

# Recuperación de los metales de catalizadores agotados mediante tratamiento térmico y posterior cloruración selectiva<sup>(\*)</sup>

I. Gaballah<sup>(\*)</sup>, M. Djona<sup>(\*)</sup>, F. García-Carcedo<sup>(\*\*)</sup>, S. Ferreira<sup>(\*\*)</sup> y D. Siguín<sup>(\*\*)</sup>

**Resumen** Se describe un trabajo experimental dirigido a la recuperación de los valores metálicos de los catalizadores agotados, tales como el cobalto, cromo, cobre, níquel, molibdeno, titanio, vanadio, volframio, etc. El procedimiento se basa en un tratamiento térmico previo a otro inferior a 600 °C, y en la cloruración selectiva de las muestras, por diferentes mezclas gaseosas, entre 300 y 600 °C. Es posible recuperar en forma de cloruros, a partir de los residuos de cloruración, hasta el 98 % de níquel, cobalto, molibdeno, titanio y volframio, y el 80 % de los compuestos de vanadio en los productos de condensación. La presión parcial de oxígeno en la mezcla gaseosa parece ser un factor determinante en la selectividad de la cloruración.

Palabras clave: **Valores metálicos. Catalizadores. Cobalto. Cromo. Cobre. Vanadio. Tratamiento térmico. Cloruración selectiva. Presión parcial.**

## Recovery of the metals contained in spent catalysts using a thermal treatment followed by a selective chlorination

**Abstract** An experimental procedure for the recovery of the metallic values contained in spent catalysts, such as cobalt, chromium, copper, nickel, molybdenum, titanium, vanadium, tungsten, etc. is described. The procedure is based both on a thermal treatment carried out prior to another one performed at 600 °C and on the selective chlorination of the samples, using different gaseous mixtures, at a temperature between 300 and 600 °C. From the chlorination residues, and as chlorides, it is possible to recover up to 98 % nickel, cobalt molybdenum, titanium and tungsten and 80 % of the vanadium compounds contained in the condensation products. The oxygen partial pressure in the gaseous mixture seems to be a determining factor in the chlorination selectivity.

Keywords: **Metallic values. Catalysts. Cobalt. Chromium. Copper. Vanadium. Thermal treatment. Selective chlorination. Partial pressure.**

## 1. INTRODUCCIÓN

Las industrias del petróleo y químicas europeas generan de 6.000 a 15.000 t/año de catalizadores agotados de procesos de hidrorrefino, que contienen de 3 a 6 % de CoO y/o NiO, de 8 a 16 % de MoO<sub>3</sub> y de 0 a 10 % de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Además, contienen un 25 %

de carbono y azufre y el resto está constituido por un soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o SiO<sub>2</sub>.

Ciertos compuestos de estos residuos son contaminantes, sobre todo los de molibdeno y vanadio, fácilmente lixiviables por las lluvias ácidas.

La mayoría de los procedimientos publicados para la recuperación de estos metales son hidrometalúrgicos basados en la lixiviación ácida (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc.) y en la básica (NaOH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, etc.), después de la tostación de los catalizadores.

Estos procedimientos no han tenido gran aceptación a causa de los pequeños rendimientos de recuperación, de la dificultad de separación de los metales solubilizados y de los elevados costes de inversión y de explotación.

(\*) Trabajo recibido el día 19 de septiembre de 1994.

(\*) Laboratoire Environnement et Mineralurgie. Rue du Doyen M. Roubault B.P. 40, 54501 Vandœuvre Cedex (Francia).

(\*\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).

Los procesos pirometalúrgicos y, sobre todo, la cloruración selectiva, que han sido por el contrario menos estudiados, son más eficaces y menos costosos según los estudios recientes; por estos motivos, se ha suscitado un interés creciente en los últimos años por estos procedimientos.

En este trabajo se persiguen, fundamentalmente, dos objetivos:

- Determinar la temperatura más adecuada para la tostación de los catalizadores agotados, con el fin de eliminar al máximo el contenido de azufre y de carbono sin modificar las características fisicoquímicas de los sólidos.
- Explorar la cloruración selectiva de las muestras sometidas a tostación, con el fin de recuperar los compuestos de molibdeno y vanadio de los condensados, y concentrar los cloruros de cobalto y níquel en el residuo, de donde se pueden extraer por lixiviación en medio ácido (véase, en la figura 4, las tensiones de vapor de los cloruros y oxiclорuros).

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

El método experimental seguido consistió, en primer lugar, en la caracterización fisicoquímica de todas las muestras de partida y de los productos de reacción mediante análisis químicos, análisis termogravimétrico (ATG), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), etc. Posteriormente, se realizaba una tostación en atmósfera de aire de los catalizadores agotados, con objeto de eliminar al máximo el contenido de carbono y de azufre; esta operación se efectuaba tanto en horno vertical como horizontal.

Una vez finalizado el proceso de tostación, la muestra se sometía a cloruración, utilizando tres mezclas de distinta composición, que eran  $\text{Cl}_2$ -aire,  $\text{Cl}_2$ - $\text{N}_2$  o  $\text{Cl}_2$ - $\text{N}_2$ - $\text{CO}$ .

En la figura 1 se muestra el esquema del dispositivo de tostación y cloruración, apreciándose las zonas de recuperación constituidas por los condensados C1 y C2.

En la última etapa de este proceso, se hacía una lixiviación en medio ácido ( $\text{pH} \approx 5$ ), de los residuos de cloruración, con objeto de recuperar los cloruros de cobalto y de níquel.

## 3. RESULTADOS

Para la realización del presente trabajo, se partió de dos muestras representativas de catalizadores agotados, designadas como muestra 1 y muestra 2. Como puede verse en la tabla I, la muestra 1 tiene un elevado contenido de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{NiO}$ , mientras que la 2 prácticamente carece de estos óxidos.

### 3.1. Tostación

Las curvas de los análisis termogravimétricos (Figs. 2 y 3), correspondientes a las muestras 1 y 2, presentan picos, correspondientes a pérdidas de peso, localizados a las siguientes temperaturas:

- 200 °C : corresponde a la eliminación de agua y eventualmente a la de hidrocarburos ligeros.
- 500 °C : se produce como consecuencia de la eliminación de carbono y azufre por oxidación.
- 700 °C: (solamente en la muestra 1) se produce una pérdida de peso ligada a la presencia de vanadio en esta muestra.

Por otro lado, en el proceso de tostación tiene lugar, además, un cambio de superficie específica y del diámetro medio de los poros, según se observa en la figura 4.

En cuanto a la evolución microcristalina de las muestras con la temperatura, se sometieron éstas a

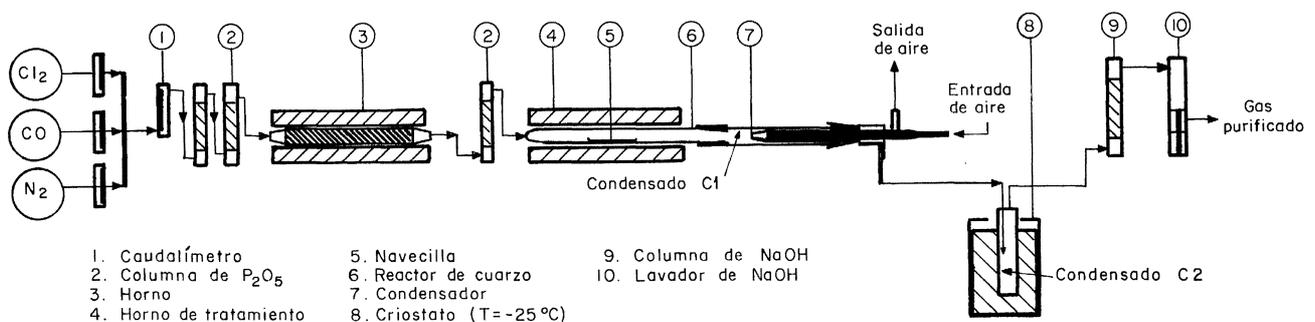


FIG. 1.— Dispositivo horizontal de cloruración y de tratamiento térmico.

FIG. 1.— Horizontal arrangement for the chlorination process and for the thermal treatment.

TABLA I.— Composición química de las muestras, % en masa  
 TABLE I.— Chemical composition of the samples investigated, % in mass

Muestra	CoO	NiO	MoO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	S	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
1	2,4	3,0	9,4	43,5	2,3	1,4	8,3	8,0	10,0	7,7
2	3,3	0,1	8,1	50,4	0,1	0,22	15,2	5,8	0,1	2,9

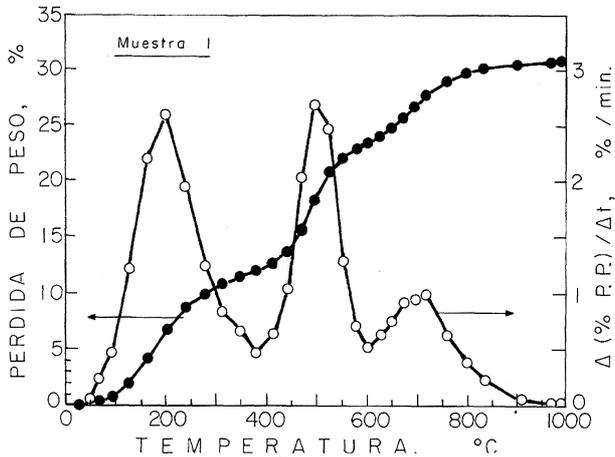


FIG. 2.— Análisis termogravimétrico de la muestra núm. 1 en aire.

FIG. 2.— Thermogravimetric analysis of sample no. 1 in air.

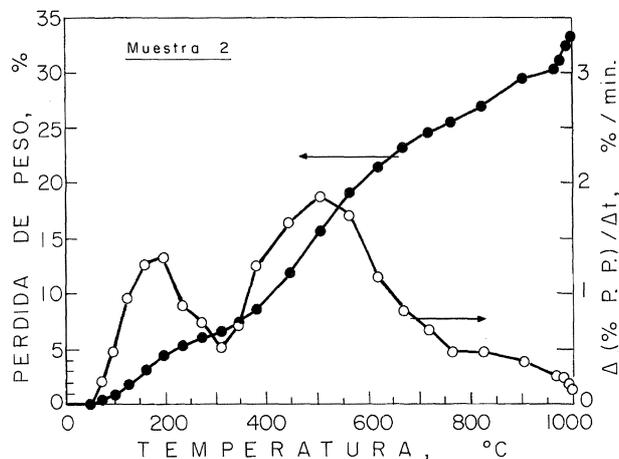


FIG. 3.— Análisis termogravimétrico de la muestra núm. 2 en aire.

FIG. 3.— Thermogravimetric analysis of sample no. 2 in air.

un tratamiento térmico hasta 1.000 °C, determinándose a continuación las especies cristalinas mediante difracción de rayos X. En la tabla II, se recogen los resultados de estos ensayos, observándose que para temperaturas inferiores o iguales a 500 °C se mantienen las características fisicoquímicas de los

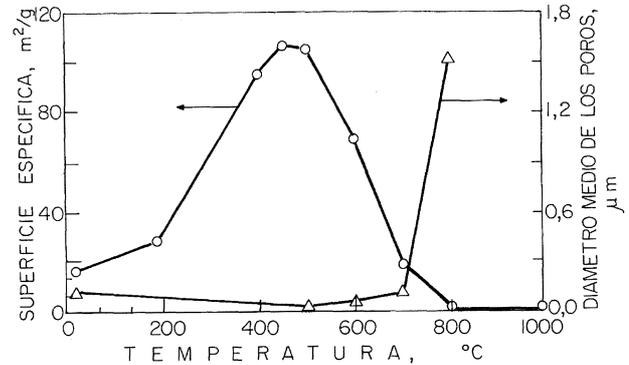


FIG. 4.— Variación con la temperatura de la superficie específica y del diámetro medio de los poros de la muestra núm. 1.

FIG. 4.— Effect of temperature on the specific surface and on the mean pore diameter in sample no. 1.

catalizadores utilizados. Cuando la temperatura se eleva por encima de 500 °C, tiene lugar una cristalización tanto del soporte como de los óxidos de los metales presentes. A mayor temperatura, entre 800

TABLA II.— Compuestos formados durante la tostación de la muestra 1 en aire

TABLE II.— Compounds formed in sample no. 1 during the roasting in air

T, °C	Cristalización, DRX
400	Amorfo
500	Amorfo
600	MoO <sub>3</sub>
700	ε (αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMoO <sub>4</sub> , NiMoO <sub>4</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
800	αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMoO <sub>4</sub> , ε (NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
1.000	αAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMoO <sub>4</sub> , NiMoO <sub>4</sub> , NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

ε = Trazas

y 1.000 °C, se produce una interacción entre los óxidos de los metales y entre éstos y el soporte del catalizador, produciéndose compuestos del tipo  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{NiMoO}_4$ , etc.

Estos nuevos compuestos resultantes son químicamente más estables que los óxidos simples, y podrían bajar los rendimientos de los tratamientos ulteriores de cloruración o de lixiviación. La temperatura óptima de tostación, por tanto, se sitúa alrededor de 500 °C, valor que se ha adoptado para todos los ensayos de este trabajo.

### 3.2. Cloruración

En la tabla III se recogen las energías libres, a 500 °C, de las principales reacciones de cloruración y de carbocloruración de los óxidos presentes en los catalizadores sometidos a tostación. A la vista de la tabla, y comparando uno y otro método, se aprecia que, en general, la cloruración es menos favorable. Por el contrario, la carbocloruración lo es bastante más para todos los óxidos, siendo la cinética de reacción la que determina la selectividad de unos óxidos con respecto a otros.

La figura 5 muestra los valores de la tensión de vapor de los distintos cloruros en función de la temperatura; igualmente puede apreciarse que las especies cloruradas de molibdeno y vanadio se volatilizarán a una  $T \leq 500$  °C. Por el contrario, las de cobalto y níquel permanecerán en los residuos de cloruración hasta que la temperatura alcance o supere los 700 °C.

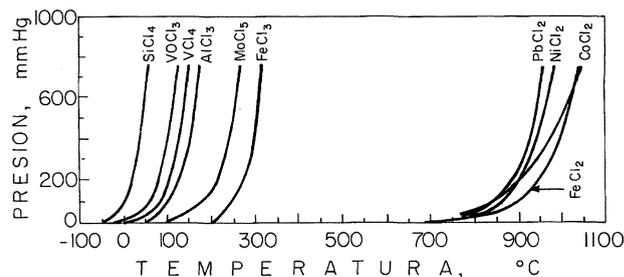


FIG. 5.— Tensión de vapor de algunos compuestos clorurados.

Fig. 5.— Vapour pressure of several chlorinated compounds.

En este punto, y dado que a partir de la composición química de las muestras es posible calcular la pérdida de peso correspondiente a una cloruración selectiva de los elementos de interés, es preciso definir algunos conceptos:

Límite de selectividad (L.S.): es el límite calculado de las pérdidas de peso debido a la cloruración y suponiendo que se cumplen las tres condiciones siguientes:

- Eliminación de  $\text{H}_2\text{O}$ , C, S,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Transformación de los óxidos de cobalto y níquel en los respectivos cloruros  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{NiCl}_2$ .
- No hay reacción por parte del  $\text{SiO}_2$  ni del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

TABLA III.— Energías libres, a 500 °C, de las principales reacciones de cloruración y carbocloruración

TABLE III.— Free energies at 500 °C of the main chlorination and carboclorination reactions

Cloruración	$\Delta G^\circ_{500 \text{ °C}}$ , kJ
$\text{CoO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CoCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$	- 27,3 (2)
$\text{NiO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NiCl}_2 + 1/2 \text{O}_2$	- 19,9 (2)
$\text{MoO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 1/2 \text{O}_2$	+ 7,2 (3)
$1/3 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2/3 \text{VOCl}_3 + 1/2 \text{O}_2$	+ 34,9 (4)
$1/3 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow 1/3 \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 1/2 \text{O}_2$	+ 106,7 (5)
$1/4 \text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow 1/4 \text{NiCl}_2 + 1/4 \text{Al}_2\text{Cl}_6 + 1/2 \text{O}_2$	+ 79,3 (6)
Carbocloruración	
$\text{CoO} + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{CO}_2$	- 242,7 (7)
$\text{NiO} + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NiCl}_2 + \text{CO}_2$	- 235,4 (8)
$\text{MoO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{MoO}_2\text{Cl}_2 + \text{CO}_2$	- 208,2 (9)
$1/2 \text{MoO}_3 + \text{Cl}_2 + 3/2 \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{MoCl}_4 + 3/2 \text{CO}_2$	- 202,4 (10)
$1/3 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow 2/3 \text{VOCl}_3 + \text{CO}_2$	- 180,5 (11)
$1/4 \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Cl}_2 + 5/4 \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{VCl}_4 + 5/4 \text{CO}_2$	- 185,1 (12)
$1/3 \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow 1/3 \text{Al}_2\text{Cl}_6 + \text{CO}_2$	- 108,8 (13)
$1/4 \text{NiAl}_2\text{O}_4 + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow 1/4 \text{NiCl}_2 + 1/4 \text{Al}_2\text{Cl}_6 + \text{CO}_2$	- 139,0 (14)

Límite de extracción de aluminio: cloruración del aluminio, por encima del límite de selectividad.

Límites de extracción de cobalto y níquel: el  $\text{CoCl}_2$  y el  $\text{NiCl}_2$  se extraen (sobre todo después de la lixiviación de los residuos de cloruración) por encima del límite de selectividad.

### 3.2.1. Ensayos realizados con las mezclas $\text{Cl}_2$ -aire, $\text{Cl}_2$ - $\text{N}_2$ y $\text{Cl}_2$ -CO- $\text{N}_2$

Los ensayos realizados con estas mezclas se efectuaron a 500 °C. La figura 6 muestra las pérdidas de peso, y la tabla IV los porcentajes de recuperación de los principales elementos de los condensados. En los apartados siguientes se resumen los resultados más significativos de los ensayos anteriores.

- En atmósfera de  $\text{Cl}_2$ -aire: la velocidad de reacción es muy baja. Los límites de selectividad no se alcanzan ni, incluso, después de 31 h de reacción. Se obtiene únicamente una extracción parcial de molibdeno. El análisis del residuo muestra que el cobalto y el níquel permanecen aún en estado de óxido.
- En atmósfera de  $\text{Cl}_2$ - $\text{N}_2$ : la velocidad de reacción es baja. Después de 19 h se recuperan los condensados, aproximadamente el 95 % de molibdeno, el 65 % de vanadio y el 4 % de aluminio, y en la solución de lixiviación del residuo cerca del 80 % de cobalto y níquel. El tiempo óptimo de reacción, a 500 °C, se sitúa entre 15 y 20 h.
- En atmósfera de  $\text{Cl}_2$ -CO- $\text{N}_2$ : en este caso, la cinética de carbocloruración es muy rápida comparada con los casos precedentes. Después de 1

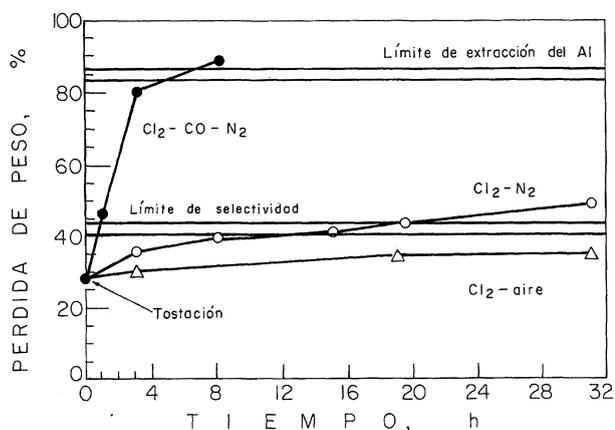


FIG. 6.— Pérdidas de peso en función del tiempo de la muestra 1 tratada térmicamente en diferentes atmósferas, a 500 °C.

FIG. 6.— Weight losses versus time of the sample no. 1 heat treated in different atmospheres at 500 °C.

TABLA IV.— Rendimiento de recuperación en los condensados de cloruración a 500 °C

TABLE IV.— Recovery efficiency in condensates from chlorination at 500 °C

t, h	p.p., %	Co	Ni	Mo	V	Al
$\text{Cl}_2$ - aire						
3	30,16	0	0	≤ 1	0	0
19	34,59	0	0	42,7	0	0
31	34,59	0	0	50,6	≈ 0	0
$\text{Cl}_2$ - $\text{N}_2$						
3	35,61	0	0	74,5	8,7	0
8	39,05	≤ 5	0	91,1	27	≤ 3
19	43,54	≤ 5	0	94,8	64,8	≈ 4
31	49,13	≤ 5	0	97,6	79,2	≈ 11
$\text{Cl}_2$ - CO - $\text{N}_2$						
1	46,30	≤ 5	0	97,6	76,6	-
3	80,23	≈ 14	0	99,4	95	≈ 78
8	88,46	≈ 20	0	100	99	≈ 97

h de reacción, se recuperan en los condensados el 98 % de molibdeno y el 77 % de vanadio. En la solución de lixiviación del residuo se recupera el 95 % de cobalto y níquel. Por el contrario, la cloruración del soporte es importante si la duración de la reacción es superior a 1 h.

Teniendo en cuenta estos resultados, la cloruración selectiva de los metales contenidos será óptima con una mezcla de  $\text{Cl}_2$ -CO- $\text{N}_2$  para un tiempo de cloruración inferior a 1 h.

Partiendo de esta premisa, se hicieron una serie de ensayos, todos ellos de carbocloruración, en las condiciones siguientes:

- La mezcla gaseosa de  $\text{Cl}_2$ -CO- $\text{N}_2$  tenía una relación fija de  $\text{Cl}_2$ /CO de 3 a 1, haciendo variar el contenido en  $\text{N}_2$  de 0 a 67 %, ensayando como puntos intermedios el 33,3 y el 50 %.
- Temperatura de trabajo comprendida entre 400 y 800 °C.
- El tiempo de reacción se fijó para todos los ensayos en 30 min.

Los resultados de los ensayos en las condiciones precedentes se recogen en la figura 7 y en la tabla

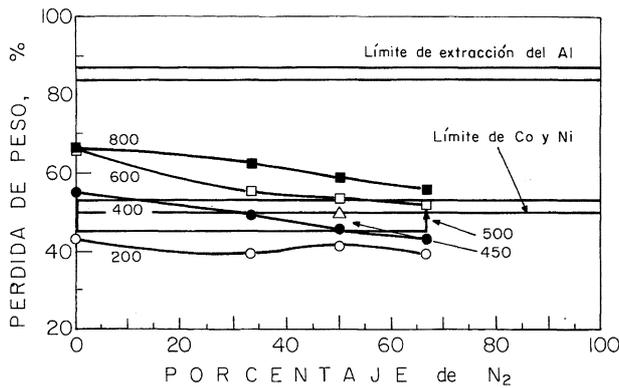


FIG. 7.— Pérdida de peso en función del contenido en N<sub>2</sub> de la muestra 1 tostada con Cl<sub>2</sub>-CO-N<sub>2</sub> y lixiviada en medio ácido.

FIG. 7.— Weight losses versus N<sub>2</sub> content of the sample no. 1 roasted with Cl<sub>2</sub>-CO-N<sub>2</sub> and leached in acid.

V, donde se comprueba que existe una recuperación de hasta el 99 % de molibdeno y el 74 % de vanadio cuando se trabaja a 600 °C con un contenido de nitrógeno del 50 %. Con este mismo contenido de nitrógeno, pero trabajando a 500 °C, se puede llegar a extraer por encima del 86 % de cobalto. Si la temperatura la eleva a 600 °C y el contenido de nitrógeno hasta el 67 %, la extracción de níquel supera el 80 %. La extracción global de aluminio puede limitarse, aproximadamente, al 5 %, si se tra-

TABLA V.— Rendimiento de extracción global después de la cloruración de la muestra 1 tostada, y lixiviación de los residuos de cloruración

TABLE V.— Total extraction efficiency after chlorination of the sample no. 1 roasted, and leaching of chlorination residues

T, °C	Co	Ni	Mo	V	Al
33,3 % N <sub>2</sub>					
400	85,8	81,2	87,3	52,4	6,2
50,0 % N <sub>2</sub>					
400	80,6	68,5	81,5	33,7	8,7
450	85,1	76,5	84,5	39,3	15,0
500	86,3	80,6	94,1	54,8	13,8
600	73,3	75,1	98,7	73,8	5,1
66,6 % N <sub>2</sub>					
500	82,1	70,9	89,5	40,4	13,2
600	73,2	81,2	98,1	65,5	5,7

baja con temperaturas inferiores a 600 °C y con contenidos de nitrógeno iguales o mayores al 50 %.

El balance de material, según puede verse en la tabla VI, muestra que existe buena distribución de los diferentes elementos entre los productos de reacción. Hay que señalar que el residuo final, después de la lixiviación de los cloruros de cobalto y níquel, se puede considerar como una materia inerte.

#### 4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se extraen de este estudio son:

- La temperatura óptima de tostación de los catalizadores agotados es de alrededor de 500 °C. Para temperaturas superiores, se produce un cambio de la porosidad y de la superficie específica, una pérdida de MoO<sub>3</sub> por sublimación y una cristalización con formación de productos más estables como CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoMoO<sub>4</sub>, NiMoO<sub>4</sub>, etc.
- La cloruración de las muestras sometidas a tostación con Cl<sub>2</sub>-aire es lenta, dando lugar, únicamente, a una extracción parcial de molibdeno.
- Con la mezcla Cl<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, es posible, después de 15 a 20 h de reacción, extraer alrededor de 95 % de molibdeno, 65 % de vanadio y 4 % de aluminio, en los productos condensados, y recuperar aproximadamente el 80 % de cobalto y níquel del residuo, en forma de cloruros por lixiviación en medio ácido.

TABLA VI.— Distribución de los elementos entre los diferentes productos del tratamiento Cl<sub>2</sub>/CO; 50 % N<sub>2</sub>; T 500 °C. Valores en % en masa

TABLE VI.— Distribution of the elements in different products. Treatment Cl<sub>2</sub>/CO; 50 % N<sub>2</sub>; T = 500 °C

Producto	Mo	V	Co	Ni	Al
Condensado 1	85,6	0,7	0,2	0,1	1,6
Condensado 2	1,7	41,0	0,1	0,1	0,4
Filtrado de lixiviación	0,1	0,1	80,3	72,5	2,4
Residuo de lixiviación	5,9	45,2	13,7	19,4	86,2
Total	93,2	87,0	94,2	92,0	90,5

- La combinación  $\text{Cl}_2\text{-CO-N}_2$  es la más efectiva. Las condiciones óptimas parecen ser: tiempo de reacción entre 30 min y 1 h, temperatura de 500 a 600 °C y mezcla gaseosa que contenga del 50 a 67 % de  $\text{N}_2$ , para una relación  $\text{Cl}_2/\text{CO} = 3$ . Hasta el 99 % de molibdeno y el 74 % de vanadio pueden recuperarse separadamente en los condensados, y el 86 % de cobalto y el 81 % de níquel en los filtrados de lixiviación. La extracción global de aluminio puede limitarse al 5 %, aproximadamente.

Los resultados de este trabajo se encuentran protegidos por una patente europea, y en un futuro próximo se construirá una planta piloto financiada con fondos comunitarios.

### Agradecimiento

Los autores agradecen la ayuda prestada a M. Donato y A. Adjemian (de la DG-XII de la UE). Asimismo, a A. Bonazebi, S. Ivanaj, N. Kanari, N. Mirghafari, E. Allain (de LEM GPE) y E. Ruiz-Ayúcar (de CENIM) sus sugerencias y discusión. A S. Dominiak (de la Universidad de Metz), J.M. Claude y A. Kohler (de la Universidad de Nancy) el análisis de las muestras con MEB y a F. Lhote (del CNRS-CRPG) los análisis por DRX.

### BIBLIOGRAFIA

LE PAGE, J.F. Catalyse de contact, conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. IFP, Recherches et Témoignages. Ed. Technip. París, 1978: 519 y 526 - 527.

GABALLAH, I., DJONA, M. y KANARI, D. Recovery of Co, Mo and Ni contained in the spent catalysts. Report No. 4 for the European Community contract No. MA1R-0014-C(A), INPL, LEM. Feb. 1990.

GABALLAH, I. y DJONA, M. Bibliographie sur la récupération de Co, Ni, Mo et V à partir des catalyseurs usés. Private report for the European Community contract No. MA1R-0014-C(A), INPL, LEM. Año 1991.

GABALLAH, I. y DJONA, M. Optimization of selective chlorination of spent hydrodesulfurization catalysts. Report No. 3 for the European Community contract No. MA2R CD 910013, INPL, LEM. Dic. 1992.

GABALLAH, I., DJONA, M. y col. Nouveau procédé de récupération de métaux à partir des catalyseurs usés. Solicitud de patente francesa No. 92 09308. Depositada con fecha 28 jul. 1992 a nombre de la Comunidad Económica Europea.

GABALLAH, I., DJONA, M., MÚGICA, J. C. y SOLOZÁBAL, R. Valuable metal recovery from spent catalysts by selective chlorination. European Materials Research Society. Mat. Tech. f.e.m.s. Joint Conference. Symposium E: Recycling of Materials Industry. 3rd European East-West Conference on Materials and Processes. Estrasburgo (Francia), 3-6 nov. 1992.

GABALLAH, I. y DJONA, M. Processing of spent catalysts by selective chlorination. The Paul E. Queneau International Symposium on Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Associated Metals. TMS Annual Meeting. Denver, CO (EE.UU.), feb. 1993.

WELSH, J.Y. y PIQUET, P. Procédé de récupération de métaux à partir de catalyseurs d'hydrodésulfuration d'hydrocarbures. Pat. europea No. 0 017 285. 15 oct. 1980.

JONG, B.W., RHOADS, S.C., STUBBS, A.M. y STOELTING, T.R. Recovery of principal metal values from waste hydroprocessing catalysts. U.S. Bureau of Mines. U.S. Dep. of Int. RI 9252. Ago. 1989.

CHASE, M.W. y col. Janaf Thermochemical Tables. Vol. 14. Journal of Physical and Chemical Reference Data. American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards. Midland, MI (EE.UU.), 1985: 868-871 y 886-889.

BARIN, I. Thermochemical Data of Pure Substances. Ed. VCH. Weinheim (R.F.A.), 1989: 30, 31, 48, 399, 400, 406, 926-928, 1.069, 1.634 y 1.635.

CRC Handbook of Chemistry and Physics. Ed. Robert C. Weast y col., 66<sup>th</sup> Edition. Pub. CRC Press, Nueva York, 1985-86: D192-D195.