



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0717817-4 A2



(22) Data de Depósito: 14/09/2007
(43) Data da Publicação: 12/11/2013
(RPI 2236)

(51) Int.Cl.:
C22B 34/34
C22B 34/36
C22B 23/00
C22B 7/00
C22B 1/02

(54) Título: PROCESSO PARA RECUPERAR UM OU MAIS METAIS DO GRUPO VIB A PARTIR DE UM CATALISADOR QUE TEM UM OU MAIS METAIS DO GRUPO VIB E UM OU MAIS METAIS DO GRUPO VIII; COMPOSTO METÁLICO SÓLIDO; PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM CATALISADOR FRESCO

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 14/09/2006 US 60/844,505

(73) Titular(es): Albemarle Netherlands B.V.

(72) Inventor(es): Bob Gerardus Oogjen, Harmannus Willem Homan Free, Johannes Cornelis Sitters

(74) Procurador(es): Araripe & Associados

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007059734 de 14/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/031897de 20/03/2008

“PROCESSO PARA RECUPERAR UM OU MAIS METAIS DO GRUPO VIB A PARTIR DE UM CATALISADOR QUE TEM UM OU MAIS METAIS DO GRUPO VIB E UM OU MAIS METAIS DO GRUPO VIII; COMPOSTO METÁLICO SÓLIDO;PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM CATALISADOR FRESCO”.

A invenção refere-se a um processo para recuperar metais do Grupo VIB a partir de um catalisador, particularmente, um catalisador volumoso gasto, compreendendo um, de preferência, dois ou mais metais do Grupo VIB e um ou mais metais do Grupo VIII. Além disso, a invenção se refere a um composto de metal do Grupo VIB sólido passível de ser obtido pelo processo realizado de acordo com a invenção e seu uso em um processo para a fabricação de um catalisador fresco.

Sabe-se bem que os catalisadores se desativam lentamente durante o uso devido ao acúmulo de contaminantes do substrato no catalisador. Particularmente, os catalisadores de hidroprocessamento para reduzir compostos de enxofre, nitrogênio, e aromáticos e/ou metais em uma matéria-prima hidrocarbônica, aqui doravante designados como hidrodessulfurização (HDS), hidrodesnitrogenação (HDN), ou hidrodesaromatização e/ou hidrodesmatalização (HDM), se desativam por causa de um acúmulo progressivo de depósitos de coque sobre e/ou no catalisador. Devido ao fato de que os metais nesses catalisadores gastos são muito onerosos e freqüentemente nocivos para o meio ambiente, os catalisadores gastos são tipicamente regenerados para sua reutilização nos mesmos processos ou em processos similares.

O problema subjacente à presente invenção é que os processos de regeneração conhecidos não podem ser aplicados a catalisadores volumosos gastos porque as altas temperaturas usadas normalmente para remover os contaminantes têm efeitos prejudiciais sobre os catalisadores volumosos. Como uma alternativa à regeneração, fornece-se de acordo com a presente invenção um processo para recuperar metais do Grupo VIB a partir de um catalisador, particularmente um catalisador volumoso gasto, compreendendo um ou mais metais do Grupo VIB e um ou mais metais do Grupo VIII, que resulta em um composto reciclado que compreende um ou mais metais do Grupo VIB que podem ser usados em um processo para a fabricação de um catalisador fresco.

A patente nº US 4.298.581 descreve um processo para recuperar metais refratários, particularmente cromo, vanádio, molibdênio e tungstênio a partir de recursos secundários tais como sucata de ligas que compreendem metais refratários e metais-base tais como cobalto, níquel, ferro e cobre. O processo compreende as etapas de oxidar os metais refratários com carbonato de sódio ao ar para converter os metais refratários em seus óxidos, dissolver os óxidos em água e separar os óxidos de metais-base insolúveis da solução. Os óxidos de metais refratários são precipitados pela adição de íons de cálcio, produzindo uma mistura de sólidos de carbonato de cálcio, sulfato de cálcio e sais de cálcio dos óxidos refratários. Os sólidos são subsequentemente tratados com ácido sulfúrico e peróxidos para dissolver os complexos de peróxido e óxidos de metais refratários e para separar o sulfato de cálcio e/ou carbonato de cálcio sólidos precipitados. A solução de óxidos de metais refratários é então processada adicionalmente em várias etapas para separar o molibdênio e o tungstênio em um produto de óxido de tungstênio hidratado (WO_3) e um produto de óxido de molibdênio hidratado amoniado (MoO_3).

A desvantagem do processo das técnicas anteriores é que ele é muito complexo porque ele é desenhado para ser capaz de reciclar uma ampla série de metais a partir da sucata de ligas. Tal processo não seria econômico para reciclar catalisadores. Além disso, os catalisadores, particularmente os catalisadores volumosos, compreendem uma quantidade relativamente alta de metais do Grupo VIB muito onerosos, e é, portanto, muito mais importante conseguir um rendimento muito alto da recuperação. O mais importante é que o processo das técnicas anteriores não produz, em qualquer estágio do processo de reciclagem, um produto apropriado para reutilização em um processo para a fabricação de um catalisador. Descobriu-se que a atividade catalítica de um catalisador fresco é muito sensível à presença de impurezas. Os requisitos para a reutilização de compostos metálicos reciclados em um processo para a fabricação de um catalisador são, portanto, muito maiores do que os requisitos para o uso para fabricar ligas. O nível de impurezas/contaminantes deve ser muito baixo. Portanto, a reciclagem do catalisador (gasto) de volta para a matéria-prima do composto metálico não foi jamais usada até agora.

A patente nº US 4.629.503 descreve um processo para a recuperação de tungstênio a partir de carbureto de tungstênio cementado ou sucata de liga de tungstênio. O processo compreende as etapas de desintegrar o material que contém tungstênio em um banho de fusão que compreende nitrato de sódio, e em seguida, adicionar cloreto de cálcio ao tungstato de cálcio precipitado e transformar o tungstato de cálcio pela adição de ácido clorídrico para dar o ácido túngstico cristalino. O ácido túngstico obtido é substancialmente isento de íons de cálcio e tem uma estrutura cristalina que é importante para evitar a adsorção de impurezas metálicas. O documento nº DE 148522 descreve similarmente um processo para a fabricação de ácido túngstico a partir de sucata que contém tungstênio. O processo compreende as etapas de desintegrar a sucata que contém tungstênio com nitrato ou nitrito alcalino, lixiviar em água para dissolver o tungstato alcalino, precipitar o tungstato com cloreto de cálcio para formar tungstato de cálcio, lavar e secar o precipitado, e em seguida, calcinar e transformar com ácido clorídrico para produzir ácido túngstico.

A patente nº US 4.075.277 descreve um processo para recuperar molibdênio a partir de ácido molíbdico de produtos refugados, particularmente de catalisadores gastos sobre suporte. O processo compreende tratar o catalisador com uma solução aquosa de carbonato de sódio, cozer o catalisador tratado em uma temperatura entre 600 °C e 800 °C para converter o molibdênio em molibdato de sódio, dissolver o molibdato lavando em água, e adicionar ácido nítrico para converter o molibdato de sódio e para precipitar o ácido molíbdico. A desvantagem deste processo é que ele tem um baixo rendimento de recuperação de metal. Além de problemas ambientais, este processo não é atraente por causa dos altos preços dos metais. Além disso, uma etapa de remoção de enxofre não é descrita. Usando um excesso de carbonato de sódio, como sugerido, resultaria, no caso de um catalisador gasto que contém enxofre, em produção excessiva de sulfato, o que não é desejado tendo em vista o uso almejado do composto ácido molíbdico reciclado em um processo de fabricação de catalisador fresco.

A patente européia nº EP 0 487 379 descreve um processo para a recuperação de metais a partir de um catalisador de refino que compreende pelo menos um metal-base selecionado no grupo que consiste em níquel, cobalto e ferro, e pelo

menos um metal refratário selecionado no grupo que consiste em vanádio, tungstênio e molibdênio, o dito processo compreendendo as etapas de oxidar, tratar o catalisador na presença de soda cáustica em temperatura elevada, colocar em contato com água, separar os metais-base precipitados do filtrado que contém sais de sódio solúveis dos metais vanádio, tungstênio, molibdênio e alumínio.

Esta publicação não descreve como chegar no composto metálico reciclado que pode ser usado em um processo para a fabricação de um catalisador. Particularmente, a publicação não descreve os requisitos para os compostos metálicos reciclados para uso em um processo para a fabricação de catalisador fresco, nem descreve como separar os íons do Grupo IIA, particularmente os íons de cálcio dos sais metálicos/cálcio recuperados.

Llanos e Deering no Terceiro Simpósio Internacional sobre reciclagem de metais e produtos industrializados, editado por P. B. Queneau e R.D. Peterson, The Minerals, Metals and Materials Society, 1995, página 425-447, descreve uma revisão de inúmeros processos industriais e experimentais para a recuperação de molibdênio, vanádio, o metal, cobalto e alumínio de catalisadores gastos de hidrotratamento e hidrodesulfurização. Está descrito que nenhuma das instalações descritas na publicação consegue tolerar o tungstênio porque ele contamina os produtos de molibdênio. Um dos processos aqui descrito compreende ustular o catalisador gasto com barrilha, lixiviar com água para dissolver os óxidos de molibdênio e acidificar para precipitar ácido molíbdico. O ácido molíbdico é convertido em trióxidos molíbdicos com pureza de 98%.

A patente nº US 4.737.187 descreve um processo para recuperar níquel e vanádio a partir de sólidos residuais de petróleo que contém níquel e vanádio. O processo compreende fundir o resíduo, de preferência, na presença de carbonato de sódio transformar o material fundido resultante com um carreador de enxofre em um fundido de níquel e uma escória sólida que contém vanádio que é então separada do fundido. Descreve-se ainda que a escória que contém vanádio pode ser oxidante e lixiviada com a água para recuperar o vanádio.

Conseqüentemente, a presente invenção fornece um processo econômico para a reciclagem de metais do Grupo VIB a partir de catalisador gasto ou catalisador

rejeitado (catalisador fresco fora de especificação), particularmente para os catalisadores que compreendem pelo menos dois metais do Grupo VIB, com um alto rendimento de recuperação de metais do Grupo VIB, e que produz um composto de metal do Grupo VIB reciclado que pode ser usado diretamente em um processo para a fabricação de um catalisador fresco, isto é, não é necessário purificar ainda mais o composto de metal do Grupo VIB reciclado antes de usá-lo em um processo para a fabricação de um catalisador fresco.

De acordo com uma modalidade preferida da invenção, fornece-se um processo para recuperar metais do Grupo VIB a partir de um catalisador volumoso, particularmente um catalisador volumoso gasto, compreendendo um ou mais metais do Grupo VIB e um ou mais metais do Grupo VIII, sendo que o dito processo compreende as etapas de:

- (a) oxidar para converter o um ou mais metais do Grupo VIB em óxidos de metais,
- (b) separar os óxidos de metais do Grupo VIB do um ou mais metais do Grupo VIII,
- (c) dissolver os óxidos de metais do Grupo VIB em uma água alcalina para produzir uma solução aquosa de um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB,
- (d) precipitar o um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB da solução aquosa adicionando íons de metais alcalino terrosos (Grupo IIA), de preferência íons de cálcio, à solução aquosa do um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB,
- (e) opcionalmente, filtrar e lavar o precipitado, e
- (f) transformar o precipitado pela adição de um ácido para formar um composto metálico sólido que compreende um ou mais metais do Grupo VIB.

Embora os processos de acordo com a invenção possam ser aplicados para a reciclagem de catalisador gasto sobre suporte, a invenção é, como descrito acima, particularmente apropriada para a reciclagem de catalisador volumoso gasto. Um catalisador volumoso é definido como sendo um catalisador formado a partir de partículas agregadas de óxidos metálicos mistos. O processo pode ser aplicado também para catalisador fresco ou regenerado que foi rejeitado por qualquer razão (aqui doravante

referido como catalisador rejeitado) ou para uma mistura de catalisador gasto e rejeitado. A menos que diferentemente especificado, a descrição de reciclagem de catalisador gasto inclui também reciclagem de catalisador rejeitado.

O processo da invenção é particularmente apropriado, em uma modalidade particularmente preferida, quando aplicado a um catalisador volumoso que compreende dois metais do Grupo VIB, de preferência tungstênio e molibdênio, processo este que resulta em um composto de ácido metálico sólido que compreende os ditos dois metais do Grupo VIB. O composto de ácido metálico sólido pode ser um único composto de ácido metálico misto ou uma mistura de compostos ácidos de tungstênio e molibdênio.

5 Descobriu-se que o composto metálico sólido reciclado obtido no processo da presente invenção é muito apropriado para uso diretamente, isto é, sem etapas adicionais de purificação ou transformação, em um processo para a fabricação de um catalisador volumoso. Particularmente, o composto reciclado obtido é muito apropriado para um processo para a fabricação de um catalisador volumoso, onde o composto reciclado é

10 usado como o composto sólido em uma rota de preparação de catalisador volumoso sólido-sólido ou sólido-soluto, como aqui descrito abaixo mais detalhadamente.

No processo da presente invenção, o catalisador volumoso gasto pode compreender também apenas um metal do Grupo VIB, processo este que então resulta em um composto de ácido metálico reciclado que compreende apenas um metal do Grupo

20 VIB. De preferência, o catalisador volumoso gasto compreende essencialmente apenas Ni e/ou Co como o metal do Grupo VIB, e essencialmente apenas tungstênio ou molibdênio como o metal do Grupo VIB.

O catalisador volumoso gasto pode compreender ainda outros compostos metálicos como um componente, por exemplo, como um metal promotor, no catalisador volumoso fresco original, ou como contaminantes que se originam da matéria-prima hidrocarbônica. Os metais promotores que podem estar opcionalmente presentes são, por

25 exemplo, metais do Grupo V, tal como nióbio. Os contaminantes metálicos possíveis da matéria-prima podem ser, por exemplo, vanádio, ferro ou cromo. O ferro pode ser separado do catalisador volumoso junto com os metais do Grupo VIII sem adaptação adicional do processo de reciclagem. Caso o catalisador gasto compreenda arsênio,

30

níquel, cromo, vanádio ou outros metais do Grupo V, o processo de reciclagem compreende, de preferência, uma ou mais etapas separadas do processo conhecidas nessas técnicas para a remoção dos ditos metais (vide, por exemplo, patente nº US 4.298.581). Caso presentes, o catalisador volumoso gasto compreende, de preferência, uma pequena
5 quantidade de metais do Grupo V, de preferência menos do que 10 mol% da quantidade total de metais do Grupo VIII ou Grupo VIB.

Os catalisadores volumosos gastos compreendem tipicamente pelo menos 40% em peso de um ou mais metais do Grupo VIB e um ou mais metais do Grupo VIII (calculado como óxido metálico em relação ao peso total do catalisador, não incluindo
10 contaminantes) e 0,1 a 60% em peso de um ou mais materiais selecionados no grupo que consiste em materiais aglutinantes, catalisadores de hidroprocessamento convencionais, compostos de craqueamento, promotores ácidos, ou misturas deles. Os catalisadores volumosos apropriados que compreendem pelo menos um metal do Grupo VIII e pelo menos dois metais do Grupo VIB, particularmente catalisadores baseados em
15 níquel/molibdênio/tungstênio estão descritos nos documentos nºs WO 00/41810, WO 2004/073859, WO 00/41811 e EP2005/004265.

O processo de acordo com a invenção tem duas rotas alternativas preferidas para obter a solução aquosa de um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB. Ambas as rotas envolvem a oxidação para remover quaisquer compostos de carbono e enxofre
20 contaminantes e para converter os compostos de metais do Grupo VIB em óxidos de metais, separando os óxidos de metais do Grupo VIB dos compostos de metais do Grupo VIII, e dissolvendo os óxidos de metais do Grupo VIB oxidados em uma solução aquosa. As rotas alternativas diferem pelo fato de que em uma rota (referida como a rota de dissolução) uma fase sólida dos compostos dos metais do Grupo VIII é separada de uma
25 fase líquida aquosa dos óxidos de metais do Grupo VIB, e na outra rota (referida como a rota de fusão), uma fase sólida dos compostos de metais do Grupo VIII é separada de uma fase sólida dos óxidos de metais do Grupo VIB.

Na rota de fusão, um catalisador gasto que contém enxofre é oxidado ustulando com um composto alcalino, de preferência um carbonato alcalino (tal como
30 carbonato de sódio), em uma temperatura de pelo menos cerca de 600 °C, de preferência

pelo menos cerca de 800 °C a cerca de 1.000 °C, formando um óxido de metal alcalino do Grupo VIB sólido e um fundido líquido de sulfeto de metal do Grupo VIII que se separam em fases baseado nas diferenças de densidade dos líquidos das duas fases líquidas. Depois que o fundido é resfriado e solidificado, o óxido de metal alcalino do Grupo VIB é fisicamente separado do sulfeto de metal do Grupo VIII sólido. Os óxidos de metais do Grupo VIB sólidos são subsequentemente dissolvidos em uma solução aquosa alcalina para produzir a solução aquosa de um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB.

O processo de separação acima requer enxofre para produzir o fundido líquido de sulfeto do metal do Grupo VIII. Portanto, o catalisador volumoso é, de preferência, um catalisador volumoso gasto na forma sulfetada. Caso o catalisador gasto não compreenda enxofre, o enxofre pode ser adicionado, por exemplo, pela adição de Na_2S .

Concluiu-se que é vantajoso ajustar cuidadosamente a quantidade de enxofre no catalisador gasto para equivaler à quantidade molar do metal do Grupo VIII. De preferência, a quantidade de enxofre é selecionada de forma a ser suficientemente alta de tal modo que a quantidade de metal do Grupo VIII não-sulfetado residual, tal como níquel, na escória seja de preferência menor do que cerca de 3% em peso, mais preferivelmente menor do que cerca de 2% em peso, e ainda mais preferivelmente, menor do que cerca de 1% em peso (calculado como óxido de metal). Por outro lado, a quantidade de enxofre não deve ser alta demais de modo a causar uma contaminação de sulfato depois da etapa de oxidação. O sulfato metálico interfere porque ele co-precipita com os metais do Grupo VIB posteriormente no processo, especificamente depois da adição dos íons do Grupo IIA à solução aquosa dos óxidos de metais do Grupo VIB. A quantidade de sulfato metálico depois da etapa de precipitação do Grupo IIA deve ser menor do que cerca de 1% em peso, de preferência menor do que cerca de 0,75% em peso, mais preferivelmente menor do que cerca de 0,5% em peso (em relação aos sólidos totais do precipitado).

Caso o catalisador gasto sulfetado seja empregado no processo da presente invenção, o valor do teor de enxofre no catalisador volumoso gasto sulfetado pode ser reduzido durante a oxidação. Alternativamente, a quantidade de enxofre pode ser

reduzida misturando o catalisador gasto sulfetado com catalisador oxídico, tal como um catalisador rejeitado e/ou com catalisador gasto sulfetado que foi mais completamente oxidado. A oxidação pode ser feita em geral por um agente oxidante. De preferência, a oxidação é feita empregando um gás que contém oxigênio, de preferência ar, em uma temperatura de preferência abaixo de cerca de 750 °C, mais preferivelmente abaixo de cerca de 700 °C, e ainda mais preferivelmente, abaixo de cerca de 680 °C. A temperatura de oxidação deve ser controlada para impedir a sublimação de compostos metálicos, particularmente óxido de molibdênio (MoO_3).

Na rota de dissolução, o catalisador volumoso é primeiramente oxidado para remover a maior parte, e de preferência a totalidade do enxofre e de contaminantes orgânicos em temperatura elevada na presença de um agente oxidante e para levar os metais do Grupo VIB e Grupo VIII ao estado oxídico. Neste processo a oxidação é de preferência feita em um gás que contém oxigênio, de preferência ar, em uma temperatura de preferência abaixo de 680 °C pelas razões descritas acima. Os óxidos de metais do Grupo VIB e Grupo VIII são então colocados em contato com uma solução aquosa de um hidróxido alcalino, de preferência hidróxido de sódio, em pH elevado para formar uma solução aquosa com compostos de metais do Grupo VIB dissolvidos e compostos de metais do Grupo VIII precipitados.

Nas rotas de fusão e também dissolução, uma solução aquosa de óxidos de metais alcalinos do Grupo VIB é formada, onde os óxidos de metais do Grupo VIB podem estar na forma de molibdatos, tungstatos e/ou outros estados, que é então de preferência oxidada ainda mais com um agente oxidante, de preferência peróxido de hidrogênio. Descobriu-se que esta etapa de oxidação adicional é vantajosa para oxidar ainda mais os contaminantes sulfúricos e orgânicos residuais.

De preferência, o agente oxidante adicional é adicionado à solução de óxidos de metais do Grupo VIB para converter os metais do Grupo VIB ao estado de oxidação mais alto. Descobriu-se que isto melhora significativamente o rendimento da recuperação de metais. O agente oxidante é de preferência adicionado a uma solução de óxidos de metais do Grupo VIB em uma quantidade tal que essencialmente todos os metais estejam no estado de oxidação mais alto. Uma outra vantagem desta oxidação é que o

níquel residual e os metais contaminantes como o ferro são precipitados como óxido de ferro e hidróxido de níquel e podem ser removidos por filtração.

O catalisador volumoso gasto pode compreender sílica ou alumina como material de suporte em catalisadores sobre suporte ou como aditivo em catalisadores volumosos. No caso preferido de catalisadores volumosos a quantidade de sílica é normalmente relativamente baixa, tipicamente de preferência abaixo de cerca de 40% em peso em relação ao peso total do catalisador gasto (não incluindo contaminantes). Além disso, a sílica pode acumular como contaminante no catalisador durante o hidroprocessamento. Descobriu-se ser vantajoso em termos de rendimento da recuperação de metais remover a sílica presente no catalisador gasto. Portanto, o processo de acordo com a invenção, de preferência, compreende ainda uma etapa de remoção de sílica, onde o pH da solução de óxidos de metais alcalinos do Grupo VIB é baixado pela adição de um ácido até um pH entre cerca de 7 e cerca de 11, mais preferivelmente entre cerca de 8 e cerca de 10, para precipitar a sílica, e em uma temperatura entre cerca de 50 °C e cerca de 95 °C, de preferência entre cerca de 60 °C e cerca de 90 °C, e mais preferivelmente entre cerca de 70 °C e cerca de 85 °C. A sílica precipitada é removida por filtração depois desta etapa ou em um estágio posterior junto com outros sólidos formados em etapas anteriores, particularmente óxidos residuais do Grupo VIII tais como óxido de ferro e hidróxido de níquel. A faixa de pH deve ser ajustada para precipitar suficientemente a sílica sem o risco de também precipitar e perder os metais do Grupo VIB (particularmente ácido tungstíco) para a corrente de resíduos. Caso o pH seja alto demais a sílica é insuficientemente removida. Descobriu-se que isso é particularmente indesejável porque tornaria o composto metálico reciclado menos apropriado para uso como material de partida em um processo para a fabricação de um catalisador volumoso fresco. Acredita-se que a sílica produz complexos heteropoliácidos altamente solúveis com os metais do Grupo VIB, causando perda considerável de metais do Grupo VIB. É, portanto, preferido que a sílica seja removida de tal modo que a quantidade residual de sílica na torta de óxidos de metais do Grupo VIB precipitada obtida (na etapa d) seja menor do que cerca de 1,5%, de preferência menor do que cerca de 1%, mais preferivelmente menor do que cerca de 0,75%, e ainda mais preferivelmente, menor

do que 0,5% em peso (em relação à massa da torta precipitada).

Na rota de dissolução e também na de fusão prefere-se que a etapa de precipitação de sílica ocorra depois da etapa de oxidação porque então menos ácido é necessário para ajustar o pH, particularmente neste caso a quantidade de ácido para
5 reduzir o pH é relativamente baixa.

Na precipitação da torta de óxidos de metais do Grupo VIB (na etapa d), os íons do Grupo IIA (metais alcalino terrosos), de preferência íons de cálcio, são adicionados à solução de óxidos de metais alcalinos do Grupo VIB. Os íons de metais do Grupo IIA podem ser adicionados como cloretos, nitratos, e similares. A adição forma
10 sais de metais do Grupo VIB precipitados, por exemplo, molibdato de cálcio e tungstato de cálcio. Outros íons do Grupo IIA, por exemplo, Ba e Be também podem ser empregados. Com o propósito de obter um alto rendimento de recuperação de metais, prefere-se que a quantidade de íons do Grupo IIA seja escolhida em um excesso molar em relação aos óxidos de metais alcalinos do Grupo VIB. Rendimentos aceitáveis são
15 obtidos quando se usa um excesso de pelo menos cerca de 5 mol%. Com o propósito de obter um alto rendimento da recuperação de metais, o excesso é de preferência pelo menos cerca de 10 mol%, mais preferivelmente pelo menos cerca de 15 mol%, ainda mais preferivelmente pelo menos cerca de 20 mol%, e com a maior preferência, pelo menos cerca de 25 mol%. O excesso molar de íons do Grupo IIA é de preferência escolhido de
20 tal modo que a quantidade total de metais do Grupo VIB não precipitados no filtrado seja de preferência menor do que cerca de 200 ppm, mais preferivelmente menor do que cerca de 100 ppm. Nestes níveis não é necessário ter uma unidade separada de recuperação de metais do Grupo VIB, por exemplo, em uma coluna de troca iônica, o que é uma vantagem por razões econômicas e ambientais.

25 Durante a precipitação (na etapa d) o pH da solução é de preferência pelo menos cerca de 8 para a precipitação completa de tungstatos, e para a precipitação de molibdatos, opcionalmente em combinação com tungstatos, mais preferivelmente pelo menos cerca de 9, e ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 10.

Por causa da rota em fusão descrita acima, prefere-se usar um excesso de
30 enxofre para obter uma remoção ótima de um ou mais metais do Grupo VIII, e a solução

de metais do Grupo VIB obtida conterà, depois da etapa de oxidação, sulfatos. Em consequência, escolher um excesso de íons de metais do Grupo IIA na etapa de precipitação (d) resultará em precipitação de sulfatos de metais do Grupo IIA. Este precipitado pode criar um problema, pois ele pode causar o entupimento dos filtros nas etapas de filtração e lavagem. Este problema pode ser suficientemente resolvido e ao mesmo tempo obtendo um rendimento de recuperação de metais muito alto escolhendo o excesso molar do metal do Grupo IIA entre cerca de 10 e cerca de 25%. Pode ser obtido um rendimento da recuperação de metais entre cerca de 99,5% e 99,9%.

Outra modalidade do processo de acordo com a invenção compreende ainda uma etapa na qual o precipitado é lavado com uma base, de preferência um hidróxido alcalino, para converter sulfatos de Grupo IIA em hidróxidos do Grupo IIA. A vantagem é que este precipitado de hidróxidos do Grupo IIA não entope os filtros a jusante e, na etapa de transformação com ácido subsequente, pode ser completamente dissolvido e removido por lavagem e filtração. O precipitado da etapa (d) pode ser lavado ainda mais com ou sem adição de um hidróxido alcalino para remover quaisquer outros cátions remanescentes.

Na etapa de transformação com ácido, o precipitado do Grupo VIB é transformado pela adição de um ácido para formar um composto metálico sólido que compreende os metais do Grupo VIB. De preferência, o ácido é um ácido prótico com um ânion que não precipita com os metais do Grupo IIA e não forma complexos altamente solúveis em água com metais do Grupo VIB. De preferência, usa-se ácido clorídrico ou ácido nítrico. O ácido nítrico é mais preferido do que o ácido clorídrico porque ele não requer equipamentos especiais resistentes à corrosão.

Depois da etapa de transformação com ácido, o produto é de preferência filtrado e lavado. O filtrado pode ser reciclado para recuperar os metais do Grupo IIA.

Os processos da presente invenção podem obter uma recuperação maior do que cerca de 90%, ou mesmo mais do que cerca de 95% de metais do Grupo VIB. Entretanto, como os sólidos precisam ser lavados e o pH pode aumentar, algum metal pode ser perdido na etapa de lavagem. Reciclando o sobrenadante o rendimento da recuperação de metais pode ser melhorado.

Devido ao uso pretendido do composto de metal do Grupo VIB sólido obtido em um processo para a fabricação de catalisador fresco, depois da etapa de lavagem, o teor de metal do Grupo IIA no composto metálico sólido obtido deve ser abaixo de cerca de 5% em peso, de preferência abaixo de cerca de 3% em peso, mais preferivelmente 5 abaixo de cerca de 2% em peso, ainda mais preferivelmente abaixo de cerca de 1,5% em peso, e com a maior preferência, abaixo de cerca de 1,0% em peso ou mesmo abaixo de cerca de 0,5% em peso (calculado como óxido em relação ao peso total do composto de metal do Grupo VIB). Descobriu-se que os compostos de metais do Grupo VIB sólidos resultantes, particularmente quando têm um teor de metal do Grupo IIA abaixo de cerca 10 de 2% em peso, são muito apropriados para uso direto como matéria-prima em um processo para a preparação de um catalisador fresco, particularmente um catalisador volumoso.

Prefere-se em uma modalidade do processo, a etapa de transformação, a uma ou mais etapas de filtração, uma ou mais etapas de lavagem básica e as etapas 15 intermediárias opcionais de reobtenção de lama, sejam todas feitas em uma única unidade de equipamento de filtração, de preferência um filtro Nutsche.

O composto metálico sólido obtido é opcionalmente secado em uma temperatura abaixo de cerca de 120 °C, de preferência abaixo de cerca de 100 °C até um teor de água de preferência entre cerca de 5 e cerca de 70% em peso, de preferência 20 entre cerca de 30 e cerca de 60% em peso, e mais preferivelmente entre cerca de 40 e cerca de 50% em peso (determinado por perda na secagem por ignição em uma temperatura acima de cerca de 600 °C). Descobriu-se que a temperatura de secagem é crítica para o propósito de adequabilidade no uso pretendido como matéria-prima para a 25 preparação de um catalisador fresco. As condições brandas de secagem evitam o risco de formar óxidos de metais do Grupo VIB que não são suficientemente reativos e são efetivamente perdidos em um processo de preparação de um catalisador volumoso fresco.

Outra modalidade da presente invenção refere-se também a um composto de matéria-prima metálica sólida que compreende um ou mais metais do Grupo VIB, 30 obtível pelo processo de acordo com as modalidades descritas acima, e tendo a fórmula genérica H_2XO_4 , onde $X = W_{1-y}Mo_y$, onde y é entre 0 e 1. Particularmente, a invenção

refere-se a um composto de matéria-prima metálica sólida que compreende dois ou mais metais do Grupo VIB. Opcionalmente, o composto metálico sólido reciclado pode compreender ainda um metal do Grupo V metal, tal como nióbio ou vanádio.

Uma forma preferida do composto de matéria-prima metálica sólida para seu uso na fabricação de catalisador volumoso fresco é como uma lama que compreende entre cerca de 5 e cerca de 70% em peso de água, mais preferivelmente entre cerca de 30 e cerca de 60% em peso, e ainda mais preferivelmente entre cerca de 40 e 50% em peso (determinado por secagem em uma temperatura acima de cerca de 600 °C). Esta lama pode ser usada diretamente na fabricação de um catalisador fresco.

Alternativamente, o composto de matéria-prima metálica sólida pode estar em uma forma seca que é mais fácil de manusear e transportar, compreendendo de preferência pelo menos cerca de 7,5% em peso de água caso $y = 0$, e de preferência, pelo menos cerca de 11% em peso de água caso $y = 1$, mas em qualquer um dos dois casos, de preferência menos do que cerca de 30% em peso. O teor mínimo de água é para evitar o risco de formar óxidos de metais do Grupo VIB.

Outra modalidade da presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de um catalisador fresco, particularmente um catalisador fresco de hidrotratamento, usando o composto de matéria-prima metálica sólida descrito acima, de preferência compreendendo tungstênio e também molibdênio como metais do Grupo VIB.

Prefere-se que neste processo o carbonato de níquel seja reagido com um composto de ácido metálico sólido, de preferência compreendendo tungstênio e molibdênio como metais do Grupo VIB. De preferência, neste processo o pH é entre cerca de 4,5 e cerca de 7,5. As vantagens desta faixa de pH é que há uma perda mínima de metais, particularmente um pH mais alto do que cerca de 4,5 é escolhido com o propósito de reduzir a perda de níquel, e um pH abaixo de cerca de 7,5 é escolhido com o propósito de reduzir a perda de molibdênio. De preferência, a faixa de pH é entre cerca de 5 e cerca de 7. O composto metálico obtido tem uma acidez relativamente alta e por causa disto pode ser usado sem ajustes separados de pH em combinação com uma matéria-prima básica do Grupo VIII, de preferência hidróxido de níquel.

Na modalidade mais preferida do processo para a fabricação de um

catalisador volumoso, o composto de matéria-prima metálica sólida de um ou mais metais do Grupo VIB é reagido na presença de um solvente prótico, e ao mesmo tempo permanecendo pelo menos parcialmente no estado sólido durante o tempo inteiro da reação, com compostos que contêm metais do Grupo VIII dissolvidos ou não-dissolvidos.

- 5 Alternativamente, o composto metálico sólido de um ou mais metais do Grupo VIB de acordo com a invenção pode ser também dissolvido, de preferência em peróxido de amônio ou hidrogênio, combinado em solução com compostos que contêm metais do Grupo VIII e (co)-precipitados.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para recuperar um ou mais metais do Grupo VIB a partir de um catalisador que tem um ou mais metais do Grupo VIB e um ou mais metais do Grupo VIII, **caracterizado** pelo fato de que o processo compreende as etapas de:

(a) oxidar o um ou mais metais do Grupo VIB em um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB;

(b) separar os óxidos de metais do Grupo VIB do um ou mais metais do Grupo VIII;

(c) dissolver os óxidos de metais do Grupo VIB em água para produzir uma solução aquosa de um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB;

(d) precipitar o um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB da solução aquosa adicionando íons de metais alcalino terrosos (Grupo IIA) à solução aquosa;

(e) opcionalmente, filtrar e lavar o precipitado; e

(f) transformar o precipitado pela adição de um ácido para formar um composto metálico sólido que compreende um ou mais metais do Grupo VIB.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador é um catalisador volumoso.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que os íons de metais alcalino terrosos são íons de cálcio.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador volumoso compreende dois metais do Grupo VIB e resulta em um composto metálico sólido que compreende os dois metais do Grupo VIB.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que os dois metais do Grupo VIB são tungstênio e molibdênio.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador volumoso compreende apenas tungstênio como o único metal do Grupo VIB.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador volumoso compreende ainda um metal do Grupo V.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o metal do Grupo V é nióbio ou vanádio.

5 9. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador volumoso compreende níquel como o metal do Grupo VIII, e tungstênio e molibdênio como os metais do Grupo VIB.

10 10. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador volumoso é um catalisador volumoso gasto que compreende pelo menos 40% em peso de um ou mais metais do Grupo VIB e um ou mais metais do Grupo VIII (calculado como óxidos de metais em relação ao peso total do catalisador, não incluindo contaminantes) e 0,1 a 60% em peso de um ou mais materiais selecionados no grupo que consiste em materiais aglutinantes, outros catalisadores de hidroprocessamento, compostos de craqueamento, promotores
15 ácidos, ou misturas deles.

20 11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador é um catalisador gasto que contém enxofre e onde o catalisador é oxidado ustulando com um composto alcalino em uma temperatura de pelo menos cerca de 600 °C, formando desta forma óxidos de metais do Grupo VIB e sulfetos de metais do Grupo VIII que se separam em fases baseado em diferença de densidade, e são subsequente fisicamente separados, após o que os óxidos de metais alcalinos do Grupo VIB são subsequente dissolvidos em uma solução aquosa alcalina para produzir a solução aquosa de um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB.

25 12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que o composto alcalino é carbonato de sódio.

30 13. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado** pelo fato de que o teor de enxofre no catalisador gasto é ajustado para equivaler à quantidade molar do metal do Grupo VIB metal, de tal modo que a quantidade residual de metal do Grupo VIII no óxido de metal alcalino do Grupo VIB seja

menor do que cerca de 3 % em peso.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador gasto que conte enxofre é tratado para reduzir o teor de enxofre antes da etapa de ustulação.

5 15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **caracterizado** pelo fato de que a ustulação é realizada em um gás que contém oxigênio em uma temperatura abaixo de cerca de 750 °C.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado** pelo fato de que o gás é ar.

10 17. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador gasto que contém enxofre é misturado com catalisador oxídico para reduzir o teor de enxofre da mistura.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador oxídico é um catalisador rejeitado.

15 19. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador oxídico é um segundo catalisador gasto que foi oxidado separadamente a partir do primeiro catalisador gasto.

20 20. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a solução aquosa de um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB é oxidada adicionalmente com um agente oxidante.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato de que o agente oxidante é um peróxido.

25 22. Processo, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado** pelo fato de que o agente oxidante é adicionado à solução de óxidos de metais do Grupo VIB em uma quantidade tal que essencialmente todos os metais do Grupo VIB são convertidos para o estado de oxidação mais alto.

30 23. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda as etapas de primeiramente oxidar o catalisador volumoso em temperatura elevada na presença de um agente oxidante para remover enxofre e contaminantes orgânicos, colocar os óxidos de metais do Grupo VIB e

Grupo VIII obtidos em contato com uma solução aquosa de hidróxido alcalino para formar uma solução aquosa de compostos de metais do Grupo VIB dissolvidos e compostos de metais do Grupo VIII sólidos, e separar fisicamente os compostos de metais do Grupo VIII sólidos da solução aquosa.

5 24. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a oxidação é feita em um gás que contém oxigênio em uma temperatura abaixo de cerca de 680 °C.

 25. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende ainda uma etapa de remoção de sílica, onde a sílica é
10 precipitada baixando o pH da solução de óxidos de metais alcalinos do Grupo VIB pela adição de um ácido até um pH entre cerca de 7 e cerca de 11 em uma temperatura entre cerca de 50 e cerca de 95 °C.

 26. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a quantidade de íons do Grupo IIA está em um excesso molar em
15 relação ao total de óxidos de metais do Grupo VIB.

 27. Processo, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado** pelo fato de que a quantidade de íons do Grupo IIA está pelo menos em um excesso de 5 mol% em relação ao total de óxidos de metais do Grupo VIB.

 28. Processo, de acordo com a reivindicação 26, **caracterizado**
20 pelo fato de que o excesso molar de íons do Grupo IIA é tal que a quantidade total de metais do Grupo VIB não-precipitados seja menor do que cerca de 200 ppm.

 29. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o pH durante a precipitação é entre cerca de 7,5 e cerca de 10,5.

 30. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado**
25 pelo fato de que compreende ainda uma etapa de lavagem, onde o precipitado é lavado com uma base aquosa.

 31. Processo, de acordo com a reivindicação 30, **caracterizado** pelo fato de que a base aquosa é um hidróxido alcalino.

 32. Processo, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado**
30 pelo fato de que a quantidade de sulfato (SO_4) depois da lavagem do precipitado com

uma base aquosa é menor do que cerca de 0,5% em peso.

33. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o ácido na etapa de transformação é um ácido próico com um ânion que não precipita com os íons do Grupo IIA e não forma complexos solúveis em água com os metais do Grupo VIB.

34. Processo, de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado** pelo fato de que o ácido é ácido clorídrico ou ácido nítrico.

35. Processo, de acordo com a reivindicação 33, **caracterizado** pelo fato de que o precipitado é filtrado e lavado e o filtrado é reciclado.

36. Processo, de acordo com a reivindicação 35, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de transformação, etapa de transformação, a uma ou mais etapas de filtração, a etapa de lavagem básica e as etapas intermediárias opcionais de reobtenção de lama, são todas feitas em uma única unidade de equipamento de filtração.

37. Processo, de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato de que o equipamento de filtração é um filtro Nutsche.

38. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o composto metálico sólido obtido tem um teor de Grupo IIA abaixo de cerca de 5% em peso (calculado como óxido do Grupo IIA em relação ao peso total do composto metálico).

39. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o composto metálico sólido obtido é separado e secado sob condições brandas tais de modo a impedir a conversão do composto do Grupo VIB para um estado oxídico desidratado.

40. Processo, de acordo com a reivindicação 39, **caracterizado** pelo fato de que a condição de secagem é em uma temperatura abaixo de cerca de 120 °C.

41. Composto metálico sólido que compreende um ou mais metais do Grupo VIB, tendo a fórmula genérica H_2XO_4 , onde $X = W_{1-y}Mo_y$, onde y é entre 0 e 1, **caracterizado** pelo fato de que é obtido:

a) disponibilizando um catalisador que tem um ou mais metais do Grupo VIB e um ou mais metais do Grupo VIII;

b) oxidando o um ou mais metais do Grupo VIB para um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB;

5 c) separando o um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB do um ou mais metais do Grupo VIII;

d) dissolvendo o um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB em água para produzir uma solução aquosa de um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB;

10 e) precipitando o um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB da solução aquosa adicionando íons de metais alcalino terrosos (Grupo IIA) à solução aquosa;

f) opcionalmente filtrando e lavando o precipitado; e

15 g) transformando o precipitado pela adição de um ácido para formar o composto metálico sólido que compreende um ou mais metais do Grupo VIB.

42. Composto metálico sólido, de acordo com a reivindicação 41, **caracterizado** pelo fato de que compreende dois ou mais metais do Grupo VIB e opcionalmente compreendendo ainda um metal do Grupo V.

20 43. Composto metálico sólido, de acordo com a reivindicação 41, **caracterizado** pelo fato de que tem um teor de metal do Grupo IIA abaixo de cerca de 3% em peso (calculado como óxido do Grupo IIA em relação ao peso total do sólido).

25 44. Processo para a fabricação de um catalisador fresco, **caracterizado** pelo fato de que usa o composto metálico sólido de acordo com a reivindicação 41.

30 45. Processo, de acordo com a reivindicação 44, **caracterizado** pelo fato de que o composto metálico sólido é reagido na presença de um solvente prótico com compostos que contêm metais do Grupo VIII dissolvidos ou não-dissolvidos, e ao mesmo tempo, permanecendo pelo menos parcialmente no estado

sólido durante o tempo de reação inteiro.

46. Processo, de acordo com a reivindicação 45, **caracterizado** pelo fato de que o pH é entre cerca de 4,5 e cerca de 7,5.

5 47. Processo, de acordo com a reivindicação 46, **caracterizado** pelo fato de que o composto metálico sólido de um ou mais metais do Grupo VIB é dissolvido em peróxido de amônio ou hidrogênio dentro da solução com compostos que contêm metais do Grupo VIII e subsequente mente precipitado.

RESUMO

“PROCESSO PARA RECUPERAR UM OU MAIS METAIS DO GRUPO VIB A PARTIR DE UM CATALISADOR QUE TEM UM OU MAIS METAIS DO GRUPO VIB E UM OU MAIS METAIS DO GRUPO VIII; COMPOSTO METÁLICO SÓLIDO;PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE UM CATALISADOR FRESCO”.

A invenção refere-se a um processo para recuperar metais do Grupo VIB a partir de um catalisador, particularmente um catalisador volumoso gasto que compreende um ou mais metais do Grupo VIB e um ou mais metais do Grupo VIII. Além disso, a invenção se refere a um composto sólido de metais do Grupo VIB obténível pelo processo de acordo com a invenção, tendo a fórmula genérica H_2XO_4 , onde $X = W_{1-y}Mo_y$, onde y é entre 0 e 1, e seu uso em um processo para a fabricação de um catalisador fresco. O processo compreende as etapas de:

- (a) oxidar o um ou mais metais do Grupo VIB em um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB;
- (b) separar os óxidos de metais do Grupo VIB do um ou mais metais do Grupo VIII;
- (c) dissolver os óxidos de metais do Grupo VIB em água para produzir uma solução aquosa de um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB;
- (d) precipitar o um ou mais óxidos de metais do Grupo VIB da solução aquosa adicionando íons de metais alcalino terrosos (Grupo IIA) à solução aquosa;
- (e) opcionalmente, filtrar e lavar o precipitado; e
- (f) transformar o precipitado pela adição de um ácido para formar um composto metálico sólido que compreende um ou mais metais do Grupo VIB.