



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

(21) **PI 1004426-4 A2**



(22) Data de Depósito: 21/06/2010  
(43) Data da Publicação: 20/03/2012  
(RPI 2150)

(51) *Int.Cl.:*  
C22B 3/00  
C22B 23/00  
C22B 34/22  
C22B 34/34

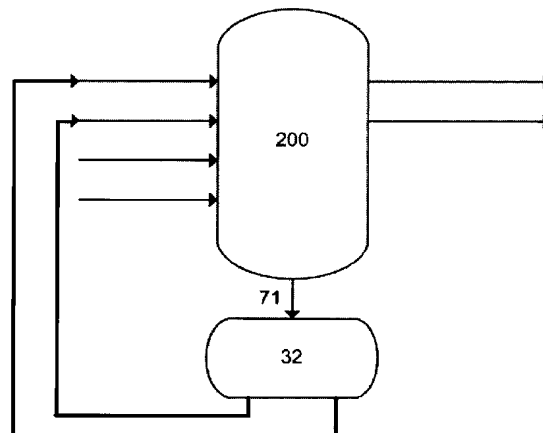
(54) **Título:** RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE EFLUENTE PESADO HIDROCONVERTIDO

(30) **Prioridade Unionista:** 21/01/2010 US 12/691.234

(73) **Titular(es):** Intevep, S.A.

(72) **Inventor(es):** Angel Rivas, Carlos Canelón, Edgar Lopez, Luis Zacarias

(57) **Resumo:** RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE EFLUENTE PESADO HIDROCONVERTIDO. Um processo de recuperação de metais para produtos pesados a partir de um processo de hidroconversão contendo resíduo não convertido e um material carbonáceo sólido contendo o metal do grupo 8-10, o metal do grupo 6 e de vanádio e/ou níquel é fornecido pela invenção.



## **RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE EFLUENTE PESADO HIDROCONVERTIDO**

### Fundamentos da Invenção

5 A invenção refere-se a um processo de recuperação de metais a partir de um produto pesado obtido por um processo de hidroconversão.

Os processos de recuperação de metais são frequentemente parte de processos de hidroconversão devido aos metais caros usados como catalisadores. Uma descrição completa do processo de hidroconversão que alimenta o processo de recuperação de metais aqui descrita como a invenção é divulgada em um pedido de patente co-pendente e de propriedade comum dos Estados Unidos que apresenta o número do protocolo do procurador 09-289-2.

10 Como parte do processo de recuperação de metais, um processo de separação de sólidos é usado para extrair as partículas finas da corrente que vem do processo de hidroconversão, um exemplo de tal processo é divulgado em uma patente US No. 15 4.732.664 de propriedade comum, em que as partículas sólidas são separadas do resíduo não convertido por aglomeração e posterior precipitação, o que diminui a combustão ou tamanho da unidade de oxidação térmica tornando o processo de recuperação menos caro.

20 Com relação ao catalisador e outra recuperação de metais, permanece a necessidade de métodos eficazes para recuperar esses metais de forma eficiente e sem a criação de outros subprodutos indesejáveis.

### Resumo da Invenção

25 De acordo com o processo de hidroconversão catalítica, um aditivo é misturado com a matéria-prima e uma de suas funções é capturar metais catalíticos e também metais de matéria-prima, e concentrá-los em uma corrente pesada ou material de resíduo não convertido que sai do reator de processo. Esta corrente pesada pode ser tratada para recuperar os metais. A corrente também pode ser processada em materiais tipo flocos. Estes flocos podem então ser processados para recuperar os metais catalíticos e outros metais nos flocos, que se originaram na matéria-prima, ou podem ser 30 comercializados. Isso vantajosamente permite que os metais sejam usados novamente no processo ou, de outra forma, vantajosamente eliminados.

35 De acordo com a invenção, uma corrente pesada de um processo de hidroconversão é obtida e usada como material de origem para o processo de recuperação de metais. O processo de hidroconversão compreende as etapas de alimentar uma matéria-prima pesada contendo vanádio e/ou níquel, alimentar uma emulsão catalítica contendo pelo menos um metal do grupo 8-10 e pelo menos um metal

do grupo 6, hidrogênio e um aditivo orgânico para uma zona de hidroconversão sob condições de hidroconversão para produzir um produto de hidrocarboneto melhorado e um material carbonáceo sólido contendo dito metal do grupo 8-10, dito metal do grupo 6 e dito vanádio. O produto ou apenas o material carbonáceo sólido sendo usado como

5 matéria-prima para o processo de recuperação de metais.

O aditivo usado no processo de hidroconversão é preferencialmente um aditivo orgânico, e pode preferencialmente ser selecionado do grupo consistindo em coque, negro de carbono, coque ativado, fuligem e combinações dos mesmos. As fontes preferidas de coque incluem, mas não estão limitadas a, coque de carvão pesado e o

10 coque produzido a partir da hidrogenação ou rejeição de carbono de resíduos virgens e assim por diante.

O aditivo pode ser vantajosamente usado em um processo para hidroconversão em fase líquida de matérias-primas, tais como frações pesadas tendo um ponto de ebulição inicial em torno de 500° C, um exemplo típico de que é um resíduo de vácuo.

No processo de hidroconversão, a matéria-prima é contatada na zona de reação com o hidrogênio, um ou mais catalisadores ultra-dispersos, um agente de enxofre e o aditivo orgânico. Embora o presente aditivo possa ser adequado em outras aplicações, um processo preferido é realizado em um reator trifásico de coluna bolhas com fluxo ascendente co-corrente. Neste cenário, o aditivo orgânico pode ser introduzido no

15 processo em uma quantidade entre cerca de 0,5 e cerca de 5,0% em peso em relação à matéria-prima e, preferencialmente, tendo um tamanho de partícula entre 0,1 e cerca de 2.000 µm.

Na realização do processo de hidroconversão como aqui descrito, o aditivo orgânico captura os metais do catalisador para o processo, por exemplo, incluindo metais catalíticos de níquel e de molibdênio, e também captura metais da matéria-prima, um exemplo típico disso é o vanádio, concentrando estes metais em um resíduo não convertido, que contém o material carbonáceo sólido, chamado Produto de Fundo do Separador quente (HSBP). Este resíduo não convertido pode ser processado em sólidos, por exemplo, em materiais tipo flocos contendo hidrocarbonetos pesados, o aditivo

25 orgânico e catalisador concentrado e metais em matéria-prima. Estes flocos são uma fonte valiosa de metais para a recuperação como discutido acima.

Um processo é fornecido para a recuperação de metais a partir de um material de partida compreendendo material carbonáceo sólido contido no resíduo não convertido de um processo de hidroconversão, usando seis diferentes esquemas.

#### Breve Descrição dos Desenhos

Uma descrição detalhada das modalidades preferidas da invenção segue com referência aos desenhos em anexo, em que:

A Figura 1 ilustra esquematicamente um processo de hidroconversão que cria uma alimentação para o processo de recuperação de metais;

5 A Figura 2 mostra o esquema 1 de um processo de recuperação de metais de acordo com a invenção;

A Figura 3 mostra o esquema 2 de um processo de recuperação de metais de acordo com a invenção;

10 A Figura 4 mostra o esquema de 3 de um processo de recuperação de metais de acordo com a invenção;

A Figura 5 mostra o esquema de 4 de um processo de recuperação de metais de acordo com a invenção;

A Figura 6 mostra o esquema 5 de um processo de recuperação de metais de acordo com a invenção;

15 A Figura 7 mostra o esquema de 6 de um processo de recuperação de metais de acordo com a invenção;

O Anexo 1 ilustra a unidade de recuperação de metais; e

O Anexo 2 e o Anexo 3 ilustram a micrografia das partículas de flocos moídos, antes e depois de serem lavados com tolueno, respectivamente

20 Descrição Detalhada

A invenção refere-se a um processo de recuperação de metais pesados a partir de um produto pesado obtido de um processo de hidroconversão, que usa um aditivo carbonáceo. O aditivo age como um capturador de catalisador e metais em matéria-prima e concentra-os em uma fase residual para extração posterior.

25 Seis diferentes esquemas de recuperação de metais são divulgados aqui como exemplos de recuperação de metais de acordo com a invenção. Todos estes agem em uma corrente 71 de produtos pesados, como mostrado nas Figuras 2-7.

30 A Figura 2 corresponde ao esquema 1 como referido aqui e usa uma torre de vácuo para o tratamento da corrente 71. A torre de vácuo 72 produz HHGO 73 e a corrente 74 que pode ser alimentada a uma unidade de moagem 75 para produzir flocos 76.

A Figura 3 corresponde ao esquema 2 como referido aqui e usa uma unidade de extração/adição de solvente 77 para tratar a corrente 71.

35 A Unidade 77 trata a corrente 71 e produz um produto pesado através da linha 78 para a torre de flash 80 e um produto mais leve através da linha 79 para a unidade de tratamento térmico 83.

A torre de flash 80 produz resíduos não convertidos 100 através da linha 82 e uma fração de reciclagem através da linha 81 de volta para a unidade 77.

A unidade de tratamento térmico 83 produz uma corrente rica em metais através da linha de 85 para a unidade de recuperação de metais 87 e um produto de gás através da linha 84 para a unidade de tratamento de gás 86.

A unidade de recuperação de metais 87 produz correntes ricas em metais específicos para serem recuperados, por exemplo, metavanadato de amônio ou AMV, na linha 88, heptamolibdato de amônio tetrahidratado ou AHM na linha 89 e acetato de níquel na linha 90.

A Figura 4 corresponde ao esquema 3 como referido aqui e usa uma unidade de destilação a vácuo 72 para tratar a corrente 71 e produzir HHGO através da linha 73 e uma corrente pesada 74 que é alimentada à unidade de moagem 75. O produto 76 como na modalidade da Figura 2 é encaminhado para um subseqüente uso ou venda como desejado e uma rica em metal é alimentada através de linha 91 através da unidade de adição/extração de solvente 77 de onde o processamento é conduzido similarmente ao que é descrito acima com respeito a Figura 3, que não é repetido aqui.

A Figura 5 corresponde ao esquema 4 conforme descrito aqui e usa um esquema similar ao da Figura 4. Como demonstrado, o processamento da corrente 71 é realizado como nas Figuras 2 e 4, e a corrente 74 é alimentada à unidade de moagem 75. A linha 91 da unidade de moagem 75, neste caso se conecta diretamente à unidade de tratamento térmico 83, sem unidade de adição/extração de solvente como na Figura 4. A partir da unidade 83, o processamento continua como discutido acima com relação às Figuras 3 e 4.

A Figura 6 corresponde ao esquema 5, como referido aqui, e mostra uma modalidade em que a corrente 74 é alimentada diretamente à unidade de adição/extração de solvente 77, o processamento continua como descrito acima com relação as Figuras 3 e 4.

A Figura 7 corresponde ao esquema 6 como referido aqui e mostra uma modalidade em que a corrente 74 da unidade de destilação à vácuo 72 é alimentada diretamente para uma unidade de tratamento térmico 83. O processamento da unidade 83 é como discutido acima com relação às Figuras 3-6.

Uma breve descrição do processo de hidroconversão é dada aqui usando a unidade 200 na Figura 1. Neste processo de hidroconversão, as matérias-primas contendo vanádio e/ou níquel, são contatadas com um catalisador que consiste em uma, duas ou mais emulsões (água em óleo) contendo pelo menos um metal do grupo 8-10 e pelo menos um metal do grupo 6, sob condições de hidroconversão, que pode incluir a

alta pressão parcial de hidrogênio e alta temperatura, e também um aditivo tendo uma destas finalidades, para concentrar os metais em sua superfície, tornando mais fácil processo de recuperação de metais.

5 Dentro da unidade 200, a conversão da matéria-prima ocorre e as saídas de fluxo da unidade 200 incluem uma corrente de produto incluindo uma fase de hidrocarboneto melhorada que pode ser separada em fase de líquido e fase de gás para o tratamento e/ou alimentação a uma unidade de recuperação de gás como desejado, um resíduo contendo o aditivo que pode ser solidificado ou separado em uma corrente rica em sólidos, para ser alimentado a uma unidade de recuperação de metais, e resíduo de 10 vácuo não convertido, que pode ser reciclado.

A matéria-prima para o processo de hidroconversão pode ser qualquer hidrocarboneto pesado e uma matéria-prima particularmente boa é resíduo de vácuo, que pode ter propriedades, tais como descritas na Tabela 1 abaixo:

**Tabela 1**

Propriedades	Unidade	
Destilação % LV		
ASTM D1160		
IBP	F (°C)	600-900 (315,5-482,2 °C)
Viscosidade a 210°F	cst	< 80000
API	-	1-7
Enxofre	%p	3 - 8
Nitrogênio	%p	< 2
Asfaltenos	%p	15-30
Carbono Conradson	%p	15-30
Metal (V+Ni)	ppm em peso	200-2000

15

As alimentações alternativas incluem, mas não está limitada a alimentação derivada de areias de alcatrão e/ou betume.

Para uma matéria-prima de resíduo de vácuo (VR), esta pode vir de uma unidade de destilação a vácuo (VDU), por exemplo, ou qualquer outra fonte adequada. Outras 20 alimentações semelhantes podem ser usadas, especialmente se forem de um tipo que podem ser melhoradas através de hidroconversão e contenham metais em matérias-primas, tais como vanádio e/ou níquel.

Conforme indicado acima, o aditivo é preferencialmente um aditivo orgânico, tais como coque, negro de carbono, coque ativado, fuligem, e combinações dos mesmos. 25 Estes materiais podem ser obtidos a partir de quaisquer de várias fontes e estão

prontamente disponíveis a um custo muito baixo. O aditivo orgânico pode ter, preferencialmente, um tamanho de partícula entre 0,1 e cerca de 2.000  $\mu\text{m}$ .

Os catalisadores usados são preferencialmente uma fase de metal, tal como divulgado no documento de patente co-pendente US 12/113,305. A fase de metal vantajosamente é fornecida como um metal selecionado dos grupos 8, 9 ou 10 da tabela periódica de elementos químicos, e um outro metal selecionado do grupo 6 da tabela periódica de elementos químicos. Estes metais também podem ser referidos como metais do grupo VIA e VIIIA ou metais do grupo VIB e VIIB em versões recentes da tabela periódica.

Os metais de cada classe são vantajosamente preparados em diferentes emulsões e estas emulsões são úteis como alimentação, separadas ou em conjunto, para uma zona de reação com uma matéria-prima.

O(s) metal(is) do grupo 8-10 pode(m) ser vantajosamente níquel, cobalto, ferro e combinações dos mesmos, enquanto que os metais do grupo 6 podem ser vantajosamente molibdênio, tungstênio e combinações dos mesmos. Uma combinação particularmente preferida de metais é de níquel e molibdênio.

Um processo de hidroconversão, tal como divulgado em um pedido de patente US depositado simultaneamente com o número de protocolo do procurador 09-289-2, pode usar mais do que dois dos metais mencionados. Por exemplo, dois ou mais metais do grupo 8, 9 ou 10 podem ser incluídos nas fases catalíticas das emulsões.

A(s) emulsão(ões) catalítica(s) e matéria-prima pesada podem ser alimentadas aos reatores, preferencialmente, em quantidades suficientes para fornecer uma razão de metais catalíticos para matérias-primas pesadas, em peso, de entre cerca de 50 e cerca de 1.000 ppm em peso.

O hidrogênio pode ser alimentado ao processo a partir de qualquer fonte adequada.

As condições reacionais podem ser tal como estabelecidas na Tabela 2 abaixo:

**Tabela 2**

Pressão do Reator	130-210 barg
Temperatura do Reator	430-470 °C
Taxa de Conversão	80% ou mais

De acordo com a invenção, em um processo de alimentação da lama, a unidade 200 recebe um resíduo de vácuo (VR). As partículas de aditivo podem ser adicionadas ao VR, em uma concentração entre 0,5-5% em peso relativamente à matéria-prima, e agitadas. A lama agitada é preferencialmente bombeada até uma pressão elevada,

preferencialmente mais de 200 barg por bombas de lama de alta pressão. A lama é também aquecida a uma temperatura elevada, preferencialmente acima de 400°C. A montante, as emulsões catalíticas, o agente de enxofre e o hidrogênio são injetados até a alimentação da lama. Depois de um forno de lama para o aquecimento da lama mais hidrogênio pode ser adicionado se necessário.

A mistura total de VR, aditivo orgânico, emulsões catalíticas, agente de enxofre e hidrogênio é introduzida no reator e profundamente hidroconvertida em materiais mais leves desejado. A maioria dos materiais hidroconvertidos é separada como vapor em um separador de alta pressão e alta temperatura e o vapor pode ser enviado para uma unidade posterior para hidrotreatamento e adicionalmente para hidrocraqueamento, conforme necessário.

Entretanto, o produto de fundo do separador (HSBP), sob a forma de um líquido de lama pesada, corrente 71 da Figura 1, pode ser enviado para uma unidade de destilação a vácuo para recuperar, sob vácuo, HHGO (gasóleo não convertido pesado) que pode ser usado na preparação de emulsão e o resíduo de fundo restante final, que é o resíduo não convertido, que pode ser enviado para diferentes tipos de processos onde o mesmo pode ser convertido em um material sólido. Uma dessas unidades pode ser uma unidade de moagem 75 em que o resíduo de fundo pode ser solidificado. Estes flocos resultantes podem vantajosamente ter uma composição mostrada na tabela 3.

**Tabela 3**

Estado Físico e Aparência	Sólido Frágil
API	-5 – (-14,4)
Cor	Negro brilhante
Volatilidade	Desprezível a temperatura ambiente
Ponto de Ebulição	Maior que 500 °C
Densidade a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	900 - 1350
Tolueno Insolúvel % p	5 – 40
Asfaltenos (IP-143) % p	30 – 50, preferencialmente 30 - 40
Heptano Insolúvel (% p)	28 – 50
Resíduo de Carbono (Método Micron) %p	22 – 55
Molibdênio Ppm em peso	1500 - 5000
Vanádio ppm em peso	1400 - 6500
Níquel ppm em peso	50 - 3000
Teor de Carbono %p	85 – 93
Teor de Hidrogênio %p	5 – 9

Razão Carbono/Hidrogênio	10 – 17	
Nitrogênio total %p	1,0 – 2,5	
Enxofre % p	2,2 – 2,7	
VGO (%)	6 - 14	
Cinzas	0,2 – 2,0	
Matéria Volátil % p: 61,4	60 – 80	
Valor de Aquecimento BTU/Lb	15700 – 16500	
Umidade % p :	0 – 8,00	
Índice de Dureza (HGI)	50 – 68	
Ponto de Amolecimento °C :	110 – 175	
Viscosidade Cinemática a 275°F cSt	13.000 – 15.500	
Ponto de Fulgor °C	300 – 310	
Ponto de Fluidez °C	127	
Destilação simulada (D-7169)	%OFF(%p)	T (°C)
	IBP	442,9
	1	445,6
	5	490,7
	10	510,9
	15	527,0
	20	541,9
	25	557,7
	30	574,9
	40	618,9
	50	668,5
	58	715,0

Os produtos de fundo do separador quente podem ter diversos usos, vários exemplos não limitantes dos quais serão discutidos abaixo.

- 5 Os flocos produzidos, conforme descrito na Figura 2, contendo aditivos orgânicos remanescentes e também os metais catalíticos e metais da matéria-prima que são capturados pelo catalisador de acordo com o processo da presente invenção, podem ser fornecidos aos consumidores como uma fonte de metais úteis, ou podem ser usados como combustíveis, ou podem ser tratados para a extração dos metais para a reutilização como catalisador de processo e semelhantes.

Para o processo de extração de metal, a alimentação selecionada (flocos ou produtos de fundo da torre de destilação a vácuo) é convertida em uma forma a partir da qual os metais podem ser recuperados. A recuperação dos metais deve ser realizada em um processo de dois estágios. O primeiro estágio é para a concentração de metais e o segundo, para extração de metais catalíticos e metais de origem como o vanádio.

Qualquer processo adequado de concentração de metais a partir da corrente 71 da Figura 1 pode ser usado e o tratamento térmico e/ou extração com solventes são preferidos.

No caso em que os materiais de partida são os resíduos resultantes não convertidos de sólidos e produtos carbonáceos sólidos (corrente 71 da Figura 1) a partir do processo de hidroconversão divulgado, estes materiais são primeiramente preferencialmente convertidos em cinzas.

Qualquer tratamento térmico adequado pode ser usado no conjunto térmico (unidade 83 nas modalidades das Figuras 3, 4, 5, 6 e 7), por exemplo, expondo-os a alta temperatura para queima de hidrocarbonetos e outros materiais deixando as cinzas e os metais para tratamento adicional.

Em uma modalidade, o tratamento térmico é realizado de forma suficiente para remover pelo menos 50% em peso de carbono ou material de hidrocarbonetos presentes no efluente pesado do processo de hidroconversão.

A fim de maximizar a remoção de hidrocarbonetos do efluente pesado do processo de hidroconversão sem alterar as concentrações dos metais Mo, Ni e V, é vantajoso a realização da ustulação em temperaturas relativamente baixas.

Depois da unidade 83 um tratamento de gases 86 deve ser realizado na corrente 84 para remover enxofre e óxidos de nitrogênio, por exemplo, usando unidades de dessulfurização de gases de combustão e DeNox.

O calor gerado pela unidade de 83 pode ser vantajosamente usado para gerar vapor para uso na refinaria e/ou para gerar energia a partir de vapor de alta pressão.

Como descrito acima, um outro processo preferido para concentrar metais é a extração/adição de solventes. Um meio de extração é empregado para a extração/separação do óleo não convertido a partir do aditivo. Em uma modalidade, o meio de extração é uma composição que compreende uma mistura de solventes ou um solvente de densidade específica leve tal como, por exemplo, xileno, benzeno, tolueno, querosene, produtos reformados (aromáticos leves), nafta leve, nafta pesada, óleo de ciclo leve (LCO), óleo de ciclo médio (MCO), propano, materiais da faixa de ebulição do diesel e semelhantes.

Quando a adição/extração de solvente é usada um óleo residual pode ser recuperado e reciclado para a unidade 200 na Figura 1.

O segundo estágio compreende uma lixiviação ácida ou básica.

Depois do processo de recuperação de metais, os metais recuperados podem ser usados para gerar um catalisador fresco ou podem ser vendidos.

A unidade de adição/extração de solvente 77 permite não apenas a remoção de asfaltenos, mas também a remoção de partículas muito finas.

Em uma modalidade, a lavagem/mistura com solvente (ou seja, extração por solvente) é feita em um tanque separado.

Para a separação das fases de sólido e de líquido, qualquer técnica conhecida na arte pode ser empregada incluindo, mas não limitada a, dispositivos para sedimentação por força centrífuga intensificada, tais como centrífugas, centrífugas de filtração, centrífugas decantadoras e separadores ciclônicos.

Depois da unidade 77, o solvente pode ser recuperado usando uma torre de flash (unidade 80 nas Figuras 3, 4 e 6), em que o solvente e o resíduo não convertidos são separados, e o solvente pode ser reciclado para a unidade 77 e o resíduo não convertido pode ser reciclado para a unidade 200, ou reciclado para o refinamento ou ser, de outro modo, vantajosamente eliminado.

Naturalmente, os metais a serem recuperados incluem não apenas os metais catalíticos usados no processo, mas também certos metais, tal como o vanádio, que são nativos para a matéria-prima.

Os materiais resultantes da unidade 77 são primeiramente, preferencialmente convertidos em cinzas, por exemplo, pela sua exposição a alta temperatura (83) para queimar hidrocarbonetos e outros materiais deixando as cinzas e metais para tratamento adicional na unidade 87, tendo como resultado metavanadato de amônio (88), heptamolibdato de amônio (89) e acetato de níquel (90).

O termo "extrair" pode ser usado de forma intercambiável com "separar" ou "recuperar" (ou variações gramaticais dos mesmos), denotando a separação de óleo pesado a partir do aditivo e do catalisador.

Passando agora ao Anexo 1, um processo específico adicional é ilustrado para a recuperação de metais a partir das cinzas e/ou material carbonáceo sólido contendo tais metais. Estas matérias-primas de partida para o processo de recuperação de metais podem ser um dos produtos finais do processo discutido acima, ou outros processos similares, que produzem materiais similares.

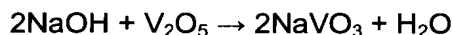
Como mostrado no Anexo 1, o material de partida (corrente 85) pode ser cinza ou coque.

### Processo de Extração de Vanádio

A alimentação (linha 85) é alimentada ao tanque de lama 102 para torná-la uma lama usando água fresca (linha 101) e misturada com líquidos regenerados (linha 157), a partir do tanque de armazenamento de líquidos regenerados 156.

5 A alimentação de lama (linha 103) é transferida para o tanque de lixiviação de vanádio 105. No tanque de lixiviação o vanádio é lixiviado em solução de hidróxido de sódio (linha 104), com uma concentração entre 20 a 60% em peso e mais preferencialmente na faixa de 40 a 55% em peso. Além disso, é necessário adicionar uma pequena quantidade de solução de peróxido de hidrogênio (linha 104) para a lama  
10 de lixiviação para garantir que o vanádio permanece no estado de oxidação correto.

O pH do processo de lixiviação deve ser mantido entre 5 e 10, e mais preferencialmente na faixa de 8 a 9. A temperatura de lixiviação é mantida entre 10 e 40°C, e mais preferencialmente, na faixa de 25 a 35°C. O níquel permanecerá em uma forma insolúvel. A reação entre o hidróxido de sódio e o pentóxido de vanádio para  
15 produzir metavanadato de sódio é mostrada abaixo:



A lama (linha 106) vai para o filtro de lixiviação 108 para separar o sobrenadante dos sólidos insolúveis. Água de lavagem (linha 107) é alimentada ao filtro 108 para remover metais arrastados do bolo de filtração de carbono/níquel. Tanto os sólidos  
20 quanto a água de lavagem são transferidos através da linha 109 para o tanque de lama 129 na seção de extração de níquel. O sobrenadante (linha 110), rico em vanádio e molibdênio, será bombeado para o tanque de precipitação 113 de metavanadato de amônio (AMV)

O vanádio é precipitado como AMV pela adição de uma solução de sulfato de amônio (linha 111) com uma concentração entre 10 e 50 % em peso e mais preferencialmente na faixa de 20 a 40% em peso. Além disso, uma solução de hidróxido de sódio e solução de ácido sulfúrico (linha 112) pode ser necessária para ajustar o pH. A temperatura de precipitação é mantida entre 5-30°C e mais preferencialmente na faixa de  
25 7 a 15°C. A reação de precipitação é mostrada abaixo



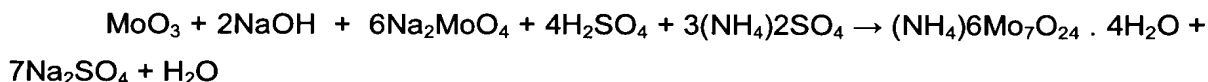
O AMV sólido na linha 114 é recuperado no filtro AMV 116 pela lavagem do mesmo com água limpa e fria (linha 115) para remover filtrado arrastado do bolo. A linha 117 consiste em produto AMV e lavagens do filtro. O sobrenadante (linha 118) rico em molibdênio e vanádio residual é transferido para o tanque de precipitação 122 de  
35 heptamolibdato de amônio tetrahidratado (AHM).

### Processo de Extração de Molibdênio

Os óxidos de molibdênio contidos no sobrenadante são dissolvidos em solução alcalina (linha 119) com uma concentração entre 30 e 60% em peso e mais preferencialmente na faixa de 40 a 55% em peso. Nesta condição, o ânion molibdato simples é produzido.

O pH da solução alcalina resultante no tanque 122 é reduzido pela adição de uma solução de ácido sulfúrico (linha 120) com uma concentração entre 10 e 60% em peso, e mais preferencialmente, na faixa de 35 a 55% em peso. Nesta condição, a primeira espécie a ser formada é o heptamolibdato ao invés de qualquer um dos ânions menores.

O molibdênio é precipitado como heptamolibdato de amônio tetra hidratado (AHM) pela adição de uma solução de sulfato de amônio (linha 121) com uma concentração entre 10 e 50% em peso e mais preferencialmente na faixa de 20 a 40% em peso. A temperatura de precipitação é mantida entre 0 e 30°C e mais preferencialmente na faixa de 5 a 15°C. As reações de precipitação são mostradas abaixo

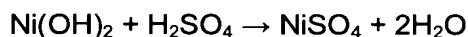


O AHM sólido (linha 123) é recuperado no filtro de AHM 125 pela lavagem com água limpa e fria (linha 124) para remover o filtrado arrastado do bolo. A linha 126 consiste em produto de AHM e lavagens do filtro. O sobrenadante (linha 127) com vanádio residual e molibdênio é transferido para a unidade de troca iônica 152 onde uma solução de hidróxido de sódio (linha 150) e uma solução de ácido sulfúrico (linha 151) são usadas como regeneradoras. O efluente resultante (linha 153) é enviado para o sistema de tratamento de efluente, enquanto o líquido regenerado (linha 155) é bombeado para o tanque de armazenamento de líquidos regenerados 156.

### Processo de Extração de Níquel

O carbono, níquel, vanádio e molibdênio residual (linha 109) do filtro 108 são alimentados a um tanque de repolpação 129 e misturados com água fresca (linha 128).

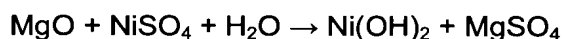
O resultante (linha 130) do tanque de repolpação 129 é transferido para o tanque de lixiviação de níquel 132 onde é lixiviado com solução de ácido sulfúrico (linha 131), com uma concentração entre 10 e 60% em peso e mais preferencialmente na faixa de 35 a 55% em peso para a produção de sulfato de níquel (linha 133). A temperatura de lixiviação é mantida entre 10 e 40°C e mais preferencialmente na faixa de 25 a 35°C. A reação de lixiviação de níquel é mostrada abaixo:



Os produtos da reação (linha 133) são filtrados através do filtro de lixiviação 135 para separar o sobrenadante do produto de carbono insolúvel. A água de lavagem (linha

134) para limpar os vestígios de metais arrastados do carbono é alimentada ao filtro 135. Tanto os sólidos (principalmente carbono, e quantidades residuais de níquel, vanádio e molibdênio) quanto a água de lavagem compõem a corrente de produto de carbono que deixa a planta (linha 136). A linha de sobrenadante (137), contendo uma solução rica em níquel e quantidades residuais de carbono, vanádio e molibdênio, é transferida para o tanque de precipitação de níquel 139.

O níquel é precipitado a partir do filtrado como hidróxido de níquel com lama de óxido de magnésio (linha 138) no tanque de precipitação de níquel 140. Além disso, alguma solução de hidróxido de sódio (linha 139) pode ser necessária para ajustar o pH. A temperatura de precipitação é mantida entre 40 e 70°C e mais preferencialmente na faixa de 55 a 65°C. A reação de precipitação é mostrada abaixo:



O hidróxido de níquel sólido (linha 141) é recuperado no filtro de níquel 143 pela lavagem com água limpa e fria (linha 142) para remover o filtrado arrastado do bolo. A linha 144 consiste na precipitação de hidróxido de níquel e nas lavagens do filtro. O sobrenadante (linha 149) com quantidades residuais de níquel, vanádio e molibdênio é transferido para a unidade de troca iônica 152.

O hidróxido de níquel (linha 144) é transferido para o tanque de re-lama de níquel 147, onde a água (linha 145) e de ácido acético 100% em peso (146) são adicionados para produzir o produto final, acetato de níquel tetrahidratado (linha 148). A reação é mostrada abaixo



Deve ser observado que outras soluções e materiais podem ser usados no lugar daqueles divulgados para lixiviação e precipitação de materiais como discutido, bem dentro do amplo escopo da presente invenção.

#### **EXEMPLO 1 - Extração por Solvente**

Este exemplo ilustra a capacidade de captura de metais do aditivo de carbono.

Neste exemplo, o material tipo flocos contendo o resíduo de vácuo não convertido e o aditivo orgânico remanescente foi usado para quantificar o teor de metais e o balanço de massa de metais do processo de hidroconversão.

Neste exemplo, o aditivo orgânico remanescente foi separado pelo uso de um procedimento de desfragmentação com tolueno como solvente. Seguindo o esquema representado na Figura 2, os flocos foram gerados na unidade 75 e o experimento seguinte foi conduzido.

Foram dissolvidos 10,00 g de flocos em 100 ml de tolueno quente, esta mistura foi então centrifugada a 1500 rpm por 20 minutos para separar o resíduo não convertido do

aditivo. Os sólidos foram decantados e lavados usando extração Soxhlet com tolueno, que é um método de extração contínua pelo qual o solvente fresco flui continuamente através do composto a ser extraído. Depois disso, os sólidos foram secos em um forno a vácuo por duas horas a 130°C. O resíduo de vácuo não convertido foi recuperado pela evaporação do tolueno. Neste exemplo a quantidade de sólidos secos foi de 4,9 g.

O Anexo 2 e o Anexo 3 mostram a micrografia das partículas antes e depois de serem lavadas com tolueno.

Finalmente, o teor de metal em sólidos e no resíduo de vácuo não convertido foi determinado por plasma indutivamente acoplado (ICP), acoplado a um OES. A Tabela 4 mostra o teor de flocos de Mo, Ni e V, aditivos e resíduos de vácuo não convertido.

**Tabela 4. Concentrações de metais nos Flocos, Aditivos e Resíduos de Vácuo Não - Convertidos**

	Mo	Ni	V	Fe
Análise de Flocos (ppm p)	1977	1183	2103	459
Análise de Aditivo Sólido seco (ppm p)	3812	2790	3984	822
Metal Calculado nos Sólidos <sup>a</sup> Secos (ppm p)	1868	1367	1952	403
Razão <sup>b</sup> de recuperação de metal	94,5	115,6	92,8	87,8
Resíduos de Vácuo não convertido (ppm p)	< 0,5	65	65	< 5,0
<b>Condições Experimentais</b>				
Solvente (g)	Tolueno			
Flocos Medidos (g)	10,00			
Sólidos Medidos (g)	4,90			

<sup>(a)</sup> Metais Calculados em sólidos secos = \* Análise de sólidos Secos, Sólidos Secos Medidos (g) / Flocos Medidos (g). <sup>(b)</sup> Alguns rendimentos acima de 100% - dentro do erro experimental.

### EXEMPLO 2 - Tratamento de Oxidação Térmica

Este exemplo ilustra um tratamento de oxidação térmica para concentrar os metais.

Neste exemplo, o mesmo material tipo flocos, como descrito no Exemplo 1, que contém o resíduo de vácuo não convertido e os aditivos orgânicos remanescentes foram usados e o seguinte experimento foi realizado para o tratamento de oxidação térmica.

Os teores de C, H, N e S nos flocos foram determinados (Tabela 5).

**Tabela 5. Teores de C,H, N e S nos Flocos**

	C (%p)	H (%p)	N (%p)	S (%p)
Análises de Flocos (ppm em peso)	87,34	6,52	1,78	1,78
Desvio padrão	0,5813	0,0436	0,0212	

Um forno tubular de Lenton (Leton thermal Designs - LTD) que pode operar até 1200 °C foi usado para ustulação em larga escala dos flocos. Aproximadamente 150 g de flocos foram colocados no meio de um tubo de quartzo e lã de vidro foi usada para mantê-los. O tubo de quartzo era de 1m de comprimento e tinha um diâmetro interno de 5,5 centímetros. O tubo foi inserido no forno tubular e a amostra foi aquecida da temperatura ambiente a 500°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min em uma atmosfera de nitrogênio. Em seguida, o fluxo de gás foi comutado com o ar e a temperatura foi mantida constante em aproximadamente 500°C por 20-22 horas. As cinzas resultantes foram passadas por uma peneira de 53 microns para remover as partículas não-queimadas de flocos e qualquer lã de vidro residual usada para manter o betume no centro do tubo de quartzo.

As análises de ICP foram realizadas no carvão obtido a 500°C após 1,5 horas em nitrogênio nas cinzas obtidas a 500°C após 20 horas no ar (Tabela 6). Todas as amostras de cinzas foram peneiradas abaixo de 53 microns antes de realizar as análises de ICP. Diferentes amostras foram produzidas a 500°C em ar por 20-22 horas a partir de diferentes bateladas de flocos.

Testes adicionais também foram realizados em condições de oxidação térmica que envolveu o aquecimento das cinzas (produzido por ustulação dos flocos de 500°C por 20-22 horas) a 5 °C/min e mantendo a temperatura final por uma hora.

**Tabela 6 - Concentrações dos Metais nas Cinzas após a Ustulação e Após a Oxidação Térmica nos Fornos Tubulares**

	Mo (ppm em peso)	Ni (ppm em peso)	V (ppm em peso)
Análises de Flocos	1977	1183	2103
Carvão do reator tubular a 500°C por 1,5 hora em N <sub>2</sub>	4197	2096	3826
Desvio Padrão	121	31	68
Cinzas do reator tubular a 500°C por 20 hora no ar	200965	99155	199374
Desvio Padrão	9786	4863	10422
Cinzas do forno tubular T baixo a 900°C por 1 hora no ar	221000	172721	202741
Desvio Padrão	4332	2079	2832

A partir desses resultados (Tabela 6) é evidente que um aumento significativo da concentração de metais nas cinzas foi alcançado.

### **EXEMPLO 3 - Extrações de Metais**

Seguindo o esquema representado no Anexo 1, a seguinte experimentação foi feita.

#### Lixívia do Estágio 1 – Lixívia de Molibdênio e Vanádio

O hidróxido de sódio foi selecionado como agente de lixiviação.

A lixiviação foi realizada usando 150% de quantidade estequiométrica de solução de hidróxido de sódio mediante as seguintes condições experimentais (Tabela 7).

**Tabela 7. Condições Experimentais para Lixiviação**

Temperatura	20°C
Razão de Sólido:Líquido	1:10 g/mL
Tempo de Mistura	2 horas

A lama foi então filtrada.

Os sólidos retidos pelo filtro foram lavados completamente com água e secos até peso constante a 105°C. O sobrenadante (água de lavagem adicional) e sólidos insolúveis foram analisados quanto ao teor de metal e pesados para possibilitar que o equilíbrio de metais fosse completado.

O equilíbrio de metal sobre o primeiro processo de lixiviação mostrou que 97,43 %p do molibdênio e 97,30 %p de vanádio foram lixiviados na solução.

Os sólidos insolúveis continham 2,55 %p do total de molibdênio e 2,80 % do total de vanádio.

O equilíbrio dos metais apresentados na Tabela 8 abaixo mostra a separação entre sólidos e líquidos (sobrenadantes) em percentagem do total de metais na alimentação.

**Tabela 8. Equilíbrio de Metais – Lixívia de Estágio 1**

	Sólido (%p)	Sobrenadante (%p)
Molibdênio	2,55	97,43
Vanádio	2,80	97,30
Níquel	99,98	0,01

#### Precipitação Metavanadato de Amônio

A separação de vanádio do molibdênio é alcançada pela precipitação seletiva. O metavanadato de amônio (AMV) é produzido pela adição de sulfato de amônio para um licor abundante em pH 7.8.

O experimento foi realizado usando o sobrenadante do primeiro processo de lixiviação como descrito anteriormente à temperatura ambiente, com um tempo de residência de 12 horas. A lama foi então filtrada. Os sólidos retidos pelo filtro foram completamente lavados com água e seca até peso constante a 50°C. O sobrenadante (água de lavagem adicional) e sólidos insolúveis foram analisados quanto ao teor de metais pesados para possibilitar que o equilíbrio de metais fosse completado.

O equilíbrio dos metais apresentado na Tabela 9 abaixo mostra a separação entre sólidos e líquidos (sobrenadantes) em percentagem do total dos metais na alimentação.

**Tabela 9. Equilíbrio de Metais – Precipitação de Metavanadato de Amônio**

	Sólido (%p)	Sobrenadante (%p)
Molibdênio	1,03	98,43
Vanádio	97,20	2,64
Níquel	46,00	50,99

#### Precipitação Heptamolibdato de Amônio

O molibdênio é precipitado da solução como heptamolibdato de amônio (AHM), pela adição de sulfato de amônio em condições ácidas.

O experimento foi realizado usando o sobrenadante do primeiro processo de lixiviação conforme descrito anteriormente à temperatura ambiente, com um tempo de residência de 12 horas.

A lama foi então filtrada. Os sólidos retidos pelo filtro foram completamente lavados com água e secos até peso constante a 50°C. O sobrenadante (água de lavagem adicional) e sólidos insolúveis foram analisados quanto ao teor de metais pesados para possibilitar que um equilíbrio de metais fosse completado.

O equilíbrio dos metais apresentado na Tabela 10 abaixo mostra a separação entre sólidos e líquidos (sobrenadantes) em percentagem do total dos metais na alimentação.

**Tabela 10. Equilíbrio de Metal para a Precipitação de Heptamolidato de Amônio**

	Sólido (%p)	Sobrenadante (%p)
Molibdênio	98,83	1,13
Vanádio	82,11	17,32
Níquel	0,00	9,99

Lixívia do Estágio 2 – Lixívia de Níquel

Os sólidos recolhidos do primeiro estágio de lixiviação continham todo o carbono e níquel juntamente com traços de vanádio e molibdênio. Propõe-se a lixiviação de níquel em solução com uma solução de ácido sulfúrico fraco.

O níquel formará um sulfato solúvel de sulfato de níquel, ( $\text{Ni}_2\text{SO}_4$ ).

- 5 A lixiviação foi realizada usando 110% da quantidade estequiométrica de solução de ácido sulfúrico sob condições experimentais como listadas na Tabela 11 abaixo:

**Tabela 11. Condições Experimentais para Lixiviação**

Temperatura	20°C
Razão de Sólido:Líquido	1:10 g/mL
Tempo de Mistura	2 horas

- 10 O molibdênio e vanádio devem permanecer na fase sólida na medida em que eles são insolúveis em ácidos fracos em baixas temperaturas quando no seu estado completo de oxidação. Qualquer molibdênio e vanádio não oxidado será lixiviado em solução juntamente com o níquel e pode co-precipitar com o hidróxido de níquel. A Tabela 12 mostra os resultados.

**Tabela 12. Equilíbrio de Metais para a Lixiviação de Sulfato de Níquel**

	Sólido (%p)	Sobrenadante (%p)
Molibdênio	91,41	3,27
Vanádio	89,15	5,66
Níquel	0,27	99,71

15

A falta de vanádio e molibdênio observada na corrente de níquel (sobrenadante) é consistente com o conceito de que os metais estão presentes nos estados completos de oxidação. Isso é de se esperar dado que a cinza foi produzida pela oxidação térmica e é uma vantagem importante.

20

#### Precipitação de Hidróxido de Níquel

O níquel foi recuperado a partir do sobrenadante recuperado durante o processo de lixiviação de níquel (descrito anteriormente) através da adição de óxido de magnésio e hidróxido de sódio para precipitar o hidróxido de níquel.

25

A precipitação do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ocorre mais favorável em uma temperatura de cerca de 50 °C e um pH > 8. Isso foi tomado como a base para estes experimentos. Um tempo de residência de 12 horas foi selecionado.

A lama foi então filtrada. Os sólidos retidos pelo filtro foram completamente lavados com água e secos até peso constante a 105 °C.

O sobrenadante (água de lavagem adicional) e os sólidos insolúveis foram analisados quanto ao teor de metais e pesados para possibilitar medidas desejadas tal como o equilíbrio metal desejado para ser completado. Estes exemplos demonstram que os metais dos flocos podem ser recuperados de forma eficaz e eficiente de acordo com a invenção.

5 A presente divulgação é fornecida em termos de detalhes das concretizações preferidas. Também deve ser apreciado que essas modalidades específicas são fornecidas para propósitos ilustrativos e que as modalidades descritas não devem ser interpretadas de forma alguma para limitar o escopo da presente invenção, que em vez  
10 disso é definido pelas reivindicações apresentadas abaixo.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a recuperação de metais a partir de um material de partida, compreendendo material carbonáceo sólido e resíduo não convertido a partir de um processo de hidroconversão, **caracterizado** pelo fato de que compreende as etapas de:

5 converter o material de partida em cinzas contendo os metais a serem recuperados, os metais sendo selecionados do grupo consistindo em vanádio, metais do grupo 8-10 e metais do grupo 6;

10 lixiviar as cinzas com uma solução de lixiviação para formar um primeiro sólido contendo o metal do grupo 6 e material sólido carbonáceo e um sobrenadante contendo o vanádio e metais do grupo 8-10;

misturar o sobrenadante com uma solução de sulfato de amônio para produzir um precipitado contendo o vanádio e um sobrenadante adicional contendo os metais do grupo 8-10; e

15 misturar o sobrenadante adicional com uma solução de sulfato de amônio e uma solução de ácido sulfúrico para produzir um segundo sólido contendo metais do grupo 8-10.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o metal do grupo 8-10 é selecionado a partir do grupo que consiste em níquel, cobalto, ferro e combinações dos mesmos.

20 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o metal do grupo 6 é selecionado a partir do grupo que consiste em molibdênio, tungstênio e combinações dos mesmos.

25 4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o material de partida compreende flocos de um material carbonáceo sólido contendo o metal do grupo 8-10, o metal do grupo 6 e vanádio.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que os flocos têm um teor de carbono entre 85 e 93% em peso.

30 6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que compreende adicionalmente misturar o primeiro sólido com uma solução de ácido sulfúrico para produzir um produto de carbono sólido e um sobrenadante contendo o metal do grupo 6; e misturar o sobrenadante com uma solução de hidróxido de sódio e uma solução de óxido de magnésio para produzir um sólido contendo o metal do grupo 6.

35 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que compreende adicionalmente a etapa de misturar os sólidos contendo o metal do grupo 6 com ácido acético para produzir um produto de acetato de metal do grupo 6.

8. Processo para a recuperação de metais a partir de um material de cinzas contendo os metais a serem recuperados, os metais sendo selecionados a partir do grupo consistindo em vanádio, metais do grupo 8-10 e metais do grupo 6, **caracterizado** pelo fato de que compreende as etapas de:

5           lixiviar as cinzas com uma solução de lixiviação para formar um primeiro sólido contendo metal do grupo 6 e material sólido carbonáceo e um sobrenadante contendo o vanádio e os metais do grupo 8-10;

10           misturar o sobrenadante com uma solução de sulfato de amônio para produzir um precipitado contendo o vanádio e um sobrenadante adicional que contém os metais do grupo 8-10, e

            misturar o sobrenadante adicional com uma solução de sulfato de amônio e uma solução de ácido sulfúrico para produzir um segundo sólido contendo os metais do grupo 8-10.

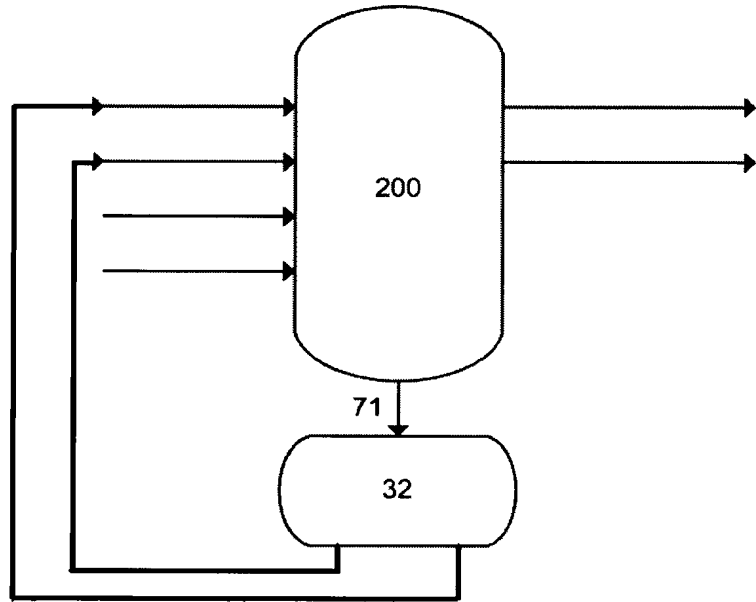


FIG. 1

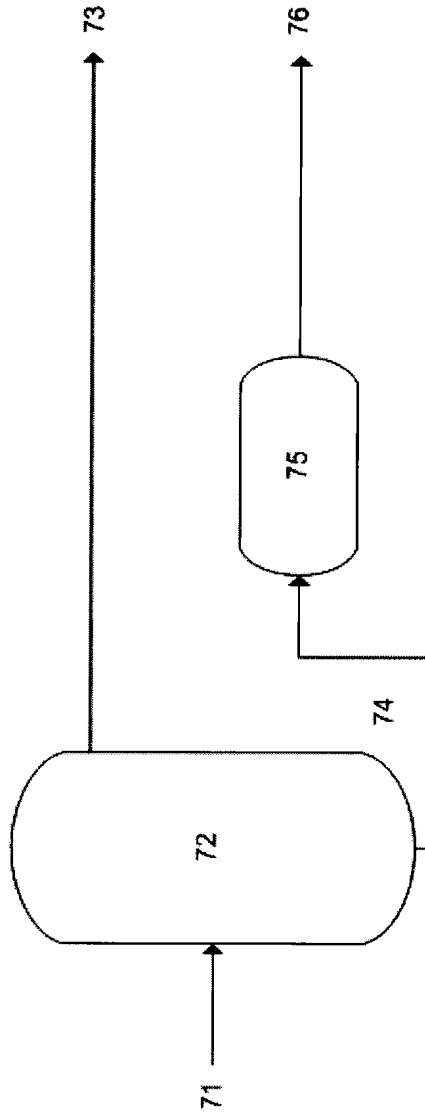


FIG. 2

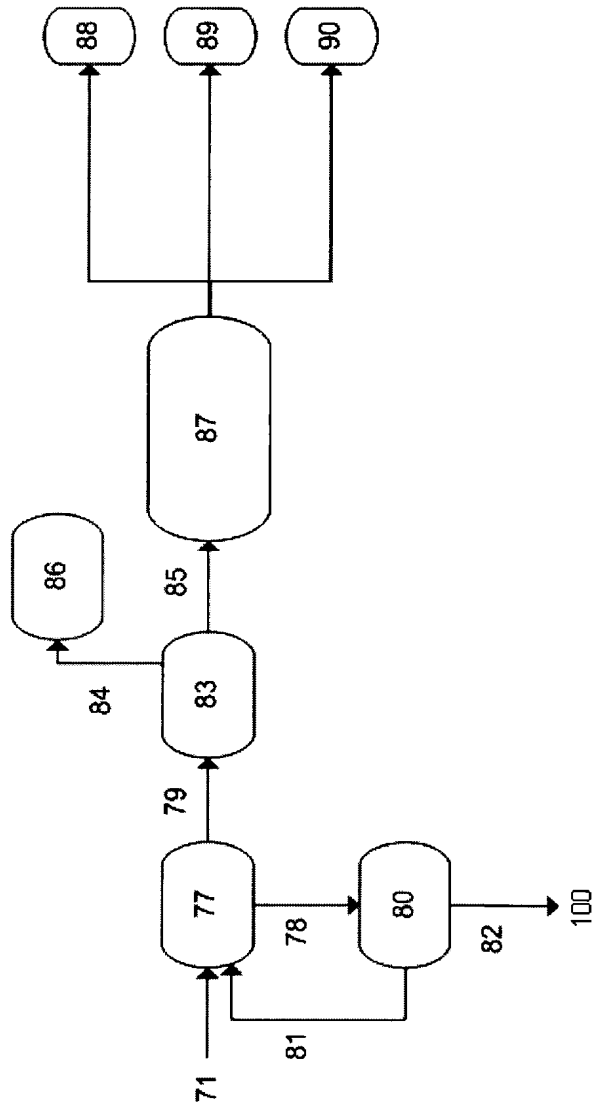


FIG. 3

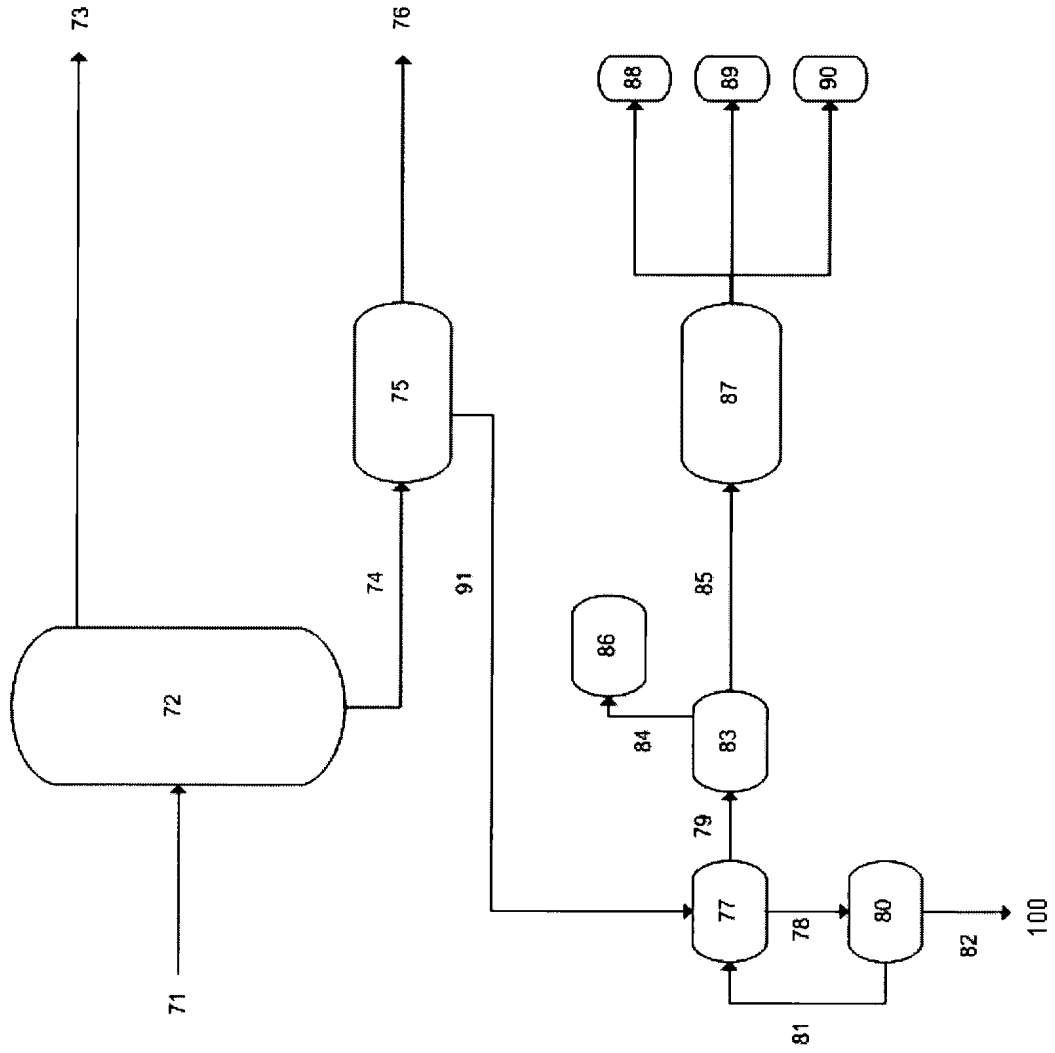


FIG. 4

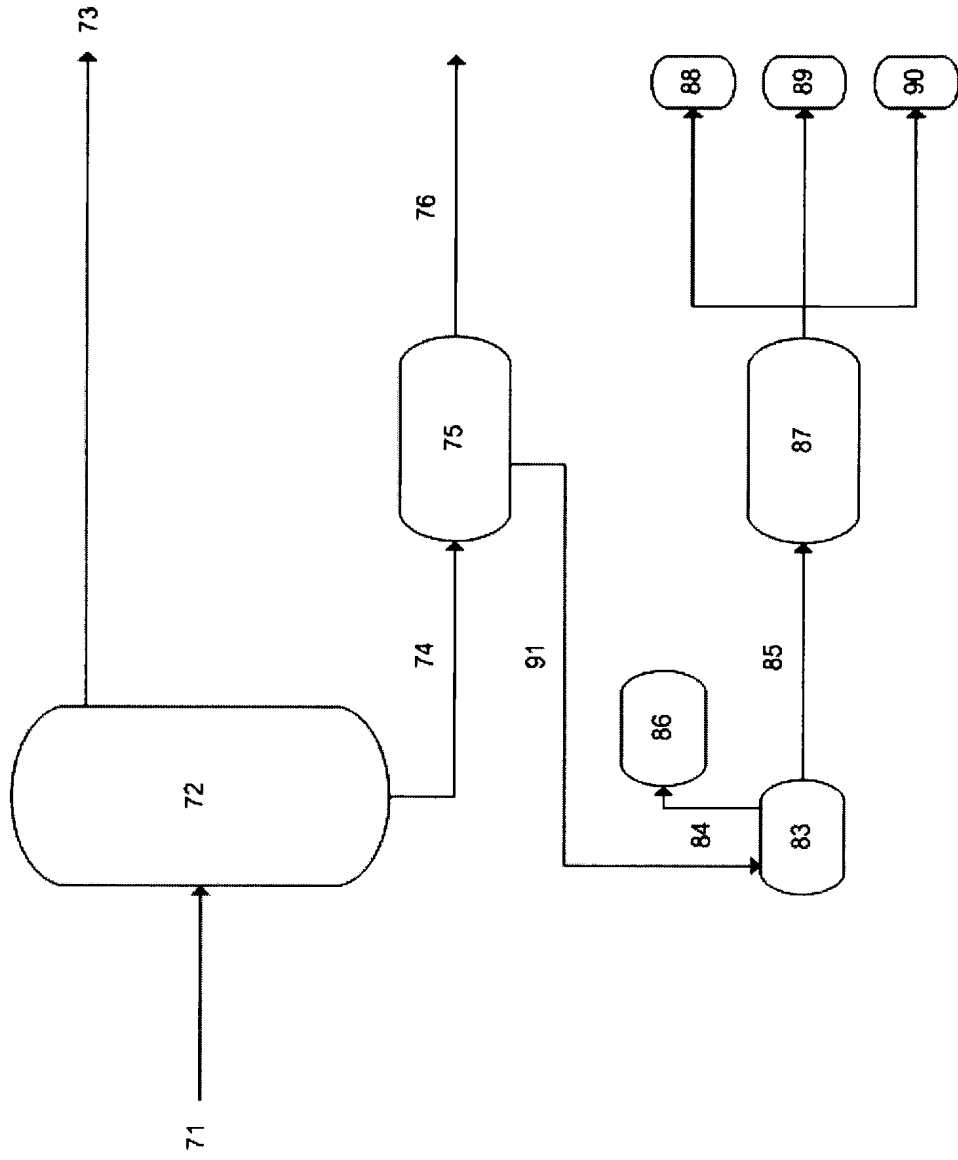


FIG. 5

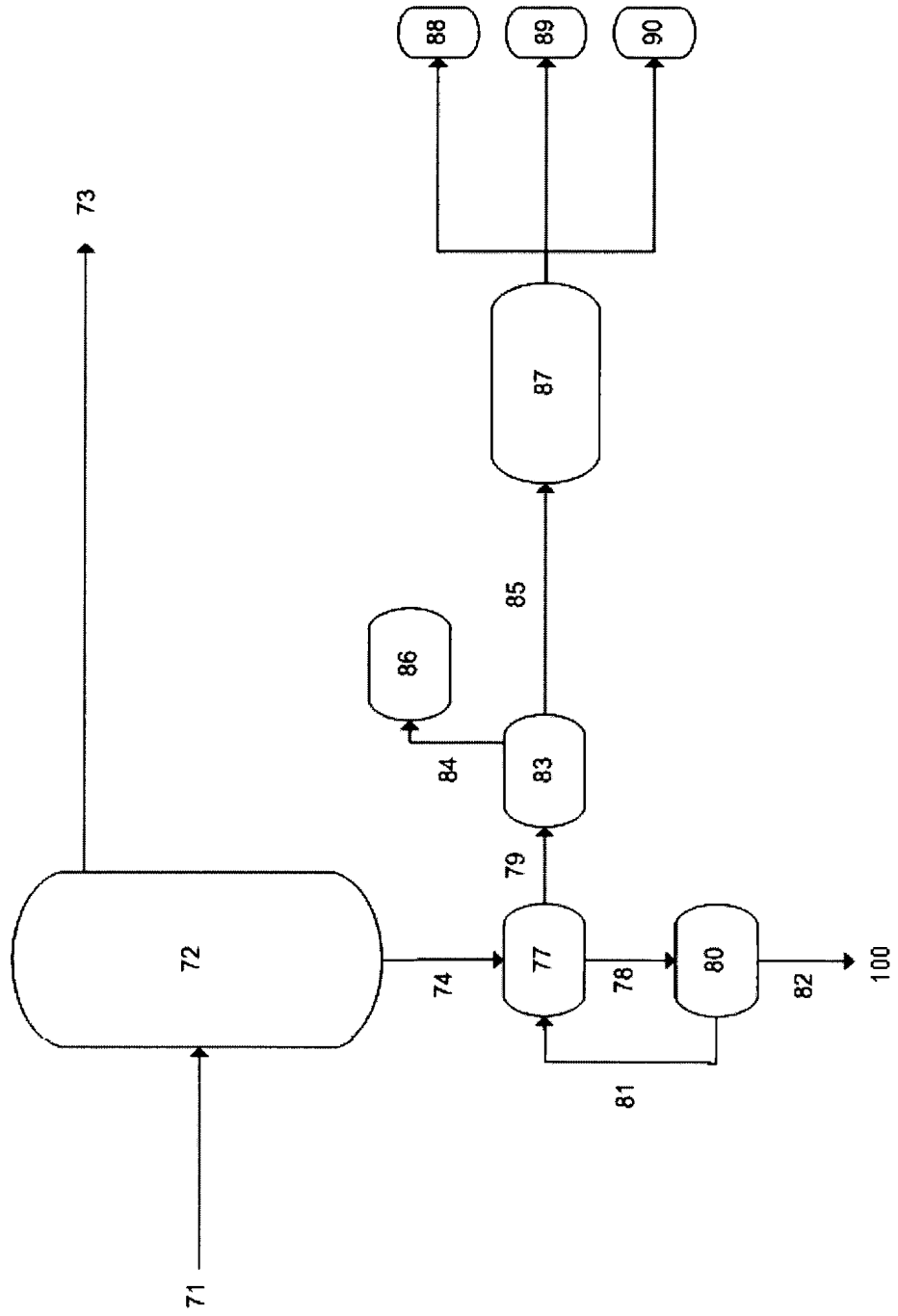


FIG. 6

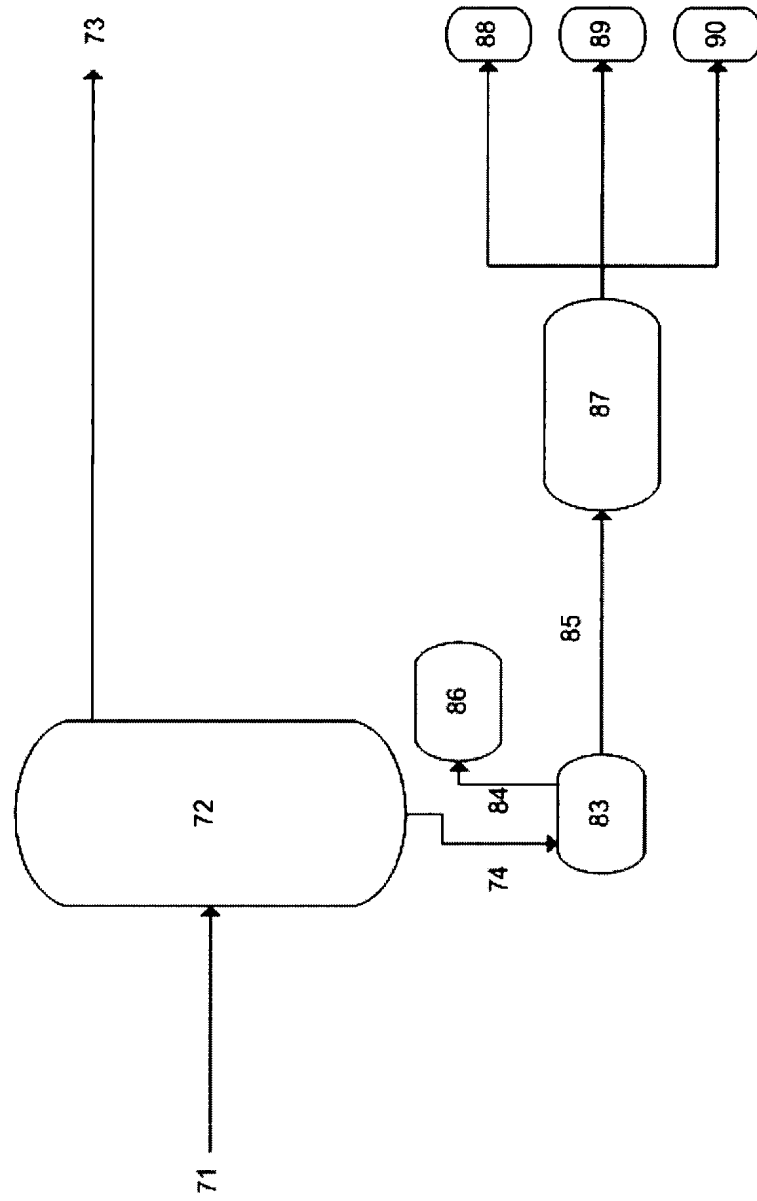
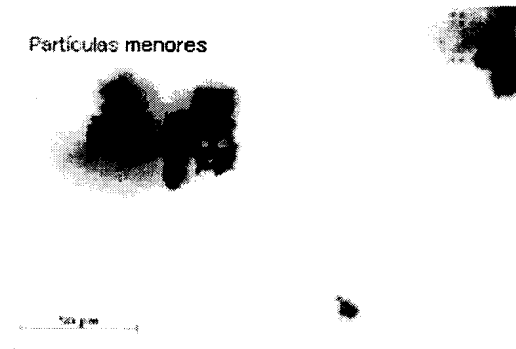
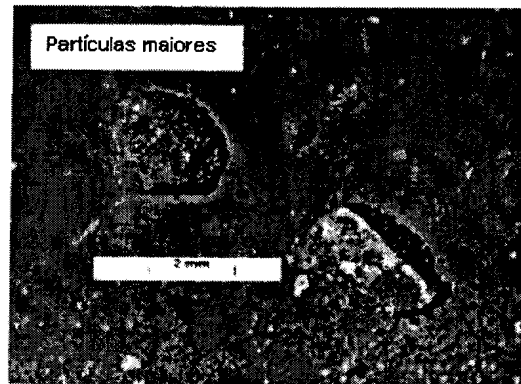


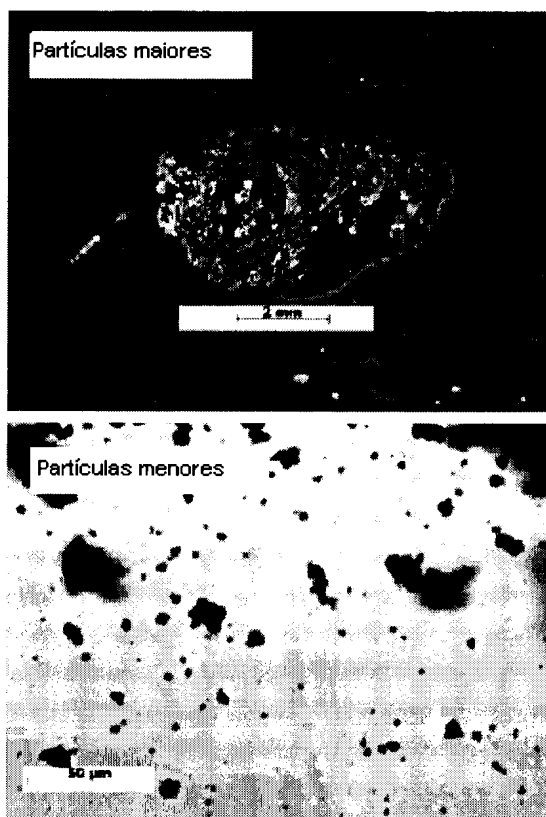
FIG. 7





Antes da lavagem com tolueno

**ANEXO 2**



Depois da lavagem com tolueno

**ANEXO 3**

**RECUPERAÇÃO DE METAIS A PARTIR DE EFLUENTE PESADO  
HIDROCONVERTIDO**

Um processo de recuperação de metais para produtos pesados a partir de um processo de hidroconversão contendo resíduo não convertido e um material carbonáceo sólido contendo o metal do grupo 8-10, o metal do grupo 6 e de vanádio e/ou níquel é  
5 fornecido pela invenção.