

MÉTODO DE LIXIVIACIÓN POR LOTES PARA EL RECICLAJE DE METALES CATALIZADORES

Campo Técnico

La presente invención se refiere al reciclaje de metales catalizadores, en particular los
5 procedentes de unidades de hidrotratamiento o hidroconversión de hidrocarburos. Más
concretamente, la presente invención se refiere a un proceso de lixiviación por lotes para el
reciclaje de metales procedentes de catalizadores, que proporciona un alto grado de
extracción de metal y, además, reduce el consumo de solución de lixiviación.

Estado de la Técnica

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

En particular, los catalizadores gastados procedentes de las unidades de hidrotratamiento o
15 hidroconversión de hidrocarburos contienen metales de interés, concretamente al menos un
metal del grupo VIB y al menos uno del grupo VIII. Una vez gastados, los metales contenidos
en estos catalizadores no se reciclan actualmente para la fabricación de nuevos catalizadores:
se reutilizan principalmente en la fabricación de aleaciones especiales, lo que requiere
complejos procesos de purificación, sobre todo para eliminar de los metales recuperados
20 compuestos considerados contaminantes, como el arsénico, o problemáticos para 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 y
reciclarlos en la fabricación de nuevos catalizadores.

25 Por ejemplo, la solicitud de patente US 2007/0167321 propone recuperar molibdeno de
catalizadores gastados para fabricar nuevos catalizadores. Para ello, según este proceso, el
catalizador gastado se dispersa en una solución básica y el contaminante o compuesto del
catalizador gastado que se desea eliminar (arsénico, fósforo) se extrae de la solución
causando su precipitación, tras lo cual la solución se filtra. Posteriormente, el molibdeno se
30 precipita modificando el pH de la solución hacia un valor ácido. El precipitado de molibdeno
se filtra para poder reutilizarlo mediante dispersión en una solución de impregnación que,
además, contiene precursores de otros metales, como precursores de cesio, antimonio o
vanadio, y de otros componentes necesarios para constituir el nuevo catalizador mediante la
impregnación de un soporte.

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

La mayoría de los procesos de recuperación de metales se realizan por lotes, estableciendo uno o más contactos entre la solución de lixiviación y el sólido, sin desplazamiento del sólido. A escala industrial, en ocasiones resulta preferible mantener un proceso por lotes debido al volumen relativamente pequeño de ciertos lotes de catalizadores.

Para aumentar el grado de extracción de metales, es posible realizar varias extracciones sucesivas poniendo en contacto nuevamente el sólido agotado con una nueva solución de lixiviación libre de metales. Esta estrategia, conocida por los expertos en la materia, conlleva un consumo significativamente mayor de solución de lixiviación en comparación con un solo contacto. Por ello, suele descartarse debido a los costos de preparación de la solución de lixiviación y la energía necesaria para su reconcentración posterior.

La presente invención tiene como objetivo mejorar los procesos de recuperación de metales a partir de catalizadores, proponiendo un proceso de lixiviación por lotes para el reciclaje de metales de catalizadores que proporciona un alto grado de extracción de metales y, además, reduce el consumo de solución de lixiviación.

Resumen de la Invención

La invención se refiere a un proceso por lotes para la lixiviación de un catalizador gastado que comprende un metal del Grupo VIB y/o un metal del Grupo VIII y un soporte basado en óxido(s), caracterizado porque dicho proceso comprende N etapas de lixiviación, siendo N mayor o igual a 2, mediante el contacto del catalizador gastado con una solución de lixiviación que comprende un compuesto orgánico, siendo cada etapa de lixiviación seguida de una etapa de separación sólido/líquido, el proceso comprende las siguientes i etapas sucesivas, i que va de 1 a N:

i) se establece contacto entre:

- el catalizador gastado con un contenido $C(i-1)$ de metal(es), con
- una solución de lixiviación con un contenido $S(N-i)$ de metal(es) extraído(s), para producir, tras una etapa de separación sólido-líquido,
- un catalizador gastado con un contenido $C(i)$ de metal(es), y

- la solución de lixiviación con un contenido $S(N-i+1)$ de metal(es) extraído(s), en la que $C(i-1) > C(i)$ y $S(N-i) < S(N-i+1)$.

El proceso según la invención garantiza un alto grado de extracción de metales y un menor consumo de solución de lixiviación en comparación con un proceso por lotes de una o varias etapas que utiliza una nueva solución de lixiviación libre de metales para cada etapa de lixiviación.

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

Según una variante, el número de pasos N oscila entre 2 y 8.

Según una variante, el contenido de metal(es) en la solución de lixiviación S_0 es cero.

Según una variante, el proceso se realiza cíclicamente, con un mínimo de 2 ciclos.

Según esta variante, la solución de lixiviación de un ciclo se utiliza como solución de lixiviación en el siguiente.

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

Según una variante, cada etapa de separación sólido-líquido se realiza en el mismo recipiente donde se lleva a cabo la etapa de lixiviación correspondiente o en un equipo de separación independiente.

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

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

Según una variante, el compuesto orgánico se elige de 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 -cetovalérico, 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-hidroxi-etil)etilendiamina-N,N',N'-triacético (HEDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), bicina, tricina, ácido 1-hidroxi-etilideno-1,1-difosfónico (HEDP o ácido etidrónico), ácido nitrilotris(metilenfosfónico), ácido dietilentriamino pentakis(metilenfosfónico), 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 de al menos uno de los siguientes compuestos: dimetilgloxima, 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 entre 200 y 1500 g/mol), propilenglicol, glicerol, 2-butoxietanol, 2-(2-butoxi-etoxi)etanol, 2-(2-metoxi-etoxi)etanol, dimetil éter 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-hidroxi-etilo, 1-vinil-2-pirrolidinona, N,N,N',N'-tetrametiltartramida, 3-hidroxipropionitrilo y N,N'-bis(2-hidroxi-etil)etilendiamina.

Según una variante, la concentración de compuestos orgánicos en la solución de lixiviación se define de manera que la relación molar de compuesto orgánico/metal(es) extraído(s), ya sea para el compuesto orgánico o para cada uno de ellos, se encuentre entre 0,2 y 25.

Según una variante, el catalizador gastado se somete a al menos una etapa de pre-tratamiento antes de la primera etapa de lixiviación/separación, que puede ser desaceitado, regeneración, separación de compuestos contaminantes/de impurezas, molienda 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 con soporte a base de óxido, permaneciendo dicho metal(es) extraído(s) en 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. Dicha etapa de tratamiento se elige 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 componente de dicha solución.

- 5 Según otra variante, al menos una parte de la solución de impregnación se reutiliza tras la impregnación de dicho soporte a base de óxido(s) como complemento de al menos una de las soluciones de lixiviación.

Definiciones

- 10 Para los fines de la presente invención, las diversas realizaciones presentadas pueden utilizarse individualmente o en combinación, sin limitación alguna en dichas combinaciones.

Para los fines de la presente invención, los distintos rangos de parámetros para una etapa determinada, como los rangos de presión y los rangos de temperatura, pueden utilizarse individualmente o en combinación. Por ejemplo, para los fines de la presente invención, un

- 15 rango preferido de valores de presión puede combinarse con un rango preferido de valores de temperatura.

En lo que sigue, las expresiones «de entre ... y ...» y «entre ... y ...» son equivalentes e indican que los valores límite del rango 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

- 20 proporcionará dicha información.

En la presente descripción, el término «comprender» es sinónimo de «incluir» y «contener», y es inclusivo o abierto, sin excluir otros elementos que no se mencionen. Se entiende que el verbo «comprender» incluye el término exclusivo y cerrado «consistir en».

En la presente descripción, el término «lixiviación» es sinónimo de «extracción», salvo que se indique lo contrario. En la presente descripción, «lixiviación» o «extracción» se refiere a la

- 25 extracción de 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 de «fase de lixiviación», término frecuentemente utilizado en el campo de la lixiviación.

- 30 Según la presente invención, las presiones son 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 presentan 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 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 representa un diagrama de acuerdo con el proceso de acuerdo con la invención.

Descripción Detallada

La presente invención se refiere al reciclaje de metales catalizadores, principalmente procedentes de unidades de hidrotratamiento o hidroconversión de hidrocarburos.

El término «hidrotratamiento» engloba todos los procesos de purificación que permiten eliminar, mediante la acción del hidrógeno, las diversas impurezas presentes en las materias primas de hidrocarburos. Los procesos de hidrotratamiento permiten eliminar, mediante la acción del hidrógeno, impurezas como el nitrógeno (en este caso, hidrodeshidrogenación), el azufre (en este caso, hidrodeshulfuración), el oxígeno (en este caso, hidrodeshidrogenación) y compuestos que contienen metales que pueden envenenar el catalizador y causar problemas operativos posteriores (en este caso, hidrodeshidrogenación). De este modo, el hidrotratamiento permite que el hidrocarburo cumpla con las especificaciones requeridas (contenido de azufre, contenido de aromáticos, etc.) para una aplicación determinada (combustible para vehículos, gasolina o diésel, fuelóleo doméstico, etc.). Las normas de la industria automotriz, en particular, han impuesto una reducción muy significativa del azufre en los combustibles diésel y gasolina. El hidrotratamiento permite, por lo tanto, que estos productos cumplan con las especificaciones requeridas.

El hidrotratamiento mejora la calidad de los hidrocarburos al reducir el contenido de ciertos compuestos, elementos considerados impurezas, y también permite reducir el contenido de hidrocarburos aromáticos mediante hidrogenación, mejorando así el índice de cetano de los hidrocarburos. Durante los procesos de hidrotratamiento, también se pueden producir pequeñas cantidades de gas combustible y fracciones ligeras, como GLP (gas licuado de petróleo) y nafta.

Cabe recordar que la hidrocrqueo (también denominada hidroconversión) de fracciones pesadas de hidrocarburos es un proceso clave en el refinado que permite producir, a partir de materias primas pesadas excedentes y de difícil mejora, fracciones más ligeras, como gasolinas, combustibles para aviones y gasóleos ligeros, que la refinería necesita para
5 adaptar su producción a la demanda. Algunos procesos de hidrocrqueo también permiten obtener un residuo altamente purificado que puede constituir excelentes bases para aceites.

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

La materia prima de origen fósil es, en particular, una fracción derivada del carbón o de hidrocarburos producidos a partir de gas natural, posiblemente en mezclas. También pueden ser fracciones sintéticas o de petróleo pesadas, por ejemplo, querosenos, gasóleos o
15 destilados resultantes de la destilación atmosférica y al vacío para producir queroseno, gasóleo o destilado al vacío, que pueden ser mejorados, ya sea en la unidad de almacenamiento que recibe productos del mismo tipo (pool), o en una unidad posterior, como una unidad de craqueo catalítico, donde las materias primas se "craquean" para producir hidrocarburos con cadenas más cortas. Con frecuencia, el proceso de hidrotratamiento es, de
20 hecho, una etapa preliminar del tratamiento de una materia prima mediante un proceso de hidroconversión/hidrocrqueo.

Las materias primas de origen fósil empleadas en un proceso de hidrotratamiento incluyen, por ejemplo, gasolinas, gasóleos, gasóleos de vacío, residuos atmosféricos, residuos de vacío, destilados atmosféricos, destilados de vacío, fuelóleos pesados, aceites, ceras y
25 parafinas, aceites gastados, residuos desasfaltados o crudos, y materias primas procedentes de procesos de conversión térmica o catalítica, solas o mezcladas.

La materia prima resultante de la conversión de biomasa puede seleccionarse ventajosamente entre aceites vegetales, aceites de algas, aceites de pescado, aceites residuales de la industria alimentaria y grasas de origen vegetal o animal, o mezclas de dichas materias
30 primas. Dichos aceites vegetales pueden ser crudos o refinados total o parcialmente, y pueden provenir de plantas como la colza, el girasol, la soja, la palma, la oliva, el coco, el cocotero, el ricino, el algodón, el cacahuete, el lino y la col marina, así como de todos los aceites resultantes, por ejemplo, del girasol o la colza mediante modificación genética o hibridación; esta lista no es exhaustiva. Dichas grasas animales se eligen ventajosamente entre la
35 manteca de cerdo y las grasas compuestas por residuos de la industria alimentaria o de la

hostelería. También se pueden utilizar aceites para freír y diversos aceites animales, como aceites de pescado, sebo y 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 ésteres metílicos de ácidos grasos procedentes de aceites vegetales comestibles residuales.

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, 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 vivos recientes, que comprende plantas, animales y sus subproductos. El término «biomasa lignocelulósica» designa la biomasa derivada de plantas o sus subproductos. La biomasa lignocelulósica está compuesta por polímeros de carbohidratos (celulosa, hemicelulosa) y un polímero aromático (lignina).

La materia prima obtenida de la conversión de biomasa también puede seleccionarse ventajosamente entre materias primas procedentes de la industria papelera.

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

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

También se conoce la adición de un aditivo orgánico a los catalizadores de hidrotratamiento para mejorar su actividad, especialmente en aquellos preparados mediante impregnación seguida de secado sin calcinación posterior. Estos catalizadores se denominan a menudo "catalizadores secos impregnados con aditivo".

Los catalizadores utilizados en la hidrocrackeo son de tipo bifuncional, es decir, combinan una función ácida con una función hidrogenante. La función ácida la proporcionan soportes

con grandes superficies (generalmente de 150 a 800 m²·g⁻¹) y alta acidez, como las alúminas halogenadas (especialmente cloradas o fluoradas), las combinaciones de óxidos de boro y aluminio, las sílices/alúminas amorfas y las zeolitas. La función hidrogenante la aportan uno o más metales del grupo VIII de la Tabla Periódica, o bien una combinación de al menos un metal del grupo VIB y al menos uno del grupo VIII, empleados en presencia de azufre. El equilibrio entre las funciones ácida e 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 heteroátomos en su superficie. Transcurrido cierto tiempo, su sustitución se hace necesaria.

Para contrarrestar estas desventajas, la regeneración (también llamada calcinación suave) de los catalizadores de hidrotratamiento/hidrocrackeo es un proceso ventajoso desde el punto de vista económico y ecológico, ya que permite reutilizarlos en unidades industriales en lugar de desecharlos en vertederos o reciclarlos (recuperación de 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/hidrocrackeo. Sin embargo, los catalizadores regenerados suelen ser menos activos que los catalizadores iniciales, también llamados catalizadores "fresco". En consecuencia, su tiempo de ciclo en la unidad de hidrotratamiento/hidrocrackeo se reduce en comparación con el de un catalizador fresco. Opcionalmente, puede reutilizarse en aplicaciones menos exigentes.

Para compensar la deficiencia en la actividad de hidrotratamiento/hidrocrackeo del catalizador regenerado, es posible aplicar un tratamiento adicional denominado "rejuvenecimiento". Este proceso consiste en re-impregnar 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 ámbito de los destilados medios. Si bien son más eficaces que una simple regeneración, en la mayoría de los casos el rejuvenecimiento de los catalizadores da como resultado un catalizador con menor actividad que el catalizador fresco. Finalmente, algunos catalizadores gastados no pueden reutilizarse mediante regeneración o rejuvenecimiento, ya sea porque su integridad está comprometida (tamaño o resistencia mecánica excesivamente bajos) o porque contienen una cantidad excesiva 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 los catalizadores procedentes principalmente 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 para residuos (por ejemplo, realizados en un lecho fluidizado) o, alternativamente, catalizadores de 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 se ha utilizado en producción, especialmente en instalaciones de hidrotratamiento o hidroconversión del tipo hidrocrackeo. Este catalizador puede haber sido regenerado y/o rejuvenecido antes de su reciclaje. Este término también se entiende como un catalizador que no se ha utilizado en producción, pero que no cumple con las especificaciones, por ejemplo, porque contiene una cantidad insuficiente de metal(es) o por tener un tamaño menor al deseado (por ejemplo, partículas finas 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 comprender, sin limitación, coque y/o azufre, como se describe a continuación.

El soporte de óxido del catalizador gastado suele ser un sólido poroso seleccionado del grupo que comprende: alúminas, sílice, sílice-alúminas y óxidos de titanio o magnesio, utilizados solos o mezclados con alúmina o sílice-alúmina. Preferiblemente, el soporte de óxido está constituido esencialmente por al menos una alúmina de transición, es decir, 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 del catalizador gastado es una sílice-alúmina que contiene al menos un 50% en peso de alúmina, con respecto al peso total del soporte compuesto. El contenido de sílice en el soporte es como máximo del 50 % en peso con respecto al 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 está compuesto de alúmina, sílice o sílice-alúmina.

El soporte de óxido puede contener, ventajosamente, entre un 0,1 % y un 80 % en peso de zeolita, preferiblemente entre un 0,1 % y un 50 %, con respecto al peso total del soporte. En este caso, se pueden incorporar todas las fuentes de zeolita y todos los métodos de preparación conocidos. Preferiblemente, la zeolita se elige del grupo FAU, BEA, ISV, IWR, IWW, MEI, UWY, y preferiblemente del grupo FAU y BEA, como la zeolita Y y/o beta, y en particular, como la zeolita USY y/o beta.

El soporte se presenta ventajosamente en forma de perlas, extrudados, gránulos o aglomerados irregulares y no esféricos, cuya forma específica puede resultar de un proceso de trituración.

El soporte de óxido tiene ventajosamente un volumen total de poros de entre 0,1 y 1,5 ml/g, preferiblemente 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™.

El área superficial específica del soporte de óxido se encuentra ventajosamente entre 5 y 400 m²·g⁻¹, preferiblemente entre 10 y 350 m²·g⁻¹, y aún más preferiblemente entre 40 y 350 m²·g⁻¹. El área superficial específica se determina en la presente invención mediante el método BET según 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 preferiblemente entre molibdeno y tungsteno, o una mezcla de ambos. El metal del grupo VIII presente en la fase activa del catalizador se elige preferiblemente entre cobalto, níquel y una mezcla de ambos. 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 oscila entre el 1 % y el 10 % en peso del óxido del metal del grupo VIII, con respecto al 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 metálico se expresa como CoO y NiO, respectivamente.

- 5 El contenido de metal del grupo VIB oscila entre el 5 % y el 40 % en peso de óxido de dicho metal, con respecto al peso total del catalizador gastado; preferiblemente entre el 8 % y el 35 %, y muy preferiblemente entre el 10 % y el 30 %. Cuando el metal es molibdeno o tungsteno, su contenido se expresa como MoO_3 y WO_3 , respectivamente.

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

El catalizador gastado también puede contener fósforo como dopante. El dopante es un elemento añadido que, por sí mismo, no posee actividad catalítica, pero que incrementa la actividad catalítica de la fase activa.

- 15 El contenido de fósforo en dicho catalizador gastado es preferiblemente entre 0,1% y 20% en peso, expresado como P_2O_5 en relación con el peso total del catalizador gastado, preferiblemente entre 0,2% y 15% en peso, expresado como P_2O_5 , y muy preferiblemente entre 0,3% y 8% en peso, expresado como P_2O_5 .

- 20 La relación molar de fósforo respecto al 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.

- 25 El catalizador gastado puede contener azufre. El contenido de azufre en dicho catalizador gastado es, 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.

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

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

- 5 Opcionalmente, el catalizador gastado también puede presentar un bajo contenido de contaminantes derivados de la materia prima tratada con el catalizador fresco 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 fresco) es inferior al 2 % en peso y, muy preferiblemente, inferior a 2000 ppm en peso, con respecto al 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, con respecto al peso total del catalizador gastado.

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

- 15 Muy preferiblemente, el catalizador gastado, cuando se trata de un catalizador regenerado, no está contaminado, es decir, contiene menos de 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 fresco), 50 ppm en peso de arsénico, 50 ppm en peso de hierro y 50 ppm en peso de cloro.

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

- Según otra realización, el catalizador gastado comprende o consiste en finos y/o productos que no cumplen con las especificaciones, resultantes de las diversas operaciones unitarias de la fabricación de catalizadores nuevos.

Pre-tratamientos (opcional)

- El catalizador gastado puede someterse a al menos un pre-tratamiento antes de la lixiviación, según el proceso descrito en la invención. El pre-tratamiento opcional consiste en la eliminación total o parcial de una o más impurezas que pueda contener dicho catalizador gastado antes de la extracción del metal, mediante cualquier método conocido por un experto en la materia. El pre-tratamiento puede consistir en desaceitado, regeneración, separación de

compuestos contaminantes o impurezas, molienda o lavado con agua. Preferiblemente, el pre-tratamiento comprende una regeneración para eliminar total o parcialmente el coque, el azufre y/o el cloro, como se describe detalladamente más adelante, y/o un tratamiento térmico bajo una corriente de gas que contiene sulfuro de hidrógeno, realizado principalmente para eliminar el arsénico.

- Desaceitado

La descarga del catalizador gastado procedente de un proceso de hidrotratamiento y/o hidrocrackeo se realiza preferiblemente antes de una etapa de desaceitado. Este desaceitado consiste generalmente en poner el catalizador gastado en contacto con una corriente de gas inerte (es decir, prácticamente libre de oxígeno), por ejemplo, en una atmósfera de nitrógeno o similar, a una temperatura de entre 300 °C y 400 °C, preferiblemente entre 300 °C y 350 °C. El caudal de gas inerte, expresado como caudal por unidad de volumen de catalizador, oscila entre 5 y 150 N/h durante 3 a 7 horas. Como variante, el 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 de coque y azufre: una etapa de regeneración que permite eliminar total o parcialmente el coque, el azufre y/o el cloro que pudieran haberse depositado en el catalizador.

Aun si esto es posible, la regeneración se realiza preferiblemente sin mantener el catalizador cargado en el reactor de hidrotratamiento (regeneración *in situ*). Preferiblemente, el catalizador gastado se extrae del reactor y se envía a una planta de regeneración para llevar a cabo la regeneración en dicha planta (regeneración *ex situ*).

La etapa de regeneración se realiza generalmente en una corriente de gas que contiene oxígeno, generalmente aire. El contenido de agua en el gas suele estar 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 particularmente preferiblemente de 3 horas o más. La regeneración del catalizador gastado se realiza generalmente a una temperatura de entre 320 °C y 550 °C, preferiblemente entre 360 °C y 500 °C.

El catalizador regenerado se compone del soporte de óxido y de la fase activa formada por al menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII, y opcionalmente por fósforo procedente del catalizador gastado. El catalizador regenerado contiene prácticamente 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.

- 10 El catalizador regenerado obtenido en la etapa de regeneración contiene carbono residual en una proporción inferior al 3 % en peso, con respecto al peso total del catalizador regenerado, preferiblemente entre el 0 % y el 2,9 % en peso, con respecto al peso total del catalizador regenerado, preferiblemente entre el 0 % y el 2,0 % en peso y particularmente preferiblemente entre el 0 % y el 1,0 % en peso. Cabe señalar que el término «carbono residual» en la presente
- 15 solicitud de patente se refiere al 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

- La totalidad o parte del arsénico elemental o de los compuestos de arsénico que pueda
- 20 contener el catalizador gastado puede eliminarse haciendo pasar una corriente de sulfuro de hidrógeno y vapor de agua o gas inerte a través del sólido a una temperatura de entre 300 °C y 750 °C. Durante este tratamiento, el arsénico contenido en el catalizador gastado forma sulfuro de arsénico (de fórmula As₂S₃), que se volatiliza del sólido. La reacción se realiza preferiblemente fluidizando el sólido en la corriente de sulfuro de hidrógeno y vapor de agua
- 25 o 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 realiza preferiblemente antes de la regeneración.

- Molienda

- 30 El catalizador gastado, opcionalmente desaceitado, regenerado y/o sometido al tratamiento con H₂S, puede someterse ventajosamente, antes de la extracción, a una etapa de molienda opcional para promover 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 molienda para obtener partículas de catalizador con un tamaño máximo de 1 mm. Por supuesto, es posible realizar varias etapas de molienda sucesivas 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 de corte rotatorio. Preferiblemente, el 90 % de la distribución volumétrica 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 particularmente preferiblemente entre 15 y 150 micrómetros. El diámetro equivalente, denominado «de», se define según la siguiente relación: $d_e = 6 \times V/S$, donde V es el volumen de la partícula y S es la superficie de la esfera con el mismo volumen que la partícula.

Generalmente, el catalizador gastado 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 mediante transferencia neumática.

- Lavado con agua

El catalizador gastado, opcionalmente desaceitado, regenerado, sometido a tratamiento con H_2S y/o molido, puede someterse a un lavado con agua.

El volumen de agua empleado en este lavado debe ser, ventajosamente, mayor que el volumen total de poros del catalizador gastado. Este volumen puede estar comprendido entre 2 y 20 veces el volumen total de poros del catalizador gastado, preferiblemente entre 5 y 10 veces dicho volumen.

El 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 el lavado, es conveniente agitar el catalizador gastado para asegurar un lavado eficaz. El lavado puede realizarse de forma continua o por lotes, siendo preferible este último, ya que permite limitar la cantidad de agua utilizada. El lavado puede llevarse a cabo en cualquier unidad extractora sólido-líquido o mezcladora industrial.

Proceso de lixiviación

El catalizador gastado, opcionalmente pre-tratado, se somete al proceso de lixiviación por lotes según la invención, caracterizado porque dicho proceso comprende N etapas de lixiviación, siendo N mayor o igual a 2, poniendo el catalizador gastado en contacto con una solución de lixiviación que comprende al menos un compuesto orgánico, siendo cada etapa

de lixiviación seguida de una etapa de separación sólido/líquido, el proceso comprende las siguientes i etapas sucesivas, i que va de 1 a N:

i) se establece contacto entre:

- el catalizador gastado con un contenido $C(i-1)$ de metal(es), con

5 - una solución de lixiviación con un contenido $S(N-i)$ de metal(es) extraído(s), para producir, tras una etapa de separación sólido-líquido,

- un catalizador gastado con un contenido $C(i)$ de metal(es), y

- la solución de lixiviación con un contenido $S(N-i+1)$ de metal(es) extraído(s), en la que $C(i-1) > C(i)$ y $S(N-i) < S(N-i+1)$.

10

El proceso según la invención se caracteriza porque el catalizador gastado (el que contiene mayor cantidad de metales) se somete primero a la solución de lixiviación más enriquecida con metales, preferiblemente la resultante de la etapa de lixiviación/separación N-1 del ciclo anterior, para recuperar la solución deseada de metal(es) extraídos y un catalizador
15 parcialmente agotado de metal(es). A continuación, se realizan etapas adicionales de lixiviación/separación del catalizador, cada vez más libre de metales, con soluciones con menor concentración de metales extraídos, hasta la última etapa (etapa N), en la que se utiliza una solución de lixiviación preferiblemente libre de metales, para recuperar el catalizador agotado de metal(es). Este principio garantiza una alta concentración de metales en la
20 solución final y un menor consumo de solución de lixiviación en comparación con un proceso discontinuo de una o varias etapas que utiliza una nueva solución de lixiviación libre de metales para cada etapa.

La figura 1 ilustra el proceso según la invención con tres etapas de lixiviación/separación ($N = 3$), donde i etapas varían del 1 al 3. Cada bloque numerado 1, 2 y 3 representa una etapa
25 de lixiviación mediante el contacto del sólido con la solución de lixiviación, seguida de la separación sólido/líquido simbolizada por una línea punteada. Las tres etapas de lixiviación/separación se realizan en el mismo recipiente.

La primera etapa de lixiviación/separación (etapa 1) se lleva a cabo poniendo en contacto el catalizador gastado, con un contenido C_0 de metal(es), con la solución de lixiviación más
30 enriquecida en metal(es) y con un contenido S_2 de metal(es) extraído(s), preferiblemente resultante de la etapa de lixiviación/separación del ciclo anterior. A continuación, se realiza una separación sólido/líquido para recuperar la solución (final), con un contenido S_3 de metal(es) extraído(s), y un catalizador parcialmente agotado de metal(es), con un contenido C_1 .

En otras palabras, cuando $N = 3$ e $i = 1$, se establece contacto entre:

- el catalizador gastado tiene un contenido C_0 de metal(es), con
- una solución de lixiviación con un contenido S_2 de metal(es) extraído(s), para producir, tras una etapa de separación sólido-líquido,

- 5 - un catalizador gastado con un contenido C_1 de metal(es), y
- la solución de lixiviación (final) con un contenido S_3 de metal(es) extraído(s),
- en la que $C_0 > C_1$ y $S_2 < S_3$.

- 10 Durante la etapa 2 de lixiviación/separación, el catalizador parcialmente agotado de metales, con un contenido C_1 de metal(es), se pone en contacto con la solución enriquecida en metales, con un contenido S_1 de metal(es) extraído(s), preferiblemente resultante de la etapa de lixiviación/separación del ciclo anterior. A continuación, se realiza una separación sólido-líquido para recuperar la solución enriquecida en metal(es) extraído(s), con un contenido S_2 , y un catalizador aún más agotado de metal(es), con un contenido C_2 . La
- 15 solución S_2 , preferiblemente almacenada en un tanque agitado ST_2 , se utilizará preferiblemente durante el siguiente ciclo de lixiviación según el proceso descrito en la invención.

En otras palabras, cuando $N = 3$ e $i = 2$, se establece contacto entre:

- el catalizador gastado con un contenido C_1 de metal(es), con
- 20 - una solución de lixiviación con un contenido S_1 de metal(es) extraído(s), para producir, tras una etapa de separación sólido-líquido,
- un catalizador gastado con un contenido C_2 de metal(es), y
 - la solución de lixiviación con un contenido S_2 de metal(es) extraído(s),
- en la que $C_1 > C_2$ y $S_1 < S_2$.

- 25 Durante la etapa 3 de lixiviación/separación, el catalizador, aún más agotado de metal(es) y con un contenido C_2 de metal(es), se pone en contacto con la solución de lixiviación S_0 , preferiblemente libre de metal. A continuación, se realiza una separación sólido-líquido para recuperar la solución con un contenido S_1 de metal(es) extraído(s) y un catalizador aún más
- 30 agotado de metal(es) con un contenido C_3 . La solución S_1 , preferiblemente almacenada en un tanque agitado ST_1 , se utilizará preferiblemente durante el siguiente ciclo de lixiviación según el proceso de la invención. El catalizador agotado de metal(es) C_3 se descarga.

En otras palabras, cuando $N = 3$ e $i = 3$, se establece contacto entre:

- el catalizador gastado tiene un contenido C_2 de metal(es), con
- 35 - una solución de lixiviación con un contenido S_0 de metal(es) extraído(s), para producir, tras una etapa de separación sólido-líquido,
- un catalizador gastado con un contenido C_3 de metal(es), y

- una solución de lixiviación con un contenido S_1 de metal(es) extraído(s), en la que $C_2 > C_3$ y $S_0 < S_1$; preferiblemente, la solución de lixiviación S_0 está libre de metales, es decir, el contenido de metales extraídos en la solución S_0 es preferiblemente cero.

5

El proceso por lotes se realiza ventajosamente de forma cíclica. Un ciclo comprende la carga de un catalizador gastado en un recipiente, el tratamiento de dicho catalizador mediante el proceso de la invención, la descarga del catalizador agotado de metales y la recuperación de las diferentes soluciones de lixiviación, las cuales se almacenan y utilizan preferiblemente durante el siguiente ciclo de lixiviación, según el proceso de la invención. El número de ciclos que se repiten es, preferiblemente, de al menos 2.

10

El proceso por lotes de la invención sigue, por lo tanto, una secuencia cíclica de N etapas de lixiviación mediante la colocación en contacto sólido-líquido y N etapas de separación líquido-sólido.

15

El número de etapas N en el proceso de la invención generalmente oscila entre 2 y 8, y preferiblemente entre 2 y 4.

Las soluciones de lixiviación utilizadas, denominadas S_0 a S_{N-1} , se almacenan preferiblemente en tanques agitados entre cada nuevo ciclo del proceso según la invención

20

La solución S_0 corresponde a la solución de lixiviación "nueva", preferiblemente libre de metales, que se prepara en cada ciclo. Puede prepararse fuera del recipiente o directamente dentro del mismo. Como referencia, el contenido de metal en la solución de lixiviación S_0 es cero.

Las demás soluciones $S_1, S_2, \dots, S_{N-1}$ se preparan ventajosamente solo durante el primer ciclo y se regeneran automáticamente durante el siguiente.

25

La solución S_N corresponde a la solución final de metales extraídos y, por lo tanto, es la solución deseada, la que presenta la mayor concentración de metales.

Las distintas etapas de lixiviación mediante contacto sólido-líquido pueden realizarse en un recipiente donde se introduce el catalizador agotado al inicio del proceso. La separación sólido-líquido, que se lleva a cabo después de cada etapa de lixiviación, puede realizarse en este mismo recipiente o en un equipo de separación independiente. El recipiente puede ser un tanque agitado, un tanque agitado con base filtrante, un filtro Nutsche o un lecho fijo.

30

Cuando la lixiviación y la separación se realizan en el mismo recipiente, la separación puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante la percolación de la solución de lixiviación a través de la torta.

5 Cuando la separación se realiza en un equipo independiente, la suspensión de catalizador agotado con la solución enriquecida con metal, tras el contacto, se transfiere a dicho equipo para su separación, y la torta de filtración del catalizador agotado se re-suspende en el recipiente con la solución de lixiviación.

10 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 por percolación de la solución de lixiviación a través de un lecho fijo que contenga el catalizador gastado.

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

15 Según una primera realización, el recipiente es un tanque agitado en el que el agitador asegura la suspensión del sólido en el líquido durante un tiempo de contacto suficiente. A continuación, se detiene la agitación y el sólido sedimenta en el fondo del tanque. El líquido se extrae a través de una tubería de derivación situada por encima del nivel del sólido.

20 Según una segunda realización, el recipiente es un filtro Nutsche, conocido por los expertos en la materia. En este caso, la suspensión del sólido y del líquido se garantiza mediante el repulpado de la torta durante un tiempo suficiente. La filtración se realiza preferiblemente a presión mediante la inyección de aire y/o nitrógeno. Al final del ciclo, la pala desciende y empuja la torta hacia la salida.

25 Según una tercera realización, el recipiente es un tanque agitado con una base filtrante, en el que el agitador garantiza la suspensión del sólido en el líquido durante un tiempo de contacto suficiente. La salida del líquido se impulsa mediante la inyección de aire y/o nitrógeno hacia la salida situada en el fondo del tanque. El sólido queda retenido por una rejilla filtrante ubicada en el fondo del tanque.

30 Según una cuarta realización, el recipiente es un tanque agitado en el que el agitador garantiza la suspensión del sólido en el líquido durante un tiempo de contacto suficiente. La suspensión se transfiere a una prensa de filtro donde la solución enriquecida con metal se separa de la torta. Cada una de las siguientes etapas de lixiviación se realiza lavando la torta que queda en la prensa de filtro con la solución de lixiviación correspondiente obtenida aguas arriba, o

bien desmontando la prensa de filtro y re-dispersando la torta de filtro en dicha solución de lixiviación, mezclando nuevamente el sólido y dicha solución en el tanque agitado.

Según otra realización, el recipiente es un lecho fijo. El contacto con el líquido se produce mediante la circulación del mismo, asegurada por una bomba. Tras un tiempo suficiente, se detiene la recirculación del líquido hacia la parte superior de la columna y esta se drena, posiblemente mediante soplado de aire. El líquido se recoge y el sólido se descarga del lecho de la columna.

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

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

- Preferiblemente, la extracción de metales se realiza con una solución que comprende un disolvente, en particular un disolvente acuoso, y al menos un compuesto orgánico con propiedades complejantes y posiblemente también ácidas (ya sea al menos un compuesto con 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 la adición de un compuesto orgánico a la solución (generalmente acuosa) resultó muy eficaz para extraer los metales de interés que se desean reciclar, al pasarlos 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 extraíbles.

- Cabe destacar que los compuestos orgánicos que ofrecen los resultados más ventajosos son aquellos con 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. Un agente complejante, por su parte, permite la formación de un complejo metálico soluble en la solución de extracción. La combinación de las propiedades ácidas y complejantes es, por lo tanto, particularmente ventajosa: se recomienda especialmente el uso de un compuesto orgánico con estas dos propiedades o la combinación de un compuesto orgánico ácido y uno complejante.

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

- 5 El compuesto orgánico (o al menos uno de ellos cuando hay varios) que posee propiedades ácidas y 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 -cetovaleérico, ácido succínico, ácido acetoacético, ácido glucónico, ácido ascórbico, ácido ftálico, ácido salicílico,
- 10 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-hidroxietyl)etilendiamina-N,N',N'-triacético
- 15 (HEDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), bicina, tricina, ácido 1-hidroxietyliden-1,1-difosfónico (HEDP o ácido etidrónico), ácido nitrilotris(metilenfosfónico), ácido dietilentriamino pentakis(metilenfosfónico), 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.
- 20 El compuesto orgánico (o al menos uno de ellos cuando hay varios) que tenga propiedades complejantes puede elegirse de al menos uno de los siguientes compuestos: dimetilgloxima, 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-
- 25 (metiltio)propanoato de metilo, 3-(metiltio)propanoato de etilo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol (con un peso molecular 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,
- 30 propanamida, 1-metil-2-pirrolidinona, tetrametilurea, N,N'-dimetilurea, acetonitrilo, lactamida, furfural, 2-furaldehído, 5-hidroximetilfurfural, 3-hidroxibutanoato de etilo, acrilato de 2-hidroxietyl, 1-vinil-2-pirrolidinona, N,N,N',N'-tetrametiltartramida, 3-hidroxipropionitrilo y N,N'-bis(2-hidroxietyl)etilendiamina.

Preferiblemente, el compuesto orgánico se elige de entre los ácidos carboxílicos que, preferiblemente, contengan entre 1 y 8 átomos de carbono y que puedan ser monoácidos, diácidos o triácidos. Preferiblemente, el compuesto orgánico se elige entre ácido fórmico, ácido acético, ácido glutárico, ácido oxálico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido γ -cetovalérico, ácido acetoacético, ácido glucónico y ácido ascórbico.

La concentración de cada compuesto orgánico en la solución de lixiviación se define de manera que la relación molar de compuesto orgánico/metales extraídos se encuentre 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 forma preferida, entre 0,4 y 1,2.

10 Cuando hay varios compuestos orgánicos presentes, se aplican diferentes relaciones molares para cada uno de ellos.

La concentración de compuestos orgánicos en la solución de lixiviación suele estar 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. 15 La presencia de fósforo favorece la extracción de los metales, y en particular del molibdeno, debido a la alta estabilidad de los heteropolianiones que este metal forma con el fósforo. La adición de fósforo en forma de ácido fosfórico (H_3PO_4) también permite disminuir el pH de la solución, lo cual suele ser beneficioso para la extracción de los metales presentes en el catalizador gastado. Asimismo, es posible utilizar otros ácidos minerales además del ácido 20 fosfórico, como el ácido nítrico, el ácido sulfúrico o el ácido bórico.

En una realización de la invención, la solución de lixiviación puede contener un agente oxidante para favorecer la extracción de los metales. Preferiblemente, el agente oxidante es peróxido de hidrógeno. Cuando se utiliza un agente oxidante, su concentración suele estar entre 0,1 y 5,0 mol/L.

25 En general, las condiciones de operación del proceso según la invención se eligen para maximizar la extracción de los metales presentes en el catalizador gastado, minimizando la disolución de los metales contenidos en el soporte de dicho catalizador gastado y limitando la cantidad de compuesto orgánico para que éste no esté en gran exceso con respecto a la cantidad óptima del compuesto orgánico necesaria en la etapa de impregnación, con el fin de 30 obtener catalizadores de alto rendimiento. Asimismo, se busca minimizar la cantidad de solución de extracción, para obtener una solución metálica lo más concentrada posible al final del proceso: de esta forma, se reduce la necesidad de concentrar la solución antes de su uso opcional en la solución de impregnación o como solución de impregnación. La operación de contacto se realiza con la solución de extracción bajo las siguientes condiciones:

- la temperatura generalmente oscila entre 0 °C y 300 °C, preferiblemente entre 10 °C y 100 °C, y aún más preferiblemente entre 15 °C y 40 °C. En particular, se prefiere la temperatura ambiente.

5 - la presión generalmente oscila entre la presión atmosférica y 20 bar (2 MPa), especialmente entre la presión atmosférica y 10 bar (1 MPa).

- la duración de la operación de contacto por etapa de lixiviación generalmente oscila entre 1 minuto y 20 horas, preferiblemente entre 5 minutos y 300 minutos, y de manera preferida entre 5 minutos y 120 minutos.

10 Cuando el dispositivo o los dispositivos en los que se realiza la operación de contacto no incorporan ningún sistema de calentamiento, la temperatura de dicha operación se regula mediante la temperatura de la solución de extracción. Por lo tanto, puede estar a temperatura ambiente o haber sido calentada para esta etapa específica del contacto. También puede estar a una temperatura determinada, notablemente superior a la ambiente, debido a que
15 proviene, al menos en parte, del reciclaje de efluentes líquidos generados durante su uso opcional como solución de impregnación y que ya se encuentran dentro de este rango de temperatura.

La cantidad de solución de lixiviación utilizada en el proceso según la invención debe ser preferiblemente la menor posible para obtener el efecto deseado, como se indicó anteriormente. Preferiblemente, la relación líquido/sólido, expresada como masa de solución
20 de lixiviación (S0) por masa de catalizador gastado a tratar (C0), se encuentra entre 1 y 15, preferiblemente entre 2 y 12, y de forma ideal entre 3 y 10.

Según una realización, cuando el catalizador gastado contiene un solo metal del grupo VIB o un solo metal del grupo VIII, se extrae, en principio, solo uno de estos metales del grupo VIB o un solo metal del grupo VIII. Según otra realización, cuando el catalizador gastado contiene
25 al menos un metal del grupo VIB y al menos un metal del grupo VIII, se extrae solo el metal del grupo VIB o el del grupo VIII, respectivamente, o bien ambos, el metal del grupo VIB y el del grupo VIII.

Al final del proceso según la invención, lo que se obtiene es, por un lado, un catalizador lixiviado agotado de metal(es) y, por otro lado, la solución de lixiviación enriquecida en al
30 menos un metal del grupo VIB y/o al menos un metal del grupo VIII.

Preferiblemente, el contenido residual de metal en el catalizador agotado (suma de los contenidos de los diferentes metales presentes en el catalizador lixiviado, expresado como

óxido) es inferior al 10 % en peso, preferiblemente inferior al 5 % y muy preferiblemente inferior al 2 % en peso con respecto al peso del catalizador gastado.

El grado total de lixiviación es generalmente superior al 50 %, preferiblemente superior al 60 %, y de forma ideal superior al 70 %. El grado de lixiviación corresponde a la masa del o los metales extraídos en la solución final, en relación con la masa del o los metales presentes inicialmente en el catalizador gastado.

Mejorar la solución de lixiviación

Según una realización, el/los metal(es) extraído(s) contenido(s) en la solución de metal(es) extraído(s) puede(n) 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(es) extraído(s) puede utilizarse como solución de impregnación para preparar un nuevo catalizador, tal como se describe en FR3117381, es decir, sin un tratamiento intermedio en el que el/los metal(es) extraído(s) se encuentre(n) en fase sólida, ni un tratamiento de extracción líquido-líquido de este último. En este caso, el/los metal(es) extraído(s) contenido(s) en la solución de metal(es) extraído(s) permanece(n) en solución hasta que se reutiliza como solución de impregnación suplementaria para producir un nuevo catalizador. Esto permite una mejora “directa”, evitando así una cantidad de operaciones de precipitación/filtración y facilitando la producción de un nuevo catalizador de fácil implementación a escala industrial. El proceso se simplifica aún más cuando la solución de lixiviación y la solución de impregnación tienen un disolvente (o una mezcla de disolventes) en común, especialmente cuando los disolventes de ambas 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 un tratamiento, elegido entre al menos uno de los siguientes: purificación, concentración, dilución o modificación de la composición mediante la adición o eliminación, total o parcial, de al menos un compuesto. El metal(es) extraído(s) permanece(n) 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 total o parcialmente las impurezas que pueda contener la solución metálica, en particular las que puedan estar presentes en el catalizador gastado o las derivadas de la disolución parcial del soporte de dicho catalizador. La purificación puede realizarse en una sola etapa o en varias etapas sucesivas.

Si la solución de metal(es) extraído(s) contiene sólidos en suspensión tras la última etapa de separación líquido-sólido, se puede utilizar cualquier método conocido para eliminarlos. 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.

Para las impurezas disueltas, como arseniatos o arsenitos, se pueden utilizar todos los métodos conocidos, especialmente la sorción en sólido, la precipitación y la extracción con disolvente, teniendo cuidado de no eliminar simultáneamente los metales de interés que se han extraído.

- Concentración

La solución de metal(es) extraído(s), purificada opcionalmente, 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 porción de disolvente de una solución. La concentración puede realizarse en una sola etapa o en varias etapas sucesivas. La totalidad o parte del disolvente, con o sin compuesto orgánico, extraído de la solución metálica, puede reciclarse en el proceso según la invención como solución de lixiviación.

Preferiblemente, y en particular cuando la solución metálica es acuosa, la concentración se realiza mediante evapoconcentración. En este caso, se prioriza la neutralización, de modo que el efluente ingrese al evaporador con un pH entre 5 y 7. Esta regulación del pH permite limitar la codestilación, salvo que esta se busque para la eliminación conjunta del solvente y parte del compuesto orgánico y, además, para evitar en la medida de lo posible la precipitación de óxidos metálicos. Preferiblemente, todo o parte del destilado puede reciclarse en el proceso según la invención como solución de lixiviación.

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

5 Cuando se desea eliminar el disolvente y los compuestos orgánicos durante su uso, la técnica preferida es la evapoconcentración.

- Ajuste de la composición de la solución metálica

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

15 El ajuste de las proporciones entre los metales se realiza mediante la adición de una solución de reposición que contenga uno o más de dichos metales, o mediante la disolución directa de uno o más precursores metálicos en la solución de metal(es) extraído(s); esta última alternativa es la preferida. La relación molar entre el metal del grupo VIII y el metal del grupo VIB en la solución metálica resultante de este ajuste suele estar entre 0,1 y 0,8, 20 preferiblemente entre 0,15 y 0,6.

Como ejemplo para los precursores de metales, entre las fuentes de molibdeno se pueden utilizar los óxidos e hidróxidos, los ácidos molíbdicos y sus sales, en particular las sales de amonio, 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 25 sales. Las fuentes de molibdeno también pueden ser cualquier heteropolicompuesto de tipo Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido, Dawson, Anderson o Strandberg, por ejemplo. Preferiblemente se utiliza trióxido de molibdeno y los heteropolicompuestos de tipo Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido y Strandberg.

30 Los precursores de tungsteno que pueden utilizarse son bien conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, entre las fuentes de tungsteno se pueden utilizar los óxidos e hidróxidos, los ácidos túngsticos y sus sales, en particular las sales de amonio, como el tungstato de amonio o el metatungstato de amonio, el ácido fosfotúngstico y sus sales, y opcionalmente el ácido silicotúngstico ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) y sus sales. Las fuentes de tungsteno

también pueden ser cualquier heteropolicompuesto de tipo Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido o Dawson, por ejemplo. Preferiblemente se utilizan los óxidos y las sales de amonio, como el metatungstato de amonio, o los heteropolianiones de tipo Keggin, Keggin lacunar o Keggin sustituido.

- 5 Los precursores de cobalto que se pueden utilizar se seleccionan ventajosamente entre óxidos, hidróxidos, hidroxicarbonatos, carbonatos y nitratos, por ejemplo. Preferiblemente se utilizan hidróxido de cobalto y carbonato de cobalto. También se puede utilizar acetoacetato de cobalto.

- 10 Los precursores de níquel que se pueden utilizar se seleccionan ventajosamente entre óxidos, hidróxidos, hidroxicarbonatos, carbonatos y nitratos, por ejemplo. También se puede utilizar acetoacetato de níquel.

- 15 Se puede utilizar 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 que se utiliza opcionalmente para la lixiviación. Esto ocurrirá especialmente cuando no se haya añadido ningún compuesto/precursor de fósforo durante la lixiviación, o cuando el soporte, que contiene alúmina, lo haya consumido, al menos parcialmente, para formar aluminofosfatos. En este caso, la relación molar del fósforo con respecto al metal del grupo VIB se encuentra entre 0,1 y 2,5 mol/mol, 20 preferiblemente entre 0,1 y 2,0 mol/mol, y aún más preferiblemente 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.

- 25 El precursor de fósforo preferido es el ácido fosfórico (H_3PO_4), pero sus ésteres y sales, como los fosfatos de amonio, también son adecuados, al igual que los polifosfatos. El fósforo también puede introducirse simultáneamente con los elementos del grupo VIB en forma de heteropolianiones de tipo Keggin, Keggin lacunar, Keggin sustituido o Strandberg.

- 30 Los expertos recomiendan la adición de un aditivo orgánico a los catalizadores de hidrotratamiento/hidrocraqueo para mejorar su actividad. Se sabe que estos aditivos mejoran la dispersión de los metales en la superficie del soporte y/o desempeñan un papel beneficioso durante la sulfuración de los catalizadores. Por lo tanto, se puede añadir ventajosamente uno o más aditivos orgánicos conocidos por los expertos en esta etapa. Generalmente, la cantidad de cada aditivo orgánico añadido se define de manera que la relación molar aditivo/metales se encuentre entre 0,1 y 1 en la solución de impregnación.

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

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

Si el exceso de compuesto orgánico es demasiado elevado para utilizar el primer método (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), el segundo método consiste en eliminar, de la solución metálica, la totalidad o parte del exceso de compuesto orgánico. En
15 este caso, el compuesto orgánico puede reciclarse al proceso de lixiviación según la invención. Para ello, se contempla cualquier método conocido por los expertos 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, extracción líquido-líquido, adsorción o separación por membrana.

- 20 La solución de metal(es) extraído(s), que opcionalmente ha sido sometida previamente a uno o más de los tratamientos descritos a continuación, puede utilizarse para la preparación de un nuevo catalizador. Para ello, se pone en contacto un soporte de óxido, o un catalizador que ya contiene uno o más metales, con la solución de metal(es) extraído(s). La operación de contacto puede realizarse mediante cualquier método conocido, por ejemplo, intercambio
25 iónico, impregnación en seco, impregnación excesiva, deposición de vapor, etc. La operación de 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/de los metal(es) extraído(s) puede ser de la misma naturaleza que el soporte del catalizador gastado, cuya descripción ya se ha proporcionado anteriormente.

- 30 Un catalizador que ya contenga uno o más metales también puede ponerse en contacto con la solución del/de los metal(es) extraído(s). Puede tratarse de un catalizador con bajo contenido de metales, e incluso del propio catalizador gastado, que puede opcionalmente regenerarse y, posteriormente, opcionalmente rejuvenecerse.

Según una realización preferida, dicho soporte se pone en contacto con la solución metálica mediante impregnación en exceso o 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
5 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 catalizador determinado, todos los componentes de la solución de impregnación. La operación de contacto puede realizarse ventajosamente mediante una o varias impregnaciones en exceso de solución o,
10 preferiblemente, mediante una o varias impregnaciones en seco, y, por ejemplo, mediante una única impregnación en exceso, utilizando la solución de impregnación.

La impregnación se realiza generalmente a una temperatura de entre 10 °C y 95 °C, a una presión de entre la presión atmosférica y 20 bar (2 MPa), preferiblemente a presión atmosférica, y durante un periodo de tiempo de entre 1 minuto y 20 horas, preferiblemente
15 entre 1 y 300 minutos. La impregnación se realiza preferiblemente a una temperatura de 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 homogéneamente dentro del soporte o catalizador.

20 Cualquier etapa de maduración se realiza preferiblemente 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, un tiempo de maduración de entre 10 minutos y 48 horas, y preferiblemente entre 30 minutos y 6 horas, es suficiente.

Ventajosamente, la etapa de contacto va seguida de una etapa de secado a una temperatura
25 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 realiza preferiblemente durante un período de tiempo de entre 10 minutos y 24 horas. No se descartan períodos de tiempo más largos, pero no necesariamente ofrecen ninguna mejora. La etapa de secado puede realizarse mediante cualquier técnica conocida. Se realiza ventajosamente a presión
30 atmosférica o a presión reducida. Preferiblemente, esta etapa se realiza a presión atmosférica. Se realiza ventajosamente utilizando aire caliente o cualquier otro gas caliente. Preferiblemente, el gas utilizado es aire o un gas inerte, como argón o nitrógeno. Muy preferiblemente, el secado se realiza en presencia de nitrógeno y/o aire y se realiza ventajosamente en un lecho atravesado.

Según una variante, el secado se realiza de forma ventajosa para retener preferiblemente al menos un 30 % en peso del aditivo orgánico introducido durante un ajuste opcional del compuesto orgánico y/o durante la etapa de impregnación. Preferiblemente, esta cantidad es superior al 50 % en peso, e incluso mejor, superior al 70 % en peso, calculada en función del carbono remanente en el catalizador.

Opcionalmente, el secado puede ir seguido de una etapa de calcinación. Esto puede ocurrir, por ejemplo, si se desea eliminar total o parcialmente uno o más compuestos de extracción orgánicos. Según esta variante, al finalizar la etapa de secado, se realiza una etapa de calcinación a una temperatura de entre 200 °C y 600 °C, preferiblemente entre 250 °C y 550 °C, bajo atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno) o bajo atmósfera con oxígeno (por ejemplo, aire). La duración de este tratamiento térmico suele ser de entre 0,5 y 16 horas, preferiblemente entre 1 y 5 horas. Tras este tratamiento, la fase activa se encuentra generalmente en forma de óxido; los heteropolianiones se convierten así en óxidos. De igual modo, el catalizador contiene muy poco o ningún compuesto de extracción orgánico ni aditivo orgánico. Sin embargo, la introducción del aditivo orgánico durante su preparación permitió aumentar la dispersión de la fase activa, lo que dio como resultado 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 se complementa ventajosamente con un secado y, opcionalmente, con una calcinación.

La cantidad de metales reciclados contenidos en el nuevo catalizador oscila entre el 1 % y el 100 % en peso de los metales que contiene, preferiblemente entre el 10 % y el 100 %, de forma aún más preferible entre el 20 % y el 100 %, e incluso más preferiblemente 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 gastado para recuperar los metales, así como distintas cantidades de metal y proporciones entre ellos. De este modo, según la invención, un catalizador gastado con una alta concentración de metales puede utilizarse para producir un catalizador con una menor concentración (o viceversa). Esto permite, si procede, evitar la etapa de concentración de la solución tras la extracción o, al menos, reducir su intensidad y duración.

También cabe destacar que el nuevo catalizador puede ser postaditivado, es decir, se puede realizar una impregnación adicional con uno o más aditivos orgánicos, cuya función es aumentar la actividad catalítica con respecto a los catalizadores no aditivados, antes de la

operación de sulfuración final opcional. Se entiende que, preferiblemente, no se realiza ninguna calcinación tras su introducción.

Antes de su uso, el nuevo catalizador puede someterse a una etapa de sulfuración opcional. Preferiblemente, la sulfuración se realiza en un medio sulfuroreductor, es decir, en presencia de H_2S e hidrógeno, para 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 contiene H_2S e hidrógeno, o un compuesto de azufre capaz de descomponerse para generar H_2S en presencia del catalizador e hidrógeno. Los polisulfuros, como el disulfuro de dimetilo (DMDS), son precursores de H_2S comúnmente utilizados para sulfurar catalizadores. El azufre también puede provenir 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, preferiblemente, entre 300 y 500 °C.

Ejemplos

Ejemplo 1: Proceso de lixiviación por lotes (según la invención)

El ejemplo 1 ilustra el proceso según la invención en tres etapas de lixiviación/separación ($N = 3$).

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

El dispositivo de extracción es un filtro Nutsche.

Se utilizan tres tanques de almacenamiento agitados para las soluciones de lixiviación S0, S1 y S2. La solución S0 corresponde a la solución de lixiviación "nueva" libre de metales que se prepara en cada ciclo. Las soluciones S1 y S2 se preparan únicamente durante el primer ciclo y se reconstituyen automáticamente durante el mismo.

Los pasos a seguir, en este orden, son los siguientes:

Preparación de una suspensión de catalizador gastado/solución de lixiviación cargando el sólido molido C0 en un tanque agitado que contiene S2, generada durante el ciclo anterior, y

vertiendo la suspensión en un filtro Nutsche. El agitador mantiene la suspensión del sólido durante 30 minutos después de finalizar la carga del catalizador.

La suspensión se agita durante 210 minutos más y, a continuación, se filtra a presión de 3 bar (0,3 MPa). El filtrado recuperado corresponde a la solución final S3, que puede utilizarse directamente o, de forma opcional, tras su concentración, en la impregnación. La torta C1 permanece en el filtro Nutsche.

Todo el contenido del depósito que contiene la solución S1 se introduce en el filtro Nutsche y se pone en contacto con la torta C1 mediante repulpado durante 10 minutos. Posteriormente, se filtra a presión de 3 bar (0,3 MPa). El filtrado recuperado se envía al tanque que se utilizará en el siguiente ciclo como solución de lixiviación S2. La torta C2 permanece en el filtro Nutsche.

La solución de lixiviación “fresca” libre de metales S0 se carga en el filtro Nutsche y se pone en contacto con la torta mediante re-pulpado C2 durante 10 minutos. Posteriormente, se realiza la filtración a presión de 3 bar (0,3 MPa). El filtrado recuperado se envía al tanque que se utilizará en el siguiente ciclo como solución de lixiviación S1.

La pala del filtro Nutsche se coloca en la posición baja y empuja la torta hacia la salida. Esta torta se almacena en bidones. Además, la solución S0 se prepara mezclando agua y ácido glutámico a temperatura ambiente en un tanque agitado.

Ejemplo 2: Ejemplos comparativos

En este ejemplo, el proceso según la invención, tal como se describe en el ejemplo 1, se compara con un proceso por lotes con una sola extracción, donde el sólido y la solución de extracción se ponen en contacto, seguido de una separación líquido/sólido. También se realiza una comparación con un proceso que incluye tres extracciones sucesivas, es decir, según las siguientes operaciones:

- Paso 1: El nuevo sólido se pone en contacto con la nueva solución de lixiviación (libre de metales), seguido de una separación líquido/sólido con una relación líquido/sólido de 3 kg/kg. El líquido separado se añade a la solución final.
- Paso 2: El sólido agotado del paso 1 se pone en contacto con la nueva solución de lixiviación con una relación líquido/sólido de 3 kg/kg. El líquido separado se añade a la solución final.
- Paso 3: El sólido agotado del paso 2 se pone en contacto con la nueva solución de lixiviación con una relación líquido/sólido de 3 kg/kg. El líquido separado se añade a la solución final.

La calidad del proceso se evalúa en función del grado 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 presente inicialmente en el catalizador. El consumo de solución de lixiviación se expresa en litros de solución necesarios por kilogramo de molibdeno extraído.

Las características de rendimiento de los procesos se presentan en la Tabla 1.

	Grado de extracción (%)	Consumo de solución de lixiviación (L/kg)
Extracción en un solo paso (comparativa)	54,5	39,3
Extracciones sucesivas (comparativas)	93,7	68,6
Extracciones según la invención	87,3	24,5

Tabla 1: Comparación de procesos

En comparación con el proceso de extracción en una sola etapa, el proceso según la invención garantiza un grado de extracción notablemente superior.

En comparación con un proceso de extracciones sucesivas con una solución fresca, el proceso según la invención garantiza un consumo significativamente menor de solución de lixiviación, al tiempo que asegura un alto grado de extracción.