

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

## Parte II. Resultados y discusión del método de recuperación

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

**D**e acuerdo a los datos del análisis químico presentados en la tabla 2, de la parte 1 de este artículo, publicado en el número anterior de esta revista, hay importantes cantidades de vanadio, azufre y carbón (hollín) absorbido en el catalizador usado en la industria petrolera. Como fue mencionado, los primeros dos elementos son impurezas del petróleo crudo.<sup>1</sup> El níquel y el molibdeno son parte de la fase activa del catalizador.

### Pretratamiento del catalizador

De los tres solventes ensayados ( $C_6H_6$ ,  $CS_2$ , EtOH) para limpiar el catalizador de azufre y materia orgánica, el  $CS_2$  fue el más eficiente en cuanto a la eliminación de azufre. Después que el  $CS_2$  ha sido evaporado, el  $\alpha$ -azufre permanece con alguna mezcla de petróleo y podría ser fácilmente separado de ésta. Su bajo punto de ebullición (separación por destilación fácil) y bajo costo lo hacen atractivo para la industria local en procesos de recuperación. El uso de otros solventes, EtOH y benceno, dio una pobre extracción (1/4 y 1/8 de partes por peso de azufre extraído con  $CS_2$ , respectivamente); además, el uso de benceno está restringido debido a los riesgos para la salud. Así, el disulfuro de carbono fue seleccionado para experimentos posteriores y es recomendado para recuperar azufre a partir de los catalizadores gastados de la industria petroquímica.

Los resultados de la pérdida en peso por calentamiento del catalizador en atmósfera de aire a diferentes temperaturas se muestran en la tabla 4. La pérdida en peso se debió a la volatilización del carbón y los residuos de azufre en la forma de  $CO_2$  y

$SO_2$ , respectivamente. De acuerdo a los datos del análisis térmico gravimétrico (ATG), la pérdida en peso más alta sucedió en el intervalo de 350 a 650°C, tanto para el catalizador sucio como para el limpio (ver la tabla 4).

Las muestras calentadas fueron analizadas por difracción de rayos-X por el método de polvos. Se detectó que el catalizador, calentado a 1000°C, contenía  $Al_2O_3$ . La muestra, calentada a 1200°C, tuvo algunas reflexiones adicionales, para valores bajos de  $2\theta$ , estas reflexiones presentaron mayor intensidad en la muestra calentada a 1400°C.

### Lixiviación con la solución de NaOH

La lixiviación con soluciones acuosas de NaOH (10%) se llevó a cabo a varios pH y los resultados fueron comparados con datos reportados recientemente por Wiewiorowski<sup>9,10</sup> y Grzechowiak<sup>8</sup>. Los resultados se muestran en las tablas 5 y 6. De las tablas se observó que manteniendo el pH cercano a 8 se incrementó la cantidad de V y Mo extraídos. En las tablas 5 y 6 se muestra la existencia de una buena concordancia entre los resultados obtenidos en este trabajo y los reportados.

Comparando los resultados obtenidos con los reportados<sup>1</sup> para Mo, V, S y Al usando como agente lixivante NaOH (10%), se observó una mayor concordancia en el intervalo estudiado de pH para V y

\* 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.

E-mail: nelizond@ccr.dsi.uanl.mx

Al; diferencias pequeñas (3 – 7%) entre lo reportado y lo obtenido es observado para Mo y S.

Trabajando bajo presión de aire (23.8 atm) en un reactor de acero inoxidable también se obtuvieron vanadato de sodio, sulfato y molibdato, pero con rendimientos considerablemente bajos (ver la tabla 6).

El pH seleccionado fue 12 con la finalidad de comparar con los resultados reportados anteriormente.<sup>1</sup>

En el reactor se observaron fases con diferentes composiciones:

a) un producto sólido “libre” sedimentado en el reactor en el cual, de acuerdo a los datos de difracción de rayos-X, mostró contener los compuestos Al { $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ }, b) un sólido adherido a las paredes del reactor el cual contenía Mo y V { $\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  y  $\text{NaVMoO}_6$ }. Una comparación con los datos reportados<sup>8</sup> presenta rendimientos considerablemente más bajos a pH de 12 y 23.8 atm de lixiviado de Mo y V (23.8 y 27.2% respectivamente; (ver Tabla 6) .

Temperatura, °C	Color catalizador		Peso catalizador (g)		Pérdida peso (g)	% Pérdida
	Sin quemar	Quemado	Sin quemar	Quemado		
400	Negro	Verde	0.3095	0.2326	0.0769	24.8
800	Negro	Naranja	0.3003	0.2055	0.0948	31.6
900	Negro	Café	0.3184	0.2137	0.1047	32.9
1000	Negro	Café	0.3038	0.2021	0.1017	33.5
1200	Negro	Café	0.5031	0.3120	0.1911	38.0
1400	Negro	Café	0.5000	0.3119	0.1881	37.6

pH	Ni ppm	Al ppm	Extraído Mo, %	Extraído V, %	Extraído S, %
Datos obtenidos					
5.7	315	55	80.1	76.4	93.4
6.2	255	35	88.3	82.3	93.2
7.1	25	18	89.2	88.8	93.6
7.8	15	17	90.1	89.3	93.5
8.2	15	20	91.5	90.7	94.2
8.8	20	35	91.8	88.5	93.0
12	10	75	69.1	63.2	98.9
Datos reportados <sup>9,10</sup>					
2.7	850	800	79.7	76.9	96.2
5.6	230	30	86.3	82.7	96.7
5.9	230	30	92.4	84.3	96.5
6.0	200	10	94.9	82.9	96.7
6.9	10	10	96.9	91.9	96.9
6.8	10	10	95.7	85.5	95.4
8.4	10	20	98.8	92.7	97.0

Elemento	NaOH (40%) pH=12	NaOH (10%) pH=8.2	NaOH (10%) 23.8 atm, pH=8.2	Reportado en <sup>8</sup> pH=8.4*
Mo (%)	79.1	91.8	23.8	98.8
V (%)	73.2	88.5	27.2	92.7
S (%)	98.9	93.0	98.9	97.0
Ni (ppm)	10	20	10	10
Al (ppm)	245	35	245	20

\* Para un catalizador gastado típico conteniendo Mo(4-12%), V(0.5%), Ni(1-3%), Al(15-25%), S(5-10%).

Comparando con los resultados obtenidos con soluciones de NaOH, puede ser concluido que, a escala laboratorio, el uso de solución de NaOH (10%) sin aplicación de presión condujo a mejores rendimientos. Un incremento en la concentración de NaOH (40%) condujo a una reducción en la cantidad extraída de Mo, V y Ni ( 79.1%, 73.2%, 10

ppm). Al mismo tiempo la cantidad de azufre extraído fue cercana a la estequiométrica en esas condiciones (98.9%) y la cantidad de Al extraída se incrementó grandemente (250 ppm). Es evidente que el uso de presiones elevadas tiene un efecto negativo sobre la lixiviación del Mo y el V; por esto es necesario hacer estudios adicionales a diferentes presiones, temperaturas, tiempos de reacción, pH, velocidades de agitación y otros parámetros del proceso, para aclarar las causas de este efecto y optimizar la lixiviación. Para concluir esta parte, el uso de soluciones de NaOH para la recuperación de Mo y V podría ser de gran utilidad para la industria petroquímica mexicana, gracias al bajo costo y la disponibilidad del NaOH como agente lixivante.

Tabla 7. Porcentajes en peso de  $V_2O_5$  extraído con soluciones acuosas de  $NH_3$

$NH_3$ concentración molar	% $V_2O_5$ extraído
0	0
1	0
2	0
3	0.9
4	2.1
5	5.4
6	5.8
7	8.4
8	15.7
9	22.1
10	23.3
11	31.7
12	42.3
13	65.2
14	80.5
15	97.4
16	97.7
17	98.8

#### Lixiviación con solución acuosa de $NH_3$

Después del tratamiento del catalizador gastado con solución de  $NH_3$  a temperatura ambiente, del filtrado posterior del catalizador y del secado, fue identificado el  $NH_4VO_3$  (en la mezcla con el catalizador inicial). A partir de soluciones acuosas, el  $NH_4VO_3$  se recrystalizó a  $95^\circ C$  y a temperatura ambiente. De acuerdo a los resultados de difracción por el método de polvos, el metavanadato de amonio se obtuvo en forma cristalina y se purificó después por recrystalización en agua caliente.

Con el propósito de poder lixiviar el molibdeno a partir de los catalizadores gastados, de acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>16-18</sup> se empleó el método descrito en estas referencias. Sin embargo, al hacerlo en nuestros laboratorios, no se logró la extracción mediante el uso de soluciones  $NH_3$  como agente lixivante, ya que no se encontraron compuestos de molibdeno en la lixiviación o en el producto final.

Los resultados obtenidos usando diferentes concentraciones molares de  $NH_3$  se presentan en la tabla 7. Esta tabla muestra que a concentraciones más altas de  $NH_3$  se obtienen porcentajes en peso mayores de  $V_2O_5$  extraído.

Un incremento mayor de  $V_2O_5$  extraído es obtenido cuando la concentración de  $NH_3$  cambia de 10 M a 15 M; después del valor anterior, un incremento en la concentración de  $NH_3$  tiene poco efecto.

#### Comparación del uso de NaOH y $NH_3$

Comparando los dos principales agentes lixivantes utilizados aquí (soluciones de NaOH y  $NH_3$ ), se concluyó que la solución de  $NH_3$  es más útil para la extracción selectiva del vanadio. Si el objetivo de la industria petrolera es una recuperación de los elementos Mo y V, el uso de una solución diluida de NaOH (10%) será más efectiva.

El pretratamiento del catalizador (extracción de los residuos de petróleo y azufre por  $CS_2$  u otro solvente) es un paso innecesario. El principal objetivo de tal tratamiento del catalizador antes del quemado, es evitar una transformación considerable de S a  $SO_2$ , el cual originaría contaminación atmosférica. Otro objetivo del uso de  $CS_2$  es recuperar una parte considerable del azufre, el cual podría ser usado en otros procesos, por ejemplo en la producción de  $H_2SO_4$ . Debido a las grandes cantidades de catalizador gastado, este también es un camino real para evitar la contaminación ambiental por residuos sólidos.

La composición de los catalizadores ( figura 1) depende de muchos factores inherentes al proceso catalítico, por esto es imposible crear una tecnología única para la recuperación de metales a partir de estos subproductos. Cada técnica de recuperación dependerá de las necesidades y posibilidades de la industria y de los requerimientos ambientales de la misma, los cuales pueden variar en los diferentes centros industriales del país.

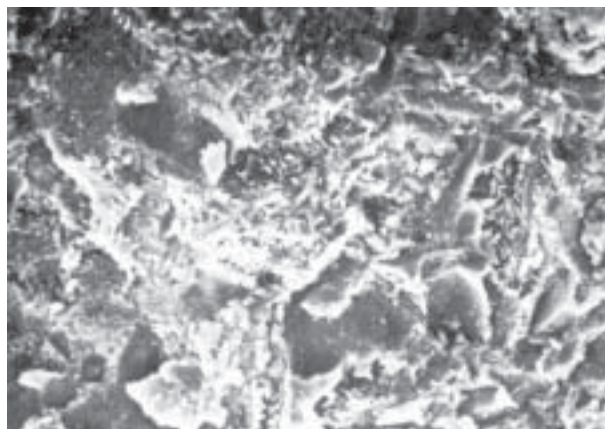


Fig.1. Cristales de catalizador. 100X.

## Conclusiones y recomendaciones

1. En este trabajo los resultados obtenidos con diferentes solventes son de gran relevancia, ya que se encontró que con el uso de CS<sub>2</sub> se logra eliminar el 68.8% del azufre y el 95% del aceite contenido en el catalizador. Esto permite reducir los gases contaminantes que se generan durante una de las etapas del proceso de lixiviación con agentes alcalinos, que es la etapa de quemado. Estos gases son generados al quemarse el carbón y el azufre en forma de CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. Al reducirse la cantidad de azufre en el catalizador, también se reduce el SO<sub>2</sub> generado, que puede ser liberado a la atmósfera. Dicho tratamiento no conlleva a un cambio estructural del catalizador, lo que hace posible aplicar las tecnologías existentes de la regeneración de catalizadores para su reutilización.

2. De esta manera, podemos afirmar que con este trabajo hemos contribuido fuertemente en la adaptación de los métodos existentes para la recuperación de molibdeno y vanadio (metales de alto valor comercial) a partir de los catalizadores gastados la refinación del petróleo, bajo las condiciones y tecnologías de la industria petroquímica, minimizando tanto la contaminación ambiental como los grandes gastos involucrados en el proceso.

3. La solución acuosa de NaOH (10%) es un buen agente lixivante y su aplicación a pH » 8 conduce a mejores resultados de extracción de los metales preciosos V (88%) y Mo (92%) para los catalizadores gastados de PEMEX. Esta es una de las grandes contribuciones que hemos hecho con este trabajo.

4. El uso de soluciones acuosas de amonio per-

mite la extracción selectiva de vanadio a partir de catalizadores gastados. A concentraciones molares más altas de hidróxido de amonio se obtienen rendimientos de 98% de recuperación de vanadio. Eso es posible gracias a la mayor cantidad de iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> disponibles para reunirse al vanadio y formar el metavanadato de amonio. Si el objetivo es extraer V y Mo, la solución de NaOH es la adecuada para la lixiviación..

5. La optimización de la solución de NaOH bajo presión requiere un estudio más detallado. La variación de diferente presión, temperatura, pH y tiempo debe ser considerada.

6. Durante las pruebas de lixiviación se trabajó a presión atmosférica y se emplearon diferentes agentes lixiviantes alcalinos arriba presentados, como NaOH y NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O como agentes lixiviantes, se modificaron los pasos para hacerlo más sencillo, utilizando temperaturas por debajo de los 90°C y sólo se utilizó como reactivo hidróxido de amonio. A diferencia de los demás procesos en los cuales se utilizan dos o más reactivos.

7. El método desarrollado en este trabajo puede ser competitivo con cualquier otro proceso utilizado a nivel industrial. Este es un método sencillo en el cual sólo basta contar con un mínimo de equipo e hidróxido de amonio como agente lixivante. Se puede emplear para recuperar vanadio de cualquier tipo de catalizador que lo contenga de la industria petroquímica. Esto traería como consecuencia una recuperación económica que contribuiría a que los costos de operación de las plantas petroquímicas disminuyan, abaratando con esto los productos de esta importante industria.

8. Al desarrollar la tecnología aquí propuesta se lograría minimizar la cantidad de contaminantes atmosféricos, gracias a la recuperación o tratamiento de los catalizadores, ya que durante estos se recupera el azufre en un 68.8%.

9. Este trabajo permitirá la transformación de un desecho de la industria petroquímica que se genera en grandes cantidades, en una importante fuente de metales valiosos como materia prima para otras industrias del país, teniendo así un proceso sustentable.

## Resumen

En el presente trabajo se desarrollaron dos procesos para la recuperación de los metales vanadio,

molibdeno y níquel 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<sub>3</sub> o NaOH después de un tratamiento preliminar del catalizador con CS<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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.

Diferentes concentraciones de las soluciones de NH<sub>3</sub> y NaOH y diferentes condiciones de operación fueron investigadas. Estos metales se extrajeron selectivamente por diferentes técnicas empleadas. Los resultados muestran que con un simple tratamiento del catalizador con el hidróxido de sodio y el hidróxido de amonio, que son agentes alcalinos relativamente comunes y de bajo costo, se pueden recuperar dos de los metales contenidos en mayor proporción en el catalizador, que son el vanadio en un 98% y el molibdeno en un 92% respectivamente 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 efectivo y a la vez factible, gracias precisamente a la reutilización de estos metales, la cual representa una gran ventaja económica competitiva a nivel comercial.

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

## Abstract

Vanadium and molybdenum are recovered from spent petroleum Petrochemical Industry catalyst in the form of sodium vanadate and molybdate by leaching with aqueous NH<sub>3</sub> or NaOH solutions after preliminary treatment of catalyst with CS<sub>2</sub> or organic solvents. Use of recycled solvents allows to recover sulphur and avoid contamination of atmosphere by considerable amounts of SO<sub>2</sub>. Different

concentrations and operating conditions of NH<sub>3</sub> 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 their further reutilization. These metals could be extracted selectively by the different techniques applied, which represents an economic advantage for 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.
24. Shoji, S., Oikawa, K., Sato, M., and Izumi, G. Use of N-alkanopolyamines. 3. Selective Extraction of Valuable Metals from Leached Solutions of Spent Catalysts with N-alkanoyldiethylenetriamine. *Nippon Kagaku Kaishi*. 1980, (5), 773.
25. Izumi, M., Sato, M., Shoji, S., and Oikawa, K. Separation and recovery of oxyvanadium and molybdate ions. Japan Patent JP 54109100 790827 Showa, 1980.
26. Poezd, D.F., Lipkind, B.A., Sutyryn, A.M., Maslova, A.a., Poezd, N.P., Alexeeva, I.A., Tselyutina, E.S., Zvezdkina, N.I. Regeneration of spent catalysts. USSR Patent SU 825136 810430, 1982.
27. Lunin, V.V., Miroshnichenko, I.I., Panteleev, D.M., and Solovetskii, Yu.I. Recovery and Purification of Molybdenum from Spent Hydrodesulfurization Catalysts by Radiation-Thermal Treatment. *Kinet. Katal.* 1993, 34(4), 721.
28. Stork, W.H.J. Metal recovery from spent sepiolite catalyst. German Patent DE 2812598 780928, 1979.
29. Stork, W.H.J. Recovery of vanadium and, if desired, nickel from deactivated catalysts. Patent Germany DE 2812597 780928, 1979.
30. Biswas, R.K., Wakihara, M., and Taniguchi, M. Recovery of Vanadium and Molybdenum from Heavy Oil Desulfurization Waste Catalyst. *Hydrometallurgy*. 1985, 14(2), 219 (1985).
31. Recovering vanadium from deactivated catalysts. France Patent 2384854 781020, 1979.
32. Recovering vanadium from deactivated catalysts. France Patent FR 2384855 781020, 1979.
33. Fernández, M. Experience with the Transferred-arc Thermal-plasma Installation of the National

- Center of Metallurgical Research (CENIM). *Congr. Nac. Cienc. Tecnol. Metal.*, 7th (Spain). 1990, 1, 215-224.
34. Nishizawa, M., Yokoyama, T., Kimura, T., and Suzuki, T.M. Separation of Molybdenum(VI) and Vanadium(V) by Use of Polystyrene Resins with a Functional Group Having *bis* (2-hydroxyethyl) amino and *bis* (phosphonomethyl) amino Moieties. *Chem. Lett.* 1983, (9), 1413.
35. Sinka, G., Vigvari, M., Kovacsi, G., Legat, T. Recovery of nickel from spent catalysts. Hungary Patent HU 46566 A2 881128, 1989.
36. Kadoki, H., Tenma, S., Ito, F., and Kawakami, N. Separation and recovery of cobalt from waste catalyst. Japan Patent JP 53113793 781004, 1979.
37. Kadoki, H., Tenma, S., Ito, F., Kawakami, N. Separation and recovery of molybdenum from waste catalyst. Japan Patent JP 77-28649 770317, 1979.
- Villarreal Marín, S.; Kharisov, B.I.; Torres-Martínez, L.M.; Elizondo, N.V. Recovery of Vanadium and Molybdenum from Spent Catalysts of PEMEX. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38(12), 4624-4628, 1999.