



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

(21) **PI 0614659-7 A2**

(22) Data de Depósito: 28/06/2006
(43) Data da Publicação: 04/12/2012
(RPI 2187)



(51) *Int.Cl.:*
C01G 31/00

(54) **Título:** PROCESSO DE RECUPERAR VANÁDIO, NÍQUEL E MOLIBDÊNIO DE UM CATALISADOR NÃO SUPORTADO GASTO

(30) **Prioridade Unionista:** 29/07/2005 US 11/192522

(73) **Titular(es):** CHEVRON U.S.A. INC.

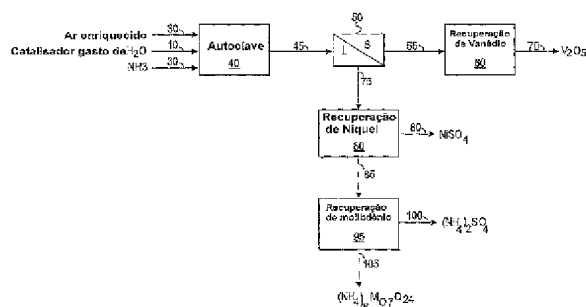
(72) **Inventor(es):** PAUL J. MARCANTONIO

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006025148 de 28/06/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/018805 de 15/02/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO DE RECUPERAR VANÁDIO, NÍQUEL E MOLIBDÊNIO DE UM CATALISADOR NÃO SUPORTADO GASTO. O processo desta invenção é dirigido à remoção de metais de um catalisador gasto não-suportado. O catalisador é submetido a reações de lixiviação. O vanádio é removido como um precipitado, enquanto uma solução compreendendo molibbdênio e níquel é submetida a outras etapas de extração, para a remoção destes metais. O molibbdênio pode alternativamente ser removido através de precipitação.



“PROCESSO DE RECUPERAR VANÁDIO, NÍQUEL E MOLIBDÊNIO DE UM CATALISADOR NÃO SUPORTADO GASTO”

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção é dirigida a um processo para recuperar metais
5 de catalisador não suportado gasto.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Os catalisadores têm sido usados largamente nas indústrias de refino e processamento químico por muitos anos. Os catalisadores de hidroprocessamento, incluindo catalisadores de hidrotratamento e
10 hidrocraqueamento, são agora largamente empregados em instalações por todo o mundo. Estes catalisadores de hidroprocessamento tipicamente produzem aumentas produções, tempos de reação mais rápidos e melhoras propriedades de produto, quando comparados com os processos anteriores (térmicos não-catalíticos) para converter óleos brutos em produtos refinados.

15 Os catalisadores de hidroprocessamento, tipicamente empregados em aplicação comercial hoje em dia, são classificados como catalisadores “suportados”. Estes suportes de catalisador, que são geralmente peneiras moleculares, tais como SAPO’s ou zeólitos, são com freqüência compostos de materiais tais como sílica, alumina, zircônia, argila ou alguns
20 híbridos destes. Um material mais dispendioso, que transmite muito da atividade catalítica real, é impregnado no suporte. Estes materiais catalíticos tipicamente incluem metais tais como níquel, molibdênio e cobalto. Em alguns casos, podem ser usados platina, paládio e tungstênio.

Recentemente, uma nova geração de catalisadores de
25 hidroprocessamento surgiu. Estes catalisadores não requerem um material de suporte. O catalisador, em vez disso, consiste de partículas de catalisador microdimensionadas, não suportadas, tais como sulfeto de molibdênio ou sulfeto de níquel. Estes catalisadores, devido a fatores tais como aumentada área de superfície e outros fatores não discutidos aqui, são muitas vezes mais

ativos do que os tradicionais catalisadores suportados. O desempenho é grandemente melhorado durante as operações de conversão, quando comparado com os catalisadores suportados tradicionais. Uma área em que estes catalisadores não suportados altamente ativos estão atualmente sendo

5 empregados é hidrocrackeamento residual a vácuo. No processo de ser utilizado em serviço de hidrocrackeamento residual, estes catalisadores não suportados com frequência sofrem uma elevada quantidade de deposição de metais (especificamente vanádio) e coque, que aumenta a necessidade de catalisador de composição fresca.

10 Uma desvantagem dos catalisadores tanto suportados como não suportados é seu custo. Tipicamente, os custos de substituição de um catalisador de metal nobre caro pode ser um item de gasto operacional maior em uma planta de refinaria ou química. Um mercado assim surgiu para recuperar catalisadores gastos e, especificamente, catalisadores de

15 hidroprocessamento gastos, de modo que os metais valiosos podem ser reciclados. O atual elevado preço de vários metais tem forçado esta necessidade ainda mais. Diversos regeneradores de catalisador gasto estão atualmente no comércio em vários locais em torno do mundo. Infelizmente, entretanto, estes regeneradores baseados em calcinação (ou pirometalúrgica)

20 são projetados para recuperar metais de catalisadores suportados.

Devido às elevadas concentrações de metais, especificamente molibdênio e níquel, usadas nesta nova geração de catalisadores não suportados, foi identificada a necessidade de um processo econômico de recuperação de metais de catalisador não suportados. Desenvolvemos um

25 novo processo para recuperar estes metais desta classe de catalisadores não suportados altamente ativos, que são compostos principalmente de MoS_2 ou NiS . Este processo permite a recuperação tanto de metais de catalisador, incluindo molibdênio e níquel, bem como de metais depositados, tais como vanádio.

Meios para recuperação de vanádio, níquel e molibdênio de catalisadores foi descrito em outras patentes. Por exemplo, a Patente U.S. No. 4.762.812 descreve um processo para a recuperação de um catalisador suportado gasto, compreendendo sulfeto de molibdênio, por um hidroprocesso para o beneficiamento de um óleo mineral hidrocarbonáceo contendo níquel e vanádio. O catalisador é ainda tratado para remover molibdênio. O processo, preferencialmente, recupera o molibdênio, enquanto deixando muito do vanádio no catalisador.

A Patente U.S. No. 4.544.533 descreve um processo para recuperar metais de catalisador de hidroprocessamento suportado gasto. Os metais recuperados podem ser aqueles obtidos de óleos brutos, incluindo ferro, níquel, vanádio e tungstênio, bem como metais catalíticos tais como molibdênio, cobalto ou níquel. O catalisador é calcinado para remover resíduos carbonáceos e sulfurosos, em seguida os metais são lixiviados simultaneamente do catalisador gasto.

A Patente U.S. No. 4.514.369 descreve lixiviação de catalisadores suportados gastos, para obter-se um licor contendo cobalto, níquel, molibdênio e vanádio. Os metais são extraídos, isolados e purificados por técnicas de extração líquido/líquido.

A Patente U.S. No. 4.432.949 descreve lixiviar metais de um suporte catalítico que tenha sido previamente calcinado. O vanádio é removido por precipitação e níquel, cobalto e molibdênio são então removidos por troca iônica serial.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Um processo para recuperar vanádio, níquel e molibdênio de um catalisador não suportado gasto, que foi usado em um processo de hidroprocessamento, dito catalisador tendo sido transformado em lama com fluido compreendendo água, dito processo compreendendo:

a) tratar dito catalisador gasto transformado em lama com um

solvente aquoso e um oxidante em uma zona de lixiviação em condições de lixiviação;

b) passar o efluente da etapa (a), que compreende material líquido e sólido, para um zona de filtração, de que material sólido é recuperado como uma torta de filtro;

c) passar a torta de filtro da etapa b), que compreende metavanadato de amônio, para uma zona de dissolução, a que amônia é adicionada sob condições de dissolução;

d) passar o efluente da etapa (c) para uma primeira zona de filtração, para remoção de contaminantes de coque;

e) passar o efluente da etapa (d) para uma zona de cristalização, em que o efluente é ajustado para pH e o metavanato de amônio cristaliza-se como um sólido;

f) passar o efluente da etapa (e) para uma segunda zona de filtração, para a remoção de metavanadato de amônio sólido.

g) secar o metavanadato de amônio sólido;

h) calcinar o metavanadato de amônio sólido secado para produzir pentóxido de vanádio, que é removido como produto;

i) passar o material líquido da etapa (b), que compreende uma fase aquosa e uma fase orgânica, para um zona de misturador-sedimentador;

k) separar a fase aquosa da etapa (i), que compreende molibdênio, da fase orgânica, que compreende níquel;

l) submeter a fase orgânica da etapa (k), que permanece na zona de misturador-sedimentador, a pelo menos um ciclo de extração, purificação e despojamento antes da remoção da solução de sulfato de níquel como produto;

m) remover compostos de molibdênio da fase aquosa da etapa (i) por extração de solvente o precipitação.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 fornece um amplo resumo do processo da invenção.

A Figura 2 descreve o processo mais detalhadamente.

5 A Figura 3 descreve ainda o processo da Figura 2 com mais detalhes concernentes à recuperação de molibdênio.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Um novo processo foi imaginado que possibilitará a recuperação de metais, especificamente molibdênio, níquel, e vanádio depositado, de catalisadores de hidrocessamento gastos não suportados. O processo reivindicado compreende as etapas de lixívia de metais amoniacaais baseada em auto-clave, recuperação de metal vanádio, extração de solvente de metal níquel e extração de solvente de metal de molibdênio. A Figura 1 provê um amplo resumo do processo. As Figuras 2 e 3, examinadas abaixo, são mais específicas.

10
15

A Figura 1, um breve resumo do processo da presente invenção, mostra catalisador gasto, MOS_2 transformado em lama em água (linha 10), penetrando no autoclave 40, juntamente com amônia (linha 20) e ar enriquecido contendo oxigênio adicional (linha 30). As reações de lixiviação ocorrem no autoclave 40, produzindo molibdato de amônio e sulfato de níquel e amônio, que permanecem em solução e passam, através da linha 45, para a prensa de filtro de resíduo de lixívia 50. O metavanadato de amônio precipita-se para fora como um sólido na lama de lixívia. Separação sólido/líquido ocorre na prensa de filtro de resíduo de lixívia 50. Os sólidos passam através da linha 55 para a recuperação de vanádio 60, que engloba diversas etapas, incluindo calcinação. Finalmente, V_2O_5 é recuperado, que passa através da linha 70 para a preparação para venda. A solução líquida contendo molibdato de amônio e sulfato de amônio e níquel passa através da linha 75 para a recuperação de níquel 80, onde o sulfato de níquel é removido

20
25

na linha 90. O molibdato de amônio contendo líquido é passado através da linha 85 para recuperação de molibdênio 95. O molibdato de amônio é recuperado na linha 100 em forma purificada, através do uso de técnicas de extração orgânica. Os materiais aquosos passam para a água refugo na linha 105. Tanto níquel como molibdênio são removidos na presente invenção usando-se técnicas de extração de misturador/sedimentador. Os compostos de molibdênio podem alternativamente ser removidos, portanto, por técnicas de precipitação.

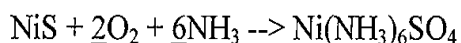
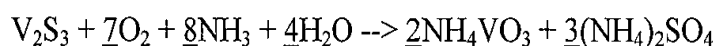
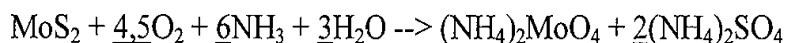
Tratamento de catalisador antes da extração de metais

10 O catalisador não suportado gasto é recuperado de uma unidade de hidroprocessamento a montante e é lavado ou desengordurado para remover alimentação de hidrocarboneto e óleos produto. Este processo não é mostrado nas Figuras. Um meio de desengordurar é o desengorduramento por solvente, que remove os hidrocarbonetos de petróleo, 15 sem remover o coque. Desengorduramento profundo de mais do que 98% é realizado desengordurando-se o catalisador oleado gasto, na presença de um solvente orgânico, tal como tolueno, xileno ou querosene (outros solventes podem ser usados). Uma vez que o catalisador pode tornar-se muito reativo quando desengordurado, prefere-se desengordurar sob uma atmosfera inerte, 20 tal como nitrogênio. O desengorduramento pode ser acelerado aumentando-se a temperatura, porém isto aumenta o custo, visto que o uso de um vaso de pressão tornar-se necessário. Portanto, o desengorduramento torna-se uma consideração de tempo versus custo, com um desejável tempo de desengorduramento de menos do que 12 horas. Em seguida ao 25 desengorduramento, o solvente é removido e separado do óleo hidrocarbonado e reciclado. O óleo recuperado é reciclado para a unidade de hidroprocessamento a montante.

Referência à Figura 2.

O catalisador não suportado gasto desengordurado é então

transformado em lama com água. Uma corrente contínua de catalisador gato transformado em lama é bombeada (linha 1) para um autoclave de lixiviação pressurizado amoniacoal 10. Este autoclave é uma vaso de multi-câmaras agitado, em que tanto amônia (linha 2) como oxigênio (linha 41) são supridos para induzir reações de lixiviação. Estas reações podem ocorrer em várias temperaturas, preferivelmente na faixa de cerca de 20°C a cerca de 315°C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 35°C a cerca de 250°C e, muitíssimo preferivelmente, na faixa de cerca de 90°C a cerca de 200°C. As faixas de pressão do vaso de autoclave são preferivelmente na faixa de cerca de 0 kg/cm²m a cerca de 84,37 kg/cm², mais preferivelmente na faixa de cerca de 7,03 kg/cm²m a cerca de 900 kg/cm²m e muitíssimo preferível na faixa de cerca de 21,09 kg/cm²m a cerca de 49,21 kg/cm² m, suficientes para suprimir ignição dentro do vaso. Os valores pH do processo variam de cerca de 7 a cerca de 12, mais preferivelmente de cerca de 8 a cerca de 11 e, muitíssimo preferivelmente, de cerca de 9 a cerca de 10. As reações de lixiviação ocorrem como especificado nas equações abaixo.



20 Extração de Vanádio

Referência a Figura 2.

O molibdato de amônio e o sulfato de níquel amônio permanecem em solução e o metavanadato de amônio precipita-se para fora como um sólido na lama de lixívia. A lama lixiviada é bombeada do autoclave 10 e dirigida para o tanque de descarga de autoclave (não mostrado). O gás de exaustão deixa o autoclave na linha 43. A lama é esfriada e bombeada (linha 3) para a prensa de filtro de resíduo de lixívia (zona de filtração 20), onde o licor é separado dos sólidos. Água adicional é adicionada à zona de filtração 20 na linha 4. A torta de filtro sólida, contendo o precipitado de metavanadato

de amônio é passada (linha 5) para um tanque de dissolução de vanádio 30. Amônia adicional e água são alimentadas para o tanque de dissolução (linha 7) para ajuste do pH, para solubilizar o metavanadato de amônio. A temperatura do tanque de dissolução é preferivelmente na faixa de cerca de 0°C a cerca de 90°C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 5°C a cerca de 65°C e, muitíssimo preferivelmente, na faixa de cerca de 25°C a cerca de 45°C. Os valores do pH do processo são preferivelmente na faixa de 2 a 7, mais preferivelmente de 3 a 7 e, muitíssimo preferivelmente de 4 a 6.

A solução de lama (linha 8) é bombeada para uma prensa de filtro de resíduo (zona de Filtro 60), para remover o coque contaminado que forma uma torta de filtro sólida, que é transportada e remetida para fora do sítio (linha 14) para descarte ou mistura com coque de petróleo para combustível. O filtrado de prensa de filtro (linha 9) é bombeado para um vaso de acidificação (parte da zona de cristalização 70), onde o ácido sulfúrico (linha 11) é misturado com o filtrado, até o desejado pH ser alcançado. O pH desejado é preferivelmente na faixa de cerca de pH 6 a 10, mais preferivelmente de cerca de 6 a 9 e, muitíssimo preferivelmente, de cerca de 6 a 8. O filtrado com pH-ajustado é dirigido para um dos três vasos cristalizadores de vanádio operando em batelada (também parte da zona de cristalização 70), onde metavanato de amônio purificado cristaliza-se como um sólido. A temperatura do cristalizador de vanádio é preferivelmente na faixa de cerca de 10°C a cerca de 40°C, mais preferivelmente na faixa de cerca de 15°C a cerca de 35°C e, muitíssimo preferivelmente, na faixa de 20°C a 30°C.

O efluente do cristalizador prossegue (linha 13) para uma prensa de filtro (zona de Filtração 80), onde nominalmente metavanato de amônio puro é recuperado como um sólido. O filtrado (licor) contendo de cerca de 10% a 20% do metavanato de amônio restante, é reciclado de volta para o cristalizador de vanádio (linha 12) juntamente os sais de sulfato de

amônio, para recuperar mais metavanato de amônio. Qualquer filtrado não reciclado é removido via linha 61.

Da prensa de filtro (zona de Filtração 80), o metavanato de amônio sólido é transportado através da linha 15 para o secador de vanadato 50, onde ele secado em ar quente. O gás de exaustão é removido na linha 51. O metavanato secado é então remetido (via linha 16) para o calcinador de vanadato 90. O gás de exaustão é removido do calcinador na linha 52. No calcinador 90, o metavanato de amônio é aquecido ao ponto em que as reações de decomposição especificadas abaixo ocorrem.



O gás de exaustão (linhas 51 e 52) do secador e calcinador é dirigido para uma unidade de recuperação de amônia para limpeza, enquanto o produto pentóxido de vanádio (linha 17) é floqueado para venda.

Extração de Níquel

15 Referência à Figura 2.

O licor da lixívia amoniacal, contendo os valores metálicos de molibdênio e níquel, é dirigido (via linha 6) para o primeiro estágio do circuito de extração de solvente do misturador-sedimentador (extração Ni 110). Opcionalmente, o licor pode ser pré-tratado para mais remoção de carbono orgânico, pelo uso de um solvente sacrificial, preferivelmente um diluente de querosene, antes de ser dirigido para o primeiro estágio do circuito de extração de solvente de misturador-sedimentador (extração Ni 110). Os sedimentadores misturadores funcionam combinando-se as soluções aquosas e orgânicas via rotores para obter-se um líquido bem misturado. A mistura líquida passa sobre um escoadouro e separa-se em fase aquosa e orgânica. Cada misturador-sedimentador atua como um estágio de extração (extração Ni 110), purificação (purificação Ni 130) ou estágio de despojamento (extrator Ni 140). Múltiplos estágios são tipicamente necessários para conseguir o desejado resultado. A mistura líquida passa da extração de Ni

para a purificação Ni via linha 23 e da purificação Ni para o despojamento via linha 25.

A temperatura do circuito de extração de solvente Ni é na faixa de cerca de 20°C a cerca de 50°C, preferivelmente de cerca de 30°C a cerca de 45°C e, muitíssimo preferivelmente, de cerca de 35°C a cerca de 40°C. O pH desejado é preferivelmente na faixa de cerca de 7 a cerca de 12, mais preferivelmente de cerca de 7,5 a cerca de 11 e, muitíssimo preferivelmente, de cerca de 8,5 a cerca de 10.

Na zona de extração de Ni 110, o licor é contatado em contracorrente com solução orgânica pobre (linha 28) compreendendo uma oxima e querosene. A oxima é preferivelmente uma cetoxima, tal como 2-hidróxi-5-nonilacetofenona oxima. A solução de cetoxima é freqüentemente conhecida comercialmente como LIX-84-I. Alternativamente, as hidroxioximas, tais como aqueles descritas na Patente U.S. No. 4.432.949 e incorporadas por referência podem ser usadas. As oximas são descritas em geral na Patente U.S. No. 4.514.369. A solução pobre absorve o níquel dentro da fase orgânica, enquanto o molibdênio permanece na fase aquosa. O licor contendo molibdênio é bombeado para o tanque de armazenagem intermediário (linha 22) antes de ser processado para recuperação de Mo (zona de cristalização Mo 120).

O efluente da zona de extração de Ni 110 penetra na zona de purificação 130, onde ele é contatado contracorrentemente com uma solução de ácido sulfúrico concentrada (10%) (linha 24). O efluente da zona de purificação 130 penetra na zona de extração de Ni 140 (via linha 25) e é mais uma vez contatado em contracorrente com uma solução de ácido sulfúrico concentrada (10%) (linha 26). Em ambas as zonas 130 e 140, o ácido sulfúrico atua tanto para regenerar o solvente orgânico e transferir o níquel para a fase aquosa. Mistura e sedimentação ocorrem tanto no purificador de Ni 130 como no extrator de Ni 140. O ácido sulfúrico gasto é mostrado saindo

do purificador Ni como linha 29. O solvente orgânico pobre regenerado (linha 28) é recuperado e remetido para o tanque de armazenagem intermediário antes de ser reciclado para os misturador de extração-sedimentadores (extração Ni 110). Qualquer solução de preparação necessária é adicionada neste ponto. A fase aquosa contendo a solução de sulfato de níquel é o produto de níquel recuperado desejado (linha 27). Os processos de refino de sulfato de níquel bem conhecidos na arte podem ser ainda empregados para reduzir o níquel a outros estados desejados.

Remoção de molibdênio

10 Reportamo-nos à Figura 2 inicialmente. A Figura 2 ilustra a remoção de Mo por técnicas de extração.

O licor contendo molibdênio aquoso (linha 22) pode opcionalmente ser pré-tratado (parte da cristalização de Mo 120 e não mostrada) para remover arsênico e fósforo (linha 34) pelo ajuste do pH a 8,5 e 15 contraindo o licor aquoso com MgSO_4 (linha 31) para precipitar o arsênico como óxido de arsênico de magnésio amônia e o fósforo como fosfato de magnésio e amônia. A abordagem de pré-tratamento provavelmente seria usado durante a reciclagem de elevados volumes do catalisador gasto.

O licor contendo molibdênio aquoso (linha 22) é bombeado 20 para um vaso de acidificação (parte da zona de cristalização de Mo 120 e não mostrada separadamente), onde ácido sulfúrico é misturado com o licor contendo molibdênio aquoso, até o desejado pH ser alcançado. O desejado pH preferivelmente varia de cerca de pH 2 a cerca de 7, mais preferivelmente de cerca de pH 2,5 a cerca de 6 e, muitíssimo preferivelmente, de cerca de pH 3 25 a cerca de 5. O licor ajustado em pH é dirigido para um dos três vasos cristalizadores de molibdênio operando em batelada (parte da cristalização de Mo 120), onde molibdato de amônio purificado cristaliza-se como um sólido. A temperatura do cristalizador de molibdênio preferivelmente varia de cerca de 10°C a cerca de 40°C, mais preferivelmente varia de cerca de 15°C a cerca

de 35°C e, muitíssimo preferivelmente, varia de 20°C a cerca de 30°C.

O licor contendo molibdênio do cristalizador de Mo é alimentado (via linha 63) para uma zona de filtração 72, de que uma solução aquosa de molibdato de amônio é removida via linha 66. A solução de molibdato de amônio da linha 66 junta-se à linha 35. O solvente, que ainda contém molibdênio, passa após filtração (via linha 64) para o primeiro estágio do circuito de extração de solvente misturador-sedimentador de molibdênio (extração de Mo 160), onde é contatado em contracorrente com a solução pobre de um solvente de amina de cadeia reta, saturado, solúvel em água misturado com isodecanol (linha 36) e querosene (linha 32). O solvente de amina de cadeia reta é preferivelmente a preparação comercial Alamine® 336. Os grupos alquila de cadeia reta do solvente são uma mistura de C₈ e C₁₀ aminas, com a cadeia de carbono C₁₀ predominando 2:1. O molibdênio é extraído dentro da fase orgânica, enquanto que quaisquer componentes não-absorvidos permanecem na fase aquosa. O refinado aquoso da seção de extração é remetido para fora do sítio para instalações de tratamento de águas servidas (linha 37).

A temperatura do circuito de extração de solvente Mo varia preferivelmente de cerca de 20°C a cerca de 50°C, mais preferivelmente de cerca de 30°C a cerca de 45°C e, muitíssimo preferivelmente, de cerca de 35°C a cerca de 40°C. O pH desejado preferivelmente varia de cerca de pH 7 a 12, mais preferivelmente de pH 7,5 a 11 e, muitíssimo preferivelmente, de pH 8,5 a 10.

A solução orgânica contendo solvente Alamine 336 e molibdênio é dirigida (linha 33) para o primeiro estágio dos sedimentadores misturadores de extração 150. A solução orgânica é contatada em contracorrente com uma solução de amônia concentrada (linha 38), eficazmente extraíndo o molibdênio para dentro de uma solução aquosa de molibdato de amônio concentrada (linha 35). O orgânico extraído é reciclado

de volta para o primeiro estágio de extração (linha 36), onde ele é regenerado pela alimentação de molibdênio acidificada (linha 64). A solução extraída contendo o molibdato de amônio (linha 35 em combinação com linha 66) é o desejado produto de molibdênio recuperado.

5 A Figura 3 difere da Figura 2 somente pelo fato de que ela ilustra a remoção do molibdênio por precipitação com H_2S em vez de por extração com solvente. O licor contendo molibdênio aquoso é dirigido (via linha 22) para a etapa de cristalização de Mo 120. Lá o licor pode ser pré-tratado com $MgSO_4$ (linha 31), como examinado na Figura 2, para precipitar
10 arsênico como óxido de arsênico de magnésio e amônia e fósforo como fosfato de magnésio amônia. Estes precipitados são removidos via linha 34.

 O licor contendo molibdênio do cristalizador de Mo é alimentado (via linha 41) para uma zona de filtração 200, da qual uma solução aquosa compreendendo molibdato de amônio é removida via linha 42. A
15 solução é contatada na zona de precipitação de Mo 210 com H_2S (linha 43), resultando em um precipitado de molissulfetos. A solução, contendo o precipitado, passa através da linha 45 para a Zona de Filtração 220. Os molissulfetos são removidos via linha 46 como um sólido. A solução restante, que ainda contém molibdênio, passa, via linha 147, para a zona de oxidação
20 230. Lá a solução é contatada com oxigênio (linha 48) e amônia (linha 49). A solução então passa, via linha 51, para o estágio de remistura de molibdênio 240, onde a solução é contatada com amônia e água da linha 52, bem como com o filtrado da linha 44. O produto molibdato de amônio é removido via linha 62. Técnicas de precipitação são ainda examinadas nas Patentes U.S.
25 Nos. 3.357.821 e 3.455.677.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de recuperar vanádio, níquel e molibdênio de um catalisador não suportado gasto, que foi usado em um processo de hidroprocessamento, dito catalisador tendo sido transformado em lama com fluido compreendendo água, dito processo caracterizado pelo fato de compreender:

- a) tratar dito catalisador transformado em lama gasto com um solvente orgânico e um oxidante em uma zona de lixiviação em condições de lixiviação;
- 10 b) passar o efluente da etapa (a), que compreende material líquido e sólido, para uma zona de filtração, da qual material sólido é recuperado como uma torta de filtro;
- c) passar a torta de filtro da etapa (b), que compreende metavanato de amônio, para uma zona de dissolução, em que uma amônia é adicionada sob condições de dissolução:
- 15 d) passar o efluente da etapa (c) para uma primeira zona de filtração, para remoção de contaminantes de coque;
- e) passar o efluente da etapa (d) para uma zona de cristalização, em que o efluente é ajustado em pH e metavanato de amônio cristaliza-se como um sólido;
- 20 f) passar o efluente da etapa (e) para uma segunda zona de filtração para a remoção de metavanato de amônio sólido;
- g) secar o metavanato de amônio sólido;
- h) calcinar o metavanato de amônio sólido seco, para produzir pentóxido de vanádio, que é removido como produto;
- 25 i) passar o material líquido da etapa (b), que compreende uma fase aquosa e uma fase orgânica, para uma zona de misturador-sedimentador;
- k) separar a fase aquosa da etapa (i), que compreende

18

molibdênio, da fase orgânica, que compreende níquel;

1) submeter a fase orgânica da etapa (k), que permanece na zona de misturador-sedimentador, a pelo menos um ciclo de extração, purificação e despojamento antes da remoção da solução de sulfato de níquel como produto;

m) remover os compostos de molibdênio da fase aquosa da etapa (j) pela extração ou precipitação de solvente.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o catalisador não suportado ser lavado ou desengordurado para remover alimentação de hidrocarboneto e óleos produto antes do processo de recuperação de metais de acordo com a reivindicação 1.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de o desengorduramento ocorrer usando-se um solvente orgânico em uma atmosfera inerte.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de o solvente orgânico ser selecionado do grupo consistindo de tolueno, xileno e querosene.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a zona de lixiviação ser um autoclave, o solvente aquoso compreender amônia e o oxidador compreender oxigênio.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as reações de lixiviação ocorrerem em uma temperatura na faixa entre 20°C e 315°C, uma pressão na faixa entre 0 kg/cm²m e 84,37 kg/cm²m e um pH na faixa de 7 a 12.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o material líquido da etapa (b) poder ser tratado com um diluente de querosene para remoção do carbono orgânico antes da etapa (i).

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de as condições da etapa (I) compreenderem uma temperatura na

faixa de cerca de 20°C a cerca de 50°C e o pH ser na faixa de 7 a 12.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o material líquido da etapa (b) ser contatado com uma solvente orgânico pobre, que compreende oxima e querosene.

5 10. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de a oxima ser uma cetoxima.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a cetoxima ser 2-hidróxi-5-nonilacetofenona oxima.

10 12. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o material líquido da etapa (b) ser contatado com uma solvente orgânico pobre.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o material líquido da etapa (b) ser contatado em contra-corrente com uma solução orgânica pobre.

15 14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a fase orgânica da etapa (k) ser contatada em circulação durante a purificação e despojamento dentro da zona de misturador-sedimentador com ácido sulfúrico.

20 15. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a fase aquosa da etapa (j) ser pré-tratada ajustando-se a um pH básico, seguido por contato com sulfato de magnésio, a fim de remover magnésio e fósforo, antes da extração de molibdênio do solvente.

25 16. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de o arsênico ser removido como óxido de arsênico de magnésio e amônia e o fósforo ser removido como fosfato de magnésio e amônia.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a remoção de molibdênio da fase aquosa da etapa (j) por extração com solvente compreender ainda:

(a) misturar a fase aquosa da etapa (j) com ácido sulfúrico, a

fim de obter-se um pH na faixa de cerca de 2 a cerca de 7;

(b) cristalizar molibdato de amônio sólido da fase aquosa da etapa (j) e separá-lo do líquido remanescente;

5 (c) contatar o líquido remanescente contracorrentemente com uma solução pobre de um solvente de amina de cadeia reta, saturado, solúvel em água, em mistura com isodecanol e querosene, desse modo criando uma fase aquosa e uma fase orgânica, o molibdênio sendo extraído para dentro da fase orgânica;

(d) separar as fases aquosa e orgânica;

10 (e) contatar a solução orgânica em contra-corrente com uma solução de amônia concentrada em pelo menos uma zona de misturador sedimentador;

(f) recuperar molibdato de amônio como produto.

15 18. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de os grupos alquila de cadeia reta do solvente serem uma mistura de aminas C₈ e C₁₀, com a cadeia de carbono C₈ predominando 2:1.

19. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a remoção de molibdênio da fase aquosa da etapa (j) por precipitação compreender ainda:

20 (a) passar a fase aquosa da etapa (j) para uma zona de cristalização, para a remoção de um ou mais contaminantes por precipitação;

(b) passar o efluente da etapa (a) para uma zona de filtração, em que uma solução aquosa, compreendendo molibdato de amônio é recuperado, bem como um filtrado;

25 (c) contatar a solução aquosa compreendendo molibdato de amônio com H₂S em uma zona de precipitação de molibdênio, desse modo obtendo-se um precipitado de molissulfeto e bem como um sobrenadante líquido;

(d) passar o precipitado e sobrenadante da etapa (c) para uma

zona de filtração, onde o precipitado é removido como um sólido;

(e) passar o sobrenadante da etapa (d) para uma zona de oxidação, onde ele é contatado com oxigênio e amônia;

(f) passar o efluente da etapa (e) para uma zona de remistura de molibdênio, onde ele é combinado com o filtrado da etapa (b), a mistura sendo contatada com amônia e água para produzir um produto compreendendo molibdato de amônio.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de os contaminantes serem selecionados do grupo consistindo de arsênico e fósforo.

21. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de o produto molibdato compreender octomolibdatos.

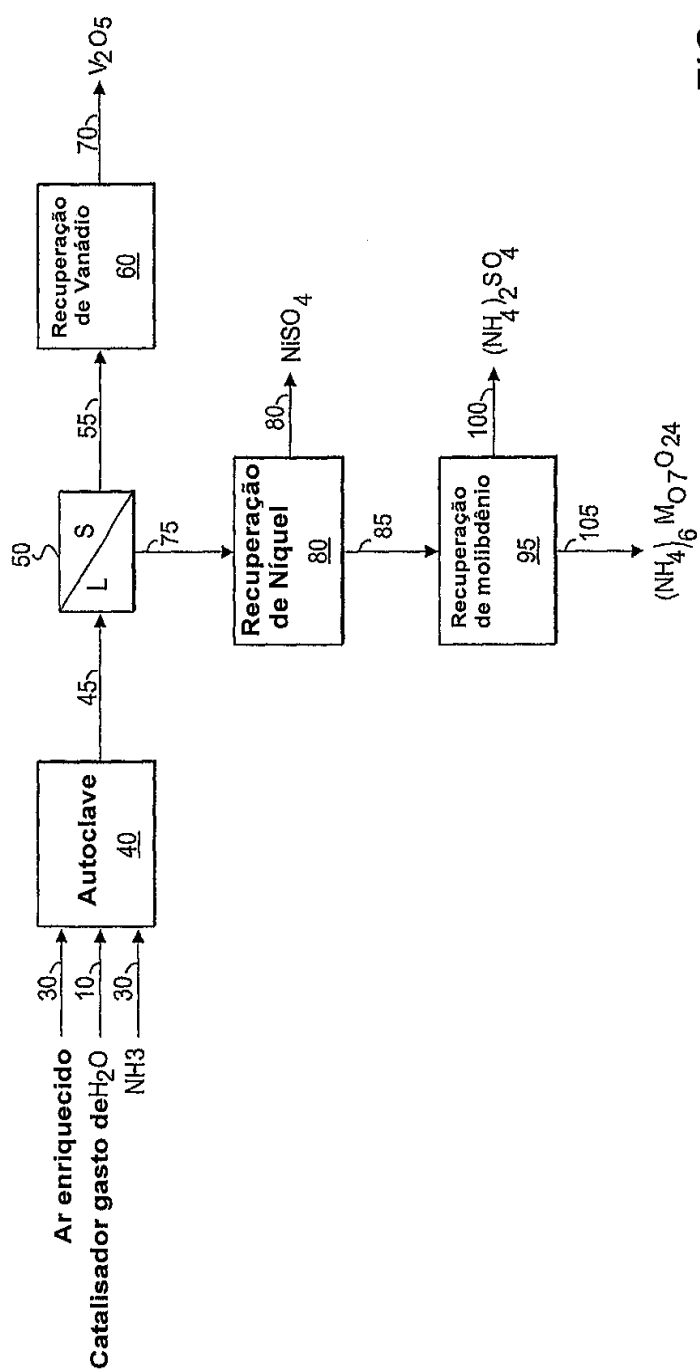
29
28

FIG. 1

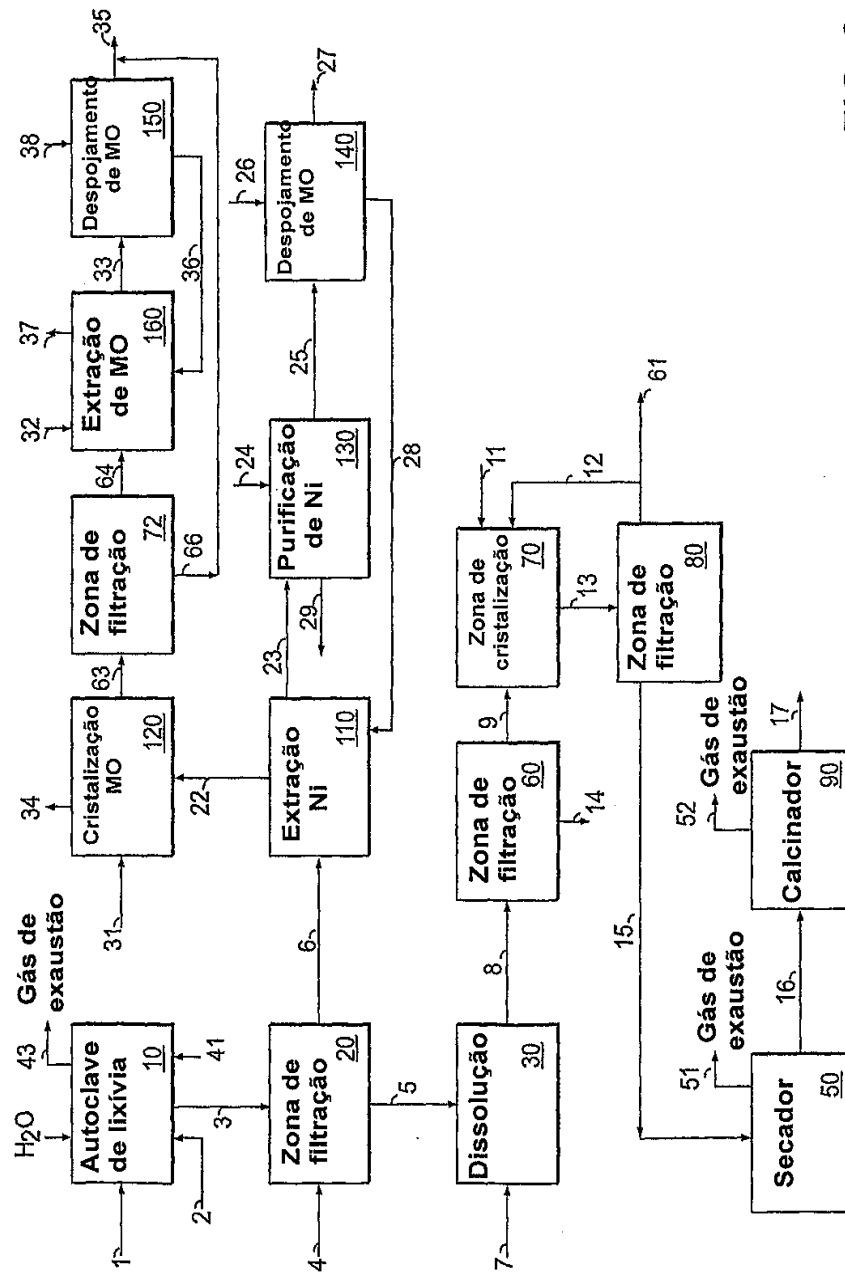
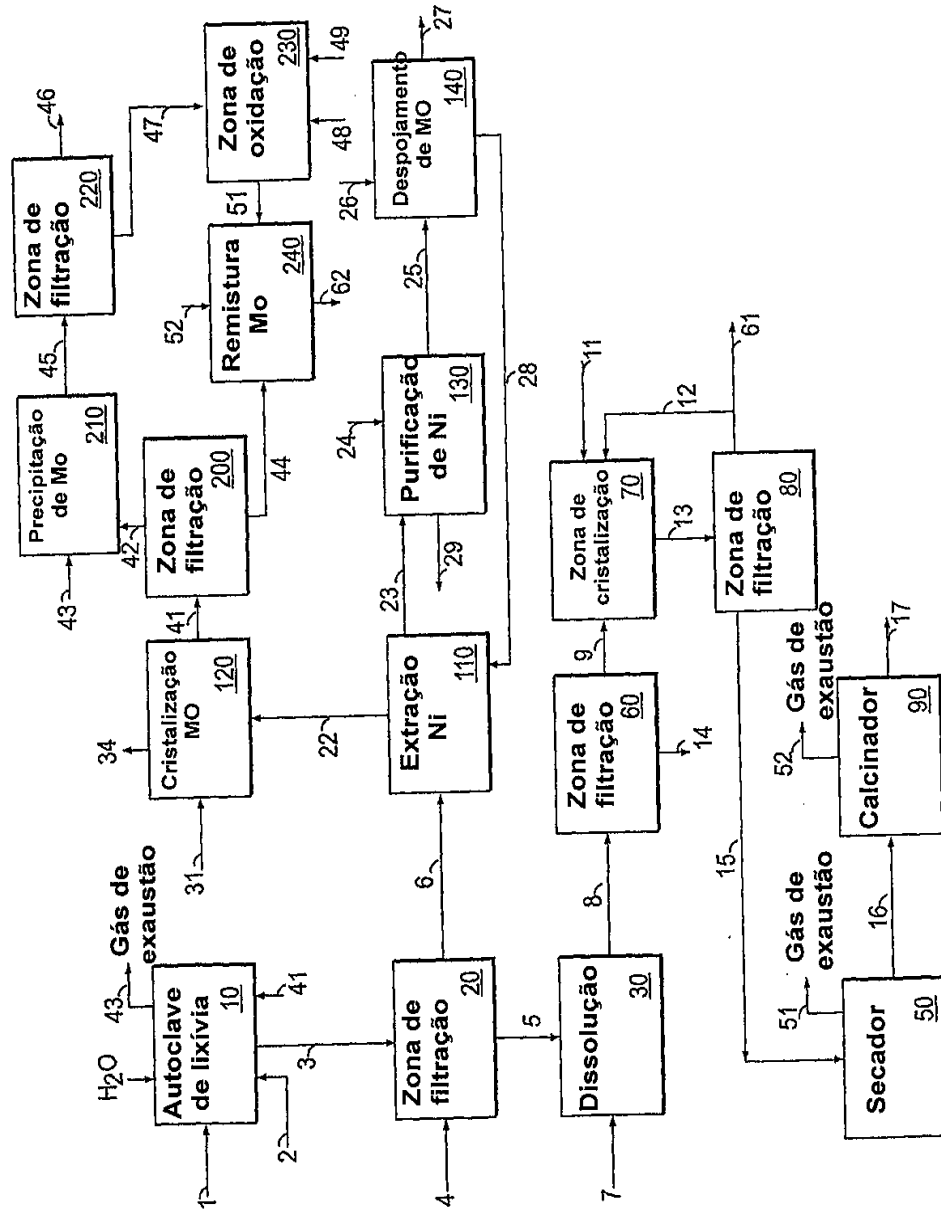


FIG. 2



RESUMO

“PROCESSO DE RECUPERAR VANÁDIO, NÍQUEL E MOLIBDÊNIO DE UM CATALISADOR NÃO SUPORTADO GASTO”

O processo desta invenção é dirigido à remoção de metais de um catalisador gasto não-suportado. O catalisador é submetido a reações de lixiviação. O vanádio é removido como um precipitado, enquanto uma solução compreendendo molibdênio e níquel é submetida a outras etapas de extração, para a remoção destes metais. O molibdênio pode alternativamente ser removido através de precipitação.