

Recuperación de V y Mo de catalizadores gastados de la industria petroquímica

Parte I. Principios y método de recuperación

Leticia M. Torres Martínez,* Boris I. Kharisov,* Nora Elizondo V.**

En la industria química, y más ampliamente en la industria petroquímica (figura 1), se generan grandes cantidades de desechos, provenientes de los procesos catalíticos que se utilizan en la refinación del petróleo. Actualmente el consumo de catalizadores para este giro es cercano a 243 mil toneladas por año.

Generalmente los productos del petróleo obtenidos en el proceso de extracción no son suficientes en calidad ni en cantidad para los requerimientos actuales. Por lo tanto, es necesario transformar estos productos en otros de uso más conveniente, comprendiendo dicha transformación procesos que esencialmente se basan en fenómenos catalíticos. La importancia industrial de los catalizadores radica en que la mayoría de los procesos químicos son de naturaleza catalítica.

Los catalizadores se utilizan en los procesos petroquímicos de desintegración, reformación de gasolinas, hidrotratamientos, hidrogenación-deshidrogenación, oxidación, alquilación e isomerización, entre otros.

Los procesos denominados de hidrotratamiento, como la hidrosulfuración y la hidrometalización, tienen como finalidad la eliminación de azufre, níquel, vanadio y hierro, entre otros elementos que acompañan a las moléculas de hidrocarburos que componen el petróleo. Estos procesos permiten eliminar problemas de "envenenamiento del catalizador", utilizado en otros procesos de refinación, debido a la adsorción de dichas impurezas, aumentando así la calidad de los productos y evitando la contaminación atmosférica. Estos procesos han venido aplicándose cada vez con más frecuencia, debido a que el uso del petróleo pesado que contiene



Fig. 1. Instalaciones de una industria petroquímica típica.

muchas impurezas se ha incrementado.

En catálisis, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades físicas y químicas del catalizador.

Es interesante destacar que la presencia de un

* Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, A.P.18-F, C.P.66450, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. Tel/Fax: (52-8)374 0709, Tel. (52-8)374 4937.

E-mail: ltorres@ccr.dsi.uanl.mx y E-mail: bkhariss@ccr.dsi.uanl.mx
** Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas UANL.
Email: nelizond@ccr.dsi.uanl.mx

catalizador en un sistema reaccionante puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles de obtener.

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la investigación de tres características principales de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad del catalizador es el número de moles de reactivo que es capaz de transformar él mismo por unidades de tiempo y de masa (actividad específica). En el caso de algunos catalizadores se prefiere dar la expresión anterior corregida por el área del mismo o, mejor aún, por el número de átomos de catalizador que están en contacto con la reacción (turnover number).

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad de producto deseado por ejemplo.

Con el tiempo de uso la actividad del catalizador tiende a disminuir. Esta variación, decreciente y continua del catalizador, se denomina desactivación. Cuando la desactivación se realiza lentamente se llama envejecimiento, en tanto que cuando es brusca, generalmente se trata de un fenómeno de envenenamiento. El fenómeno de desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador.

La estabilidad de un catalizador es la característica que se relaciona con la vida útil del catalizador.

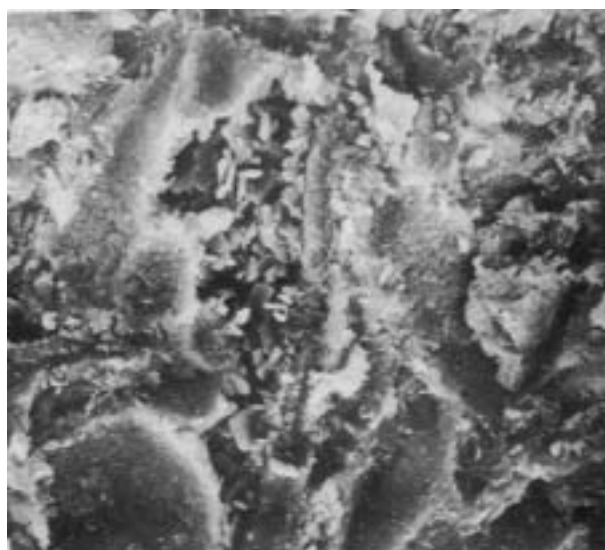


Fig. 2. Cristales de catalizador tipo zeolita ZSM-11. 150X.

La recuperación de metales de transición (vanadio, molibdeno, tungsteno, níquel, etc.) a partir de los catalizadores gastados de las refinerías del petróleo es un serio problema industrial, debido a la necesidad de preparar nuevos catalizadores y disponer de enormes cantidades generadas de catalizador desactivado. De acuerdo a los datos reportados¹, durante el proceso de refinación se involucran diversos agentes lixiviantes oxidantes, que tiene características reductoras y acomplejantes en medios ácidos o básicos, y bajo diferentes condiciones térmicas. Entre muchos agentes lixiviantes, las soluciones acuosas de NH_3 , Na_2CO_3 y NaOH son los agentes más usados, debido a su bajo costo y disponibilidad.

En la Tabla I se muestra un resumen de información bibliográfica²⁻²³ recopilada sobre la recuperación de metales de transición de catalizadores de la industria petroquímica.

Las refinerías (figura 2) usan catalizadores de composiciones variadas, que dependen de factores muy diversos como, por ejemplo, el período de utilización del catalizador en el proceso, el método como se elaboró el catalizador, su composición química, su estructura cristalina, etc. Por lo tanto, los métodos de recuperación existentes deben ajustarse a condiciones industriales determinadas y problemas específicos.

En este trabajo presentamos un método concreto y efectivo para recuperar vanadio y molibdeno de los catalizadores gastados de la industria petroquímica.

Método experimental

Materiales y equipo

Para el desarrollo del experimento se trabajó con un catalizador gastado proveniente de la industria petroquímica. Todos los reactivos utilizados durante el tratamiento fueron marca Aldrich. El contenido de metales se determinó por Espectroscopía de Absorción Atómica VARIAN SpectrAA-5. Los datos de difracción de rayos X se obtuvieron usando un difractómetro de rayos X por el método de polvos SIEMENS D5000 (CuK α).

Análisis de catalizadores gastados

Antes de iniciar la recuperación, se analizó el catalizador y los resultados de dicho análisis cualitativo-

Tabla I. Resumen de información reportada sobre la recuperación de metales de transición de catalizadores utilizados en procesos petroquímicos.

Metal extraído (%) rendimiento	Agente	Ref.
V(68.1), Mo(1.1), W(48.9)	H ₂ O ₂ , H ₂ C ₂ O ₄ , NH ₄ NO ₃	2
V, Ni, Fe (70-77 de metales)	H ₂ O ₂ , H ₂ C ₂ O ₄	3
Mo(6.18), V(87)	NaOH	4-5
V(90)	NaOH, KOH, Ca(OH) ₂ or CaO	6
V	MOH, cloruro de tricaprilamonio en xileno	7
Mo(95), Al(95), Co(80-85)	NaOH	8
Mo(95-97), V(85-90)	NaOH	9,10
Mo(89), V(70)	NaOH, HNO ₃ , NH ₄ Cl, HCl	11
V	NaOH	12
Mo, V(97)	SO ₂ o sulfito de alquilo, Ácido di (2-etilhexil) fosfórico, NaOH	13
Ni, V, Co, Mo, Fe	NaOH	14,15
Mo(89), V(68), Ni(71), Co(48)	NH ₃ (ac.) o (NH ₄) ₂ CO ₃ , H ₂ S	16
Mo(85.7), V(65.3)	NH ₃ o Na ₂ CO ₃ , SO ₂ , N ₂ H ₄ , NaOH	17
Mo(92-96), V(91-97)	Na ₂ CO ₃	18-20
Mo	NH ₃ (ac.), (NH ₄) ₂ CO ₃	21
Ni, Co, V, Mo	(NH ₄) ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , Ca(OH) ₂	22
V, Mo	Na ₂ CO ₃ , NH ₄ Cl, NH ₃	23

cuantitativo, mostrados en la Tabla II, indican un alto contenido de óxido de vanadio (27.28% en peso) y una pequeña cantidad de óxido de molibdeno (1.92% en peso).

Pretratamiento del catalizador

El catalizador, cubierto con una capa de derivado del petróleo, fue lavado con diferentes solventes como etanol, benceno y CS₂. El solvente permitió recuperar considerables cantidades de azufre acumulado en el catalizador. El solvente con azufre se destiló y se reutilizó en nuevas porciones de catalizador. El catalizador molido fue tratado con 100 ml de cada solvente por cada 10 g de catalizador, durante un periodo de 12 horas a temperatura constante y con agitación permanente en un matraz cerrado, posteriormente el producto se filtró y secó a temperatura ambiente.

También se observó que cuando este tratamiento se llevaba a cabo en un periodo menor de 12

horas, la recuperación de azufre también era menor. Posteriormente se calentó el catalizador a diferentes temperaturas en un horno eléctrico, para eliminar los residuos de carbón y de azufre en forma gaseosa como CO₂ y SO₂, respectivamente. Este es un procedimiento estándar reportado en una serie de publicaciones.^{3,14,16,17} La temperatura se incrementó de 100 a 350° C, a una velocidad de 50° C/h. Una vez alcanzados los 350° C, se mantuvo el producto a esta temperatura durante una hora, y posteriormente fue calentado hasta 450° C con una rampa de 25° C/h, manteniéndose esta nueva temperatura por 24 horas. Después de enfriarse a temperatura ambiente se observó que se había formado un polvo verde-amarillento, adecuado para el tratamiento posterior.

Lixiviación de molibdeno y vanadio

Se utilizaron soluciones acuosas concentradas y diluidas de NaOH y NH₃ como agentes lixiviantes,

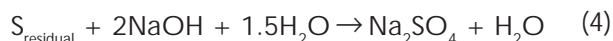
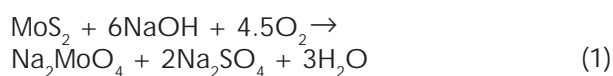
Tabla II. Resultados del análisis químico del catalizador gastado de la industria petroquímica.

Composición	% Peso
SiO ₂	0.48±0.02
Al ₂ O ₃	39.62±0.04
Fe ₂ O ₃	0.08±0.02
MgO	0.07±0.2
SO ₃	6.55±0.03
Na ₂ O	0.75±0.02
K ₂ O	0.36±0.02
TiO ₂	0.01±0.01
P ₂ O ₅	0.13±0.01
CaO	0
Mn ₂ O ₃	0
V ₂ O ₅	27.28±0.04
MoO ₃	1.92±0.02
NiO	3.17±0.02
C	3.27±0.03

para extraer Mo y V a partir del catalizador pretratado de acuerdo a la información bibliográfica recopilada (ver la Tabla I).

Para el uso de NaOH en solución, se analizaron cuatro rutas de acuerdo a los datos reportados (Tabla I): 1) usando cantidades estequiométricas de NaOH (10%), 2) usando cantidades estequiométricas de NaOH diluido y bajo presión (23.8 atm), 3) usando una solución concentrada de NaOH (40%) y 4) usando NH₃ en solución acuosa. Las cuales se analizarán a continuación.

1. Solución diluida de NaOH. Se preparó la solución de NaOH en agua desionizada y se utilizó en las reacciones¹ siguientes:

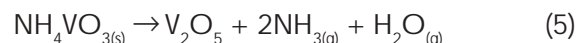


El CS₂ a una temperatura de 450° C resultó ser el solvente con el que se extrajo la mayor cantidad de azufre, durante el pretratamiento del catalizador.

A 10 g de catalizador (pretratado con CS₂ calentado a 450° C) se le adicionó una solución de

NaOH (1.7g NaOH en 100 ml de agua), agitando durante 24 horas en un baño de agua a 100° C y manteniendo el pH constante a 8. A este valor de pH se obtuvieron los más altos rendimientos de V y Mo, de acuerdo a lo reportado y a nuestros resultados. Posteriormente, se filtró el precipitado de color verde oliva y se secó en aire. Se evaporó la solución incolora obtenida y el precipitado sólido fue analizado. Los resultados del análisis de difracción de rayos X, por el método de polvos, indicaron la presencia de una mezcla que contiene Na₂SO₄, NaVO₃ y Na₂MoO₄. El diagrama detallado de la lixiviación con la solución de NaOH lo presentamos en la figura 3.

2. Usando las cantidades estequiométricas de NaOH en solución diluida (10%) y bajo presión. Se agitó el catalizador pretratado en un reactor de acero inoxidable PARR-4560 a 23.8 atm a 200° C durante 2 horas, de acuerdo a las técnicas reportadas recientemente.⁸ Se filtró el sedimento verde formado secándolo en aire.
3. Usando una solución concentrada de NaOH (40%). Se llevó a cabo el mismo procedimiento del inciso 1, pero sin mantener el pH constante.
4. Usando NH₃ en solución acuosa. La solución concentrada de NH₃ (28%) se agitó con el catalizador pretratado en un matraz cerrado por 24 horas a temperatura ambiente. (El procedimiento detallado se presenta en la figura 4). De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X por el método de polvos se formó el metavanadato de amonio; éste se recristalizó posteriormente con agua caliente y fue secado con aire. El NH₄VO₃ fue calentado a 450°C por 12 horas para formar V₂O₅ de acuerdo a la siguiente reacción:



Conclusiones

La solución acuosa de NaOH (10%) es un buen agente lixivante y su uso a pH ≈ 8 conduce a los mejores resultados de extracción de los metales preciosos vanadio (88%) y molibdeno (92%) para los catalizadores gastados de la industria petroquímica. Ésta es una de las grandes contribuciones que hemos hecho con este trabajo.

Durante las pruebas de lixiviación se trabajó a presión atmosférica y se emplearon diferentes solu-

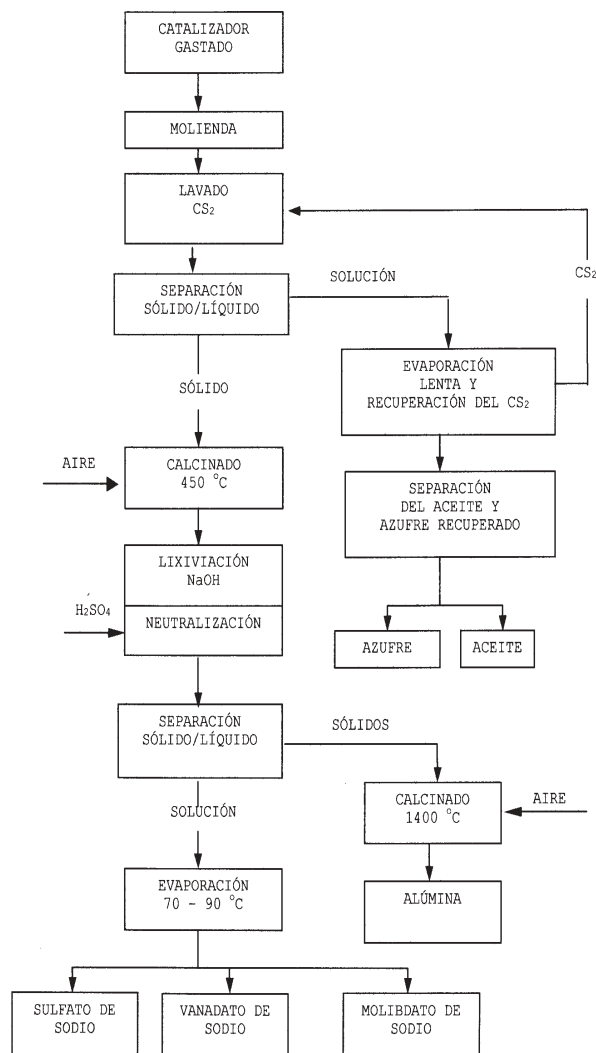


Fig.3. Diagrama de flujo para la lixiviación con la solución de NaOH.

ciones alcalinas como NaOH y $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como agentes lixiviantes, utilizando temperaturas por debajo de los 90°C y con el hidróxido de amonio como reactivo solamente, a diferencia de los demás procesos, simplificando de esta manera la ruta de extracción del vanadio y del molibdeno. Además, la recuperación de estos materiales nos permite también su posterior reutilización.

Este método de recuperación resultó ser en sí mismo una buena alternativa a nivel industrial, por ser adecuado y factible, gracias a que la reutilización del vanadio y el molibdeno representa una gran ventaja económica a nivel comercial.

En la siguiente parte, de esta serie de dos artículos, trataremos de explicar de manera más precisa

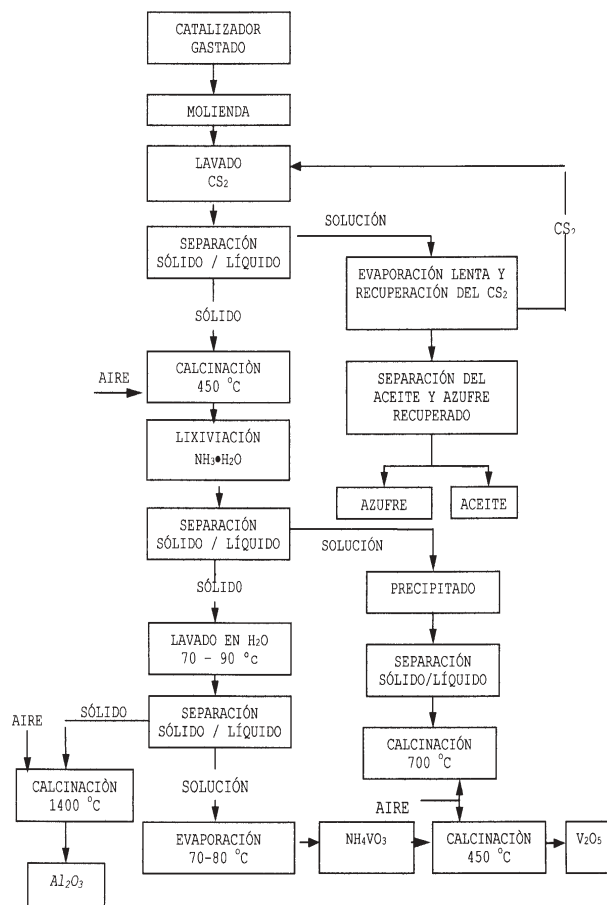


Fig.4. Diagrama de flujo para la lixiviación con soluciones acuosas de NH_3 .

los resultados obtenidos por este método de recuperación y analizaremos en detalle algunas limitantes del mismo.

Resumen

En el presente trabajo se desarrollaron dos procesos para la recuperación de los metales vanadio y molibdeno, contenidos en catalizadores de desecho de la industria petroquímica.

El vanadio y el molibdeno son recuperados a partir de catalizadores gastados de la industria petroquímica en las formas de vanadato y molibdato de sodio por lixiviación con soluciones acuosas de NH_3 o NaOH, después de un tratamiento preliminar del catalizador con CS_2 o solventes orgánicos. El uso de solventes reciclados permite recuperar el azufre y minimizar la contaminación atmosférica debida a las cantidades considerables de gas SO_2 que

se emiten.

La caracterización de los productos obtenidos en cada una de las etapas de extracción y recuperación de los productos finales se llevó a cabo por las técnicas de difracción de rayos X por el método de polvos, absorción atómica y análisis termogravimétrico, simplificando así la ruta crítica de su extracción.

Fueron investigadas diferentes concentraciones de las soluciones de NH_3 y NaOH y diferentes condiciones de operación. Estos metales se extrajeron selectivamente por diferentes técnicas empleadas. Los resultados muestran que con un simple tratamiento del catalizador con hidróxido de sodio e hidróxido de amonio, que son agentes alcalinos relativamente comunes y de bajo costo, se pueden recuperar dos de los metales contenidos en el catalizador, que son el vanadio en un 88% y el molibdeno en un 92%, en forma de sales, permitiendo así su posterior reutilización.

El método de recuperación presentado en este trabajo resulta ser una buena alternativa para la industria petroquímica, por ser factible y a la vez efectivo, gracias precisamente a la reutilización de estos metales, la cual representa una gran ventaja económica a nivel comercial.

Palabras clave: catalizadores de desecho, recuperación, molibdeno, vanadio, sulfuro.

Abstract

Vanadium and molybdenum are recovered from spent petroleum petrochemical industry catalysts in the form of sodium vanadate and molybdate by leaching with aqueous NH_3 or NaOH solutions after preliminary treatment of catalyst with CS_2 or organic solvents. Use of recycled solvents allows for recovering sulphur and avoid contamination of the atmosphere by considerable amounts of SO_2 . Different concentrations and operating conditions of NH_3 and NaOH solutions are examined. It is shown that the use of these agents leads to yields from 88 to 92% of leached Mo and V in the form of compounds, allowing for their further reutilization. These metals could be extracted selectively by the different techniques applied, which represents an economic advantage for the petrochemical industry.

Keywords: spent catalyst, recovery, molybdenum, vanadium, sulphur.

Referencias

1. Case, A., Garretson, G., and Wiewiorowski, E. Ten Years of Catalyst Recycling; a Step to the Future. *Internet* <http://www.cri-met.com>.
2. Chan Trinh Dinh, and Llido, E. Selective recovery of vanadium, molybdenum, and/or tungsten from spent petroleum-refining catalysts. France Patent 2611745 A1 880909, 1990.
3. Trinh Dinh Chan, and Llido, E. Metal recovery from spent petroleum refining catalysts. France Patent FR 2608629 A1 880624, 1989.
4. Higuchi, K., Toida, S., Ohno, A. Recovery of molybdenum, vanadium, cobalt and nickel from the roasting products of used catalysts for the hydrogenating desulfurization of petroleum. German Patent DE 2735684 780209, 1978.
5. Sugawara, Y., Nakazawa, T., Usui, K., Ogawa, M., and Komatsu, M. Regeneration of desulfurization catalysts. Japan Patent JP 50075185 750620, 1976.
6. Rodríguez, D., Schemel, R., and Salazar, R. Precipitation or recovery of vanadium from liquids. German Patent DE 3509372 A1 851024, 1986.
7. Nevitt, T.D., and Bertolacini, R.J. Solvent Extraction of Vanadate Anion from the Alkali Leachate of Used Resid Catalysts. *Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* 1982, 27(3), 683.
8. Grzechowiak, J., Ostrowski, A., Radomiski, B., and Walendziewski, J. Metal Recovery from Used Hydrodesulfurization catalyst – Cobalt Molybdenum/Alumina. *Przem. Chem.* 1986, 65(8), 413.
9. Wiewiorowski, E.I., Tinnin, L.R., and Crnojevich, R. Cyclic process for recovering metal values and alumina from spent catalysts. U.S. Patent US 4670229 A 870602, 1987.
10. Wiewiorowski, E.I. Selective extraction of molybdenum and vanadium from spent catalysts by oxidative leaching with sodium aluminate and caustic. U.S. Patent US 4666685 A 870519, 1987.
11. Stadler, B., Jiricek, B., and Cir, F. Chemical recovery of catalysts containing molybdenum, cobalt, and nickel on an active aluminium oxide support after deactivation with vanadium compounds. Check. Patent CS 126921 680415, 1969.
12. Petrashov, S.A., and Nadirov, N.K. Method of recovering vanadium from spent petroleum refining catalyst. Patent Russia SU 1758088 A1

- 920830, 1994. Published in *Izobreteniya*, 1992, 32, 89.
13. Nakazawa, G., Okajima, Y., and Takamatsu, K. Recovery of valuable metals in spent hydrogenation-desulfurization catalyst for petroleum oils. Japan Patent JP 54068720 790602 Showa, 1979.
 14. Trinh Dinh Chan, and Llido, E. Environmentally safe processing of used refining catalyst and complete recovery of their metal constituents. France Patent EP 91-403029 911108, 1992.
 15. Trinh Dinh Chan, and Llido, E. Antipollution treatment of spent petroleum refining catalysts to prevent metal leaching. France Patent FR 2668389 A1 920430, 1992.
 16. Hubred, G.L., and Van Leirsburg, D.A. Recovery of metals from sent hydrofining catalyst particles. German Patent DE 3333992 A1 840412, 1984.
 17. Ackermann, F., Berrebi, G., Dufresne, P., Van Lierde, A., and Foguene, M. Recovery of molybdenum and vanadium from spent catalysts. France Patent EP 555128 A1 930811, 1994.
 18. Yashuma, K.K. Apparatus for roasting of spent catalysts. Japan Patent JP 58020716 A2 830207 Showa, 1983.
 19. Toda, S., and Matsuda, K. Recovery of Molybdenum and Vanadium from Spent Desulfurizing Catalyst Derived from Heavy Oil Refining. *Suiyokaishi*. 1988, 20(10), 686.
 20. Jezowska-Trzebiatowska, B., Mikulski, T., and Kopacz, S. Recovery of Molybdenum and Cobalt from the Molybdenum-Cobalt Catalyst after Hydrorefining of oils. II. Sorption on Activated Carbons. *Przem. Chem.* 1967, 46(5), 254 (1967).
 21. Litz, J. Process for recovering vanadium-free molybdenum from solution. Eur. Patent EP 262963 A2 880406, 1988.
 22. Hubred, G.L., and Van Leirsburg, D.A. Recovery of cobalt, molybdenum, nickel and vanadium from an aqueous ammonia and ammonium salt solution by coextracting molybdenum and vanadium and sequential extraction of nickel and cobalt. U.S. Patent US 4434141 A 840228, 1984.
 23. Sebenik, R.F., and Ference, R.A. Recovery of Metal Values From Spent Cobalt-Molybdenum/Alumina Petroleum Hydrodesulfurization and Coal Liquefaction Catalysts: Laboratory-Scale Process and Preliminary Economics. Prepr.-Am.Chem.Soc., Div. Pet. Chem. 1982, 27(3), 674.