

MÉTODO DE LIXIVIACIÓN CONTINUA A CONTRACORRIENTE PARA EL RECICLAJE DE METALES CATALÍTICOS

Campo técnico

La presente invención se refiere al reciclaje de metales catalíticos procedentes, en particular, de unidades de hidrotratamiento o hidroconversión de hidrocarburos. Más concretamente, la presente invención se refiere a un proceso de lixiviación continua a contracorriente para reciclar metales de catalizadores que proporciona una alta tasa de extracción de metales y un menor consumo de solución de lixiviación.

Estado de la técnica

La mayoría de las innovaciones tecnológicas necesarias para la transición energética (vehículos eléctricos, energía eólica, pilas de combustible, baterías, etc.) requieren un uso masivo de metales. Para satisfacer esta demanda garantizando al mismo tiempo el desarrollo sostenible, el reciclaje de metales se está convirtiendo en un tema de gran importancia para el próximo siglo.

En particular, los catalizadores usados procedentes de unidades de hidrotratamiento o hidroconversión de hidrocarburos contienen metales de interés, a saber, al menos un metal del grupo VIB y al menos un metal del grupo VIII. Una vez agotados, los metales contenidos en estos catalizadores no se reciclan actualmente para la fabricación de nuevos catalizadores: se reutilizan esencialmente en la fabricación de aleaciones especiales, lo que requiere complejas operaciones de purificación, en particular para eliminar de los metales recuperados los compuestos considerados contaminantes, como el arsénico, o problemáticos en vista de las aplicaciones previstas, como el fósforo, cuya presencia altera, por ejemplo, las propiedades de las aleaciones de acero al cromo.

Sin embargo, se han desarrollado procesos para recuperar metales de los catalizadores, con el fin de reciclarlos en la fabricación de nuevos catalizadores.

Por ejemplo, la solicitud de patente US 2007/0167321 propone recuperar molibdeno de catalizadores usados para fabricar nuevos catalizadores. Para ello, según este proceso, el catalizador usado se dispersa en una solución básica y un contaminante o compuesto contenido

en el catalizador usado que se desea eliminar (arsénico, fósforo) se retira de la solución provocando su precipitación, y a continuación se filtra la solución. A continuación, se precipita el molibdeno modificando el pH de la solución hacia un pH ácido. El precipitado de molibdeno se filtra para poder reutilizarse mediante dispersión en una solución de impregnación que contiene además precursores de otros metales, como precursores de cesio, antimonio o vanadio, y de otros componentes necesarios para constituir el nuevo catalizador mediante impregnación de un soporte.

La solicitud de patente FR3117381 propone la producción de un catalizador reciclado de hidrotratamiento o hidroconversión de hidrocarburos. El cobalto y el molibdeno se extraen con una solución acuosa que contiene al menos un ácido orgánico. La solución obtenida se utiliza entonces directamente para la impregnación sobre un soporte de aluminio, con el fin de producir un catalizador reciclado. Los metales extraídos permanecen en fase líquida a lo largo de todo este proceso.

La mayoría de los procesos de recuperación de metales funcionan en modo discontinuo, proponiendo uno o más contactos entre la solución de lixiviación y el sólido, sin desplazamiento de este último. A escala industrial y en el caso de grandes tonelajes, estos procesos pueden mejorarse.

De hecho, a menudo es preferible optar por un proceso continuo a partir de un determinado tonelaje, con una implementación en varias etapas que garantice una mayor extracción. El contacto con la solución de lixiviación tiene lugar en corriente paralela o en contracorriente con el sólido a tratar, siendo preferible esta última opción porque permite reducir significativamente el consumo de solución de lixiviación.

Los procesos de lixiviación continua en contracorriente son conocidos en otros campos. Un ejemplo que cabe mencionar es la solicitud de patente WO 2021/ 133435A1, que describe un proceso de extracción en contracorriente continuo para purificar una biomasa sólida. Esta última recorre una serie de tanques agitados mientras una solución acuosa acidificada circula en la dirección opuesta para maximizar el rendimiento del proceso. En este tipo de proceso, el sólido se dispersa en el líquido en forma de suspensión (o lodo), lo que requiere etapas de separación entre cada fase mediante una inyección de aire para fluidificar el sólido antes de separarlo en una rejilla fuera del tanque.

Otra forma de proceder consiste en mover el sólido en lugar de una suspensión, lo que permite limitar la cantidad de equipo que se debe utilizar. Para este fin se pueden emplear cestas móviles, una cinta transportadora o una rejilla móvil. Por ejemplo, la solicitud de patente WO 2020/078811A1 describe un proceso para la producción de un concentrado de proteínas vegetales a partir de material vegetal, mediante la extracción de carbohidratos solubles con un disolvente acuoso-alcohólico. La extracción con disolvente se lleva a cabo en un extractor de cinta transportadora equipado con medios para limpiar la cinta en su recorrido de retorno.

La presente invención tiene por objeto mejorar los procesos de recuperación de metales a partir de catalizadores, proponiendo un proceso de lixiviación en contracorriente continua para el reciclaje de metales a partir de catalizadores.

Resumen de la invención

La invención se refiere a un proceso continuo de lixiviación a contracorriente de un catalizador gastado que comprende al menos un metal del Grupo VIB y/o al menos un metal del Grupo VIII, opcionalmente fósforo y/o azufre, y un soporte a base de óxido, caracterizado porque dicho proceso comprende N etapas de lixiviación, siendo N mayor o igual a 2, mediante el contacto a contracorriente del catalizador gastado con una solución de lixiviación que comprende al menos un compuesto orgánico, siendo la solución de lixiviación alimentada de forma continua y pasando a través de cada una de las etapas de lixiviación en dirección opuesta a la circulación del catalizador gastado, y cada etapa de lixiviación seguida de una etapa de separación sólido/líquido para obtener una solución de metal(es) extraído(s) y un catalizador empobrecido en metal.

El proceso según la invención garantiza una alta tasa de extracción de metal y un consumo reducido de solución de lixiviación en comparación con un proceso discontinuo.

Además, según una realización, la solución de metal(es) extraído(s) puede utilizarse como solución de impregnación para preparar un nuevo catalizador tal y como se describe en FR3117381, es decir, sin ningún tratamiento intermedio en el que el metal o metales extraídos se encuentren en fase sólida, ni ningún tratamiento de extracción líquido/líquido de este último.

Según una variante, la relación solución de lixiviación/catalizador gastado, expresada como masa de solución de lixiviación por masa de catalizador gastado a tratar, está comprendida entre 1 y 15.

Según una variante, el catalizador gastado y la solución de lixiviación se ponen en contacto mediante la suspensión, fluidización o percolación de la solución de lixiviación a través de un lecho fijo que contiene el catalizador gastado.

Según una variante, la circulación del catalizador usado se realiza mediante cestas móviles, una cinta transportadora, una rejilla móvil, un tornillo sin fin o en suspensión con la solución de lixiviación, o se simula mediante la permutación del punto de inyección de la solución de lixiviación.

Según una variante, la separación sólido/líquido se realiza mediante sedimentación, filtración, drenaje y/o centrifugación.

Según una variante, las etapas de lixiviación se realizan en tanques agitados y las etapas de separación se realizan con filtros.

Según una variante, el proceso se lleva a cabo con un filtro de cinta en el que el catalizador gastado se transporta sobre una cinta transportadora perforada sobre la que se pulveriza con solución de lixiviación que circula en contracorriente al catalizador gastado.

Según esta variante, el catalizador gastado se alimenta en suspensión sobre la cinta mediante un dispositivo que comprende al menos dos tanques agitados que funcionan en modo permutable: cuando el primer tanque alimenta la cinta con suspensión, la suspensión del catalizador gastado se prepara en el segundo tanque con la solución de lixiviación procedente de la etapa de lixiviación posterior y, cuando el primer tanque está vacío, la alimentación de la suspensión a la cinta la realiza el segundo tanque, y la suspensión del catalizador gastado se prepara en el primer tanque con la solución de lixiviación procedente de la etapa de lixiviación posterior.

Según una variante, el compuesto orgánico de la solución de lixiviación tiene propiedades complejantes y, opcionalmente, también propiedades ácidas.

Según una variante, el compuesto orgánico comprende una o más funciones químicas elegidas entre ácido carboxílico, ácido fosfónico, ácido sulfónico, alcohol, tiol, tioéter, sulfona, sulfóxido, éter, aldehído, cetona, éster, carbonato, amina, nitrilo, imida, oxima, urea y amida, o también compuestos que incluyan un anillo de furano o azúcares.

Según una variante, el compuesto orgánico se elige entre al menos uno de los siguientes compuestos: ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartrónico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido pirúvico, ácido γ -cetoválérico, ácido succínico, ácido acetoacético, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido maleico, ácido málico, ácido fumárico, ácido acrílico, ácido tioglicólico, ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico, ácido glutámico, ácido N-acetilglutámico, alanina, glicina, cisteína, histidina, ácido aspártico, ácido N-acetilaspártico, ácido 4-aminobutanoico, ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetraacético, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido iminodiacético (IDA), ácido N-(2-hidroxietil)etilendiamina-N,N',N'-triacético (HEDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), bicina, tricina, ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP o ácido etidróico), ácido nitrilotris(metilenofosfónico), ácido dietilentriaminopentakis(metilenofosfónico), ácido 4-sulfoftálico, ácido 3-(N-morfolino)-2-hidroxi-1-propanosulfónico (MOPSO), ácido 2-(4-piridinil)etanosulfónico, ácido fenol-4-sulfónico, ácido tiodiacético y ácido diglicólico.

Según una variante, el compuesto orgánico se elige entre al menos uno de los siguientes compuestos: dimetilglioxima, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, lactato de etilo, glicolato de metilo, glicolato de etilo, malato de dimetilo, malato de dietilo, tartrato de dimetilo, tartrato de dietilo, 3-hidroxibutanoato de etilo, 3-etoxipropanoato de etilo, 3-metoxipropanoato de metilo, 3-(metiltio)propanoato de metilo, 3-(metiltio)propanoato de etilo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, un polietilenglicol (con un peso molecular de entre 200 y 1500 g/mol), propilenglicol, glicerol, 2-butoxietanol, 2-(2-butoxi)etanol, 2-(2-metoxi)etanol, éter dimetílico de trietilenglicol, un éter corona, acetofenona, 2,4-pentanodiona, pentanona, glucosa, fructosa, sacarosa, sorbitol, xilitol, manitol, γ -valerolactona, carbonato de propileno, octilamina, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilformamida, N-metilformamida, N,N-dimetilacetamida, propanamida, 1-metil-2-pirrolidinona, tetrametilurea, N,N'-dimetilurea, acetonitrilo, lactamida, furfural, 2-furaldehído, 5-hidroximetilfurfural, 3-hidroxibutanoato de etilo, acrilato de 2-hidroxietilo, 1-vinil-2-pirrolidinona, N,N,N',N'-tetrametiltartramida, 3-hidroxipropionitrilo y N,N'-bis (2-hidroxietil)etilendiamina.

Según una variante, la concentración del compuesto o compuestos orgánicos en la solución de lixiviación se define de modo que la relación molar entre el compuesto orgánico y el metal o metales extraídos, para el compuesto orgánico o para cada uno de los compuestos orgánicos, esté comprendida entre 0,2 y 25.

Según una variante, el catalizador usado se somete a al menos una etapa de pretratamiento antes de la primera etapa de lixiviación/separación, elegida entre desaceitado, regeneración, separación de compuestos de tipo contaminante/impureza, trituración o lavado con agua.

Según una variante, al menos una parte de la solución de metal(es) extraído(s) se utiliza como solución de impregnación para preparar un nuevo catalizador que comprende un soporte a base de óxido, permaneciendo dicho(s) metal(es) extraído(s) en la fase líquida desde la extracción hasta la impregnación.

Según esta variante, la solución de metal(es) extraído(s) se somete a al menos una etapa de tratamiento antes de la impregnación, eligiéndose dicha etapa de tratamiento entre la concentración, la dilución y/o la modificación de la composición de la solución mediante la adición o eliminación total o parcial de al menos un compuesto de dicha solución.

Según una variante, al menos una parte de la solución de impregnación se reutiliza tras la impregnación de dicho soporte a base de óxido(s) como suplemento de la solución de lixiviación.

Definiciones

A los efectos de la presente invención, las diversas realizaciones presentadas pueden utilizarse solas o en combinación entre sí, sin limitación alguna en cuanto a las combinaciones.

A los efectos de la presente invención, los diversos intervalos de parámetros para una etapa dada, tales como los intervalos de presión y los intervalos de temperatura, pueden utilizarse solos o en combinación. Por ejemplo, a los efectos de la presente invención, un intervalo preferido de valores de presión puede combinarse con un intervalo preferido de valores de temperatura.

En el resto del texto, las expresiones «de entre ... y ...» y «entre ... y ...» son equivalentes y significan que los valores límite del intervalo están incluidos en el rango de valores descrito. Si no fuera así y los valores límite no estuvieran incluidos en el rango descrito, la presente invención proporcionará dicha aclaración.

En la presente descripción, el término «comprender» es sinónimo de (significa lo mismo que) «incluir» y «contener», y es inclusivo o abierto y no excluye otros elementos que no se mencionan. Se entiende que el verbo «comprender» incluye el término exclusivo y cerrado «consistir en».

En la presente descripción, el término «lixiviación» es sinónimo del término «extracción», salvo que se indique lo contrario. El término «lixiviación» o «extracción» en la presente descripción significa extraer uno o más metales de un sólido (catalizador gastado) disolviéndolo en un líquido (solución de lixiviación o solución de extracción).

En la presente descripción, el término «etapa de lixiviación» es sinónimo del término «fase de lixiviación», un término que se utiliza a menudo en el campo de la lixiviación.

Según la presente invención, las presiones son presiones absolutas, también denominadas abs., y se expresan en MPa absolutos (o MPa abs.), salvo que se indique lo contrario.

En el resto del texto, los grupos de elementos químicos se indican según la clasificación CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, publicado por CRC Press, editor jefe D.R. Lide, 81.^a edición, 2000-2001). Por ejemplo, el grupo VIII (o VIIB) según la clasificación CAS corresponde a los metales de las columnas 8, 9 y 10 según la nueva clasificación de la IUPAC, y el grupo VIB corresponde a los metales de la columna 6.

El contenido de metales se mide mediante fluorescencia de rayos X.

Lista de figuras

La figura 1 muestra un diagrama del principio de lixiviación continua a contracorriente.

La figura 2 muestra un diagrama de una primera variante de implementación del proceso según la invención con tanques agitados y filtros.

La figura 3 muestra una primera realización de una segunda variante del proceso según la invención con un filtro de banda.

La figura 4 muestra una segunda realización de una segunda variante del proceso según la invención con un filtro de banda.

Las figuras 5 a 8 muestran un diagrama de una tercera variante de implementación del proceso según la invención con circulación simulada del sólido.

Las figuras son muy esquemáticas y no representan necesariamente todas las operaciones que pueden intervenir en el proceso según la invención. Las referencias que son idénticas de una figura a otra se refieren a la misma operación, al mismo componente o al mismo dispositivo.

Descripción detallada

La presente invención se refiere al reciclaje de metales catalíticos procedentes, en particular, de unidades de hidrotratamiento o hidroconversión de hidrocarburos.

El término «hidrotratamiento» designa todos los procesos de purificación que permiten eliminar, mediante la acción del hidrógeno, las diversas impurezas contenidas en las materias primas de hidrocarburos. Los procesos de hidrotratamiento permiten eliminar, mediante la acción del hidrógeno, las impurezas presentes en las materias primas, tales como el nitrógeno (en cuyo caso se habla de hidrogenodesnitrificación), azufre (en cuyo caso se habla de hidrogenodesulfuración), oxígeno (en cuyo caso se habla de hidrogenodesoxigenación) y compuestos que contienen metales que pueden envenenar el catalizador y causar problemas operativos en las etapas posteriores (en cuyo caso se habla de hidrogenodesmetalización). El hidrotratamiento puede, por lo tanto, permitir que el hidrocarburo cumpla con las especificaciones requeridas (contenido de azufre, contenido de aromáticos y similares) para una aplicación determinada (combustible para vehículos de motor, gasolina o gasóleo, fuelóleo doméstico y similares). Las normas automovilísticas, en particular, han impuesto una reducción

muy marcada del azufre en los combustibles diésel y gasolina, por lo que el hidrotratamiento permite ajustar estos productos a las especificaciones requeridas.

El hidrotratamiento mejora así la calidad de los hidrocarburos, al reducir el contenido de ciertos compuestos, elementos considerados impurezas, pero también permite reducir el contenido de hidrocarburos aromáticos, mediante hidrogenación, y, de este modo, mejorar el índice de cetano de los hidrocarburos. Durante los procesos de hidrotratamiento, también pueden producirse pequeñas cantidades de gas combustible y fracciones ligeras, como el GLP (siglas de Gas Licuado de Petróleo) y la nafta.

Cabe recordar que el hidro craqueo (también denominado «hidroconversión») de fracciones pesadas de hidrocarburos es un proceso clave en el refinado que permite producir, a partir de materias primas pesadas excedentes y difícilmente mejorables, fracciones más ligeras, como gasolinas, combustibles para aviones y gasóleos ligeros, que la refinería desea para adaptar su producción a la demanda. Algunos procesos de hidro craqueo permiten obtener además un residuo altamente purificado que puede constituir una excelente base para aceites.

La materia prima de hidrocarburos destinada al hidrotratamiento y/o a la hidroconversión puede ser de naturaleza diversa. La materia prima puede ser, en particular, de origen fósil o derivada de la conversión de biomasa o residuos, sola o en mezcla. Las materias primas que se tratan, y en particular las mencionadas a continuación, contienen generalmente heteroátomos, como azufre, oxígeno y nitrógeno, y, en el caso de las materias primas pesadas, suelen contener también metales.

La materia prima de origen fósil es, en particular, un fraccionado derivado del carbón o de hidrocarburos producidos a partir de gas natural, posiblemente en forma de mezclas. También pueden ser fraccionados sintéticos o petrolíferos pesados, por ejemplo querosenos, gasóleos o destilados resultantes de la destilación atmosférica y al vacío para producir queroseno, gasóleo o destilado al vacío que pueden mejorarse, ya sea en la unidad de almacenamiento que recibe productos del mismo tipo (depósito), o en una unidad posterior, como una unidad de craqueo catalítico, donde las materias primas se «craquean» para producir hidrocarburos de cadenas más cortas. Con frecuencia, el proceso de hidrotratamiento es, de hecho, una etapa preliminar del tratamiento de una materia prima mediante un proceso de tipo hidroconversión/hidro craqueo.

Las materias primas de origen fósil empleadas en un proceso de hidrotratamiento, con mayor detalle, son, por ejemplo, gasolinas, gasóleos, gasóleos al vacío, residuos atmosféricos, residuos al vacío, destilados atmosféricos, destilados al vacío, fuelóleos pesados, aceites, ceras y parafinas, aceites usados, residuos desasfaltados o crudos, materias primas procedentes de procesos de conversión térmica o catalítica, tomadas solas o en mezcla.

La materia prima resultante de la conversión de biomasa puede elegirse ventajosamente entre aceites vegetales, aceites de algas o aceites de algas, aceites de pescado, aceites alimentarios usados y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de dichas materias primas. Dichos aceites vegetales pueden ser ventajosamente crudos o total o parcialmente refinados, y pueden proceder de plantas elegidas entre la colza, el girasol, la soja, la palma, el olivo, coco, almendra de coco, ricino, algodón, cacahuete, lino y col marina, y todos los aceites resultantes, por ejemplo, del girasol o la colza mediante modificación genética o hibridación, sin que esta lista sea limitativa. Dichas grasas animales se eligen ventajosamente entre la manteca de cerdo y las grasas compuestas por residuos de la industria alimentaria o procedentes de la restauración. También pueden utilizarse aceites de fritura y diversos aceites animales, como los aceites de pescado, el sebo y la manteca de cerdo. La materia prima obtenida de la conversión de biomasa también puede elegirse ventajosamente entre ésteres metílicos de ácidos grasos de origen vegetal y/o animal o bien ésteres metílicos de ácidos grasos procedentes de aceites vegetales comestibles usados.

La materia prima obtenida de la conversión de biomasa también puede seleccionarse entre materias primas procedentes de procesos de conversión térmica o catalítica de biomasa, tales como aceites producidos a partir de biomasa, en particular de biomasa lignocelulósica, mediante diversos métodos de licuefacción, como la licuefacción hidrotérmica o la pirólisis. El término «biomasa» se refiere a un material derivado de organismos recientemente vivos, que comprende plantas, animales y sus subproductos. El término «biomasa lignocelulósica» denota la biomasa derivada de plantas o de sus subproductos. La biomasa lignocelulósica está compuesta por polímeros de carbohidratos (celulosa, hemicelulosa) y por un polímero aromático (lignina).

La materia prima obtenida a partir de la conversión de biomasa también puede elegirse ventajosamente entre las materias primas procedentes de la industria papelera.

La materia prima obtenida a partir de la conversión de residuos puede ser un aceite de pirólisis procedente de plásticos, neumáticos o también combustibles sólidos recuperados (SRF). Estos aceites se obtienen mediante un tratamiento de pirólisis térmica o catalítica, o bien pueden prepararse por hidropirólisis (pirólisis en presencia de un catalizador y de hidrógeno).

Los catalizadores de hidrotratamiento convencionales comprenden generalmente un soporte de óxido y una fase activa basada en metales de los grupos VIB y VIII en sus formas de óxido, así como fósforo. La preparación de estos catalizadores comprende generalmente una etapa de impregnación de los metales y el fósforo sobre el soporte, seguida de un secado y una calcinación que permiten obtener la fase activa en sus formas de óxido. Antes de su uso en una reacción de hidrotratamiento y/ o de hidrocrackeo, estos catalizadores también se someten generalmente a una sulfuración.

También se conoce la adición de un aditivo orgánico a los catalizadores de hidrotratamiento con el fin de mejorar su actividad, en particular para los catalizadores que se han preparado mediante impregnación seguida de secado sin calcinación posterior. A estos catalizadores se les denomina a menudo «catalizadores secos impregnados con aditivos».

Los catalizadores utilizados en el hidrocrackeo son de tipo bifuncional, es decir, combinan una función ácida con una función hidrogenante. La función ácida la proporcionan soportes con grandes superficies específicas (generalmente de 150 a 800 m².g⁻¹) y alta acidez, tales como alúminas halogenadas (en particular cloradas o fluoradas), combinaciones de óxidos de boro y aluminio, sílice/alúminas amorfas y zeolitas. La función hidrogenante es aportada bien por uno o más metales del grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, bien por una combinación de al menos un metal del grupo VIB de la Tabla Periódica y al menos un metal del grupo VIII, empleados en presencia de azufre. El equilibrio entre las dos funciones, la ácida y la hidrogenante, determina la actividad y la selectividad del catalizador.

Durante su funcionamiento en un proceso de hidrotratamiento o hidrocrackeo, el catalizador se desactiva por la acumulación de coque y/o compuestos a base de azufre o compuestos que contienen otros heteroelementos en la superficie del catalizador. Por lo tanto, tras un cierto periodo, es necesario su reemplazo.

Para combatir estas desventajas, la regeneración (también denominada calcinación suave) de los catalizadores de hidrotratamiento/hidrocracking es un proceso ventajoso desde el punto de vista económico y ecológico, ya que permite reutilizar estos catalizadores en unidades industriales en lugar de enviarlos al vertedero o reciclarlos (recuperación de los metales). La regeneración consiste en un tratamiento térmico, generalmente entre 350 °C y 550 °C, en presencia de oxígeno puro o diluido, cuyo objetivo es eliminar, mediante combustión, al menos una parte del coque presente en el catalizador gastado. Esta regeneración permite que el catalizador «regenerado» recupere su actividad de hidrotratamiento/hidrocracking. Sin embargo, los catalizadores regenerados suelen ser menos activos que los catalizadores iniciales, también denominados catalizadores «frescos». En consecuencia, su tiempo de ciclo en la unidad de hidrotratamiento/hidrocracking se ve reducido en comparación con el de un catalizador fresco. Opcionalmente, puede reutilizarse en aplicaciones menos exigentes.

Para superar la disminución de la actividad de hidrotratamiento/hidrocracking del catalizador regenerado, es posible aplicar un tratamiento adicional denominado «rejuvenecimiento». El proceso de rejuvenecimiento consiste en reimpregnar el catalizador ya regenerado con una solución que contiene aditivos orgánicos o inorgánicos y/o precursores metálicos. Estos procesos de «rejuvenecimiento» son bien conocidos, en particular en el campo de los destilados medios. Aunque más eficaz que una simple regeneración, el rejuvenecimiento de los catalizadores da lugar, sin embargo, en la mayoría de los casos a un catalizador que tiene una actividad inferior a la del catalizador nuevo. Por último, algunos catalizadores usados no pueden ser objeto de reutilización mediante una regeneración o un rejuvenecimiento, ya sea porque su integridad se ve mermada (tamaño o resistencia mecánica excesivamente bajos) o porque contienen una cantidad excesivamente elevada de contaminantes que hacen que el rendimiento del producto regenerado o rejuvenecido sea insuficiente.

Aunque la presente invención se refiere al reciclaje de los metales de catalizadores procedentes, en particular, de unidades de hidrotratamiento o hidroconversión de hidrocarburos, se entiende que el proceso según la invención se aplica a cualquier catalizador que comprenda al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB, y un soporte de óxido, por ejemplo, catalizadores de hidrogenación selectiva, catalizadores de hidrotratamiento de residuos (por ejemplo, realizados en lecho ebullicional) o, alternativamente, catalizadores Fischer-Tropsch.

El catalizador gastado

Según la presente invención, el término «catalizador gastado» se refiere al catalizador del que se desea extraer los metales. El catalizador «gastado» es generalmente un catalizador al menos parcialmente gastado, es decir, un catalizador que ya ha sido utilizado en la producción, en particular en instalaciones de hidrotratamiento o hidroconversión del tipo de hidrocrackeo. Este catalizador puede, opcionalmente, haber sido ya regenerado y/o rejuvenecido antes de su reciclaje. Este término también se entiende como un catalizador que aún no se ha utilizado en la producción, pero que no cumple las especificaciones, por ejemplo, porque contiene un contenido insuficiente de metal(es), o por tener un tamaño inferior al deseado (por ejemplo, «finos» de partículas de catalizador). Este término también incluye una masa de captura al menos parcialmente gastada.

El catalizador gastado del proceso según la invención es un catalizador que comprende al menos un soporte de óxido y al menos un metal, preferiblemente varios metales. El catalizador gastado comprende al menos un metal del grupo VIII y/o al menos un metal del grupo VIB, un soporte de óxido y, opcionalmente, fósforo. También puede, sin limitación, contener coque y/o azufre, tal y como se describe a continuación.

El soporte de óxido de dicho catalizador gastado es habitualmente un sólido poroso elegido del grupo que consiste en: alúminas, sílice, sílice-alúminas y también óxidos de titanio o magnesio, utilizados solos o en mezcla con alúmina o sílice-alúmina. Preferiblemente, el soporte de óxido está constituido esencialmente por al menos una alúmina de transición, es decir, que comprende al menos un 51 % en peso, preferiblemente al menos un 60 % en peso, muy preferiblemente al menos un 80 % en peso, o incluso al menos un 90 % en peso, de alúmina de transición. Preferiblemente consiste únicamente en una alúmina de transición. Preferiblemente, el soporte de óxido de dicho catalizador es una alúmina en fase γ .

En otro caso preferido, el óxido presente en el soporte de dicho catalizador gastado es una sílice-alúmina que contiene al menos un 50 % en peso de alúmina, en relación con el peso total del soporte compuesto. El contenido de sílice en el soporte es como máximo del 50 % en peso en relación con el peso total del soporte, generalmente inferior o igual al 45 % en peso, preferiblemente inferior o igual al 40 % en peso.

Según una variante particularmente preferida, el soporte del catalizador gastado consiste en alúmina, sílice o sílice-alúmina.

El soporte de óxido también puede contener ventajosamente, además, entre un 0,1 % y un 80 % en peso, preferiblemente entre un 0,1 % y un 50 % en peso, de zeolita, en relación con el peso total del soporte. En este caso, pueden incorporarse todas las fuentes de zeolita y todos los métodos de preparación asociados que sean conocidos. Preferiblemente, la zeolita se elige del grupo FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY y, preferiblemente, la zeolita se elige del grupo FAU y BEA, como la zeolita Y y/o beta, y de manera particularmente preferible como la zeolita USY y/o beta.

El soporte se presenta ventajosamente en forma de perlas, extrudidos, gránulos o aglomerados irregulares y no esféricos, cuya forma específica puede ser resultado de una etapa de trituración.

El soporte de óxido presenta ventajosamente un volumen total de poros de entre 0,1 y 1,5 ml/g, preferiblemente de entre 0,4 y 1,1 ml/g. El volumen total de poros se mide mediante porosimetría de mercurio según la norma ASTM D4284-92 con un ángulo de humectación de 140°, por ejemplo, utilizando un dispositivo modelo Autopore III™ de la marca Micromeritics™.

La superficie específica del soporte de óxido está ventajosamente entre 5 y 400 m².g⁻¹, preferiblemente entre 10 y 350 m².g⁻¹, más preferiblemente entre 40 y 350 m².g⁻¹. La superficie específica se determina en la presente invención mediante el método BET, de acuerdo con la norma ASTM D3663.

La fase activa del catalizador comprende al menos un metal del grupo VIB y al menos un metal del grupo VIII. El metal del grupo VIB presente en la fase activa del catalizador se elige preferentemente entre el molibdeno y el tungsteno, o la mezcla de estos dos elementos. El metal del grupo VIII presente en la fase activa del catalizador se elige preferentemente entre el cobalto, el níquel y la mezcla de estos dos elementos. La fase activa del catalizador se elige preferiblemente del grupo formado por la combinación de los elementos níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno, níquel-cobalto-molibdeno, níquel-tungsteno, níquel-molibdeno-tungsteno y níquel-cobalto-tungsteno.

El contenido de metal del grupo VIII está comprendido entre el 1 % y el 10 % en peso de óxido del metal del grupo VIII, en relación con el peso total del catalizador gastado, preferiblemente entre el 1,5 % y el 9 % en peso, y preferiblemente entre el 2 % y el 8 % en peso. Cuando el metal es cobalto o níquel, el contenido de metal se expresa como CoO y NiO, respectivamente.

El contenido de metal del grupo VIB está comprendido entre el 5 % y el 40 % en peso de óxido del metal del grupo VIB, en relación con el peso total del catalizador gastado, preferiblemente entre el 8 % y el 35 % en peso, y muy preferiblemente entre el 10 % y el 30 % en peso. Cuando el metal es molibdeno o tungsteno, el contenido de metal se expresa como MoO₃ y WO₃, respectivamente.

La relación molar entre el metal del grupo VIII y el metal del grupo VIB en el catalizador, cuando este último contiene ambos tipos de metales, está preferiblemente entre 0,1 y 0,8, preferiblemente entre 0,15 y 0,6 y, más preferiblemente aún, entre 0,2 y 0,6 o entre 0,3 y 0,5.

El catalizador usado también puede comprender fósforo como dopante. El dopante es un elemento añadido que, en sí mismo, no tiene ninguna naturaleza catalítica, pero que aumenta la actividad catalítica de la fase activa.

El contenido de fósforo en dicho catalizador usado es entonces preferiblemente de entre el 0,1 % y el 20 % en peso, expresado como P₂O₅ en relación con el peso total del catalizador gastado, preferiblemente entre el 0,2 % y el 15 % en peso, expresado como P₂O₅, y muy preferiblemente entre el 0,3 % y el 8 % en peso, expresado como P₂O₅.

La relación molar entre el fósforo y el elemento del grupo VIB en el catalizador es mayor o igual a 0,05, preferiblemente mayor o igual a 0,07, preferiblemente entre 0,08 y 1, preferiblemente entre 0,01 y 0,9 y muy preferiblemente entre 0,15 y 0,6.

El catalizador gastado puede contener azufre. El contenido de azufre en dicho catalizador gastado es entonces preferiblemente de entre el 1 % y el 15 % en peso, expresado como elemento en relación con el peso total del catalizador gastado, preferiblemente entre el 2 % y el 12 % en peso y muy preferiblemente entre el 4 % y el 10 % en peso. El contenido de azufre se mide mediante análisis elemental según la norma ASTM D5373.

El catalizador gastado puede contener coque, especialmente cuando no ha sido regenerado. Cabe señalar que el término «coque» en la presente solicitud de patente denota una sustancia a base de hidrocarburos que se deposita en la superficie del catalizador durante su uso, que está altamente ciclizada y condensada y que tiene un aspecto similar al grafito.

El contenido de coque, expresado como porcentaje en peso del elemento carbono, puede estar comprendido entre el 2 % y el 20 % en peso, preferiblemente entre el 3 % y el 16 % en peso y, en particular, entre el 4 % y el 14 % en peso, en relación con el peso total del catalizador gastado. El contenido de coque se determina según el método ASTM D5373.

Opcionalmente, el catalizador usado también puede tener un bajo contenido de contaminantes resultantes de la materia prima tratada con el catalizador nuevo del que procede, tales como silicio, arsénico, hierro, sodio, cloro o azufre.

Preferiblemente, el contenido de silicio del catalizador gastado (además del que pueda estar presente en el catalizador nuevo) es inferior al 2 % en peso y, muy preferiblemente, inferior a 2000 ppm en peso, en relación con el peso total del catalizador gastado.

Preferiblemente, el contenido de arsénico es inferior a 2000 ppm en peso y, muy preferiblemente, inferior a 500 ppm en peso, en relación con el peso total del catalizador usado.

Preferiblemente, el contenido de cloro es inferior a 2000 ppm en peso y, muy preferiblemente, inferior a 500 ppm en peso, en relación con el peso total del catalizador usado.

Muy preferiblemente, el catalizador gastado, cuando se trata de un catalizador regenerado, no está contaminado, es decir, contiene un contenido inferior a 100 ppm en peso de silicio (además del que pueda estar presente en el catalizador nuevo), 100 ppm en peso de sodio (además del que pueda estar presente en el catalizador nuevo), 50 ppm en peso de arsénico, 50 ppm en peso de hierro y 50 ppm en peso de cloro.

Según una realización de la invención, el catalizador usado puede comprender o consistir en finos producidos durante la operación de descarga del catalizador usado de la unidad industrial de la que se retira, o durante la regeneración.

Según otra realización, el catalizador usado comprende o consiste en finos y/o en productos fuera de las especificaciones resultantes de las diversas operaciones unitarias de la fabricación de nuevos catalizadores.

Pretratamientos (opcionales)

El catalizador usado puede someterse a al menos una etapa de pretratamiento antes de la lixiviación según el proceso de la invención. La etapa de pretratamiento opcional consiste en retirar la totalidad o parte de una o más de las impurezas que pueda contener dicho catalizador usado antes de la etapa de extracción de metales, mediante cualquier método conocido por un experto en la materia. La etapa de pretratamiento puede consistir en desaceitado, regeneración, separación de compuestos de tipo contaminante/impureza, trituración o lavado con agua. Preferiblemente, la etapa de pretratamiento comprende una etapa de regeneración para eliminar la totalidad o parte del coque, del azufre y/o del cloro, tal y como se describe en detalle a continuación, y/o una etapa de tratamiento térmico bajo una corriente de gas que contenga sulfuro de hidrógeno, realizado especialmente para eliminar el arsénico.

- Desengrasado

La descarga del catalizador gastado de un proceso de hidrotratamiento y/o de hidrocrackeo va precedida preferiblemente de una etapa de desengrasado. La etapa de desaceitado consiste generalmente en poner el catalizador gastado en contacto con una corriente de gas inerte (es decir, esencialmente desprovista de oxígeno), por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno o similar, a una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C, preferiblemente entre 300 °C y 350 °C. El caudal de gas inerte, expresado en caudal por unidad de volumen del catalizador, es de 5 a 150 NL.h⁻¹ durante 3 a 7 horas. Como variante, la etapa de desaceitado puede realizarse con hidrocarburos ligeros, mediante tratamiento con vapor o cualquier otro proceso análogo.

- Regeneración

El catalizador gastado, opcionalmente desaceitado, puede someterse a una etapa de eliminación del coque y del azufre: una etapa de regeneración, que permite eliminar la totalidad o parte del coque, del azufre y/o del cloro que puedan haberse depositado sobre el catalizador.

Aunque esto es posible, es preferible no realizar la regeneración manteniendo el catalizador cargado en el reactor de hidrotratamiento (regeneración *in situ*). Preferiblemente, el catalizador gastado se extrae del reactor y se envía a una instalación de regeneración para llevar a cabo la regeneración en dicha instalación (regeneración *ex situ*).

La etapa de regeneración se lleva a cabo generalmente en una corriente de gas que contiene oxígeno, generalmente aire. El contenido de agua en el gas se sitúa generalmente entre el 0 % y el 50 % en peso. El caudal de gas, expresado como caudal por unidad de volumen del catalizador al menos parcialmente gastado, es preferiblemente de 20 a 2000 NL.h⁻¹, más preferiblemente de 30 a 1000 NL.h⁻¹ y particularmente preferiblemente de 40 a 500 NL.h⁻¹. La duración de la regeneración es preferiblemente de 2 horas o más, más preferiblemente de 2,5 horas o más y, de manera particularmente preferible, de 3 horas o más. La regeneración del catalizador gastado se lleva a cabo generalmente a una temperatura de entre 320 °C y 550 °C, preferiblemente entre 360 °C y 500 °C.

El catalizador regenerado está compuesto por el soporte de óxido y por la fase activa formada por al menos un metal del grupo VIB y/o por al menos un metal del grupo VIII y, opcionalmente, por fósforo procedente del catalizador gastado. El catalizador regenerado contiene sustancialmente el mismo contenido de metales del grupo VIB y/o del grupo VIII que el catalizador gastado. El catalizador regenerado se caracteriza por una superficie específica de entre 20 y 300 m²/g, preferiblemente entre 30 y 280 m²/g, preferiblemente entre 40 y 260 m²/g, y muy preferiblemente entre 80 y 250 m²/g.

El volumen de poros del catalizador regenerado se sitúa generalmente entre 0,1 cm³/g y 1,3 cm³/g, preferiblemente entre 0,2 cm³/g y 1,1 cm³/g.

El catalizador regenerado obtenido en la etapa de regeneración contiene carbono residual en una proporción inferior al 3 % en peso, en relación con el peso total del catalizador regenerado, preferiblemente entre el 0 % y el 2,9 % en peso, en relación con el peso total del catalizador regenerado, preferiblemente entre el 0 % y el 2,0 % en peso y, más preferiblemente, entre el 0 % y el 1,0 % en peso. Cabe señalar que el término « carbono residual » en la presente solicitud de patente significa el carbono (coque) que permanece en el catalizador regenerado tras la regeneración del catalizador gastado. Este contenido de carbono residual en el catalizador regenerado se mide según el método ASTM D5373.

- Tratamiento térmico en una corriente gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno

Todo o parte del arsénico elemental o de los compuestos de arsénico potencialmente contenidos en el catalizador gastado puede eliminarse haciendo pasar una corriente de sulfuro de hidrógeno y de vapor o de gas inerte a través del sólido a una temperatura comprendida entre 300 °C y 750 °C. Durante este tratamiento, el arsénico contenido en el catalizador gastado forma sulfuro de arsénico (de fórmula As_2S_3) que se volatiliza del sólido. La reacción se lleva a cabo preferiblemente fluidizando el sólido en la corriente de sulfuro de hidrógeno y de vapor o de gas inerte. Cuando se utiliza una mezcla de sulfuro de hidrógeno y gas inerte, este último es preferiblemente nitrógeno, dióxido de carbono o gases de combustión.

Esta etapa de tratamiento térmico bajo una corriente gaseosa que contiene sulfuro de hidrógeno se lleva a cabo preferiblemente antes de la regeneración.

- Molienda

El catalizador gastado, opcionalmente desaceitado, regenerado y/o sometido al tratamiento con H_2S , puede someterse ventajosamente, antes de la extracción, a una etapa opcional de molienda con el fin de favorecer la cinética de extracción de los metales durante el proceso según la invención. En este caso, la etapa incluye una primera fase opcional de acondicionamiento del catalizador gastado con al menos una operación de trituración para obtener partículas de catalizador con un tamaño de como máximo 1 mm. Por supuesto, es posible realizar varias etapas sucesivas de trituración para alcanzar el tamaño de partícula deseado. Se puede emplear cualquier método conocido por un experto en la materia para realizar esta etapa de trituración o molienda, por ejemplo, el uso de un molino de bolas o un molino cortador rotativo. Preferiblemente, el 90 % del volumen de las partículas del catalizador gastado tiene un diámetro equivalente de entre 1 y 1000 micrómetros, preferiblemente entre 5 y 500 micrómetros, preferiblemente entre 10 y 300 micrómetros y, de manera particularmente preferible, entre 15 y 150 micrómetros. El diámetro equivalente denotado «de» se define según la siguiente relación: $de = 6 \times V/S$, siendo V el volumen de la partícula y S la superficie de la esfera que tiene el mismo volumen que la partícula.

En la mayoría de los casos, el catalizador usado molido se transporta a la zona de extracción por cualquier medio conocido por un experto en la materia, en particular mediante un transportador de tornillo o por transferencia neumática.

- Lavado con agua

El catalizador usado, opcionalmente desaceitado, regenerado, sometido al tratamiento con H_2S y/o molido, puede someterse a una etapa de lavado con agua.

El volumen de agua empleado en esta etapa de lavado es, ventajosamente, mayor que el volumen total de poros del catalizador usado. Este volumen puede situarse, en particular, en un intervalo que va de 2 a 20 veces el volumen total de poros del catalizador gastado, preferiblemente entre 5 y 10 veces dicho volumen de poros.

La etapa de lavado puede realizarse a cualquier temperatura adecuada, por ejemplo entre 5 °C y 150 °C, preferiblemente entre la temperatura ambiente (20 °C) y 70 °C.

Durante la etapa de lavado, es ventajoso agitar el catalizador gastado para garantizar un lavado eficaz. La etapa de lavado puede realizarse en modo continuo o en modo discontinuo, siendo preferible el modo discontinuo, sobre todo porque permite limitar la cantidad de agua utilizada. La etapa de lavado puede realizarse en cualquier unidad de tipo extractor sólido/líquido o en un mezclador industrial.

Proceso de lixiviación

El catalizador gastado, opcionalmente pretratado, se somete al proceso de lixiviación en contracorriente continua según la invención, que comprende N etapas de lixiviación, siendo N mayor o igual a 2, poniendo el catalizador gastado en contacto en contracorriente con una solución de lixiviación que comprende al menos un compuesto orgánico, y cada etapa de lixiviación va seguida de una etapa de separación sólido/ líquido para obtener una solución de metal(es) extraído(s) y un catalizador empobrecido en metal.

El proceso según la invención se caracteriza porque la solución de lixiviación se alimenta de forma continua y pasa a través de las distintas etapas en dirección opuesta al movimiento del sólido, es decir, del catalizador gastado.

La figura 1 muestra una ilustración del proceso según la invención. Cada bloque numerado (1, 2, ... N) representa una etapa (o fase) de lixiviación mediante el contacto del sólido con la solución de lixiviación, seguida de la separación sólido/líquido. El catalizador gastado circula desde la etapa 1 hasta la etapa N. La solución de lixiviación circula en dirección opuesta, desde el paso N al paso 1.

De este modo, el sólido fresco C_R (es decir, el catalizador gastado con mayor carga de metales) siempre se encuentra primero con la solución más enriquecida en metales; a continuación, se producen pasos adicionales de lixiviación/separación del catalizador, cada vez más lixiviado de estos metales, con soluciones cada vez menos cargadas de metales extraídos hasta el último paso (paso N), utilizando la solución de lixiviación libre de metales S_P . De este modo, se recuperan una solución enriquecida de metal(es) extraído(s) S_R y un catalizador empobrecido en metales C_P . Este principio garantiza una mayor concentración de metales en la solución final.

El proceso según la invención comprende N etapas de lixiviación, siendo N mayor o igual a 2. Ventajosamente, comprende entre 2 y 20 etapas de lixiviación/ separación, preferiblemente entre 2 y 6 etapas. Cada etapa permite poner en contacto el líquido y el sólido y, a continuación, realizar una separación líquido/sólido.

El sólido y el líquido pueden ponerse en contacto mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia, por ejemplo, suspendiendo el catalizador gastado en la solución de lixiviación mediante un agitador rotatorio o por fluidización, o bien mediante la percolación de la solución de lixiviación a través de un lecho fijo que contenga el catalizador gastado.

El movimiento del sólido puede producirse mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia, por ejemplo mediante cestas móviles, una cinta transportadora, una rejilla móvil, un tornillo sin fin o en suspensión con la solución de lixiviación (también denominada «suspensión»). El movimiento del sólido también puede simularse cambiando la ubicación del punto de inyección de la solución de lixiviación. Concretamente, si el punto de

inyección se desplaza periódicamente del paso i al $i + 1$, el sólido se mueve en dirección opuesta al líquido, en relación con su punto de inyección.

La separación líquido/sólido puede realizarse mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia, por ejemplo, mediante sedimentación, filtración, drenaje (por ejemplo, drenaje por gravedad) y/o centrifugación.

El proceso según la invención puede llevarse a cabo según numerosas variantes. Estas diferentes variantes se describen a continuación.

Según una primera variante, el método según la invención puede implementarse con tanques agitados y filtros. Cada etapa de lixiviación/separación comprende un tanque agitado y un filtro. La figura 2 muestra un diagrama de la primera variante de implementación del proceso según la invención que comprende 3 etapas de lixiviación/separación con tanques agitados y filtros. En la figura, las flechas de líneas continuas representan el catalizador, las líneas punteadas representan la solución de lixiviación y las líneas de puntos y rayas representan la suspensión.

El catalizador usado C_R se introduce, preferiblemente en forma molida, en el tanque agitado R1, donde se suspende en el líquido S2. La suspensión SR1 formada se envía a un filtro F1 que separa el líquido y el sólido. La torta de catalizador C1 obtenida se envía al tanque R2, donde se redispersa y se suspende en el líquido S1. La suspensión SR2 extraída del fondo del tanque R2 se envía a un filtro F2, que separa una nueva torta de catalizador C2 enviada al tanque R3. El catalizador agotado C_P se recupera finalmente a la salida del filtro F3, alimentado por la suspensión SR3 extraída del fondo del tanque R3. Por lo tanto, el catalizador recorre el proceso en la dirección de R1 a R3.

Por el contrario, la solución de lixiviación S_P alimenta continuamente el tanque R3. El filtrado S1 recuperado en el filtro F3 se devuelve al tanque R2 formando una suspensión SR2 que alimenta el filtro F2, cuyo filtrado S2 se devuelve al tanque R1. La suspensión SR1 formada en el tanque R1 se separa en el filtro F1 y el filtrado así recuperado constituye la solución enriquecida final S_R . La solución de lixiviación recorre así el proceso en la dirección de R3 a R1.

Según una segunda variante, el proceso según la invención puede llevarse a cabo con un filtro de banda. En este caso, el catalizador se transporta, preferiblemente en forma molida, sobre una

cinta transportadora perforada sobre la que se rocía con solución de lixiviación que circula en contracorriente al sólido.

Según una primera realización de esta segunda variante, mostrada en la figura 3, el catalizador gastado C_R (sólido) se carga sobre la cinta transportadora mediante un dispositivo que garantiza una altura controlada y uniforme del sólido a lo largo de la anchura de la cinta. Una vez cargado, el sólido avanza con el movimiento de la cinta. A medida que se desplaza, el sólido pasa por varias (N) zonas o etapas de extracción (3 zonas en la figura 3) en las que se rocía con solución de lixiviación mediante una boquilla pulverizadora. La solución de lixiviación libre de metales S_P se introduce al final de la cinta transportadora. Se aplica un vacío bajo la cinta para forzar la filtración del líquido a través del sólido. El líquido se recupera en un depósito situado bajo la cinta y constituye una solución enriquecida en especies metálicas tras el contacto con el sólido. Esta solución se devuelve mediante una bomba a la zona de extracción aguas arriba. De este modo, la solución de lixiviación circula en contracorriente con respecto a la circulación del sólido. La solución recuperada lo más cerca posible de la alimentación de sólido fresco constituye la solución final enriquecida en especies metálicas S_R . En el otro extremo de la cinta, el sólido agotado C_P se descarga, por ejemplo, mediante un rascador.

Según una segunda realización de esta segunda variante, representada en la figura 4, el catalizador gastado C_R (sólido) se alimenta con lodos sobre la cinta, mediante un dispositivo que consta de dos tanques agitados que funcionan en modo permutable (también conocido como modo «swing»). Un primer tanque R1 recibe el sólido y la solución de lixiviación de la zona de extracción aguas abajo, estando cerrada la salida del tanque. Durante este tiempo, el segundo tanque R2 alimenta la pasta a la cinta transportadora. Cuando está vacío, la alimentación se realiza a través del primer tanque R1 y el segundo tanque R2 recibe el sólido y la solución de lixiviación. Este dispositivo garantiza una alimentación continua de pasta a la cinta transportadora. La solución de lixiviación libre de metales S_P se introduce al final de la cinta transportadora. En los primeros tramos de la cinta se forma una torta a medida que el líquido se filtra a través del sólido. El sólido avanza con el movimiento de la cinta y pasa por varias (N) zonas de extracción o etapas de extracción (3 zonas en la figura 4). En las últimas N-1 zonas, se rocía con solución de lixiviación mediante una boquilla pulverizadora. El líquido se recupera en un tanque situado debajo de la cinta y constituye una solución enriquecida en especies metálicas tras el contacto con el sólido. Dicha solución recuperada debajo de la cinta en una de las últimas N-2 zonas de extracción se devuelve mediante una bomba a la zona de extracción aguas arriba.

De esta manera, la solución de lixiviación circula a contracorriente de la circulación del sólido. La solución recuperada a la altura de la primera zona o etapa de extracción más cercana a la alimentación de sólido fresco constituye la solución final S_R enriquecida en especies metálicas. La solución recuperada en la segunda zona o etapa de extracción se devuelve mediante una bomba al tanque agitado, cuya salida se cierra para preparar la suspensión. En el otro extremo de la cinta, se descarga el sólido empobrecido C_P , por ejemplo mediante un rascador. Esta segunda realización es preferible porque la agitación mantenida en el tanque de alimentación de la suspensión garantiza una suspensión suficiente de las partículas finas, lo que evita la formación de una capa de partículas finas sobre la cinta, lo que podría ser problemático para las propiedades de filtración.

Según una tercera variante, el proceso según la invención puede llevarse a cabo con circulación simulada del catalizador gastado (sólido). Las figuras 5 a 8 muestran un diagrama de esta tercera variante de realización en la que la circulación del sólido se efectúa mediante la permutación de la inyección de la solución de lixiviación fresca, con tres etapas de lixiviación/separación en cuatro columnas que contienen catalizador, incluida una para descargar el catalizador lixiviado/cargar catalizador gastado fresco. Las flechas discontinuas representan el recorrido de la solución de lixiviación. El catalizador gastado (sólido) se introduce, preferiblemente en forma de extrudados, en las columnas, denominadas R1 a R4. La etapa de separación sólido/líquido se lleva a cabo intrínsecamente en cada una de las columnas mediante el flujo del líquido.

Durante la etapa 1 de esta realización (Figura 5), la solución de lixiviación fresca S_P se inyecta en la parte superior de la columna R2 y se filtra a través del lecho de catalizador, antes de pasar por la columna R3 y luego por la columna R4. La solución enriquecida S_R se retira de la parte inferior de R4. Durante este tiempo, la columna R1 está fuera de línea para descargar el catalizador gastado agotado C_P y recargar un catalizador gastado a tratar C_R .

Durante el paso 2 de esta realización (Figura 6), la solución de lixiviación S_P se inyecta ahora en la parte superior de la columna R3 y la columna R2 se somete a la descarga de C_P y la recarga de C_R . En relación con el punto de inyección, el catalizador se desplaza en dirección opuesta a la circulación del líquido, con un caudal de sólido igual a la masa de catalizador contenida en una columna dividida por el tiempo de permutación. El tiempo de permutación entre cada paso es generalmente de entre 1 min y 24 h.

El catalizador usado recargado C_R del paso 1 se encuentra así primero con la solución más enriquecida procedente de la columna R4, lo que permite extraer una solución enriquecida concentrada S_R en la parte inferior de R1.

De manera similar, durante el paso 3 de esta realización (Figura 7), la solución de lixiviación S_P se inyecta en la parte superior de la columna R4 y en la parte superior de la columna C1 durante el paso 4 de esta realización (Figura 8). A continuación, el ciclo comienza de nuevo según la Figura 5.

Según el proceso de la invención, el catalizador gastado se pone en contacto con una solución de lixiviación que contiene al menos un compuesto orgánico.

La solución de lixiviación según la presente invención puede comprender cualquier disolvente protónico polar conocido por los expertos en la materia. Preferiblemente, se utiliza un disolvente protónico polar, por ejemplo, elegido del grupo formado por metanol, etanol y agua, o también una mezcla de agua y etanol o de agua y metanol. Muy preferiblemente, el disolvente utilizado consiste en agua. En el caso de una solución acuosa, sería posible modificar el pH de dicha solución mediante la adición opcional de un ácido o de una base. La solución de extracción tiene un pH generalmente comprendido entre 0,1 y 8,5, de manera preferida entre 0,5 y 6, y preferiblemente entre 1 y 4.

Preferiblemente, la extracción del metal se lleva a cabo con una solución que comprende un disolvente, en particular un disolvente acuoso, y al menos un compuesto orgánico con propiedades complejantes y, opcionalmente, también ácidas (ya sea al menos un compuesto que posea ambas propiedades, o la combinación de al menos un compuesto ácido y al menos un compuesto complejante, o solo al menos un compuesto complejante, por ejemplo).

Esto se debe a que resulta que la adición de un compuesto orgánico a la solución (generalmente acuosa) fue muy eficaz para extraer los metales de interés que se desea reciclar, haciéndolos pasar a la fase líquida, mientras que el soporte del catalizador gastado y otros componentes opcionales del mismo permanecen en la fase sólida y, por lo tanto, son fácilmente eliminables.

Cabe destacar que los compuestos orgánicos que dan los resultados más ventajosos son los compuestos que poseen propiedades ácidas y complejantes. Esto se debe a que un ácido orgánico

permite protonar el óxido metálico, limitando así su interacción con el soporte y favoreciendo su disolución en la solución de extracción. Por su parte, un agente complejante permite formar un complejo metálico que es soluble en la solución de extracción. La combinación de las propiedades ácidas y complejantes resulta, por tanto, especialmente ventajosa: se recomienda, por tanto, el uso de un compuesto orgánico que posea estas dos propiedades o la combinación de un compuesto orgánico ácido y un compuesto orgánico complejante.

Este compuesto orgánico, o al menos uno de ellos cuando hay varios, puede comprender una o más funciones químicas elegidas entre ácido carboxílico, ácido fosfórico, ácido sulfónico, alcohol, tiol, tioéter, sulfona, sulfóxido, éter, aldehído, cetona, éster, carbonato, amina, nitrilo, imida, oxima, urea y amida, o también compuestos que incluyan un anillo de furano o azúcares.

El compuesto orgánico (o al menos uno de ellos cuando haya varios) que posea propiedades tanto ácidas como complejantes puede elegirse entre al menos uno de los siguientes compuestos: ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido tartrónico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido pirúvico, ácido γ -cetoválérico, ácido succínico, ácido acetoacético, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido ftálico, ácido salicílico, ácido maleico, ácido málico, ácido fumárico, ácido acrílico, ácido tioglicólico, ácido 2-hidroxi-4-metiltiobutanoico, ácido glutámico, ácido N-acetilglutámico, alanina, glicina, cisteína, histidina, ácido aspártico, ácido N-acetilaspártico, ácido 4-aminobutanoico, ácido 1,2-ciclohexanodiaminotetraacético, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido iminodiacético (IDA), N-(2-hidroxietil)etilendiamina-N,N', N'-triacético (HEDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), bicina, tricina, ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP o ácido etidróico), ácido nitrilotris(metilenofosfónico), ácido dietilentriaminopentakis(metilenofosfónico), ácido 4-sulfoftálico, ácido 3-(N-morfolino)-2-hidroxi-1-propanosulfónico (MOPSO), ácido 2-(4-piridinil)etanosulfónico, ácido fenol-4-sulfónico, ácido tiodiacético y ácido diglicólico.

El compuesto orgánico (o al menos uno de ellos cuando haya varios) que posea propiedades complejantes puede elegirse entre al menos uno de los siguientes compuestos: dimetilglioxima, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, lactato de etilo, glicolato de metilo, glicolato de etilo, malato de dimetilo, malato de dietilo, tartrato de dimetilo, tartrato de dietilo, 3-hidroxibutanoato de etilo, 3-etoxipropanoato de etilo, 3-metoxipropanoato de metilo, 3-(metiltio)propanoato de metilo, 3-(metiltio)propanoato de etilo, etilenglicol, dietilenglicol,

trietilenglicol, polietilenglicol (con un peso molecular de entre 200 y 1500 g/mol), propilenglicol, glicerol, 2-butoxietanol, 2-(2-butoxietoxi)etanol, 2-(2-metoxietoxi)etanol, éter dimetílico de trietilenglicol, un éter corona, acetofenona, 2,4-pentanodiona, pentanona, glucosa, fructosa, sacarosa, sorbitol, xilitol, manitol, γ -valerolactona, carbonato de propileno, octilamina, N,N-dietilformamida, N,N-dimetilformamida, N-metilformamida, N,N-dimetilacetamida, propanamida, 1-metil-2-pirrolidinona, tetrametilurea, N, N'-dimetilurea, acetonitrilo, lactamida, furfurool, 2-furaldehído, 5-hidroximetilfurfural, 3-hidroxibutanoato de etilo, acrilato de 2-hidroxietilo, 1-vinil-2-pirrolidinona, N, N,N',N'-tetrametiltartramida, 3-hidroxipropionitrilo y N,N'-bis (2-hidroxietil)etilendiamina.

Preferiblemente, el compuesto orgánico se elige entre un ácido carboxílico que comprende preferiblemente entre 1 y 8 átomos de carbono y que puede ser un monoácido, un diácido o un triácido. Preferiblemente, el compuesto orgánico se elige entre el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido glutárico, el ácido oxálico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido γ -cetoválérico, ácido acetoacético, ácido glucónico y ácido ascórbico.

La concentración de cada compuesto orgánico en la solución de lixiviación se define de modo que la relación molar entre el compuesto orgánico y metales extraídos esté comprendida entre 0,2 y 25, preferiblemente entre 0,2 y 11, preferiblemente entre 0,2 y 5, preferiblemente entre 0,4 y 2 y, de manera preferida, entre 0,4 y 1,2.

Cuando hay varios compuestos orgánicos presentes, las diversas relaciones molares se aplican a cada uno de los compuestos orgánicos presentes.

La concentración de compuestos orgánicos de la solución de lixiviación se sitúa generalmente entre 5 y 300 g/l, preferiblemente entre 15 y 200 g/l.

En una realización de la invención, la solución de lixiviación también puede contener fósforo. La presencia de fósforo favorece la extracción de los metales y, en particular, del molibdeno, gracias a la elevada estabilidad de los heteropol que este metal forma con el fósforo. La adición de fósforo en forma de ácido fosfórico H_3PO_4 también permite reducir el pH de la solución, lo que también resulta generalmente beneficioso para la extracción de los metales contenidos en el catalizador gastado. También es posible utilizar ácidos minerales distintos del ácido fosfórico, en particular ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido bórico.

En una realización según la invención, la solución de lixiviación también puede contener un agente oxidante para favorecer la extracción de los metales. Preferiblemente, el agente oxidante contenido en la solución de lixiviación es peróxido de hidrógeno. Cuando hay un agente oxidante presente, la concentración se sitúa generalmente entre 0,1 y 5,0 mol/L.

En general, las condiciones de funcionamiento del proceso según la invención se eligen de manera que se maximice la extracción de los metales contenidos en el catalizador gastado, minimizando al mismo tiempo la disolución de los contenidos en el soporte de dicho catalizador gastado y limitando la cantidad de compuesto orgánico para que este último no se encuentre en un exceso demasiado grande en relación con la cantidad óptima de compuesto orgánico opcionalmente necesaria en la etapa de impregnación con el fin de obtener catalizadores de alto rendimiento. También se busca minimizar la cantidad de solución de extracción a utilizar, con el fin de obtener una solución metálica lo más concentrada posible al final de la extracción: la necesidad de concentrar la solución antes de utilizarla opcionalmente en la solución de impregnación o como solución de impregnación queda así limitada.

La operación de contacto se lleva a cabo con la solución de extracción en las siguientes condiciones:

- la temperatura se sitúa generalmente entre 0 °C y 300 °C, preferiblemente entre 10 °C y 100 °C y más preferiblemente entre 15 °C y 40 °C. De manera particularmente preferida, la temperatura es la temperatura ambiente;
- la presión se sitúa generalmente entre la presión atmosférica y 20 bar (2 MPa), en particular entre la presión atmosférica y 10 bar (1 MPa);
- la duración de la operación de contacto es generalmente de entre 1 minuto y 20 horas, preferiblemente de entre 5 minutos y 300 minutos, y de manera preferida de entre 5 minutos y 180 minutos.

Cuando el dispositivo o dispositivos en los que se realiza la operación de contacto no incorporan ningún equipo de calentamiento, la temperatura de la operación de contacto viene determinada por la temperatura de la solución de extracción. Por lo tanto, puede estar a temperatura ambiente

o haber sido calentada para esta etapa específica de contacto. También puede estar a una temperatura determinada, en particular por encima de la temperatura ambiente, ya que procede, al menos en parte, del reciclaje de efluentes líquidos producidos durante su uso opcional como solución de impregnación y que ya se encuentran en este rango de temperaturas.

La cantidad de solución de lixiviación utilizada para el proceso según la invención es preferiblemente la más baja posible con el fin de obtener el efecto deseado, tal y como se ha indicado anteriormente. Preferiblemente, la relación líquido/sólido, expresada como masa de solución de lixiviación por masa de catalizador gastado a tratar, está comprendida entre 1 y 15, preferiblemente entre 2 y 12, y de manera preferida entre 3 y 10.

Según una realización, cuando el catalizador gastado contiene únicamente un metal del grupo VIB o un metal del grupo VIII, respectivamente, en principio solo se extrae del catalizador un metal del grupo VIB o un metal del grupo VIII. Según otra realización, cuando el catalizador gastado contiene tanto al menos un metal del grupo VIB como al menos un metal del grupo VIII, se extrae, respectivamente, solo el metal del grupo VIB o el metal del grupo VIII, o bien se extraen tanto el metal del grupo VIB como el metal del grupo VIII.

Al final de la etapa de lixiviación, la solución se separa del residuo sólido para obtener, por un lado, un catalizador lixiviado empobrecido en metal (s), y, por otro lado, la solución de lixiviación enriquecida en al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII.

La separación líquido/sólido puede realizarse mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia, por ejemplo, por sedimentación, por filtración, por drenaje, por ejemplo, drenaje gravitacional, y/o por centrifugación.

Preferiblemente, el contenido residual de metal del catalizador empobrecido en metal (suma de los contenidos de los diferentes metales contenidos en el catalizador lixiviado, expresada como óxido) es inferior al 10 % en peso, preferiblemente inferior al 5 % en peso y muy preferiblemente inferior al 2 % en peso con respecto al peso del catalizador empobrecido en metal.

El grado de lixiviación es generalmente superior al 50 %, preferiblemente superior al 60 % y, de manera preferida, superior al 70 %. El grado de lixiviación corresponde a la masa del metal o

metales extraídos en la solución final, en relación con la masa del metal o metales inicialmente presentes en el catalizador gastado.

Mejora de la solución de lixiviación

Según una realización, el metal contenido en la solución de metal(es) extraído(s) puede recuperarse en forma sólida. La recuperación en forma sólida puede realizarse mediante cualquier método conocido por los expertos en la materia, por ejemplo, mediante precipitación/filtración, cristalización/filtración o un tratamiento de extracción líquido/líquido seguido de la evaporación del disolvente, o bien mediante adsorción en una masa de captura.

Según otra realización preferida, la solución de metal puede utilizarse como solución de impregnación para preparar un nuevo catalizador tal y como se describe en FR3117381, es decir, sin tratamiento intermedio en el que el metal o metales extraídos se encuentren en fase sólida, ni tratamiento de extracción líquido-líquido de estos últimos. En este caso, el metal o metales extraídos contenidos en la solución de metal o metales extraídos permanecen en solución hasta que se reutilizan como solución de impregnación suplementaria para producir un nuevo catalizador. Esto permite una mejora «directa», evitando así una serie de operaciones de tipo precipitación/filtración, lo que permite la producción de un nuevo catalizador que es fácil de implementar a escala industrial. El proceso se simplifica aún más cuando la solución de lixiviación y la solución de impregnación tienen un disolvente (o mezcla de disolventes) en común, especialmente cuando los disolventes de las dos soluciones son idénticos (o similares, salvo por la proporción de disolventes, por ejemplo, en el caso de una mezcla de disolventes).

Antes de su uso como solución de impregnación, la solución de metal(es) extraído(s) puede someterse a al menos una etapa de tratamiento elegida entre al menos uno de los siguientes tratamientos: purificación, concentración, dilución, modificación de la composición de la solución mediante la adición o eliminación, total o parcial, de al menos un compuesto. El metal o metales extraídos permanecen en fase líquida durante estos tratamientos.

- Purificación

La solución de metal(es) extraído(s) puede someterse a una etapa de purificación. El objetivo de la purificación es eliminar todas o algunas de las impurezas que pueda contener la solución de

metal, resultantes en particular de las impurezas potencialmente presentes en el catalizador gastado o relacionadas con una disolución parcial del soporte de dicho catalizador. La purificación puede tener lugar en una sola etapa o en varias etapas sucesivas.

En el caso de que la solución de metal(es) extraído(s) contenga sólidos en suspensión tras la última etapa de separación líquido/sólido, puede utilizarse cualquier método conocido para eliminar estos sólidos en suspensión. Preferiblemente, esta eliminación se realiza mediante filtración (por ejemplo, microfiltración y ultrafiltración en un filtro de flujo cruzado). Otros métodos son la centrifugación, la coagulación o la sedimentación.

En cuanto a las impurezas disueltas, por ejemplo arseniatos o arsenitos, pueden utilizarse todos los métodos conocidos, en particular y preferiblemente, la sorción sobre un sólido, la precipitación y la extracción con disolvente, teniendo cuidado de no eliminar, al mismo tiempo, los metales de interés que han sido extraídos.

- Concentración

La solución de metal(es) extraído(s), opcionalmente purificada, puede someterse a una etapa de concentración. Esta etapa consiste en concentrar la solución de metal(es) extraído(s) mediante la eliminación de parte del disolvente y, opcionalmente, de la totalidad o parte del compuesto orgánico contenido en la solución metálica. Esta etapa puede ser necesaria si las concentraciones de metal son demasiado bajas con respecto a las concentraciones necesarias para llevar a cabo una impregnación. Se contempla cualquier método conocido para eliminar una parte del disolvente de una solución. La concentración puede tener lugar en una sola etapa o en varias etapas sucesivas. Todo o parte del disolvente, que contenga o no compuestos orgánicos, extraído de la solución de metal, puede reciclarse en el proceso según la invención como solución de lixiviación.

Preferiblemente, y en particular en el caso de que la solución metálica sea una solución acuosa, la operación de concentración se realiza por evaporoconcentración. En este caso, se realizará preferentemente una neutralización, de modo que el efluente entre en el evaporador en un rango de pH de 5 a 7. Esta regulación del pH permite limitar los fenómenos de codestilación, a menos que esta última se busque para la eliminación conjunta del disolvente y de una parte del compuesto orgánico y, además, para evitar en la medida de lo posible la precipitación de óxidos

metálicos. Preferiblemente, la totalidad o parte del destilado puede reciclarse en el proceso según la invención como solución de lixiviación.

Cuando solo se desea la eliminación de parte del disolvente, además de la evapoconcentración, las técnicas preferidas son las técnicas de membrana y, muy preferiblemente, la nanofiltración, ósmosis inversa y pervaporación, extracción con disolvente o crioconcentración.

Cuando se desea eliminar el disolvente y los compuestos orgánicos cuando se utilizan, una técnica preferida es la evapoconcentración.

- Ajuste de la composición de la solución metálica

La solución de metal(es) extraído(s), opcionalmente purificada y/o concentrada, puede someterse a una etapa de ajuste de la composición. Esta etapa consiste en modificar la solución metálica mediante la adición y/o eliminación de determinados componentes. Se pueden añadir precursores metálicos y/o precursores de fósforo y/o aditivos orgánicos. Los compuestos orgánicos utilizados para la extracción de los metales también pueden eliminarse, total o parcialmente, si es necesario. El objetivo es obtener una solución metálica cuya composición se corresponda con la deseada para la solución de impregnación utilizada en la síntesis de un nuevo catalizador.

El ajuste de las proporciones entre los metales se realiza bien mediante la adición de una solución de reposición que contenga uno o más de dichos metales, bien mediante la disolución directa de uno o más precursores metálicos en la solución de los metales extraídos, siendo preferible esta última alternativa. La relación molar entre el metal del grupo VIII y el metal del grupo VIB en la solución metálica resultante de esta etapa de ajuste se sitúa generalmente entre 0,1 y 0,8, preferiblemente entre 0,15 y 0,6.

A modo de ejemplo de precursores metálicos, entre las fuentes de molibdeno se pueden utilizar los óxidos e hidróxidos, los ácidos molíbdicos y sus sales, en particular las sales de amonio, tales como el molibdato de amonio o el heptamolibdato de amonio, el ácido fosfomolíbdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) y sus sales, y opcionalmente el ácido silicomolíbdico ($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$) y sus sales. Las fuentes de molibdeno también pueden ser cualquier heteropolicompuesto de tipo Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido, Dawson, Anderson o Strandberg, por ejemplo. Se emplea

preferiblemente trióxido de molibdeno y los heteropolicompuestos de tipo Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido y Strandberg

Los precursores de tungsteno que pueden utilizarse también son bien conocidos por un experto en la materia. Por ejemplo, entre las fuentes de tungsteno, pueden utilizarse los óxidos e hidróxidos, ácidos tungsticos y sus sales, en particular las sales de amonio, como el tungstato de amonio o el metatungstato de amonio, el ácido fosfotungstico y sus sales, y opcionalmente el ácido silicotungstico ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) y sus sales. Las fuentes de tungsteno también pueden ser cualquier heteropolicompuesto de tipo Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido o Dawson, por ejemplo. Se utilizan preferiblemente los óxidos y las sales de amonio, como el metatungstato de amonio, o los heteropolianiones de tipo Keggin, Keggin lacunar o Keggin sustituido.

Los precursores de cobalto que pueden utilizarse se eligen ventajosamente entre los óxidos, hidróxidos, hidroxicarbonatos, carbonatos y nitratos, por ejemplo. Se utilizan preferiblemente el hidróxido de cobalto y el carbonato de cobalto. También puede utilizarse el acetoacetato de cobalto.

Los precursores de níquel que pueden utilizarse se eligen ventajosamente entre los óxidos, hidróxidos, hidroxicarbonatos, carbonatos y nitratos, por ejemplo. También puede tratarse del acetoacetato de níquel.

Puede utilizarse un precursor de fósforo para el proceso de lixiviación según la invención. Si la relación fósforo/metal de la solución de metal(es) extraído(s) es inferior a la deseada para la solución de impregnación, se puede añadir a la solución de metal(es) extraído(s) un precursor de fósforo, idéntico o diferente al utilizado opcionalmente para la lixiviación. Este será el caso, en particular, cuando no se haya añadido ningún compuesto/precursor de fósforo durante la lixiviación, o cuando haya sido consumido, al menos en parte, por el soporte, cuando este contenga alúmina, para formar aluminofosfatos. En este caso, la relación molar entre el fósforo y el metal del grupo VIB está comprendida entre 0,1 y 2,5 mol/mol, preferiblemente entre 0,1 y 2,0 mol/mol, y más preferiblemente aún entre 0,1 y 1,0 mol/mol o entre 0,15 y 0,8 mol/mol, o bien entre 0,2 y 0,6 mol/mol.

El precursor de fósforo preferido es el ácido fosfórico H_3PO_4 , pero también son adecuados sus ésteres y sus sales, como los fosfatos de amonio, al igual que los polifosfatos. El fósforo también

puede introducirse al mismo tiempo que el elemento o elementos del grupo VIB en forma de heteropolianiones de Keggin, Keggin lacunario, Keggin sustituido o heteropolianiones de tipo Strandberg.

La adición de un aditivo orgánico a los catalizadores de hidrotratamiento/hidrocracking ha sido recomendada por los expertos en la materia con el fin de mejorar su actividad. Se sabe que mejoran la dispersión de los metales en la superficie del soporte y/o que desempeñan un papel beneficioso durante la sulfuración de los catalizadores. Por lo tanto, en esta etapa se pueden añadir ventajosamente uno o más aditivos orgánicos bien conocidos por los expertos en la materia. En general, la cantidad de cada aditivo orgánico añadido se define de modo que la relación molar aditivo/metales esté entre 0,1 y 1 en la solución de impregnación.

La patente FR 3 083 134 describe ejemplos de aditivos orgánicos que pueden ser adecuados y que pueden utilizarse en forma acuosa, y que, por lo tanto, pueden añadirse a la solución de impregnación. La patente FR 3 083 131 también describe ejemplos de aditivos orgánicos que pueden ser adecuados, pero que, en cambio, se añadirán por separado, en la preimpregnación o en la postimpregnación del soporte.

La solución de metal(es) extraído(s) puede contener un exceso de compuesto orgánico, en relación con la solución de impregnación deseada. Las proporciones de compuesto orgánico respecto a los metales pueden ajustarse de dos maneras. La primera consiste en añadir una solución concentrada de precursores metálicos o en disolver directamente dichos precursores, con el fin de alcanzar las proporciones deseadas. En este caso, el catalizador final obtenido comprenderá una mezcla de metales reciclados y metales nuevos.

Si el exceso de compuesto orgánico es demasiado elevado para utilizar la primera forma (es decir, la cantidad de metales reciclados incorporados en el catalizador final no es significativa, por ejemplo, menos del 5 % de la cantidad total de metales), la segunda forma consiste entonces en eliminar, de la solución metálica, la totalidad o parte del exceso de compuesto orgánico. En este caso, el compuesto orgánico puede reciclarse al proceso de lixiviación según la invención. Para ello, se contempla cualquier método conocido por un experto en la materia para separar una molécula orgánica de una solución metálica. La concentración del exceso de compuesto orgánico puede reducirse, por ejemplo, mediante evaporación, por extracción líquido-líquido, por adsorción o por separación por membrana.

La solución de metal(es) extraído(s), opcionalmente sometida previamente a uno o varios de los tratamientos descritos a continuación, puede utilizarse para la preparación de un nuevo catalizador. Para este fin, se pone en contacto un soporte de óxido, o un catalizador que ya contenga uno o varios metales, con la solución de metal(es) extraído(s). La operación de puesta en contacto puede realizarse mediante cualquier método conocido, por ejemplo, intercambio iónico, impregnación en seco, impregnación en exceso, deposición de vapor, etc. La operación de puesta en contacto puede tener lugar en una sola etapa o en varias etapas sucesivas.

El soporte de óxido que se impregnará con la solución de impregnación resultante de la solución del metal o metales extraídos puede ser de la misma naturaleza que el soporte del catalizador gastado, cuya descripción ya se ha dado anteriormente.

Un catalizador que ya contenga uno o más metales también puede ponerse en contacto con la solución del metal o metales extraídos. Puede tratarse de un catalizador que se haya agotado en metales y, en particular, ser el propio catalizador gastado, opcionalmente regenerado y luego opcionalmente rejuvenecido. rejuvenecido.

Según una realización preferida, dicho soporte se pone en contacto con la solución de metal mediante impregnación en exceso o mediante impregnación en seco. La impregnación en equilibrio o en exceso consiste en sumergir el soporte o el catalizador en un volumen de solución (a menudo considerablemente) mayor que el volumen de poros del soporte o del catalizador. La impregnación en seco consiste, por su parte, en introducir un volumen de solución de impregnación igual o ligeramente inferior al volumen de poros del soporte o del catalizador. La impregnación en seco permite depositar, sobre un soporte o un catalizador dados, todos los componentes de la solución de impregnación. La operación de puesta en contacto puede realizarse ventajosamente mediante una o más impregnaciones en exceso de solución o, preferiblemente, mediante una o más impregnaciones en seco y, por ejemplo, mediante una única impregnación en exceso, utilizando la solución de impregnación.

La impregnación se lleva a cabo a una temperatura generalmente comprendida entre 10 °C y 95 °C, a una presión comprendida entre la presión atmosférica y 20 bar (2 MPa), preferiblemente a presión atmosférica, y durante un periodo de tiempo preferiblemente comprendido entre 1 minuto y 20 horas, preferiblemente entre 1 y 300 minutos. La impregnación se lleva a cabo

preferiblemente a una temperatura comprendida entre 10 °C y 60 °C, preferiblemente a temperatura ambiente.

Ventajosamente, tras cada etapa de impregnación, se deja madurar el soporte o catalizador impregnado. La maduración permite que la solución de impregnación se disperse de manera homogénea dentro del soporte o del catalizador.

Cualquier etapa de maduración se lleva a cabo ventajosamente a presión atmosférica, en una atmósfera saturada de agua y a una temperatura de entre 17 °C y 50 °C, y preferiblemente a temperatura ambiente. Generalmente, es suficiente un tiempo de maduración de entre 10 minutos y 48 horas y, preferiblemente, de entre 30 minutos y 6 horas.

Ventajosamente, la etapa de contacto va seguida de una etapa de secado a una temperatura inferior a 200 °C, preferiblemente entre 50 y 180 °C, más preferiblemente entre 70 y 150 °C y muy preferiblemente entre 75 y 130 °C. La etapa de secado se lleva a cabo preferiblemente durante un periodo de tiempo de entre 10 minutos y 24 horas. No se descartan periodos de tiempo más largos, pero estos no aportan necesariamente ninguna mejora. La etapa de secado puede realizarse mediante cualquier técnica conocida. Se lleva a cabo ventajosamente a presión atmosférica o a presión reducida. Preferiblemente, esta etapa se lleva a cabo a presión atmosférica. Se lleva a cabo ventajosamente utilizando aire caliente o cualquier otro gas caliente. Preferiblemente, el gas utilizado es aire o un gas inerte, como el argón o el nitrógeno. Muy preferiblemente, el secado se lleva a cabo en presencia de nitrógeno y/o aire y se lleva a cabo ventajosamente en un lecho transversal.

Según una variante, el secado se lleva a cabo ventajosamente de manera que se retenga preferiblemente al menos un 30 % en peso del aditivo orgánico introducido durante un ajuste opcional de compuestos orgánicos y/o durante la etapa de impregnación. Preferiblemente, esta cantidad es superior al 50 % en peso y, aún más preferiblemente, superior al 70 % en peso, calculada sobre la base del carbono que permanece en el catalizador.

Opcionalmente, el secado puede ir seguido de una etapa de calcinación. Este puede ser el caso, por ejemplo, si se desea eliminar la totalidad o parte de uno o más compuestos de extracción orgánicos. Según esta variante, al concluir la etapa de secado, se lleva a cabo una etapa de calcinación a una temperatura de entre 200 °C y 600 °C, preferiblemente entre 250 °C y 550 °C,

en una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno) o en una atmósfera que contenga oxígeno (por ejemplo, aire). La duración de este tratamiento térmico es generalmente de entre 0,5 horas y 16 horas, preferiblemente entre 1 hora y 5 horas. Tras este tratamiento, la fase activa se encuentra así generalmente en forma de óxido; los heteropolianiones se convierten así en óxidos. Del mismo modo, el catalizador ya no contiene, o contiene muy poco, compuesto de extracción y aditivo orgánicos. Sin embargo, la introducción del aditivo orgánico durante su preparación ha permitido aumentar la dispersión de la fase activa, lo que da lugar a un catalizador más activo.

Preferiblemente, el catalizador no se somete a calcinación.

En la realización en la que la etapa de impregnación se lleva a cabo mediante al menos dos ciclos de impregnación, cada impregnación va seguida ventajosamente de un secado y, opcionalmente, de una calcinación.

La cantidad de metales reciclados contenidos en el nuevo catalizador se sitúa entre el 1 % y el 100 % en peso de los metales contenidos en el nuevo catalizador, preferiblemente entre el 10 % y el 100 % en peso, de manera preferida entre el 20 % y el 100 % en peso y, más preferiblemente aún, entre el 50 % y el 100 % en peso con respecto al peso del nuevo catalizador.

Cabe señalar que el nuevo catalizador puede tener una formulación diferente a la del catalizador usado para recuperar los metales, así como diferentes cantidades de metal y diferentes proporciones entre los metales: así, un catalizador usado que comprenda una alta carga de metales puede, según la invención, utilizarse para producir un catalizador que comprenda una menor carga de metales (o *viceversa*). Esto permite, si procede, evitar una etapa de concentración de la solución tras la extracción o, como mínimo, reducir la intensidad/ duración de esta.

Cabe señalar también que el nuevo catalizador puede ser postaditivado, es decir, que es posible llevar a cabo una etapa adicional de impregnación con uno o más aditivos orgánicos, cuya función es aumentar la actividad catalítica con respecto a los catalizadores no aditivados, antes de la operación final opcional de sulfuración, entendiéndose que, preferiblemente, no se realice ninguna etapa de calcinación tras su introducción.

Antes de su uso, el nuevo catalizador puede someterse a una etapa opcional de sulfuración. La sulfuración se lleva a cabo preferiblemente en un medio reductor de azufre, es decir, en presencia

de H_2S e hidrógeno, con el fin de transformar los óxidos metálicos en sulfuros, por ejemplo MoS_2 y Co_9S_8 . La sulfuración se lleva a cabo inyectando, sobre el catalizador, una corriente que contenga H_2S e hidrógeno, o un compuesto de azufre capaz de descomponerse para dar H_2S en presencia del catalizador y del hidrógeno. Los polisulfuros, como el disulfuro de dimetilo (DMDS), son precursores de H_2S que se utilizan habitualmente para sulfurar catalizadores. El azufre también puede proceder de la materia prima. La temperatura se ajusta para que el H_2S reaccione con los óxidos metálicos y forme sulfuros metálicos. Esta sulfuración puede realizarse *in situ* o *ex situ* (dentro o fuera del reactor) del reactor del proceso de hidrotratamiento o hidroconversión según la invención, a temperaturas comprendidas entre 200 y 600 °C y, más preferiblemente, entre 300 y 500 °C.

Ejemplo

El sólido por tratar es un catalizador de hidrotratamiento CoMoP regenerado y previamente molido, cuya distribución granulométrica por volumen tiene un 90 % de partículas de tamaño inferior a 150 micras (μm) y contiene un 21 % en peso de molibdeno (expresado como óxido MoO_3). La solución de lixiviación es una solución de agua y ácido glutárico a una concentración igual a 180 g/l. La extracción se realiza a 20 °C y con una relación líquido/sólido (o solución de lixiviación/catalizador) igual a 3 kg/kg.

En este ejemplo, el proceso según la invención, denominado proceso B, se compara con un proceso discontinuo con una extracción, denominado proceso A1, y con un proceso discontinuo con dos extracciones, denominado A2.

En el proceso A1 (comparativo), el sólido a tratar se introduce en un tanque agitado lleno de solución de lixiviación y se mantiene agitado durante 60 minutos. A continuación, la suspensión se envía a una filtración frontal bajo un vacío de 0,5 bar (0,05 MPa), con un umbral de corte de 20 micras (μm). El filtrado recuperado constituye la solución final enriquecida en molibdeno y cobalto.

En el proceso A2 (comparativo), el sólido a tratar se introduce en un tanque agitado lleno de solución de lixiviación y se mantiene agitado durante 60 minutos. A continuación, la suspensión se envía a una filtración frontal bajo un vacío de 0,5 bar (0,05 MPa), con un umbral de corte de 20 micras (μm). El filtrado recuperado se envía al almacenamiento de producto. La torta agotada

se devuelve al tanque agitado y se pone de nuevo en contacto con una solución de lixiviación libre de metales durante 60 minutos. La suspensión resultante se envía a filtración frontal bajo un vacío de 0,5 bar (0,05 MPa), con un umbral de corte de 20 micras (μm). El filtrado recuperado se envía al almacenamiento de producto y se mezcla con el filtrado obtenido en el paso anterior para formar la solución final.

El proceso B es un proceso según la invención que se lleva a cabo en una cinta transportadora alimentada con lodo. El vacío bajo la cinta se mantiene a 0,5 bar (0,05 MPa) y el medio filtrante tiene un umbral de corte de 20 micras (μm). La torta formada tiene un espesor de 10 mm. La cinta se desplaza a una velocidad de 1 m/min y el tiempo de residencia del sólido sobre la cinta es de 20 min. El proceso pasa por dos zonas de extracción dispuestas en contracorriente y se pulveriza el líquido según una relación líquido/sólido (o solución de lixiviación/catalizador) igual a 3 kg/kg. La solución final se recoge debajo de la cinta, en el lado de alimentación de la suspensión.

La calidad del rendimiento se evalúa en términos de la tasa de extracción de molibdeno y el consumo de solución de lixiviación. El grado de extracción corresponde a la masa de molibdeno extraída en la solución final, en relación con la masa de molibdeno inicialmente presente en el catalizador. El consumo de solución de lixiviación se expresa en litros de solución necesarios por kg de molibdeno extraído. Las características de rendimiento de los procesos se recogen en la Tabla 1.

TABLA 1

	Grado de extracción (%)	Consumo de solución de lixiviación (L/kg)
Proceso A1 (comparativo)	54,5	39,3
Proceso A2 (comparativo)	83,2	51,5
Proceso B (según la invención)	76,7	27,9

En comparación con el proceso A1, el proceso B según la invención proporciona un mayor grado de extracción y un menor consumo de solución de lixiviación.

En comparación con el proceso A2, el proceso B según la invención garantiza un menor consumo de solución de lixiviación al tiempo que asegura un grado de extracción.