales condiciones templadas para evitar la conversión del compuesto del Grupo VIB a un estado oxídico deshidratado, en particular en el que la condición de secado es a una temperatura inferior a aproximadamente 120°C.

18. Un compuesto metálico sólido que comprende uno o más metales del Grupo VIB que tienen la fórmula general H_2XO_4 , en la que $X = W_{1-y}Mo_y$, en la que y está entre 0 y 1, obtenido por el proceso según la reivindicación 1 o 2.
19. El compuesto metálico sólido según la reivindicación 18, que comprende dos o más metales del Grupo VIB y opcionalmente comprende además un metal del Grupo V.
20. El compuesto metálico sólido según la reivindicación 18, que tiene un contenido metálico del Grupo IIA inferior a aproximadamente el 3% en peso (calculado como óxido del Grupo IIA con respecto al peso total del sólido).
21. Un proceso para la fabricación de un catalizador nuevo utilizando el compuesto metálico sólido según la reivindicación 18; en particular en el que el compuesto metálico sólido se hace reaccionar en presencia de un disolvente prático con compuestos disueltos o sin disolver que contienen un metal del Grupo VIII mientras permanecen por lo menos en parte en estado sólido durante todo el tiempo de reacción; en el que el pH está preferiblemente entre aproximadamente 4,5 y aproximadamente 7,5; y en el que el compuesto metálico sólido de uno o más de los metales del Grupo VIB se disuelve más preferiblemente en amonio o peróxido de hidrógeno en disolución con compuestos que contienen el metal del Grupo VIII y subsiguientemente se precipita.