

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 341**

51 Int. Cl.:

**C22B 3/44** (2006.01)  
**C22B 3/12** (2006.01)  
**C01G 31/00** (2006.01)  
**C01G 39/00** (2006.01)  
**C01G 53/04** (2006.01)  
**C22B 7/00** (2006.01)  
**C22B 23/02** (2006.01)  
**C22B 34/22** (2006.01)  
**C22B 34/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2010 E 10008521 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 2348136**

54 Título: **Recuperación de metales de efluente pesado hidroconvertido**

30 Prioridad:

**21.01.2010 US 691234**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**10.04.2014**

73 Titular/es:

**INTEVEP SA (100.0%)  
Apartado 76343  
Caracas 1010 A, VE**

72 Inventor/es:

**CANELÓN, CARLOS;  
RIVAS, ANGEL;  
ZACARIAS, LUIS y  
LOPEZ, EDGAR**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 454 341 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**

Recuperación de metales de efluente pesado hidroconvertido

**Antecedentes de la invención**

5 La invención se refiere a un procedimiento de recuperación de metales de un producto pesado obtenido por un procedimiento de hidroconversión.

10 Los procedimientos de recuperación de metales con frecuencia son parte de procedimientos de hidroconversión debido a los costosos metales usados como catalizadores. Una descripción completa del procedimiento de hidroconversión que alimenta el procedimiento de recuperación de metales descrito en la presente memoria descriptiva como la invención, se desvela en una solicitud de patente de EE.UU. en tramitación con la presente y de propiedad conjunta que soporta el número de certificado del abogado 09-289-2.

15 Como parte del procedimiento de recuperación de metales, se usa un procedimiento de separación de sólidos para extraer partículas finas de la corriente que viene del procedimiento de hidroconversión, un ejemplo de dicho procedimiento se desvela en una patente de EE.UU. de propiedad conjunta N° 4.732.664, en la que se separan partículas sólidas del residuo no convertido por aglomeración y posterior precipitación, que disminuye el tamaño de la unidad de combustión u oxidación térmica, haciendo menos costoso el procedimiento de recuperación. Se hace referencia adicional a los siguientes documentos de la técnica anterior: la patente coreana KR 2000 0001579 A, la patente británica GB 2 456 537 A, la patente japonesa JP 61 171582 A, la patente de EE.UU. 3 773 890 A, la patente de EE.UU. 4 670 229 A, la patente francesa FR 2 611 745 A1, la patente europea EP 0 487 368 A2, la Base de datos WPI, Semana 200676, Thomson Scientific, Londres, patente británica GB, AN 2006-729415 y CN 1 766 087 A, la patente de EE.UU. 4 382 068 A.

20 Con respecto a recuperación de catalizador y otros metales, permanece la necesidad de métodos eficaces para recuperar dichos metales de manera eficiente y sin crear otros subproductos no deseables.

**Sumario de la invención**

25 Según el procedimiento de hidroconversión catalítica, se mezcla un aditivo con la materia prima y una de sus funciones es eliminar metales catalíticos y también metales de la materia prima y concentrarlos en una corriente pesada o material de residuo no convertido que sale del reactor del procedimiento. Esta corriente pesada puede ser tratada para recuperar los metales. La corriente también se puede tratar en materiales de tipo escamas. Estas escamas se pueden tratar después además para recuperar los metales catalíticos y otros metales en las escamas, que se originaron en la materia prima, o se pueden vender. Esto permite de manera ventajosa que se usen los metales de nuevo en el procedimiento o se desechen de otro modo de manera ventajosa.

30 Según la invención, se obtiene una corriente pesada de un procedimiento de hidroconversión y se usa como material de fuente para el procedimiento de recuperación de metales. El procedimiento de hidroconversión comprende las etapas de alimentar una materia prima pesada que contiene vanadio y/o níquel, una emulsión catalítica que contiene al menos un metal del grupo 8-10 y al menos un metal del grupo 6, hidrógeno y un aditivo orgánico a una zona de hidroconversión en condiciones de hidroconversión para producir un producto hidrocarbonado mejorado y un material carbonoso sólido que contiene dicho metal del grupo 8-10, dicho metal del grupo 6 y dicho vanadio. El producto, o sólo el material carbonoso sólido, se usa como materia prima para el procedimiento de recuperación de metales.

35 El aditivo usado en el procedimiento de hidroconversión es preferiblemente un aditivo orgánico y se puede seleccionar preferiblemente del grupo que consiste en: coque, negros de carbón, coque activado, negro de humo y combinaciones de los mismos. Las fuentes preferidas del coque incluyen, pero no se limitan a, coque de carbones de antracita y coque producido de hidrogenación o rechazo de carbón de residuos vírgenes y similares.

40 El aditivo se puede usar de manera ventajosa en un procedimiento para hidroconversión en fase líquida de materias primas tales como fracciones pesadas con un punto de ebullición inicial alrededor de 500°C, un ejemplo típico de lo cual es un residuo de vacío.

45 En el procedimiento de hidroconversión, se pone en contacto la materia prima en la zona de reacción con hidrógeno, uno o más catalizadores ultradispersados, un agente de azufre y el aditivo orgánico. Aunque el presente aditivo sería adecuado en otras aplicaciones, se realiza un procedimiento preferido en un reactor de columna de burbujas de tres fases en equicorriente de flujo ascendente. En este ajuste, el aditivo orgánico se puede introducir al procedimiento en una cantidad entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 5,0% en peso con respecto a la materia prima y teniendo preferiblemente un tamaño de partícula de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2.000 µm.

50 Realizando el procedimiento de hidroconversión como se describe en la presente memoria, el aditivo orgánico elimina metales catalíticos del procedimiento, por ejemplo incluyendo metales catalíticos de níquel y molibdeno y también elimina metales de la materia prima, un ejemplo típico de los cuales es vanadio, concentrando estos metales en un residuo no convertido, que contiene el material carbonoso sólido, denominado Producto de la Cola del

Separador Caliente (HSBP, por sus siglas en inglés). Este residuo no convertido se puede tratar en sólidos, por ejemplo en materiales de tipo escamas, que contienen hidrocarburo pesado, el aditivo orgánico y catalizador concentrado y metales de materias primas. Estas escamas son una fuente valiosa de metales para recuperación como se discutió anteriormente.

- 5 Se proporciona un procedimiento para recuperar metales de un material de partida que comprende material carbonoso sólido contenido en el residuo no convertido de un procedimiento de hidroconversión, usando seis esquemas diferentes.

**Breve descripción de los dibujos**

- 10 Sigue una descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 ilustra de manera esquemática un procedimiento de hidroconversión que crea la alimentación al procedimiento de recuperación de metales;

La Figura 2 muestra el esquema 1 de un procedimiento de recuperación de metales según la invención;

La Figura 3 muestra el esquema 2 de un procedimiento de recuperación de metales según la invención;

- 15 La Figura 4 muestra el esquema 3 de un procedimiento de recuperación de metales según la invención;

La Figura 5 muestra el esquema 4 de un procedimiento de recuperación de metales según la invención;

La Figura 6 muestra el esquema 5 de un procedimiento de recuperación de metales según la invención;

La Figura 7 muestra el esquema 6 de un procedimiento de recuperación de metales según la invención;

La Figura 8 ilustra la unidad de recuperación de metales y

- 20 Las Figuras 9a y 9b ilustran la micrografía de partículas de escamas molidas, antes de y después de lavado con tolueno, respectivamente.

**Descripción detallada**

- 25 La invención se refiere a un procedimiento de recuperación de metales de un producto pesado obtenido de un procedimiento de hidroconversión, que usa un aditivo carbonoso. El aditivo actúa como un eliminador de catalizador y metales de materias primas y los concentra en una fase residual para posterior extracción.

Se desvelan seis esquemas diferentes de recuperación de metales en la presente memoria como ejemplos de recuperación de metales según la invención. Todos estos actúan en una corriente 71 de producto pesado como se muestra en las Figuras 2-7.

- 30 La Figura 2 corresponde al esquema 1 como se refiere en la presente memoria y usa una torre 72 de vacío para tratar la corriente 71. La torre 72 produce HHGO 73 y la corriente 74 que se puede alimentar a una unidad 75 del molino aplastador para producir las escamas 76.

La Figura 3 corresponde al esquema 2 como se refiere en la presente memoria y usa una unidad 77 de extracción/adición de disolvente para tratar la corriente 71.

- 35 La unidad 77 trata la corriente 71 y produce un producto pesado por la tubería 78 a la torre 80 de evaporación súbita, y un producto más ligero por la tubería 79 a la unidad 83 de tratamiento térmico.

La torre 80 de evaporación súbita produce residuo no convertido por la tubería 82 y una fracción de reciclado por la tubería 81 de vuelta a la unidad 77.

La unidad 83 de tratamiento térmico produce una corriente rica en metales por la tubería 85 a la unidad 87 de recuperación de metales y un producto gaseoso por la tubería 84 a la unidad 86 de tratamiento de gases.

- 40 La unidad 87 de recuperación de metales produce corrientes ricas en los metales específicos que se tienen que recuperar, por ejemplo metavanadato de amonio, o MVA, en la tubería 88, heptamolibdato de amonio tetrahidratado, o HMA, en la tubería 89 y acetato de níquel en la tubería 90.

- 45 La Figura 4 corresponde al esquema 3 como se refiere en la presente memoria y usa una unidad 72 de destilación a vacío para tratar la corriente 71 y produce HHGO por la tubería 73 y una corriente 74 pesada que se alimenta a la unidad 75 del molino aplastador. El producto 76 como en la realización de la Figura 2 se promueve a un uso o venta posterior como se desea y se alimenta una corriente rica en metales por la tubería 91 por la unidad 77 de adición de disolvente/extracción desde donde se realiza el tratamiento de manera similar a lo que se describió anteriormente con respecto a la Figura 3, que no se repite en la presente memoria.

5 La Figura 5 corresponde al esquema 4 como se describe en la presente memoria y usa un esquema similar a la Figura 4. Como se muestra, el tratamiento de la corriente 71 se realiza como en las Figuras 2 y 4 y la corriente 74 se alimenta a la unidad 75 del molino aplastador. La tubería 91 de la unidad 75 del molino aplastador en este caso se conecta directamente a la unidad 83 de tratamiento térmico, sin unidad de adición de disolvente/extracción como en la Figura 4. Desde la unidad 83, continúa el tratamiento como se discutió anteriormente con respecto a las Figuras 3 y 4.

La Figura 6 corresponde al esquema 5 como se refiere en la presente memoria y muestra una realización en la que la corriente 74 se alimenta directamente a la unidad 77 de adición de disolvente/extracción, el tratamiento continúa como se describió anteriormente con respecto a las Figuras 3 y 4.

10 La Figura 7 corresponde al esquema 6 como se refiere en la presente memoria y muestra una realización en la que la corriente 74 de la unidad 72 de destilación a vacío se alimenta directamente a la unidad 83 de tratamiento térmico. El tratamiento de la unidad 83 es como se discutió anteriormente con respecto a las Figuras 3-6.

15 Se proporciona en la presente memoria una breve descripción de este procedimiento de hidroconversión, usando la unidad 200 en la Figura 1. En este procedimiento de hidroconversión la materia prima, que contiene vanadio y/o níquel, se pone en contacto con un catalizador que consiste en una, dos o más emulsiones (agua en aceite), que contienen al menos un metal del grupo 8-10 y al menos un metal del grupo 6, en condiciones de hidroconversión, que pueden incluir alta presión parcial de hidrógeno y alta temperatura y también un aditivo que tiene como uno de su fines, concentrar los metales sobre su superficie, haciendo más fácil el procedimiento de recuperación de metales.

20 Dentro de la unidad 200, tiene lugar conversión de la materia prima y las salidas de la unidad 200 incluyen una corriente de producto que incluye una fase de hidrocarburos mejorada que se puede separar en las fases líquida y gaseosa para tratamiento adicional y/o alimentación a una unidad de recuperación de gases como se desee y un residuo que contiene el aditivo que se puede solidificar o separar en una corriente rica en sólidos, que se tiene que alimentar a la unidad de recuperación de metales y residuo de vacío no convertido, que se puede reciclar.

25 La materia prima para el procedimiento de hidroconversión puede ser cualquier hidrocarburo pesado y una materia prima particularmente buena es residuo de vacío que puede tener propiedades como se explica en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Propiedades	Unidad	
% LV destilación		
ASTM D1160		
IBP	°C (°F)	315-482 (600-900)
Viscosidad@99°C (210°F)	m <sup>2</sup> /s (cst)	< 0,08 (80.000)
API	-	1-7
Azufre	% en peso	3 - 8
Nitrógeno	% en peso	< 2
Asfaltenos	% en peso	15-30
Carbón Conradson	% en peso	15-30
Metal (V+Ni)	ppm en peso	200-2.000

Alimentaciones alternativas incluyen, pero no se limitan a, alimentaciones procedentes de arenas bituminosas y/o betún.

5 Para una materia prima de residuo de vacío (RV), éste puede venir de una unidad de destilación a vacío (UDV) por ejemplo, o cualquier otra fuente adecuada. Se pueden usar otras alimentaciones similares, especialmente si hay de un tipo que se pueda mejorar de manera provechosa por hidroconversión y contienen metales de materia prima tales como vanadio y/o níquel.

10 Como se indicó anteriormente, el aditivo es preferiblemente un aditivo orgánico tal como coque, negro de carbón, coque activado, negro de humo y combinaciones de los mismos. Estos materiales se pueden obtener de cualquiera de numerosas fuentes y están fácilmente disponibles a muy bajo coste. El aditivo orgánico puede presentar preferiblemente un tamaño de partícula de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2.000 µm.

15 Los catalizadores usados son preferiblemente una fase de metal como se desvela en la patente de EE.UU. en tramitación con la presente 12/113.305. La fase de metal se proporciona ventajosamente como un metal seleccionado de los grupos 8, 9 ó 10 de la tabla periódica de los elementos y otro metal seleccionado del grupo 6 de la tabla periódica de los elementos. Estos metales también se pueden referir como metales del grupo VIA y VIIIA o metales del grupo VIB y grupo VIIB en versiones anteriores de la tabla periódica.

Los metales de cada clase se preparan ventajosamente en diferentes emulsiones y estas emulsiones son útiles como alimentación, separadas o juntas, a una zona de reacción con una materia prima.

20 El metal o los metales del grupo 8-10 pueden ser ventajosamente níquel, cobalto, hierro y combinaciones de los mismos, mientras el metal del grupo 6 puede ser ventajosamente molibdeno, tungsteno y combinaciones de los mismos. Una combinación preferida en particular de metales es níquel y molibdeno.

El procedimiento de hidroconversión, como se desvela en una solicitud de patente de EE.UU. presentada de manera simultánea que soporta el número de certificado del abogado 09-289-2, puede usar más de dos metales mencionados. Por ejemplo, dos o más metales del grupo 8, 9 ó 10 pueden incluirse en las fases catalíticas de las emulsiones.

25 La emulsión o las emulsiones catalíticas y la materia prima pesada se pueden alimentar a los reactores preferiblemente en cantidades suficientes para proporcionar una relación de metales catalíticos a materia prima pesada, en peso, de entre aproximadamente 50 y aproximadamente 1.000 ppm en peso.

Se puede alimentar hidrógeno al procedimiento de cualquier fuente adecuada.

30 Las condiciones de reacción para el procedimiento de hidroconversión pueden ser como se explica en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Presión del Reactor	13-21 MPa (130-210 barg)
Temperatura del Reactor	430-470 °C
Tasa de Conversión	80% o más

35 Según la invención, en un procedimiento de alimentación en suspensión según la invención, la unidad 200 recibe un residuo de vacío (RV). Las partículas de aditivo se pueden añadir al RV, en una concentración entre 0,5-5% en peso respecto a la materia prima y se agita. La suspensión agitada se bombea preferiblemente hasta una presión elevada, preferiblemente más de 20 MPa (200 barg), por bombas de suspensión de alta presión. La suspensión también se calienta a una temperatura elevada, preferiblemente más de 400°C. Aguas arriba, se inyectan las emulsiones catalíticas, el agente de azufre y el hidrógeno a la alimentación en suspensión. Después de un horno de suspensión para calentar la suspensión, se puede añadir más hidrógeno si se necesita.

40 La mezcla total de RV, aditivo orgánico, emulsiones catalíticas, agente de azufre e hidrógeno se introducen en el reactor y se hidroconvierten a fondo en los materiales más ligeros deseados. La mayoría de los materiales hidroconvertidos se separan como vapor en un separador de Alta Temperatura y Alta Presión y el vapor se puede enviar a una unidad posterior para hidrotatamiento e hidrocrackeo adicional cuando se requiera.

45 Al mismo tiempo, el producto de la cola del separador (HSBP), en la forma de un líquido de suspensión pesada, la corriente 71 en la Figura 1, se puede enviar a una unidad 72 de destilación a vacío para recuperar, a vacío, HHGO (gasóleo hidroconvertido pesado) que se puede usar en preparación de emulsión y el residuo de la cola restante

final, que es el residuo no convertido, que se podía enviar a diferentes tipos de procedimientos donde se puede convertir en un material sólido. Una de estas unidades podía ser una unidad 75 del molino aplastador en la que el residuo de la cola se puede solidificar. Estas escamas resultantes pueden presentar ventajosamente una composición como se muestra en la Tabla 3:

5 Tabla 3

Estado físico y aspecto	Fragilidad del sólido
API	-5 - (-14,4)
Color	Negro brillante
Volatilidad	Insignificante a temperatura ambiente
Punto de Ebullición	Mayor que 500°C
Densidad a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	900 – 1.350
Insoluble Tolueno (% en peso)	15 – 40
Asfaltenos (IP-143) (% en peso)	30 - 50 preferiblemente 30 - 40
Insoluble Heptano (% en peso )	28 - 50
Residuo de Carbono (Método micrómetro) (% en peso)	22 - 55
Molibdeno (ppm en peso)	1.500 – 5.000
Vanadio (ppm en peso)	1.400 – 6.500
Níquel (ppm en peso)	50 – 3.000
Contenido de Carbono (% en peso)	85 - 93
Contenido de Hidrógeno (% en peso)	5 - 9
Relación Carbono/Hidrógeno	10 - 17
Nitrógeno Total (% en peso)	1,0 – 2,5
Azufre (% en peso)	2,2 – 2,7
VGO (%)	6 - 14
Cenizas (% en peso)	0,2 – 2,0
Materia Volátil (% en peso)	60 - 80
Valor de Calentamiento kJ/kg (BTU/Lb)	36.512 – 38.372 (15.700 – 16.500)
Humedad (% en peso)	0 – 8,00
Índice de dureza (HGI)	50 - 68
Punto de Reblandecimiento (°C)	110 - 175
Viscosidad Cinemática a 135°C (275°F) (m <sup>2</sup> /s (cSt))	0,013 – 0,015 (13.000 – 15.500)
Punto de Inflamación (°C)	300 - 310
Punto de Vertido (°C)	127

(continuación)

Destilación simulada (D-7169)	% apagado (% en peso)	T (°C)
	IBP	442,9
	1	445,6
	5	490,7
	10	510,9
	15	527,0
	20	541,9
	25	557,7
	30	574,9
	40	618,9
	50	668,5
	58	715,0

Las colas del separador calientes pueden presentar diversos usos, varios ejemplos no limitantes de los cuales se discutirán a continuación.

5 Las escamas, producidas como se describe en la Figura 2, que contienen aditivo orgánico restante y también los metales catalíticos y metal de la materia prima que es eliminado por el catalizador según el procedimiento de la presente invención, se pueden proporcionar a consumidores como una fuente de metales útiles o se pueden usar como combustible, o se pueden tratar para extracción de los metales para re-utilización como catalizador del procedimiento y similar.

10 Para el procedimiento de extracción de metales, la alimentación seleccionada (escamas o cola de torre de destilación a vacío) se convierte en una forma de la que se pueden recuperar los metales. La recuperación de los metales se debería llevar a cabo en un procedimiento de dos fases. La primera fase es para concentrar metales y la segunda para extraer metales catalíticos y metales de extracción como vanadio.

Se puede usar cualquier procedimiento adecuado para concentrar metales de la corriente 71 de la Figura 1 y se prefieren tratamiento térmico y/o extracción de disolvente.

15 En el caso en que los materiales de partida sean el residuo no convertido resultante y productos carbonosos sólidos (corriente 71 de la Figura 1) del procedimiento de hidroconversión desvelado, estos materiales se convierten primero preferiblemente en cenizas.

20 Cualquier tratamiento térmico adecuado puede ser utilizado en el conjunto térmico (unidad 83 en las realizaciones de las Figuras 3, 4, 5, 6 y 7), por ejemplo exponiéndolos a alta temperatura para separar por combustión hidrocarburos y otros materiales que dejan la ceniza y metales para tratamiento adicional.

En una realización, el tratamiento térmico se realiza lo suficiente para retirar al menos 50% en peso del carbono o material hidrocarbonado presente en el efluente pesado del procedimiento de hidroconversión.

Para maximizar la eliminación de hidrocarburos del efluente pesado del procedimiento de hidroconversión sin alterar las concentraciones de los metales Mo, Ni y V, es ventajoso realizar tostado a temperaturas relativamente bajas.

25 Después de la unidad 83 se debería llevar a cabo un tratamiento 86 de gases en la corriente 84 para retirar óxidos de azufre y nitrógeno, por ejemplo usando unidades de desulfuración y denox de gases de conductos de humos.

El calor generado por la unidad 83 se puede usar ventajosamente para generar vapor para uso en la refinería y/o para generar energía de vapor a muy alta presión.

30 Como se describió anteriormente, otro procedimiento preferido para concentrar metales es extracción/adición de disolvente. Se emplea un medio de extracción para la extracción/separación del petróleo no convertido del aditivo. En una realización, el medio de extracción es una composición que comprende un disolvente o mezcla de

disolventes a gravedad específica ligera, tal como, por ejemplo, xileno, benceno, tolueno, queroseno, reformado (aromáticos ligeros), nafta ligera, nafta pesada, petróleo de ciclo ligero (LCO, por sus siglas en inglés), petróleo de ciclo medio (MCO, por sus siglas en inglés), propano, material de intervalo de ebullición de diesel y similares. Cuando se usa extracción/adición de disolvente, se puede recuperar y reciclar un petróleo residual a la unidad 200 en la Figura 1.

5

Una segunda fase comprende una lixiviación ácida o básica.

Después del procedimiento de recuperación de metales, los metales recuperados se pueden usar para generar un catalizador fresco o se pueden vender.

10

La unidad (77) de adición de disolvente/extracción no sólo permite eliminar los asfaltenos sino que también elimina partículas muy finas.

En una realización, el lavado/la mezcla con disolvente (es decir, extracción de disolvente) se hace en un tanque separado.

15

Para la separación de las fases sólida y líquida, se puede emplear cualquier técnica conocida en la técnica, incluyendo pero no limitado a dispositivos de sedimentación mejorados por fuerza centrífuga tales como centrifugas, centrifugas de filtración, centrifugas decantadoras y separadores ciclónicos.

Después de la unidad 77, se puede recuperar disolvente usando una torre de evaporación súbita (unidad 80 en las Figuras 3, 4 y 6), en la que el disolvente y el residuo no convertido se separan y el disolvente se puede reciclar a la unidad 77 y el residuo no convertido se puede reciclar a la unidad 200 o se reciclan a la refinería o para que se desechen de otro modo de manera ventajosa.

20

Por supuesto, los metales que se tienen que recuperar no sólo incluyen los metales catalíticos usados en el procedimiento, sino también algunos metales tales como vanadio que son naturales para la materia prima.

Los materiales resultantes de la unidad 77 se convierten primero preferiblemente en cenizas, por ejemplo exponiéndolos a alta temperatura (83) para separar por combustión hidrocarburos y otros materiales que dejan las cenizas y metales para tratamiento adicional en la unidad 87, teniendo como resultado metavanadato (88) de amonio, heptamolibdato (89) de amonio y acetato (90) de níquel.

25

El término "extracto" se puede usar indistintamente con "separar" o "recuperar" (o variaciones gramaticales de los mismos), indicando la separación de petróleo pesado de aditivo y catalizador.

Volviendo ahora a la Figura 8, se ilustra un procedimiento específico adicional para recuperar metales de cenizas y/o material carbonoso sólido que contiene dichos metales. Estos materiales de partida para el procedimiento de recuperación de metales pueden ser uno de los productos finales del procedimiento discutido anteriormente u otros procedimientos similares que producen materiales similares.

30

Como se muestra en la Figura 8, el material de partida (corriente 85) puede ser ceniza o coque.

Procedimiento de extracción de vanadio

La alimentación (tubería 85) se alimenta al tanque 102 de suspensión para hacerla una suspensión usando agua fresca (tubería 101) y se mezcla con líquidos regenerados (tubería 157), del tanque 156 de almacenaje de líquidos regenerados.

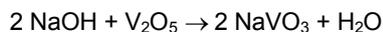
35

La alimentación en suspensión (tubería 103) se transfiere al tanque 105 de lixiviación de vanadio. En el tanque de lixiviación el vanadio se lixivia en disolución de hidróxido de sodio (tubería 104), con una concentración entre 20-60% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 40 a 55% en peso. Adicionalmente, es necesario añadir una pequeña cantidad de disolución de peróxido de hidrógeno (tubería 104) a la suspensión de lixiviación para asegurar que el vanadio queda en el estado de oxidación correcto.

40

El pH del procedimiento de lixiviación se debería mantener entre 5 y 10 y lo más preferiblemente en el intervalo de 8 a 9. La temperatura de lixiviación se mantiene entre 10 y 40°C y lo más preferiblemente, en el intervalo de 25 a 35°C. El níquel quedará en una forma insoluble. La reacción entre hidróxido de sodio y pentóxido de vanadio para producir metavanadato de sodio se muestra a continuación:

45

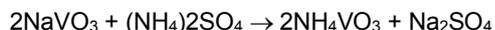


La suspensión (tubería 106) va al filtro 108 de lixiviación para separar el sobrenadante de los sólidos insolubles. Se alimenta agua de lavado (tubería 107) al filtro 108 para retirar metales ocluidos de la torta de filtro carbono/níquel. Tanto los sólidos como el agua de lavado se transfieren vía la tubería 109 al tanque 129 de suspensión en la sección de extracción de níquel. El sobrenadante (tubería 110), rico en vanadio y molibdeno, se bombeará al tanque 113 de precipitación de metavanadato de amonio (MVA).

50

Se precipita el vanadio como MVA por la adición de una disolución de sulfato de amonio (tubería 111) con una concentración entre 10 y 50% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 20 a 40% en peso. Adicionalmente se podía requerir algo de disolución de hidróxido de sodio y disolución de ácido sulfúrico (tubería 112) para ajustar el pH. La temperatura de precipitación se mantiene entre 5-30°C y lo más preferiblemente en el intervalo de 7 a 15°C.

5 La reacción de precipitación se muestra a continuación:



El MVA sólido en la tubería 114 se recupera en el filtro 116 de MVA lavándolo con agua limpia fría (tubería 115) para retirar líquido filtrado ocluido de la torta. La tubería 117 consiste en los lavados de producto MVA y filtro. El sobrenadante (tubería 118), rico en molibdeno y vanadio residual, se transfiere al tanque 122 de precipitación de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA).

10

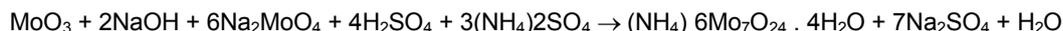
Procedimiento de extracción de molibdeno

Los óxidos de molibdeno contenidos en el sobrenadante se disuelven en disolución de álcali (tubería 119), con una concentración entre 30 y 60% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 40 a 55% en peso. En este estado, se produce el anión molibdato simple.

15 El pH de la disolución alcalina resultante en el tanque 122 se reduce por adición de una disolución de ácido sulfúrico (tubería 120) con una concentración entre 10 y 60% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 35 a 55% en peso. En este estado, la primera especie que se tiene que formar es heptamolibdato en vez de cualquier anión más pequeño.

Se precipita el molibdeno como heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) por la adición de una disolución de sulfato de amonio (tubería 121) con una concentración entre 10 y 50% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 20 a 40% en peso. La temperatura de precipitación se mantiene entre 0 y 30°C y lo más preferiblemente en el intervalo de 5 a 15°C. Las reacciones de precipitación se muestran a continuación:

20



El HMA sólido (tubería 123) se recupera en el filtro 125 de HMA por lavado con agua limpia fría (tubería 124) para retirar líquido filtrado ocluido de la torta. La tubería 126 consiste en el producto HMA y lavados del filtro. El sobrenadante (tubería 127), con vanadio y molibdeno residuales se transfiere a la unidad 152 de intercambio iónico donde se usa una disolución de hidróxido de sodio (tubería 150) y disolución de ácido sulfúrico (tubería 151) como regeneradores. El efluente resultante (tubería 153) se envía al sistema de tratamiento de efluentes, mientras el líquido regenerado (tubería 155) se bombea al tanque 156 de almacenaje de líquidos regenerados.

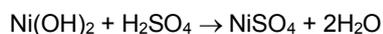
25

30 Procedimiento de extracción de níquel

El carbono, níquel, vanadio residual y molibdeno residual (tubería 109) del filtro 108 se alimentan a un tanque 129 de reciclado y se mezclan con agua fresca (tubería 128).

El resultado (tubería 130) del tanque 129 de reciclado se transfiere al tanque 132 de lixiviación de níquel donde se lixivia con disolución de ácido sulfúrico (tubería 131), con una concentración entre 10 y 60% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 35 a 55% en peso, para producir sulfato de níquel (tubería 133). La temperatura de lixiviación se mantiene entre 10 y 40°C y lo más preferiblemente en el intervalo de 25 a 35°C. La reacción de lixiviación de níquel se muestra a continuación:

35

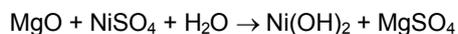


Los productos de la reacción (tubería 133) se filtran por el filtro 135 de lixiviación para separar el sobrenadante del producto de carbono insoluble. Se alimenta agua de lavado (tubería 134) para aclarar las trazas de metales ocluidos del carbón al filtro 135. Tanto los sólidos (principalmente carbón y cantidades residuales de níquel, vanadio y molibdeno) como el agua de lavado forman la corriente de producto de carbono que sale de la planta (tubería 136). El sobrenadante (tubería 137), que contiene una disolución rica en níquel y cantidades residuales de carbono, vanadio y molibdeno se transfiere al tanque 139 de precipitación de níquel.

40

El níquel se precipita del líquido filtrado como hidróxido de níquel con suspensión de óxido de magnesio (tubería 138) en el tanque 140 de precipitación de níquel. Adicionalmente se podía requerir algo de disolución de hidróxido de sodio (tubería 139) para ajustar el pH. La temperatura de precipitación se mantiene entre 40 y 70°C y lo más preferiblemente en el intervalo de 55 a 65°C. La reacción de precipitación se muestra a continuación:

45



El hidróxido de níquel sólido (tubería 141) se recupera en el filtro 143 de níquel lavándolo con agua limpia fría (tubería 142) para retirar líquido filtrado ocluido de la torta. La tubería 144 consiste en el hidróxido de níquel precipitado y los lavados del filtro. El sobrenadante (tubería 149), con cantidades residuales de níquel, vanadio y molibdeno se transfiere a la unidad 152 de intercambio iónico.

50

El hidróxido de níquel (tubería 144) se transfiere al tanque 147 de re-suspensión de níquel donde se añade agua (tubería 145) y ácido acético (146) al 100% en peso para producir el producto final, acetato de níquel tetrahidratado (tubería 148). La reacción se muestra a continuación:



- 5 Se debería observar que se pueden usar otras disoluciones y materiales en vez de los desvelados en la presente memoria para lixiviar y precipitar los materiales como se discutió, dentro del amplio alcance de la presente invención.

Ejemplo 1 Extracción de disolvente

Este ejemplo ilustra capacidad eliminadora de metales del aditivo carbonoso.

- 10 En este ejemplo, se usó material de tipo escama que contenía el residuo de vacío no convertido y el aditivo orgánico restante para cuantificar el contenido en metal y equilibrio de masa de metales del procedimiento de hidroconversión.

En este ejemplo, el aditivo orgánico restante se separó usando un procedimiento de desolidificación con tolueno como disolvente. Después del esquema representado en la Figura 2, se generaron escamas en la unidad 75 y se realizó el siguiente experimento.

- 15 Se disolvieron 10,00 g de las escamas en 100 ml de tolueno caliente, se centrifugó después esta mezcla a 157 rad/s (1.500 rpm) durante 20 minutos para separar el residuo no convertido del aditivo. Se decantaron los sólidos y se lavaron usando extracción Soxhlet de tolueno, que es un método de extracción continua según lo cual fluye de manera continua disolvente fresco por el compuesto que se tiene que extraer. Después de eso, se secaron los sólidos en un horno de vacío durante dos horas a 130°C. El residuo de vacío no convertido se recuperó por evaporación del tolueno. En este ejemplo, la cantidad de sólidos secos fue 4,9 g.
- 20

Las Figuras 9a y 9b muestran la micrografía de partículas antes y después de que se laven con tolueno.

Finalmente, el contenido en metales en los sólidos y en el residuo de vacío no convertido se determinó por plasma inductivamente acoplado (ICP, por sus siglas en inglés) acoplado a un OES.

La Tabla 4 muestra contenido en Mo, Ni y V de las escamas, aditivo y el residuo de vacío no convertido.

- 25 Tabla 4. Concentraciones de metales en las escamas, aditivo y el residuo de vacío no convertido.

	Mo	Ni	V	Fe
Análisis de escamas (ppm en peso)	1.977	1.183	2.103	459
Análisis de aditivo sólido seco (ppm en peso)	3.812	2.790	3.984	822
Metal calculado en sólidos secos <sup>3</sup> (ppm en peso)	1.868	1.367	1.952	403
Relaciones de recuperación de metales <sup>b</sup> (% en peso)	94,5	115,6	92,8	87,8
Residuo de vacío no convertido	< 5,0	65	65	< 5,0
Condiciones experimentales				
Disolvente	Tolueno			
Escamas Medidas (g)	10,00			
Sólidos secos medidos (g)	4,90			

<sup>a</sup> Metales Calculados en Sólidos Secos = Análisis de Sólidos Secos \* Sólidos Secos Medidos (g) / Escamas Medidas (g). <sup>b</sup> Algunos rendimientos por encima de 100% - dentro de error experimental.

Ejemplo 2 Tratamiento de oxidación térmico

Este ejemplo ilustra un tratamiento de oxidación térmico para concentrar metales.

5 En este ejemplo, se usó el mismo material de tipo escama descrito en el Ejemplo 1, que contenía el residuo de vacío no convertido y el aditivo orgánico restante y se realizó el siguiente experimento para tratamiento de oxidación térmico.

Se determinó el contenido en C, H, N y S en las escamas (Tabla 5).

Tabla 5. Contenido en C,H, N y S en las escamas.

	C (% en peso)	H (% en peso)	N (% en peso)	S (% en peso)
Análisis de escamas (ppm en peso)	87,34	6,52	1,78	1,78
Desviación estándar	0,5813	0,0436	0,0212	

10 Se usó un horno tubular Limitado de Diseño Térmico Lenton (LTD, por sus siglas en inglés) que puede operar hasta 1.200 °C para tostado a gran escala de las escamas. Aproximadamente 150 g de las escamas se pusieron en medio de un tubo de cuarzo y se usó lana de vidrio para soportarlo. El tubo de cuarzo tenía 1 m de longitud y tenía un diámetro interno de 5,5 cm. Se insertó el tubo en el horno tubular y se calentó la muestra desde temperatura ambiente a 500°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en una atmósfera de nitrógeno. Después, el flujo de gas se abrió para aire y se mantuvo la temperatura constante a aproximadamente 500°C durante 20-22 horas. Las cenizas resultantes se pasaron por un tamiz de 53 micrómetros para retirar partículas no quemadas de las escamas y cualquier lana de vidrio residual usada para mantener el betún en el centro del tubo de cuarzo.

15 Se realizaron análisis de ICP en las escorias de hulla obtenidas a 500°C después de 1,5 horas en nitrógeno, las cenizas obtenidas a 500°C después de 20 horas a aire, (Tabla 6). Todas las muestras de ceniza se tamizaron por debajo de 53 micrómetros antes de realizar los análisis ICP. Se produjeron diferentes muestras a 500°C en aire durante 20-22 horas de diferentes lotes de escamas.

20 También se llevaron a cabo ensayos adicionales en condiciones de oxidación térmica que implicaban calentamiento de las cenizas (producidas por tostado de las escamas a 500°C durante 20-22 horas) a 5°C/min y mantener la temperatura final durante 1 hora.

25 Tabla 6 Concentraciones de metales en las cenizas después de tostado y después de oxidación térmica en los hornos tubulares.

	Mo (ppm en peso)	Ni (ppm en peso)	V (ppm en peso)
Análisis de escamas	1.977	1.183	2.103
Escoria de hulla de reactor tubular @ 500°C durante 1,5 horas en N <sub>2</sub>	4.197	2.096	3.826
Desviación estándar	121	31	68
Ceniza de reactor tubular @ 500°C durante 20 horas al aire	200.965	99.155	199.374
Desviación estándar	9.786	4.863	10.422
Ceniza de horno tubular a T baja y Oxidación térmica @ 900°C durante 1 hora	221.000	172.721	202.741
Desviación estándar	4.332	2.079	2.832

De estos resultados (Tabla 6), es evidente que se logró un aumento significativo de concentración de metales en las cenizas.

Ejemplo 3 Extracciones de metales

Después del esquema representado en la Figura 8, se efectuó la siguiente experimentación.

Fase 1 Lixiviación – Lixivia Molibdeno y Vanadio.

Se seleccionó hidróxido de sodio como agente de lixiviación.

- 5 Se realizó lixiviación usando 150% de la cantidad estequiométrica de disolución de hidróxido de sodio en las siguientes condiciones experimentales (Tabla 7).

Tabla 7. Condiciones experimentales para lixiviación

Temperatura	20°C
Relación sólido:líquido	1:10 g/ml
Tiempo de mezcla	2 horas

Después se filtró la suspensión.

- 10 Se lavaron los sólidos retenidos por el filtro cuidadosamente con agua y se secaron a un peso constante a 105°C. En el sobrenadante (más agua de lavado) y sólidos insolubles se analizó el contenido en metales y se pesó para permitir que se completara un equilibrio de metales.

El equilibrio de metales por el primer procedimiento de lixiviación mostró que 97,43% en peso del molibdeno y 97,30% en peso del vanadio se había lixiviado en disolución.

- 15 Los sólidos insolubles contenían 2,55% en peso del molibdeno total y 2,80% del vanadio total.

El equilibrio de metales presentado en la Tabla 8 a continuación muestra el reparto entre sólidos y líquidos (sobrenadantes) como un porcentaje de los metales totales en la alimentación.

Tabla 8. Equilibrio de Metales - Fase 1 Lixiviación

	Sólido (% en peso)	Sobrenadante (% en peso)
Molibdeno	2,55	97,43
Vanadio	2,80	97,30
Níquel	99,98	0,01

- 20 Precipitación de Metavanadato de Amonio.

La separación del vanadio del molibdeno se consigue por precipitación selectiva. Se produce metavanadato de amonio (MVA) por adición de sulfato de amonio a un licor fértil a pH 7,8.

- 25 Se realizó el experimento usando el sobrenadante del primer procedimiento de lixiviación como se describió previamente a temperatura normal, con un tiempo de contacto de 12 horas. Se filtró después la suspensión. Los sólidos retenidos por el filtro se lavaron cuidadosamente con agua y se secaron a un peso constante a 50°C. En el sobrenadante (más agua de lavado) y sólidos insolubles se analizó el contenido en metales y se pesó para permitir que se completara un equilibrio de metales.

El equilibrio de metales presentado en la Tabla 9 a continuación, muestra el reparto entre sólidos y líquidos (sobrenadantes) como un porcentaje de los metales totales en la alimentación.

- 30

Tabla 9 Equilibrio de Metales - Precipitación de Metavanadato de Amonio

	Sólido (% en peso)	Sobrenadante (% en peso)
Molibdeno	1,03	98,43
Vanadio	97,20	2,64
Níquel	46,00	50,00

Precipitación de Heptamolibdato de Amonio.

5 El molibdeno se precipita de disolución como heptamolibdato de amonio (HMA) por adición de sulfato de amonio en condiciones ácidas.

Se realizó el experimento usando el sobrenadante del primer procedimiento de lixiviación como se describió previamente a temperatura normal, con un tiempo de contacto de 12 horas.

10 Se filtró después la suspensión. Los sólidos retenidos por el filtro se lavaron cuidadosamente con agua y se secaron a peso constante a 50°C. En el sobrenadante (más agua de lavado) y sólidos insolubles se analizó el contenido en metales y se pesó para permitir que se completara un equilibrio de metales.

El equilibrio de metales se presenta en la Tabla 10 a continuación y muestra el reparto entre sólidos y líquidos (sobrenadantes) como un porcentaje de los metales totales en la alimentación.

Tabla 10 Equilibrio de Metales para la Precipitación de Heptamolibdato de Amonio.

	Sólido (% en peso)	Sobrenadante (% en peso)
Molibdeno	98,83	1,13
Vanadio	82,11	17,32
Níquel	0,00	99,9

15 Fase 2 Lixiviación – Lixiviación de Níquel.

Los sólidos recogidos de la primera fase de lixiviación contienen todo del carbono y níquel junto con trazas del vanadio y molibdeno. Se propone lixiviar el níquel en disolución usando una disolución diluida de ácido sulfúrico.

El níquel formará un sulfato soluble de sulfato de níquel, (Ni<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

20 Se realiza lixiviación usando 110% de la cantidad estequiométrica de disolución de ácido sulfúrico en condiciones experimentales como se enumera en la Tabla 11:

Tabla 11. Condiciones experimentales para lixiviación.

Temperatura	20°C
Relación sólido:líquido	1:10 g/ml
Tiempo de mezcla	2 horas

25 El molibdeno y vanadio deberían permanecer en la fase sólida ya que son insolubles en ácidos débiles a temperaturas bajas cuando están en su estado oxidado total. Todo molibdeno y vanadio no oxidado lixiviará en disolución junto con el níquel y puede co-precipitar con el hidróxido de níquel. La Tabla 12 muestra los resultados,

Tabla 12. Equilibrio de Metales para la Lixiviación de Sulfato de Níquel.

	Sólido (% en peso)	Sobrenadante (% en peso)
Molibdeno	91,41	3,27
Vanadio	89,15	5,66
Níquel	0,27	99,71

5 La ausencia de vanadio y molibdeno observada en la corriente de níquel (sobrenadante) es consistente con el concepto de que los metales están presentes en los estados oxidados completos. Esto se tiene que esperar dado que se produjo la ceniza por oxidación térmica y es una ventaja importante.

Precipitación de hidróxido de níquel.

El níquel se recuperó del sobrenadante recuperado durante el procedimiento de lixiviación de níquel (descrito previamente) por la adición de óxido de magnesio e hidróxido de sodio para precipitar hidróxido de níquel.

10 La precipitación de  $Ni(OH)_2$  tiene lugar lo más favorablemente a una temperatura de aproximadamente  $50^{\circ}C$  y un pH de  $> 8$ . Esto se tomó como la base para estos experimentos. Se seleccionó un tiempo de contacto de 12 horas.

Se filtró después la suspensión. Los sólidos retenidos por el filtro se lavaron cuidadosamente con agua y se secaron a un peso constante a  $105^{\circ}C$ .

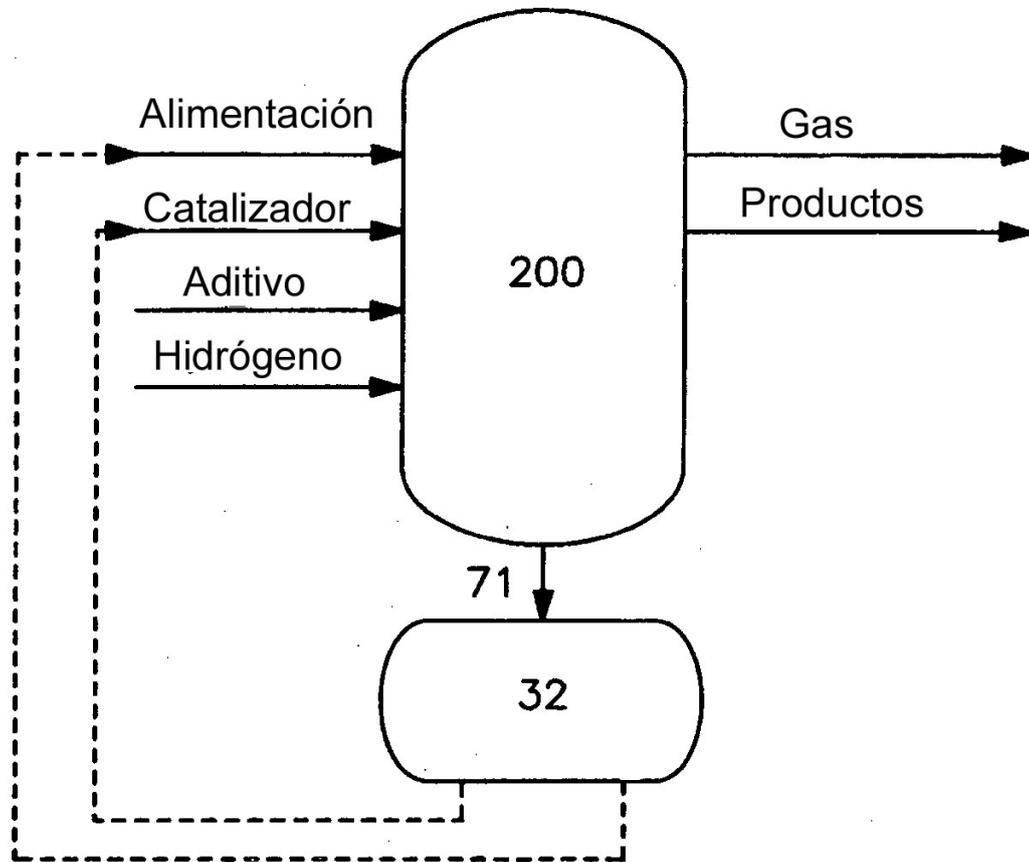
15 En el sobrenadante (más agua de lavado) y sólidos insolubles se analizó el contenido en metales y se pesó para permitir que se completaran mediciones deseadas tales como equilibrio de metales. Estos ejemplos demuestran que los metales de las escamas se pueden recuperar de manera eficaz y de manera eficiente según la invención.

La presente descripción se proporciona en términos de detalles de realizaciones preferidas. También se debería apreciar que estas realizaciones específicas se proporcionan para fines ilustrativos y que las realizaciones descritas no se deberían interpretar de ningún modo que limitan el alcance de la presente invención, que se define mejor por las reivindicaciones explicadas a continuación.

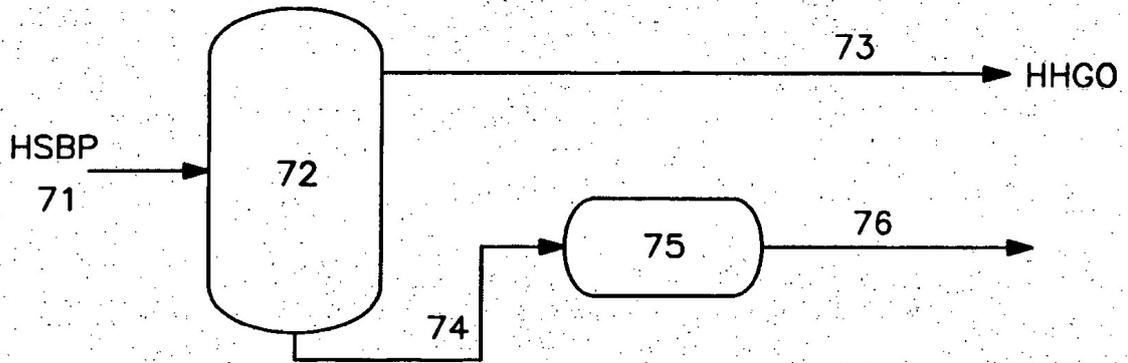
20

**REIVINDICACIONES**

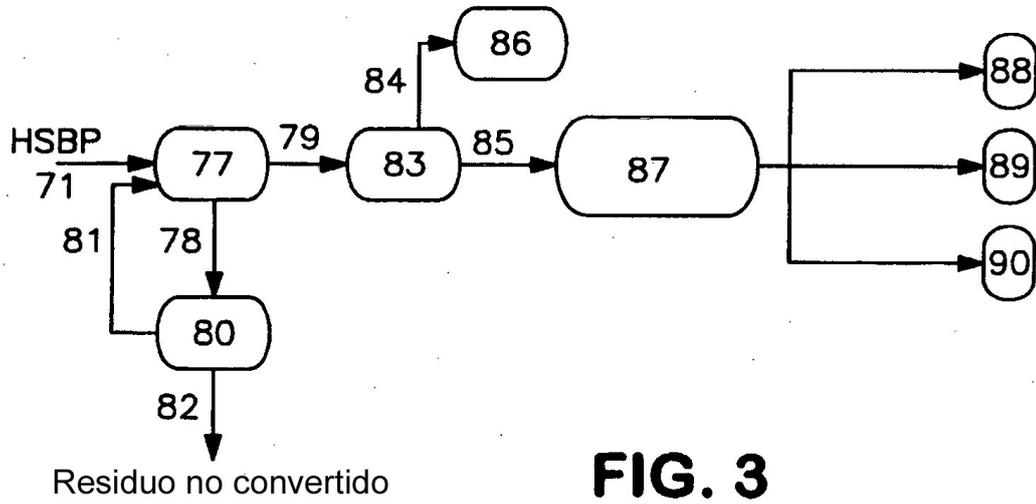
1. Un procedimiento para recuperar metales de un material de partida que comprende material carbonoso sólido y residuo no convertido de un procedimiento de hidroconversión, que comprende las etapas de:
- 5 convertir el material de partida en ceniza que contiene los metales que se tienen que recuperar, comprendiendo los metales cada uno vanadio, un metal del grupo 8-10 y un metal del grupo 6;
- lixiviar la ceniza con una disolución de lixiviación para formar un primer sólido que contiene el metal del grupo 8-10 y material sólido carbonoso y un sobrenadante que contiene el vanadio y metal del grupo 6;
- mezclar el sobrenadante con una disolución de sulfato de amonio para producir un precipitado que contiene el vanadio y un sobrenadante más que contiene el metal del grupo 6 y
- 10 mezclar el sobrenadante adicional con una disolución de sulfato de amonio y una disolución de ácido sulfúrico para producir un segundo sólido precipitado que contiene el metal del grupo 6.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metal del grupo 8-10 se selecciona del grupo que consiste en: níquel, cobalto, hierro y combinaciones de los mismos.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metal del grupo 6 se selecciona del grupo que consiste en molibdeno, tungsteno y combinaciones de los mismos.
- 15 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de partida comprende escamas de un material carbonoso sólido que contiene el metal del grupo 8-10, el metal del grupo 6 y vanadio.
5. El procedimiento según la reivindicación 4, en el que las escamas presentan un contenido en carbono de entre aproximadamente 85 y aproximadamente 93% en peso.
- 20 6. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende además mezclar el primer sólido con una disolución de ácido sulfúrico para producir un producto de carbono sólido y un sobrenadante que contiene el metal del grupo 6; mezclar el sobrenadante con una disolución de hidróxido de sodio y una disolución de óxido de magnesio para producir un sólido que contiene el metal del grupo 6.
7. El procedimiento según la reivindicación 6, que comprende además la etapa de mezclar el sólido que contiene el metal del grupo 6 con ácido acético para producir un producto de acetato de metal del grupo 6.
- 25 8. Un procedimiento para recuperar metales de un material de cenizas que contiene los metales que se tienen que recuperar, comprendiendo los metales cada uno vanadio, un metal del grupo 8-10 y un metal del grupo 6;
- lixiviar la ceniza con una disolución de lixiviación para formar un primer sólido que contiene el metal del grupo 8-10 y material sólido carbonoso y un sobrenadante que contiene el vanadio y metal del grupo 6;
- 30 mezclar el sobrenadante con una disolución de sulfato de amonio para producir un precipitado que contiene el vanadio y un sobrenadante adicional que contiene el metal del grupo 6 y
- mezclar el sobrenadante adicional con una disolución de sulfato de amonio y una disolución de ácido sulfúrico para producir un segundo sólido precipitado que contiene el metal del grupo 6.



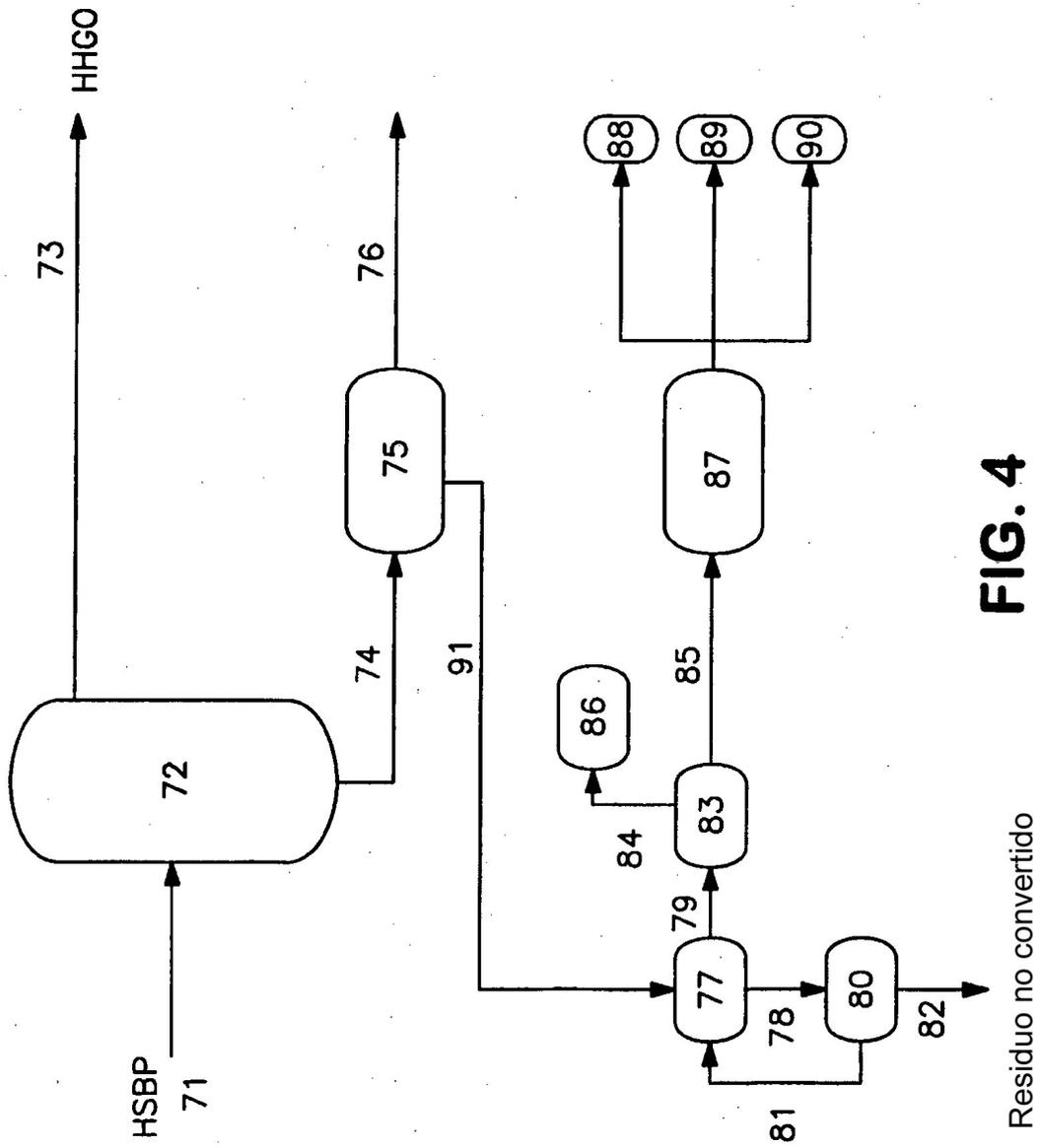
**FIG. 1**



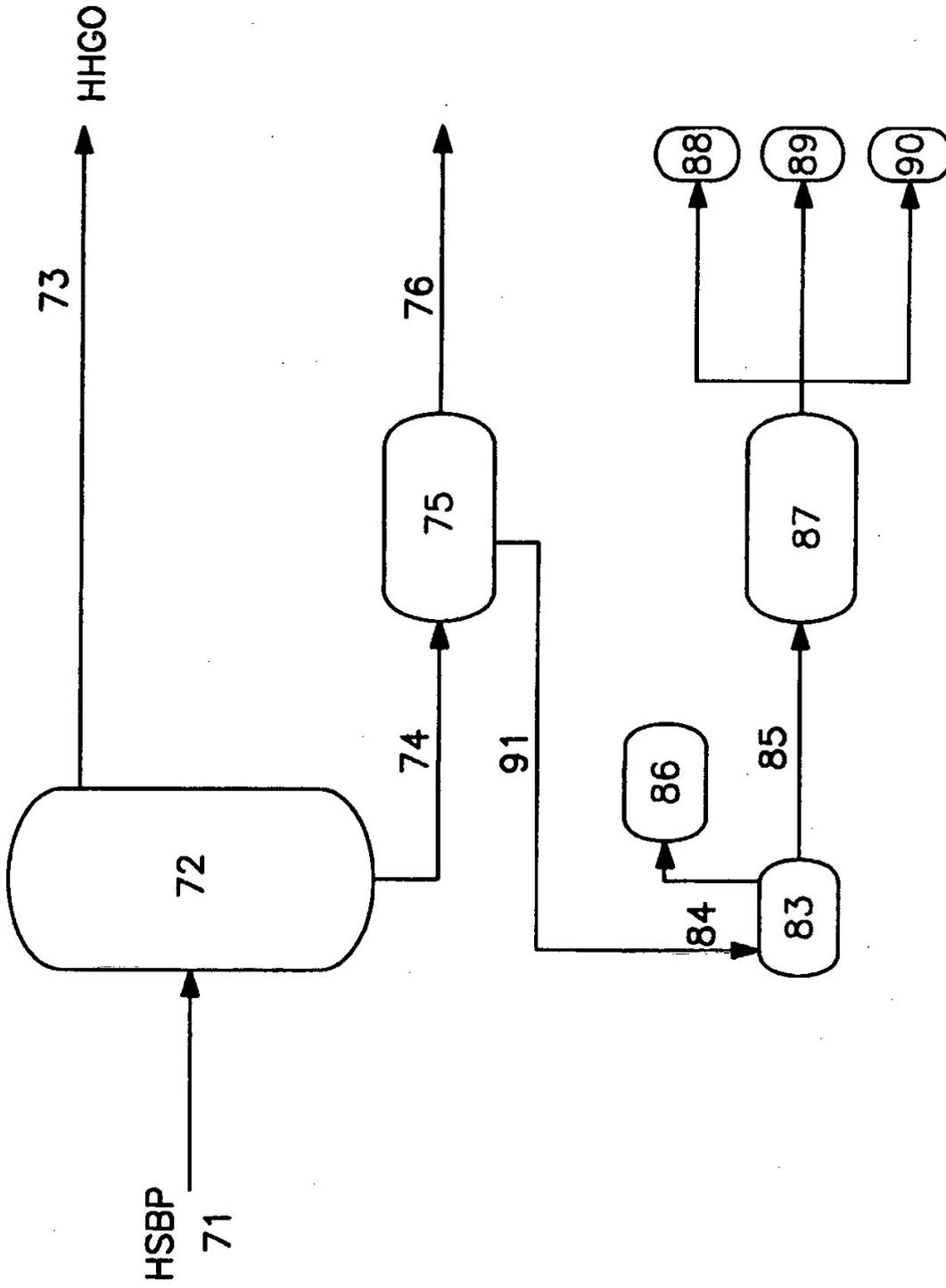
**FIG. 2**



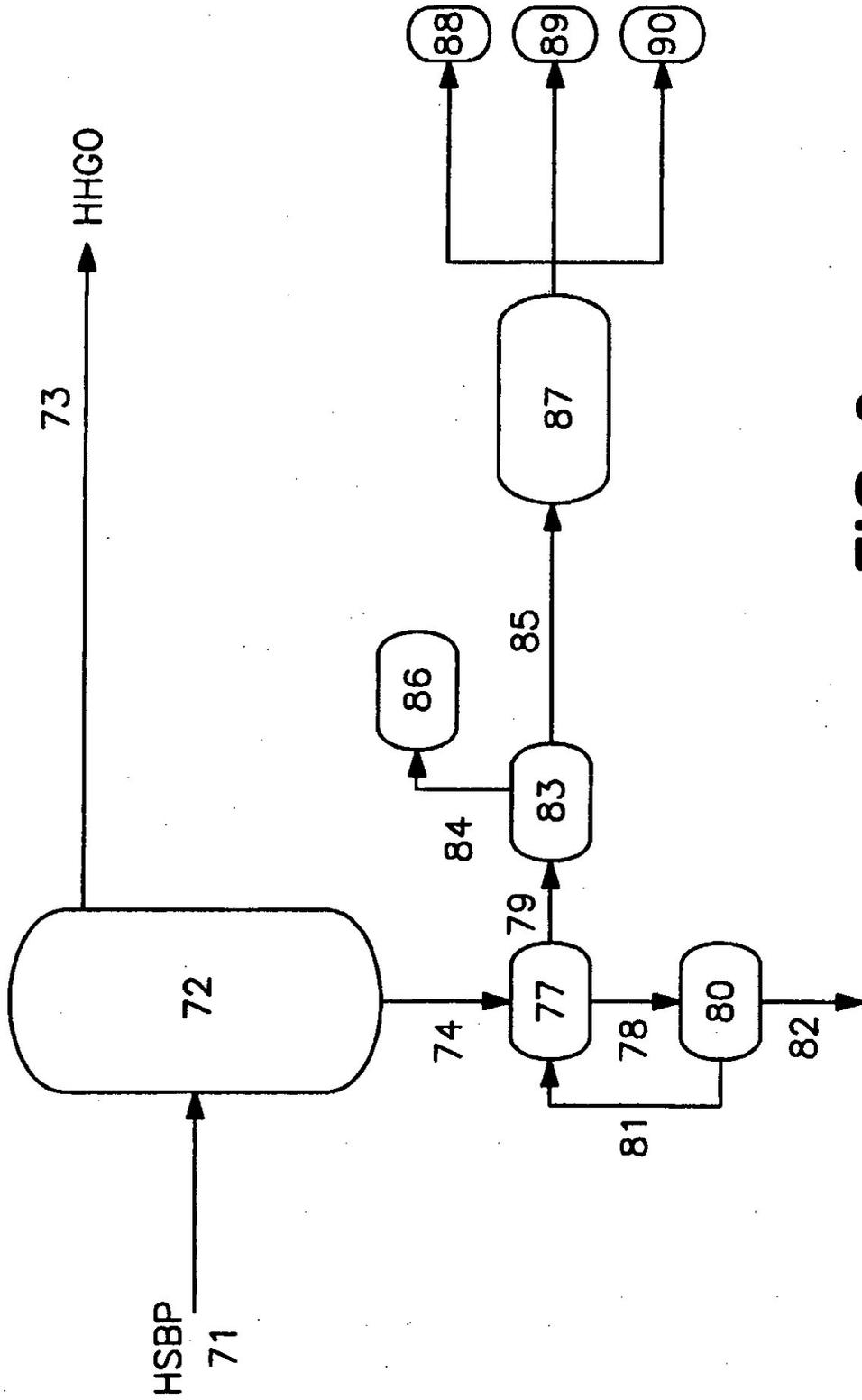
**FIG. 3**



**FIG. 4**

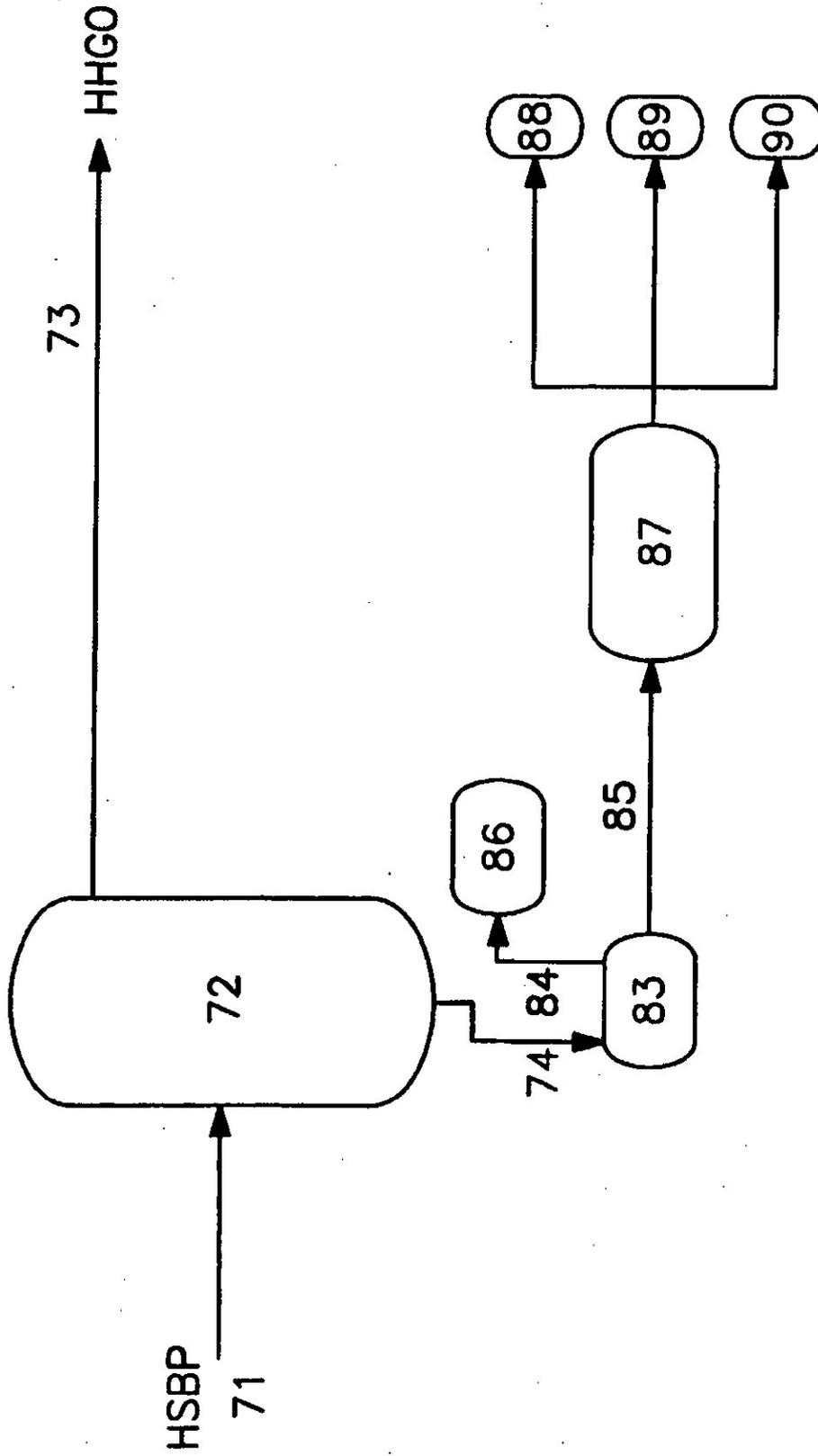


**FIG. 5**



**FIG. 6**

Residuo no convertido



**FIG. 7**

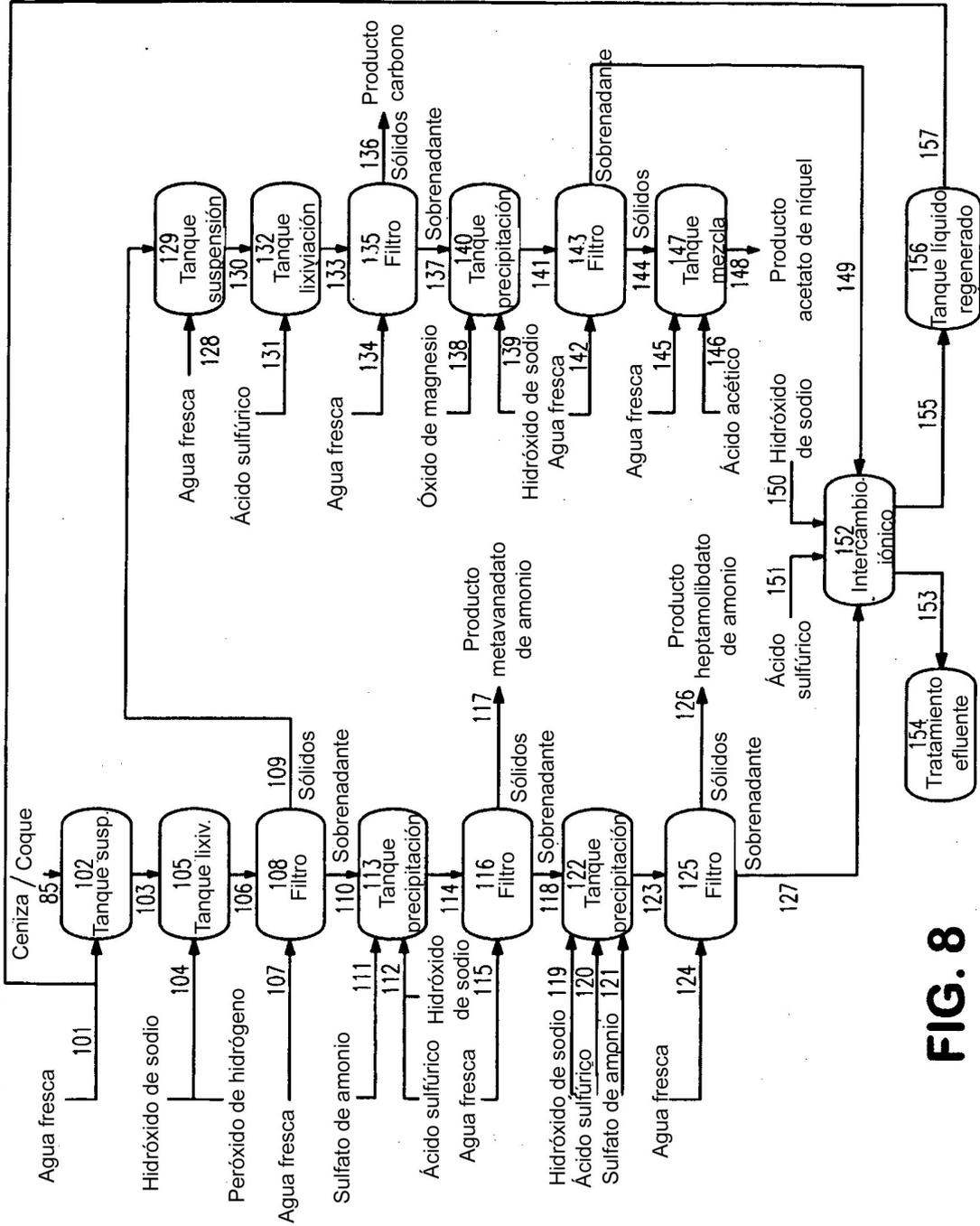
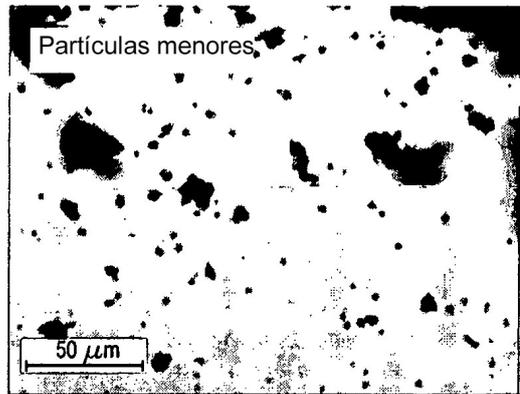
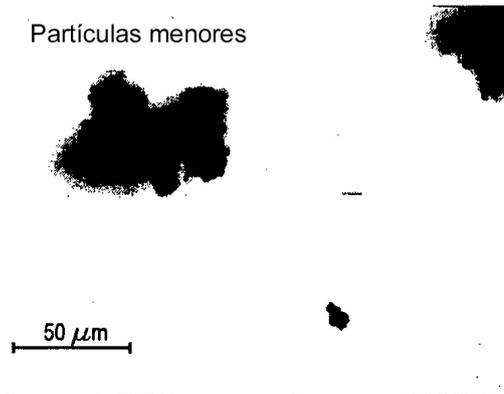
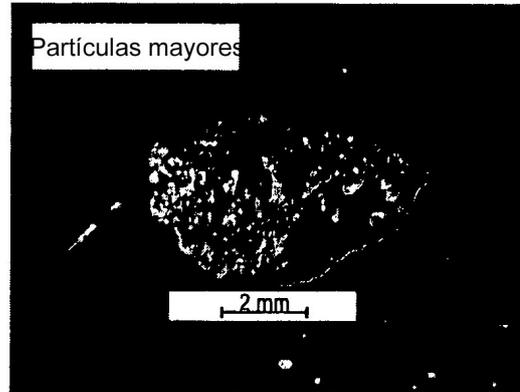
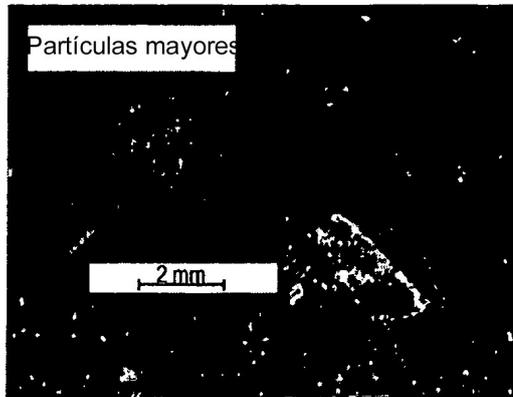


FIG. 8



Antes de lavado con tolueno

Después de lavado con tolueno

**FIG. 9a**

**FIG. 9b**