

CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS METÁLICOS DE CATALIZADORES GASTADOS UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA

CHARACTERIZATION OF WASTED CATALYST METALLICS PRODUCTS USED IN THE OIL INDUSTRY

Ángel de J. Morales-Ramírez¹, Adan Ramírez-López^{1,2}, Felipe de J. Carrillo-Romo¹,
Gustavo Martínez-Romero¹ y Pedro Vite-Martínez¹

(1) Instituto Politécnico Nacional (SEPI-CIITEC) Cerrada de Cecati S/N. Col. Santa Catarina Azcapotzalco, CP 02250, Mexico D.F, México

(2) Univ. Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Coordinación de Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Dpto. de Materiales, Av. San Pablo #180, col. Reynosa, Del. Azcapotzalco, CP 2200 México, D.F. – México
(e-mail: adaramil@yahoo.com.mx)

Recibido: 17/03/2010 - Evaluado: 24/03/2010 - Aceptado: 13/04/2010

RESUMEN

En este trabajo se evalúa el proceso de recuperación de metales comercialmente valiosos de catalizadores gastados y la disminución de la toxicidad de sus residuos. Los catalizadores gastados recibieron un tratamiento para la recuperación de níquel y molibdeno como metales de interés, que consistió de una tostación con carbonato de sodio seguida de lixiviación neutra y finalmente de lixiviación ácida en H₂SO₄ con la cual se logra una recuperación sustancial de estos metales. Los productos resultantes fueron caracterizados mediante las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), y Espectroscopia de Absorción Atómica (AA) para determinar cuantitativa y cualitativamente la eficiencia de la recuperación. Se concluye que la caracterización fisicoquímica de los diversos productos involucrados en el proceso permite detectar las características de los mismos, y así proponer un esquema de trabajo adecuado para la recuperación del metal valioso de los catalizadores gastados.

ABSTRACT

In this work, it is evaluated the recovery process of some commercial metals of wasted catalysts and the reduction of their residual toxicity. These catalytic materials were treated in order to recover nickel and molybdenum. The treatment consisted on a roasted process followed with a neutral leaching and finally an acid leaching using H₂SO₄, with which it is possible to obtain a considerable recovery of these metals. The final products were characterized using X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), sweep electron microscopy (SEM) & Atomic absorption spectrometry techniques, in order to know qualitatively and quantitatively the recovery performance. We conclude that the physicochemical characterization of the various products involved in the process, allows detecting their characteristics, thanks to which it is possible to propose a suitable working scheme for precious metal recovery from wasted catalysts

Palabras clave: catalizadores gastados, recuperación de metales, níquel, molibdeno

Keywords: wasted catalytic materials, metals recovery, nickel, molybdenum

INTRODUCCIÓN

Los procesos para recuperar los metales que contienen los residuos son una opción atractiva para varias empresas ya que les permite el aprovechamiento y reciclaje de algunos de sus residuos. En años recientes se han propuesto muchos procesos de este tipo con el objeto de minimizar los efectos ambientales que muchos materiales de desecho producen al medio ambiente; sin embargo los resultados han sido frecuentemente una pobre recuperación y una separación de metales incompleta.

La industria petrolera desecha una gran cantidad de catalizadores derivados de los procesos de hidro-desulfuración, estos materiales son pequeños granos gastados cuya eficiencia catalítica se ha agotado y que son altamente tóxicos. Se han planteado soluciones alternativas a los problemas causados por estos catalizadores; una de las cuales es la eliminación de carbón con aire o una mezcla de nitrógeno-aire a condiciones controladas (Hildebrant y Koseuglo, 1993). Sin embargo, las impurezas metálicas permanecen sobre el catalizador como una barrera de difusión. Por lo que los metales solamente pueden eliminarse mediante tratamientos que se usan en los procesos extractivos, tales como la hidro-metalurgia y la piro-metalurgia (Chen y Feng, 2006).

Los procesos propuestos en este trabajo para el tratamiento de estos materiales incluyen clorinación a altas temperaturas (Gaballah y Djane, 1992), tostación, fundición y lixiviaciones con diferentes agentes (Alex y Mukherjee, 1993), que pueden llevarse a cabo a presión atmosférica o en condiciones de alta presión. Aunque en otras industrias los metales son separados por procesos químicos (Milsap y Reiser, 1978) que involucran inclusive procedimientos mecánicos.

Para el presente trabajo fue seleccionado un proceso de lixiviación debido a su bajo costo y la facilidad de su reproducción en laboratorio (Marafi y Stanislaus, 2003). Cabe mencionar que en algunos casos los metales contenidos en catalizadores gastados como cobalto, vanadio, níquel, cobre etc. por lo general son separados por lixiviación (Mulak y Szymczycha, 2006) y mandados a industrias en donde alguno de estos forman parte del proceso productivo o son requeridos como materias primas con lo cual los procesos de recuperación no solo ayudan desde el punto de vista ecológico sino que se convierten en una aportación económica para las empresas (Siemens y Jong, 1986).

CATALIZADORES

En la Industria Petrolera, durante los procesos de hidro-desulfuración y craqueo catalítico, se utilizan catalizadores que se degradan debido a la depositación de azufre e hidrocarburos además de la adhesión de metales como hierro, níquel, cobre y vanadio, contenidos en los crudos. Estos materiales se adhieren a la superficie del catalizador inhibiendo su función y por lo tanto haciendo que estos pierdan su eficiencia. Estos residuos son desechados sin ningún tratamiento posterior, convirtiéndose en desechos sólidos los cuales de acuerdo a la norma mexicana NOM-053-ECOL-1993 (NOM, 1993) y en base a los criterios CRETIB (Gaceta Ecológica, 1994) son clasificados como peligrosos. Estos catalizadores constan de un soporte de Al_2O_3 y una aleación, principalmente de molibdeno-níquel, funcionando el molibdeno como metal activo y el níquel como promotor catalítico (IMP-DSP, 1994).

La hidro-desulfuración es un proceso destinado a eliminar el azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en el combustible al finalizar después de sus tratamientos primarios, tales como destilación reaccionada, reforming o cracking. Este azufre se encuentra combinado formando componentes químicos que pueden ser encontrados en los combustibles en el motor en el momento de la combustión, producen corrosión de los elementos mecánicos y al ser expulsados los gases estos contaminan el ambiente.

Los componentes químicos que se encuentran en el combustible aparecen como dióxido de azufre (SO_2) y (SO_3) que luego de la combustión se transforman en H_2SO_3 y/o H_2SO_4 que son gases corrosivos generadores de lluvias ácidas responsables de la destrucción de muchos bosques.

Para eliminar estas impurezas, el combustible es sometido al proceso Hidro-desulfuración que consta en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno, alta temperatura y catalizadores. De esta manera se obtiene el combustible limpio de impurezas (sin azufre) y un gas (H_2S).

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización fisicoquímica de los materiales, tanto materias primas como productos intermedios y productos finales, involucrados en un proceso de reciclado es de gran importancia, ya que permiten cuantificar la efectividad de los métodos de separación utilizados. Mediante el análisis de la información obtenida de las muestras como lo son el tamaño de partícula, la estructura cristalina, cambios en la estructura física, etc. Existen diversas técnicas para caracterizar un material, dependiendo de la información específica que se desee obtener, para el presente trabajo se utilizaron las descritas a continuación ya que se consideraron las de mayor utilidad.

Difracción de Rayos X. Está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación, siendo éste el caso que ocurre cuando una radiación de Rayos X (usualmente radiación $Cu\alpha$) incide en una muestra cristalina. Puesto que existe un ordenamiento y una distribución atómica, el haz difractará en direcciones precisas que son función de la composición de la muestra que se estudia. Su aplicación fundamental es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina, aunque adicionalmente es posible determinar parámetros tales como el tamaño de grano, estructura cristalina, parámetro reticular, etc. (Cullity, 1978).

Microscopía Electrónica de Barrido. Es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional de la muestra mediante el análisis de una señal emitida y su presentación en un monitor de computadora. Esta técnica tiene aplicaciones en diferentes campos de la investigación científica como la Biología, la Química, la Metalurgia, etc. (Grahame, 1987).

Espectroscopia de Absorción Atómica. Es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente los elementos del Sistema Periódico, al sacar provecho del fenómeno de absorbancia que presenta un haz creado a partir del calentamiento de un elemento de manera que al incidir éste en una muestra vaporizada, se absorbe una cantidad de energía proporcional al elemento que emitió el haz (PE, 1990).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La primera etapa del estudio consistió en realizar una caracterización primaria del material mediante el uso de espectrofotometría de Fluorescencia de Rayos X que se realizó en un equipo SHIMADZU VF 320 A, con el fin de conocer la composición cuantitativa de las muestras. En la Figura 1 se muestran los espectrogramas de la muestra del catalizador de hidro-desulfuración gastado. Los espectros corresponden a los analizadores de LiF, Ge y PET (pentaeritritol) respectivamente. Como se puede observar, estos catalizadores se encuentran constituidos principalmente por aluminio, níquel, molibdeno y cobalto.

Siendo conocidos los componentes principales de los catalizadores, se procedió a realizar el análisis cuantitativo de los catalizadores. En las Tablas 1 y 2 se muestran los resultados del análisis del catalizador gastado de la planta catalítica y de la planta de hidro-desulfuración respectivamente y adicionalmente, se muestra en ésta última el análisis del catalizador virgen, para poder apreciar una comparación respecto a la composición.

De acuerdo a los análisis químicos llevados a cabo en los catalizadores de la planta de craqueo catalítico (Tabla 1) éstos contienen principalmente alumina ($Al_2O_3=37.97\%$) y sílice ($SiO_2=60\%$); mientras que el contenido de el

resto de los compuestos no rebasa el 1%. En cuanto a la toxicidad de estos residuos, la aplicación de las pruebas que marca el código CRETIB (Gaceta Ecológica, 1994) dio como resultado un contenido de níquel de 2.4 mgL^{-1} valor que se encuentra dentro del rango permitido (máximo 5 mgL^{-1}), es decir, estos residuos no son considerados peligrosos. De acuerdo a estos resultados, no es necesario someter a estos residuos a ningún tratamiento previo a su disposición. Como desecho, además debido a su bajo contenido de níquel no son atractivos como materia prima para la recuperación de dicho metal. Por lo anterior estos catalizadores no fueron sometidos a ningún tratamiento.

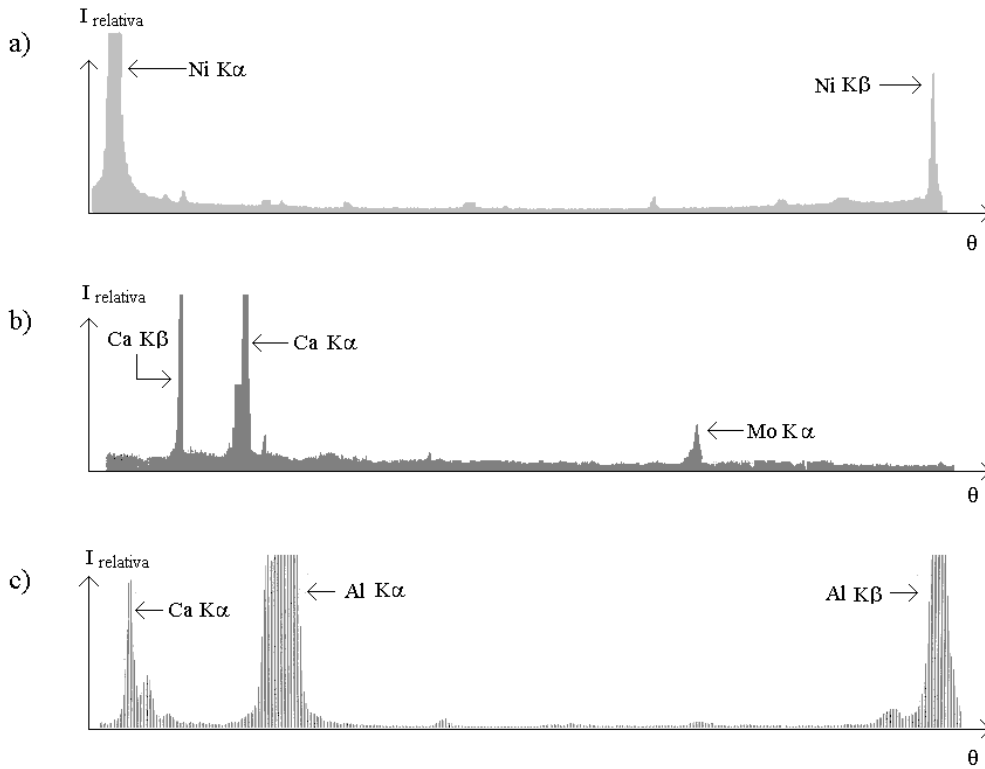


Fig. 1: Fluorescencia de Rayos X de catalizador de hidro-desulfuración gastado. a) Cristal LiF. Picos característicos de Ni. b) Cristal Ge. Picos característicos de Ca y Mo c) Cristal PET. Picos característicos de Ca y Al.

Tabla 1: Composición química del catalizador de desecho de la plata catalítica.

ESPECIE	Composición (% Peso)
C	0.1
Ni	0.046
V	0.438
Cu	0.0023
Na	0.665
Fe	0.576
SiO ₂	60
Al ₂ O ₃	37.97

Mientras que como se puede apreciar en la Tabla 2 el catalizador de la planta de hidro-desulfuración contiene principalmente Níquel y Molibdeno (Ni=8.6% y Mo=9.3%), con contenidos de Vanadio menores al 1%. Como es

de esperarse, la aplicación de las pruebas CRETIB (Gaceta Ecológica, 1994) sitúan a éstos residuos como peligrosos con contenidos de Ni de 2281 gton⁻¹. La diferencia en composición entre el catalizador virgen y el catalizador gastado se deben a que durante el proceso de hidro-desulfuración se depositan éstos metales los cuales se encuentran en el crudo y que además son los principales causantes de su disminución en la actividad catalítica.

Tabla 2: Composición química del catalizador de desecho de la plata de hidro-desulfuración.

ESPECIE	Composición, (% Peso)	
	Catalizador virgen	Catalizador gastado
C	---	2.9
S	1.0	2.8
Ni	8.6	35.0
Mo	9.3	0.3
V	---	0.0500
Cu	---	0.0032
Na	---	0.2340
Fe	---	0.1830
Ca	---	0.92
Al ₂ O ₃	BASE	BASE

El estudio de difracción de rayos X. Se realizó en un equipo SIEMENS 500 con una radiación de Cuα. En la Figura 2 se muestra el difractograma del catalizador gastado de hidrodesulfuración, donde es posible observar que el níquel se encuentra principalmente como oxido de níquel y una pequeña cantidad como níquel, sin embargo, por la forma característica de los picos muy poco definidos se puede concluir que la muestra no se encuentra perfectamente cristalizada. El estudio de microscopia electrónica de barrido se realizó en un equipo JOEL 300. En las Figuras 3 y 4 se muestran micrografías de los catalizadores de la planta de hidro-desulfuración virgen y gastado respectivamente. En la primera se puede observar una distribución de tamaño de partícula homogénea de 3.3µm, mientras que en el catalizador de desecho se presenta una distribución heterogénea con partículas en un rango entre 1 y 10µm, esta diferencia se debe a la depositación de carbono, azufre y diversos materiales contenidos en los hidrocarburos y derivados del petróleo. Cabe mencionar que ésta diferencia no puede ser detectada a simple vista, puesto que en apariencia externa ambos catalizadores es prácticamente idéntica.

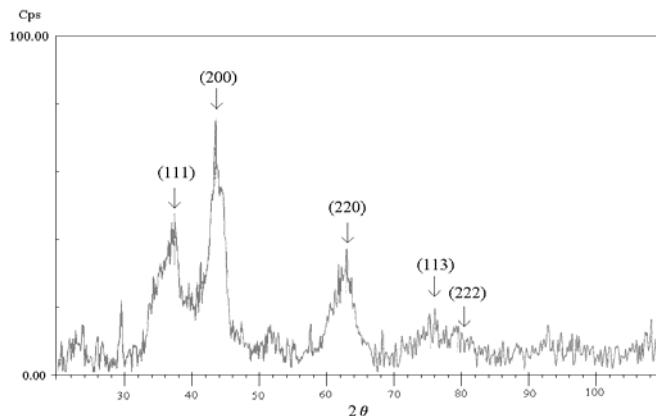


Fig. 2: Difractograma de catalizador de hidro-desulfuración gastado donde pueden observarse los picos correspondientes al oxido de Ni y sus planos.

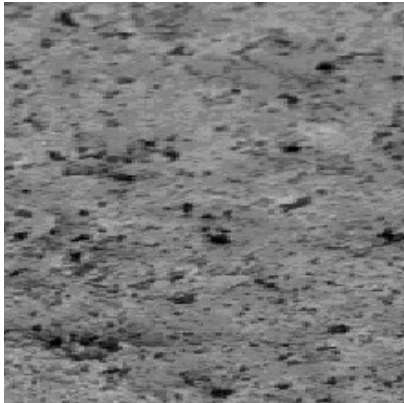


Fig. 3: Catalizador virgen con distribución de tamaño de partícula homogénea de $3.3\mu\text{m}$. (1000X).

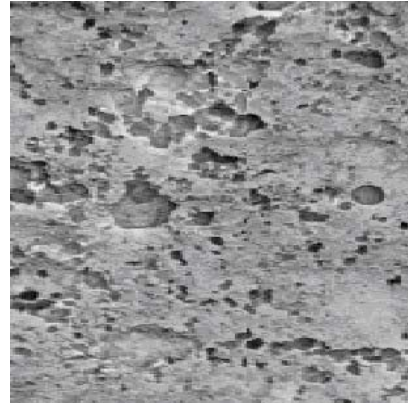


Fig. 4: Catalizador gastado con distribución de tamaño de partícula no homogénea de entre $1-10\mu\text{m}$. (1000X).

Extracción de molibdeno

Debido a que el níquel se encuentra principalmente como óxido, el proceso más recomendable química y económicamente para su extracción consiste de una lixiviación en medio ácido con el fin de disolverlo. Sin embargo anterior a ésta etapa, debido a la presencia de carbono y azufre, se hace necesaria una tostación con el fin de eliminarlos, debido a que su presencia constituiría una barrera para la lixiviación del material. Por otra parte, a pesar de que el contenido de molibdeno es pequeño se debe evitar su interferencia en la recuperación de níquel aunado a su alto valor comercial, se hace necesaria una etapa de lixiviación ácida o neutra para eliminarlo y poder posteriormente recuperarlo de éste afluente. Por lo que la muestra se tuesta con contenidos de 2, 5 y 10% de Na_2CO_3 a 800°C y posteriormente el producto se lixivia durante dos horas con una solución al 10% de NaOH (lixiviación básica) o en H_2O a 80°C (lixiviación neutra).

Como puede observarse en los resultados; la lixiviación básica no presenta extracciones importantes de (Ni) o (Mo) a ninguna de las concentraciones de carbonato de sodio, mientras que con el uso de una lixiviación neutra, se logra una recuperación de hasta el 56.7% de Mo, mientras que la cantidad de Ni es mínima (5.7×10^{-4}) utilizando un 10% de carbonato de sodio durante la tostación, por lo que éste producto puede tratarse posteriormente para recuperar el molibdeno sin afectar al níquel contenido en el catalizador.

Extracción de Níquel

De acuerdo a los resultados anteriores, se utilizó la siguiente ruta para la recuperación de níquel. Las muestras fueron sometidas primeramente a un proceso de tostación en presencia de carbonato de sodio y lixiviadas con agua a 80°C y posteriormente sometidas a una lixiviación ácida. Se analizó el efecto de la concentración de carbonato de sodio y la temperatura durante el proceso de tostación. En estos experimentos se utilizó H_2SO_4 al 10% y se sometió a un tiempo de reacción de 2 horas. Como puede observarse en la Figura 5, los mejores resultados se presentan utilizando un 10% de carbonato de sodio y una temperatura de 800°C .

Para analizar la influencia del carbonato de sodio durante el proceso de tostación se analizó una muestra tostada a 800°C con 10% de Na_2CO_3 con el equipo de Microscopia electrónica de barrido. Como puede observarse de la Figura 5; el resultado fue la aparición de una nueva fase identificada como calcita, lo cual resulta al compararla con la Figura 4. Esta nueva fase (CaCO_3) se forma a partir del calcio contenido en el catalizador gastado y el carbonato de sodio agregado. Es posible que la formación de calcita favorezca la extracción de níquel, al eliminar el material sólido, que puede de ésta manera reaccionar con el ácido de la solución lixivante; sin embargo, debido al bajo contenido de calcio en los catalizadores gastados que se observó

en la Tabla 2, lo más probable es que la calcita se encuentre actuando como un catalizador para la reacción entre el óxido de níquel y el ácido durante el proceso de lixiviación.

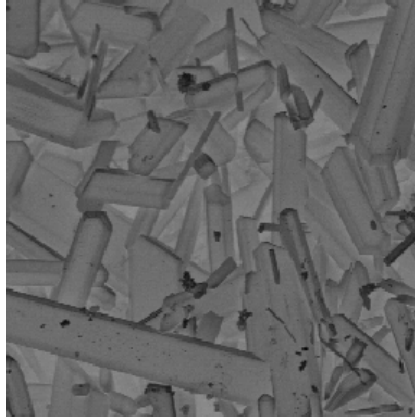


Fig. 5: Catalizador de hidro-desulfuración gastado tostado con 10% de Na_2CO_3 a $T=800^\circ\text{C}$. 1000X. Se observa la aparición de una nueva fase (calcita).

Para confirmar que esta nueva fase es efectivamente, CaCO_3 , se presenta el difractograma de ésta misma muestra en la Figura 6. Donde es posible observar que efectivamente aparecen los picos característicos de ésta fase, información que reafirma lo expuesto anteriormente. Adicionalmente se observa que se definen más los picos correspondientes al óxido de níquel comparándolos con el del catalizador original gastado antes del tratamiento que aparecen en la Figura 2 lo cual es debido a que el tratamiento de tostación también está sirviendo como un proceso de sinterización, promoviendo que las partículas de óxido de níquel se fusionen entre ellas y de ésta manera se presenten en fases más cristalinas y por lo tanto se obtengan difracciones más intensas y menos dispersas. Lo que también se puede observar en la Figura 5, donde se aprecia que las partículas han crecido hasta más de $30\ \mu\text{m}$. Adicionalmente se presenta un difractograma de una muestra de catalizador gastado calcinado a 800°C sin de carbonato de sodio en la Figura 7, en el cual se puede observar aun más el efecto de sinterización, es decir, los picos se encuentran más definidos que en la muestra original, sin embargo, no se encuentran indicios de calcita.

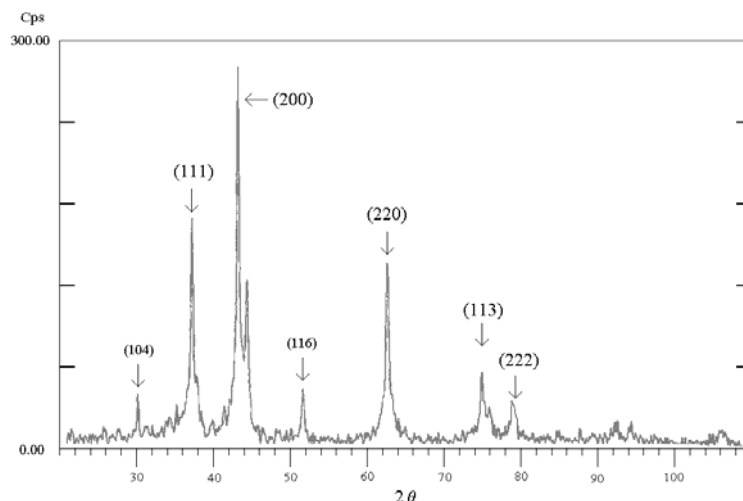


Fig. 6: Difractograma de catalizador de hidro-desulfuración gastado tostado con carbonato de sodio al 10% a 800°C , donde pueden observarse los picos correspondientes al óxido de Ni y los planos correspondientes (flechas continuas) y los de la CaCO_3 (líneas punteadas).

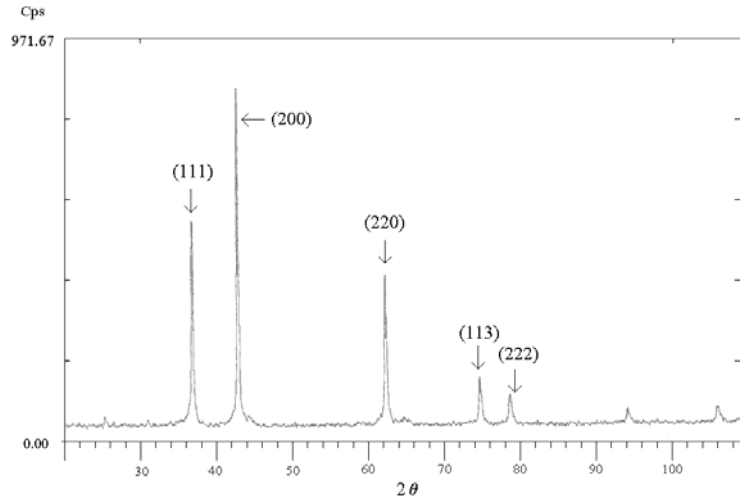


Fig. 7: Difractograma de catalizador de hidro-desulfuración gastado tostado sin carbonato de sodio a 800°C, donde pueden observarse los picos correspondientes al óxido de Ni y los planos correspondientes y donde no existe evidencia de la aparición de CaCO₃.

El resultado de lixiviar ésta muestra con una solución de 10% de H₂SO₄ proporciona una extracción de níquel de solo 19%. Mientras que la disminución en el porcentaje de extracción de níquel al continuar aumentando la concentración de carbonato de sodio en la tostación como se muestra en la Figura 8 indica que al agregar en exceso este reactivo actúa como una barrera a la difusión del agente oxidante.

El efecto de la concentración de H₂SO₄ sobre la extracción de níquel se puede apreciar en la Figura 9, donde es posible observar que al aumentar la concentración del ácido, se mejora su extracción del metal, hasta en un 82% cuando se utiliza ácido al 15%.

La Figura 10 muestra una micrografía del residuo después del proceso de recuperación de níquel vía lixiviación ácida, en la cual es posible observar partículas metálicas sobre la calcita formada durante el proceso de tostación, lo cual lleva a pensar que efectivamente esta funciona como catalizador de las reacciones de disolución metálica, ya que es en ésta zona donde se concentran los metales disueltos.

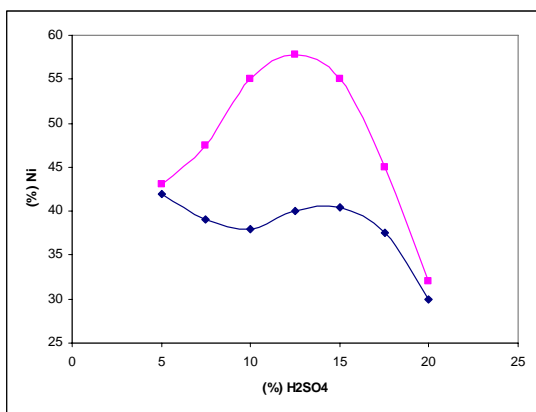


Fig. 8: Efecto de la concentración de carbonato de sodio y la temperatura de tostación sobre la lixiviación de níquel con H₂SO₄ al 10%.

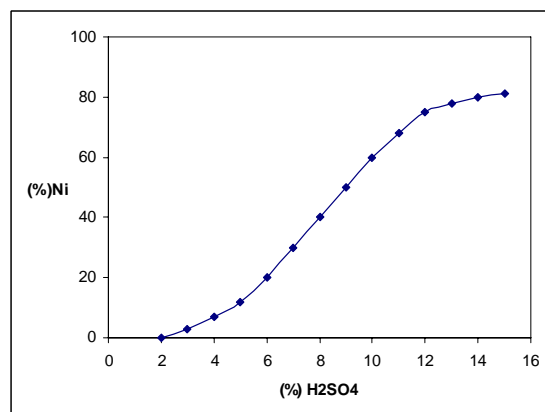


Fig. 9: Efecto de la concentración de H₂SO₄ sobre la extracción de níquel. T= 80°C, t= 3hrs.

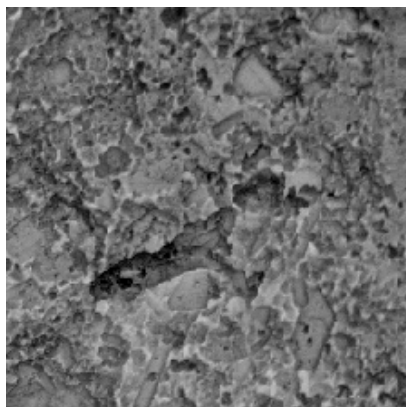


Fig. 10: Residuo de la lixiviación generado por la vía tostación-lixiviación neutra-lixiviación ácido. Es posible observar que sobre la calcita se encuentran depositadas partículas metálicas. 1000X.

Finalmente, una vez que se realizaron las pruebas CRETIB (Gaceta Ecológica, 1994) para conocer la toxicidad de los residuos, ésta presentó un valor de 180g ton^{-1} , el cual representa una disminución sustancial respecto al original de 2281g ton^{-1} , el cual a pesar de encontrarse aún fuera de la norma oficial, representa un avance significativo para su posterior desecho.

CONCLUSIONES

La caracterización fisicoquímica de los diversos productos involucrados en el proceso permiten detectar las características de los mismos, gracias a lo cual es posible proponer un esquema de trabajo adecuado para la recuperación del níquel de los catalizadores gastados de hidro-desulfuración.

Mediante el procesamiento propuesto; tostación a 800°C con Na_2CO_3 10%, lixiviación neutra a 80°C por 2 horas, lixiviación ácida con H_2SO_4 15% a 80°C por 3 horas, se obtiene una extracción de níquel del 82%.

Los estudios de difracción de Rayos X permitieron detectar la presencia de calcita formada al tostar con Na_2CO_3 la cual tiene un efecto catalítico sobre la reacción de lixiviación de níquel con ácido sulfúrico.

La Microscopía Electrónica de Barrido permitió apreciar las características físicas de los productos, además permitió observar que sobre la calcita se forman partículas metálicas, otro indicativo del carácter catalítico de la misma.

El procesamiento vía tostación de la muestra es más recomendable, dado que se genera menor contaminación ambiental y es posible separar una cantidad apreciable de molibdeno, además se obtiene un residuo sólido de fácil manejo y se utilizan soluciones ácidas de menor concentración.

A pesar de que el contenido de níquel en los residuos de lixiviación se sitúan aún como residuos peligrosos de acuerdo a la norma. Las pruebas realizadas indican una disminución importante en la concentración de este metal, desde 2281 a 180g ton^{-1} .

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, Instituto Politécnico Nacional (IPN-COFAA) y a la Universidad Autónoma Metropolitana.

REFERENCIAS

- Alex, P.; Mukherjee, T. (1993); *Leaching behaviour of nickel in aqueous chlorine solutions and its application in the recovery of nickel from a spent catalyst*, Hydrometallurgy: 34(2), 239-253.
- Cullity, B.D. (1978); *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 428-430.
- Gaballah, I.; Djane, M. (1992); *Low temperature selective chlorination of used catalysts for the recovery of transition and or refractory metals*, Reporte técnico, Centro Tecnológico de Materiales, San Sebastian España, 405-423.
- Chen, Y.; Feng, Q. (2006); *Research on the recycling of valuable metals in spent Al₂O₃-based catalyst*, Minerals Engineering: 19(1), 94-97.
- Gaceta Ecológica (1994), SEDESOL, 2-73.
- Grahame L. (1987); *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Ed. Arthur M. James, 1-5.
- Hildebrant, S.; Koseuglo, O. (1993); *Rejuvenation and reuse of high activity catalyst for hydroprocessing high metal residual*, en: Regeneration, Reactivation and Reworking of Spent Catalysts, 205° Cong. Nat., Am. Chem. Soc., Denver, USA, 40-44.
- IMP-DSP (1994); *Manual de operación de catalizadores IMP-DSP para hidrotratamientos*, Subd. Gral. Inv. Des. Tec. Transf. Ind, IMP, México, 1-4, 43-52, 55-58, 71-85.
- Marafi, M.; Stanislaus, A. (2003); *Options and processes for spent catalyst handling and utilization*, Journal of Hazardous Materials: B101, 123-132.
- Milsap, W.A.; Reiser, N. (1978); *Cotter's new plants diets on spent catalysts and recovers Mo, Ni, W and products*. England Min.: 179, 105-107.
- Mulak, W.; Szymczycha, A. (2006); *Preliminary results of metals leaching from a spent hydrodesulphurization (hds) catalyst*, Physicochemical Problems of Mineral Processing: 40, 69-76
- NOM (1993); Norma Oficial Mexicana NOM-053-ECOL-1993, SEMARNAT, Secretaria de Economía, 1-16.
- PE (1990); Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, PERKINL-ELMER, 1-10.
- Siemens, R.E.; Jong, B.W. (1986); *Potential of spent as a source critical Metals catalysts*, Conservation and Recycling: 9(2), 189-196.