



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

(21) **PI0805422-3 A2**

(22) Data de Depósito: 19/12/2008  
(43) Data da Publicação: 08/09/2010  
(RPI 2070)



\* B R P I O 8 0 5 4 2 2 A 2 \*

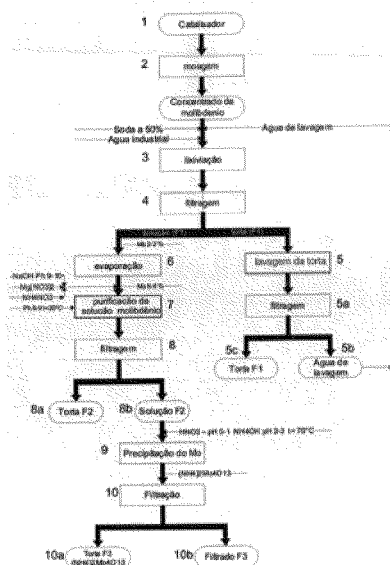
(51) *Int.Cl.:*  
C01G 39/00

(54) Título: **PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDÊNIO DE CATALISADORES EXAURIDOS**

(73) Titular(es): Produquímica Industria e Comércio S/A

(72) Inventor(es): André Ribeiro Cotrim, Gerhard Walter Schultz

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDÊNIO DE CATALISADORES EXAURIDOS. Representado por uma solução inventiva em processo de recuperação e purificação de molibdênio de catalisadores exauridos de dessulfurização (HDS) e ou hidrotratamento (HDT) constituídos de um suporte de alumina gama tendo como elementos ativos o molibdênio e ao menos um dos metais do grupo constituído de níquel e/ou cobalto, tendo ainda vanádio e contaminantes residuais, como enxofre, hidrocarbonetos, carbono e fósforo, sendo que a solubilização do vanádio é efetuada por meio de solução de hidróxido de sódio a quente, seguida de separação sólido-líquido, separando-se uma torta contendo níquel e cobalto para tratamento posterior e uma solução contendo o molibdênio, vanádio, fósforo e enxofre, sob a forma de molibdato, vanadato, fosfato e sulfato. Essa solução é purificada, separando-se o molibdênio e o vanádio. A solução residual do processo é tratada para descarte ou recuperação dos nitratos de sódio e amônio ou utilização como fertilizante, contendo menos que 100ppm de molibdênio.





**RELATÓRIO DESCRITIVO DE PATENTE DE INVENÇÃO**  
**“PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDÊNIO DE CATALISADORES**  
**EXAURIDOS”**

5 O presente pedido de patente de invenção do título em epígrafe e objeto de descrição e reivindicação nesta cártula trata de uma solução inventiva no campo de aplicação ditado pelos setores de química e metalurgia, sendo um processo aplicado à extração de molibdênio, especificamente quantidade de molibdênio contida em resíduos, em particular em  
10 resíduos formados em catalisadores exauridos contendo um ou mais óxidos de molibdênio associados com alumina e outros óxidos metálicos.

O inédito processo de recuperação de molibdênio ora reivindicado permite que seja efetiva a recuperação tanto de molibdênio como de vanádio dos catalisadores exauridos, onde este se destaca por  
15 ser um processo ecologicamente correto, haja vista que ao final do mesmo se faz obter um resíduo (contendo níquel e cobalto) já sob uma forma adequada para que se efetue posteriormente a recuperação do níquel e do cobalto neles contidos. Neste contexto se torna viável o tratamento da solução residual, que pode ser visar seu efetivo descarte como a recuperação dos nitratos de sódio e  
20 amônio, podendo ainda ser utilizada como fertilizante.

Antes de se dar início ao tratamento químico, é uma prática disseminada submeter esses catalisadores esgotados a uma  
calcinação oxidante, em temperaturas geralmente inferiores a 600°C de modo a eliminar sob a forma de compostos voláteis os hidrocarbonetos, o carbono e  
25 parte do enxofre com os quais eles estão impregnados. Após essa calcinação o molibdênio presente no catalisador fica sob a forma de óxidos ou sulfetos. O molibdênio pode então ser separado e recuperado como um produto utilizável por vários métodos.

Assim é conclusivo que o processo de recuperação de molibdênio em catalisadores exauridos é provido de requisito de  
30 novidade com atividade inventiva, pois atende a uma necessidade contemporânea e mandatária de ser uma solução provida de vantagens de cunho ecológico e econômico, onde seja obtida a recuperação integral dos componentes

metálicos contidos no resíduo, ficando evidente que não decorre de maneira óbvia de nenhum processo de separação de metais conhecido no estado da técnica, sendo provido ainda de aplicabilidade industrial, atendendo aos requisitos de patenteabilidade, notadamente como patente de invenção, conforme disposto no artigo 8º da Lei 9.279.

**FUNDAMENTOS DA TÉCNICA:** a fim de propiciar veracidade ao contexto explicitado no quadro introdutório será apresentada uma breve explanação sobre os antecedentes da invenção, citando o estado da técnica em processo de recuperação de metais em catalizadores esgotados, onde será possível a um técnico que milita na área química reconhecer seus aspectos limitantes, para em momento posterior discorrer sobre as vantagens agregadas com a introdução do inédito processo de recuperação de molibdênio ora reivindicado.

Antecedentes da invenção: os vários métodos conhecidos para a recuperação dos metais contidos nos catalisadores esgotados podem ser agrupados em duas principais categorias, sendo a primeira os métodos que objetivam a recuperação de molibdênio e vanádio, deixando o níquel e o cobalto no resíduo e a segunda categoria os métodos que buscam recuperar não somente o molibdênio e o vanádio, mas também o níquel e o cobalto.

1. Dos métodos que objetivam a recuperação de molibdênio e vanádio, deixando o níquel e o cobalto no resíduo: como exemplo dessa primeira categoria, é reconhecida a patente americana US4087510 que propõe um tratamento consistindo da adição de soda caustica ou carbonato de sódio aos catalisadores exauridos e calcina essa mistura em altas temperaturas para converter o molibdênio e vanádio em sais solúveis com água, lixiviando o calcinado com água, separando do resíduo e separando vanádio e molibdênio dessa solução. Esse processo compreende a calcinação dos catalisadores em altas temperaturas e tende a promover a formação de uma estrutura complexa do níquel e cobalto com a alumina do suporte e promove a transformação da gama alumina para a alfa alumina (corundum), que é extremamente estável e resistente a bases e ácidos.

A análise crítica deste método de recuperação

leva ao entendimento primário de que em razão dos mecanismos revelados, esses processos são adequados na recuperação do molibdênio e vanádio, mas torna impraticável a recuperação posterior do níquel e cobalto, ou seja, o resíduo é composto de material metálico, não representando uma solução ecologicamente correta.

2. Dos processos de recuperação total dos metais presentes no resíduo: na busca de recuperação de todos os metais contidos no resíduo, os processos são agrupados em algumas classes, sendo uma delas de lixiviação básica inicial a temperaturas baixas em pressões ambiente ou acima dela em autoclaves, onde se recupera molibdênio e vanádio, seguida de lixiviação ácida para recuperar níquel e cobalto. Outra classe efetua a abertura direta com solução ácida e uma terceira classe usa um ataque por ácido clorídrico ou cloro gasoso em altas temperaturas.

A análise crítica destes processos permite o entendimento de que existem inúmeros inconvenientes, desde a baixa recuperação, interferência do alumínio nos processos posteriores de separação e purificação e de custos.

**PROPOSTA DA INVENÇÃO**: diante do exposto nos fundamentos da técnica o requerente idealizou um novo processo de recuperação de molibdênio de catalisadores exauridos, deixando entretanto o resíduo contendo níquel e cobalto numa forma adequada para ser tratado posteriormente para a recuperação de níquel e de cobalto.

Propriedades dos catalisadores exauridos: para a aplicação do processo de recuperação de molibdênio ora reivindicado se faz mandatário que os catalisadores sejam compostos por um metal ativo, como molibdênio, níquel e cobalto utilizando como suporte gama alumina ou alumina contendo um pequeno teor de sílica. Esse tipo de catalisadores são usados particularmente como catalisadores de dessulfurização (HDS) e ou hidrotreatamento (HDT) nas operações de refino de petróleo. Os compostos de molibdênio são geralmente óxidos como  $\text{MoO}_3$ , os quais são obtidos por dissociação de sais como o molibdato de amônio. Outros compostos metálicos, em particular óxido de cobalto e/ou óxido de níquel estão presentes nos catalisadores como constituintes ativos dos mesmos. Os catalisadores contem impurezas

que se fixam nos mesmos durante seu tempo de uso. Esse é o caso de compostos orgânicos principalmente aqueles que contem enxofre.

Desse modo, para se atingir os objetivos acima mencionados a presente invenção é traduzida na forma de um processo para recuperação do molibdênio e do vanádio, composto das seguintes etapas:

1. Calcinação oxidante dos catalisadores exauridos;
2. Moagem dos catalisadores calcinados;
3. Lixiviação dos catalisadores moídos;
4. Filtragem;
5. Lavagem da torta de filtragem;
6. Evaporação da solução de molibdato de sódio;
7. Purificação da solução de molibdênio;
8. Filtragem sólido - líquido do precipitado de vanádio e de fósforo;
9. Precipitação do molibdênio;
10. Filtragem o sólido - líquido;
11. Solubilização da torta F3 para a produção de molibdato de sódio;
12. Evaporação da solução de molibdato de sódio, e
13. Tratamento do filtrado F3.

A solução residual do processo ou seja, a solução do filtrado F3 é tratada para descarte ou recuperação dos nitratos de sódio e amônio ou ainda para utilização como fertilizante, contendo menos que 100ppm de molibdênio.

**DESCRIÇÃO DAS FIGURAS:** a complementar a presente descrição de modo a obter uma melhor compreensão das características do processo de recuperação de molibdênio reivindicado no pedido de invenção, acompanha esta, em anexo, um fluxograma de processo, onde de maneira exemplificada, embora não limitativa, se representou uma forma de realização do processo ora reivindicado, onde:

A figura 1 é uma representação em forma de fluxograma de processo de tratamento de catalisadores com recuperação de molibdênio.

5 A figura 2 é uma continuação da representação em forma de fluxograma de processo de tratamento de catalisadores com recuperação de molibdênio, revelada na figura 1.

**DESCRIÇÃO DETALHADA:** a seguinte descrição detalhada deve ser lida e interpretada com referência ao fluxograma de processo de tratamento de catalisadores com recuperação de molibdênio apresentado, representando uma forma de realização, não sendo intencionados a  
10 limitar o escopo do invento, este sim limitado apenas ao explicitado no quadro reivindicatório.

**Condição geral dos catalisadores exauridos:** o processo de recuperação de molibdênio a partir de catalisadores exauridos é  
15 aplicado em catalisadores caracterizados por conter alumínio, molibdênio, vanádio, enxofre e ao menos um metal do grupo constituído de níquel e cobalto com uma solução de hidróxido de sódio em temperaturas de 60 °C a 100 °C, e com uma quantidade em excesso da estequiometricamente necessária para obter o molibdênio na forma de molibdato de sódio e o enxofre na forma de  
20 sulfato de sódio e vanádio na forma de vanadato de sódio.

Já o processo para recuperação do molibdênio e do vanádio propriamente dito foi idealizado e consolidado pelas seguintes etapas:

- Calcinação (1): traduzida na forma de calcinação oxidante dos catalisadores exauridos em temperaturas inferiores a  
25 600°C para eliminar em forma de compostos voláteis os hidrocarbonetos, o carbono e parte do enxofre com os quais eles vêm impregnados;

- Moagem (2): traduzida na moagem dos catalisadores calcinados, que é realizada em moinhos de bolas ou de rolos a seco de modo a se ter um produto com granulometria 90% inferior a  
30 100malhas. A análise média desse produto, dada como exemplo não limitante, é de:

Molibdênio 8% a 12%

Vanádio	0,02% a 1,3%
Níquel	0,2% a 3,0%
Cobalto	0,2% a 3,0%
Fósforo	2,0% a 1,5%
Enxofre	0,5% a 1,5%

5

- Lixiviação dos catalisadores moídos (3): on-

de o catalisador moído é levado a uma solução de soda caustica com teores de 4% a 10% em peso, sendo mais característico os valores de 5% a 7% e com uma concentração de sólidos de 10% a 40% sendo o valor mais característico

10

de 25% a 35%.  
Neste caso em uma forma de realização o catalisador moído é levado a uma solução de hidróxido de sódio, com cerca de 6% em peso e um teor de sólidos em torno de 30%. O pH é mantido durante a lixiviação entre 10 e 12. A temperatura de reação é de 90°C e o tempo médio

15

de 3 horas. O molibdênio é convertido em molibdato de sódio, o vanádio é convertido em vanadato de sódio, o fósforo é convertido em fosfato de sódio e o enxofre é obtido como sulfato;

- Filtragem (4): nesta etapa a polpa lixiviada é submetida a uma separação sólido-líquido, podendo ser efetuada por filtro prensa ou centrífuga, obtendo-se uma parte sólida, ou torta, pobre em molibdênio e uma parte líquida, ou solução, rica em molibdênio .

20

- Lavagem da torta de filtragem (5): essa operação é efetuada por repolpagem e a torta lavada resultante passa por uma nova filtragem (5a), como nova separação sólido – líquido, preferencialmente em duas etapas em contra-corrente, gerando um líquido de lavagem, ou água de lavagem (5b), que volta para a etapa de lixiviação e uma torta lavada (F1) (5c) disponível para os tratamentos posteriores de recuperação de níquel e cobalto nela contidos.

25

- Evaporação da solução de molibdato de sódio (6): onde a solução de molibdato de sódio, contendo cerca de 2% a 3% de molibdênio é submetida a uma operação de concentração em decorrência do que, esse teor é elevado para 6% a 8% com a evaporação da água;

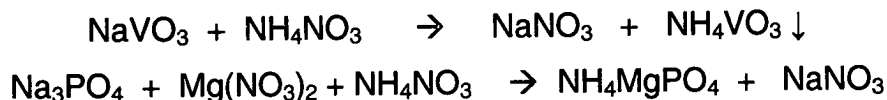
30

- Purificação da solução de molibdênio (7): a

solução concentrada de molibdênio, a qual normalmente contem uma quantidade de molibdênio maior do que cinco mols de molibdênio por um mol de vanádio contendo também fósforo, onde para separar este vanádio e fósforo por precipitação é realizada uma única operação de adição de nitrato de magnésio e nitrato de amônio Essa precipitação é efetuada conjuntamente em razão da dificuldade de separação do precipitado de fósforo quando essa operação é efetuada sozinha. Quando se efetua junto à precipitação do vanádio, esse precipitado arrasta o precipitado de fósforo. Num reator agitado é carregada a solução evaporada numa temperatura inferior a 30°C idealmente a cerca de 20°C. Nesse reator são adicionados sais de amônio e magnésio (podendo ser cloreto, nitrato ou sulfato, preferivelmente nitrato de amônio e nitrato de magnésio). Acerta-se o pH da solução entre 9 e 11 com a adição de excesso de sal de amônio sob a forma de nitrato, cloreto ou sulfato, sendo preferível a forma nitrato, juntamente com um sal de magnésio, podendo este ser um cloreto, nitrato ou sulfato, sendo preferível o nitrato, sempre em quantidade suficiente para precipitar a totalidade do fósforo e do vanádio respectivamente, como sais sólidos de fosfato de amônio e magnésio e de vanadato de amônio, de tal modo que a concentração de qualquer sal de amônio residual, presente após a precipitação seja insuficiente para causar a precipitação do molibdênio dessa solução e separando a fase líquida resultante contendo molibdênio, da fase sólida contendo vanádio e fósforo.

-Filtragem (8): finalmente efetua-se a etapa de separação sólido-líquido como por exemplo filtragem em filtro prensa. O vanádio é separado do precipitado de vanádio e fósforo por dissolução a quente a cerca de 90°C ou mais onde o vanádio se solubiliza e o fósforo permanece como uma fase sólida separando a seguir a fase líquida contendo vanádio da fase sólida contendo o fósforo. Em uma forma de realização as quantidades adicionadas como exemplo são: 8000L de solução F1, 800Kg de nitrato de amônio, 100Kg de nitrato de magnésio. Lava-se o precipitado no filtro prensa. A torta F2 (8a) contendo vanádio e fósforo é armazenada para recuperação posterior de vanádio e a solução F2 (8b) contendo molibdênio é enviada para a operação seguinte de precipitação do molibdênio.

As reações de precipitação são:

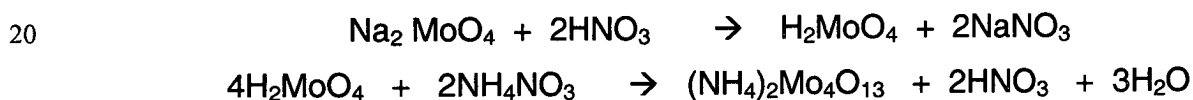


Essa filtragem pode ser efetuada de qualquer meio conhecido pelos especialistas, como filtração ou centrifugação.

- Precipitação do molibdênio (9): a partir da solução F2 (8b) é efetuada a precipitação do molibdênio. Essa solução contém essencialmente molibdênio na forma de molibdato de sódio e contém amônio de sais de amônio adicionados na etapa anterior, caso seja adicionado em excesso. A primeira etapa dessa precipitação é acidificar a solução para um pH de 0 a 1 podemos usar qualquer ácido mineral, preferencialmente o nítrico, subir em seguida o pH para 2-3 com hidróxido de amônio e aquecer a 70°C, precipitando o tetra ou octa molibdato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  e  $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$  respectivamente.

As quantidades adicionadas são: 8000L de filtrado F2, 1100L de ácido nítrico (baixar o pH para 0 – 1), 200L de hidróxido de amônio (subir o pH para 2-3 )

As reações de precipitação são:



Para manter a concentração de amônio na solução rica em molibdênio não mais que quatro mols de amônio por mol de molibdênio, onde em complemento é adicionado sais de magnésio na purificação na relação de 1,8 moles de magnésio para cada 10 moles de fósforo, podendo ainda ser adicionado sais de magnésio na proporção molar de 1 para 2 em relação ao fósforo.

- Filtração (10): onde se procede à separação sólido-líquido, onde o molibdênio precipitado é separado por qualquer meio como filtração ou centrifugação. Obtêm-se dessa separação a torta F3 (10a), notadamente uma torta de tetramolibdato de amônio e uma solução de filtrado F3 (10b);

- Solubilização da torta F3 para a produção de

molibdato de sódio (11): essa solubilização é realizada em reator agitado com aquecimento. Nesse reator é adicionada água, torta F3 (10a) e hidróxido de sódio. O pH deve atingir 11-12 e a temperatura de reação é de 60°C a 70°C, e uma densidade 35 – 40°Baumé

5 As quantidades de reagentes envolvidas nessa solubilização, dado como exemplo não limitante, são: 6000L de água, 1200L de solução a 50% de soda caustica, 4300 kg de torta;

- Evaporação da solução de molibdato de sódio (12): a solução de molibdato é evaporada nos cristalizadores e em seguida centrifugada. A água mãe (12a) retorna aos cristalizadores e o molibdato de sódio (12b) é levado a uma sub-etapa de secagem (12c), sendo seco em forno rotativo e finalmente embalado (12d) para venda.

10 Alternativamente a evaporação é realizada com a secagem dos cristais de molibdato de sódio em equipamento secador rotativo e mistura dos cristais grossos com os cristais finos coletados no ciclone e embalar esse molibdato como produto para a comercialização; e

- Tratamento do filtrado F3 (13): onde o filtrado F3 (10b) é levado a uma etapa de neutralização (13), onde é neutralizado com soda caustica e cloreto de cálcio, até pH 9, mantido em agitação por três horas, até que o residual de molibdênio da solução seja inferior a 100ppm, sendo que o precipitado formado é separado por uma etapa de filtração (14) resultando na solução F4 (14b), que é descartada ou usada para recuperar os nitratos dissolvidos para uso em fertilizantes e na torta (14b) que é armazenada para tratamento posterior, constituindo a torta F4 (14a).

25 A forma de realização descrita neste tópico de detalhamento do processo de inventivo de recuperação de molibdênio a partir de catalisadores exauridos é fornecida apenas a título de exemplo. Alterações, modificações e variações podem ser realizadas para outras quaisquer formas de realização particulares por aqueles com habilidade na arte sem, no entanto divergir do objetivo revelado no pedido de patente, o qual é exclusivamente

30 definido pelas reivindicações anexas.

Verifica-se pelo que foi descrito e ilustrado que o “processo de recuperação de molibdênio reivindicado se enquadra às

normas que regem a patente de invenção à luz da Lei de Propriedade Industrial, merecendo pelo que foi exposto e consequência, o respectivo privilégio.

## REIVINDICAÇÃO

**1ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDÊNIO DE CATALISADORES EXAURIDOS”** caracterizado pelos catalisadores exauridos apresentarem alu-

5 de níquel e cobalto com uma solução de hidróxido de sódio em temperaturas de 60°C a 100°C, com uma quantidade em excesso da estequiometricamente necessária para obter o molibdênio na forma de molibdato de sódio e o enxofre na forma de sulfato de sódio e vanádio na forma de vanadato de sódio;

**2ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDÊNIO DE CATALISADORES EXAURIDOS”** caracterizado por apresentar as seguintes etapas sequenciais:

10 - Calcinação (1), onde é gerada uma calcinação oxidante dos catalisadores exauridos em temperaturas inferiores a 600 °C eliminando hidrocarbonetos, o carbono e parte do enxofre, na forma de compostos voláteis;

15 - Moagem (2), onde os catalisadores calcinados são moídos até que obtenham uma granulometria 90% passante em 100 malhas;

20 - Lixiviação dos catalisadores moídos (3), onde os catalisadores calcinados e moídos são lixiviados em uma solução de hidróxido de sódio, com valor de peso na faixa entre 4 - 10% e um teor de sólidos na faixa de 10 - 40%, onde o pH é mantido durante a lixiviação entre 10 e 12, em temperatura de reação é de 90°C e o tempo médio de 3 horas, onde o molibdênio é convertido em molibdato de sódio, o vanádio é convertido em vanadato de sódio, o fósforo é convertido em fosfato de sódio e o enxofre é obtido  
25 como sulfato;

- Filtragem (4): nesta etapa a polpa lixiviada é levada a separação sólido-liquido, obtendo-se uma torta pobre em molibdênio e uma solução rica em molibdênio;

30 - Lavagem da torta de filtragem (5): essa operação é efetuada por repolpagem da parte sólida, pobre em molibdênio, onde a torta lavada (F1) resultante passa por uma nova filtragem (5a), como nova separação sólido – líquido, em duas etapas em contra-corrente, gerando um líquido de lavagem, ou água de lavagem (5b), que volta para a etapa de lixivia-

ção e uma torta lavada F-1 (5c), que é armazenada;

- Evaporação da solução de molibdato de sódio (6), que contem cerca de 2% a 3% de molibdênio é submetida a uma operação de concentração onde seu teor é elevado para 6% a 8% com a evaporação da água;

- Separação do vanádio e do fósforo (7), onde no interior de um reator, o vanádio e o fósforo são precipitados numa mesma operação pela adição de nitrato de magnésio e nitrato de amônio, em temperatura inferior a 30°C, onde os sais de amônio e magnésio, pode ser cloreto, nitrato ou sulfato, preferivelmente nitrato de amônio e nitrato de magnésio, onde é adicionado hidróxido de sódio acertando o pH entre 9 e 10, e agita-se por três horas,

- Filtragem (8), onde o vanádio é separado do precipitado de vanádio e fósforo por dissolução a quente a cerca de 90°C ou mais onde o vanádio se solubiliza e o fósforo permanece como uma fase solida separando a seguir a fase líquida contendo vanádio da fase solida contendo o fósforo;

- Precipitação do molibdênio (9), onde a partir da solução F2 (8b) é efetuada a precipitação do molibdênio, onde a solução contem essencialmente molibdênio na forma de molibdato de sódio e contem amônio de sais de amônio, caso seja adicionado em excesso, onde a primeira etapa reside em acidificar a solução F2 (8b) para um pH de 0 a 1 com uso de qualquer ácido mineral, elevando em seguida o pH para 2-3 com hidróxido de amônio e aquecer a temperatura de 70°C, precipitando o tetra ou octa molibdato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  e  $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$  respectivamente,

- Filtração (10), onde se promove a separação sólido-líquido, onde o molibdênio precipitado é separado por qualquer meio como filtração ou centrifugação, resultando em uma torta F3 (10a), notadamente uma torta de tetramolibdato de amônio e uma solução filtrado F3 (10b);

- Solubilização da torta F3 para a produção de molibdato de sódio (11), realizada em reator agitado e agitado, com adição de água, torta F3 (10a), tetramolibdato de amônio e hidróxido de sódio, com pH de 11 a 12 e a temperatura de reação de 60°C a 70°C e uma densidade que

varia de 35 – 40 °Baumé;

- Evaporação da solução de molibdato de sódio (12), realizada em cristalizadores e em seguida centrifugada, onde a água mãe (12a) retorna ao evaporador e o molibdato de sódio (12b) é levado a uma sub-etapa de secagem (12c), sendo seco em forno rotativo e finalmente embalado (12d) para venda; e

- Tratamento do filtrado F3 (13), onde o filtrado F3 (10b) é levado a uma etapa de neutralização (13), com soda caustica e cloreto de cálcio, até pH 9, mantido em agitação por três horas, até que o residual de molibdênio da solução seja inferior a 100ppm, sendo que o precipitado formado é separado por uma etapa de filtração (14) resultando na solução F4 (14b), que é descartada ou usada para recuperar os nitratos dissolvidos para uso em fertilizantes e na torta (14b) que é armazenada para tratamento posterior, constituindo a torta F4 (14a);

**3ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDENIO DE CATALISADORES EXAURIDOS”** de acordo com a reivindicação 2, onde na etapa de filtração (8) em uma forma de realização esta é caracterizada por apresentar quantidades adicionadas como exemplo são: 8000L de solução (F1), 800kg de nitrato de amônio, 100kg de nitrato de magnésio, onde o precipitado é lavado no filtro prensa e a torta F2 (8a) contendo vanádio e fósforo é armazenada para recuperação posterior de vanádio e a solução F2 (8b) contendo molibdênio é enviada para a operação de precipitação do molibdênio;

**4ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDENIO DE CATALISADORES EXAURIDOS”** de acordo com a reivindicação 2 e 3 respectivamente, onde na etapa de filtração (8) em uma forma de realização esta é caracterizada por tratar a solução de vanádio com um ácido, hidrolisando o vanádio como pentóxido de vanádio que é recuperado;

**5ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDENIO DE CATALISADORES EXAURIDOS”** de acordo com a reivindicação 2, onde na etapa de precipitação do molibdênio (9), em uma forma de realização o ácido mineral é caracterizada por ser o ácido nítrico;

**6ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDENIO DE CATALISADORES EXAURIDOS”** de acordo com a reivindicação 2, onde na etapa de precipitação

do molibdênio (9), em uma forma de realização caracterizada pelas quantidades adicionadas são: 8000L de filtrado F2 (8b), 1100L de ácido nítrico (baixar o pH para 0 – 1), 200L de hidróxido de amônio ( subir o pH para 2-3);

**7ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDENIO DE CATALISADORES**

5 **EXAURIDOS”** de acordo com as reivindicações 2, 5 e 6 respectivamente, onde na etapa de precipitação do molibdênio (9), para a manutenção da concentração de amônio na solução rica em molibdênio a relação amônio/molibdênio é caracterizada por não mais que quatro mols de amônio por mol de molibdênio;

**8ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDENIO DE CATALISADORES**

10 **EXAURIDOS”** de acordo com as reivindicações 2, 5 e 6 respectivamente, onde na etapa de precipitação do molibdênio (9), para a adição de sais de magnésio na purificação a relação molar entre magnésio/fósforo é caracterizada por ser de 1,8 moles de magnésio para cada 10 moles de fósforo;

**9ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDENIO DE CATALISADORES**

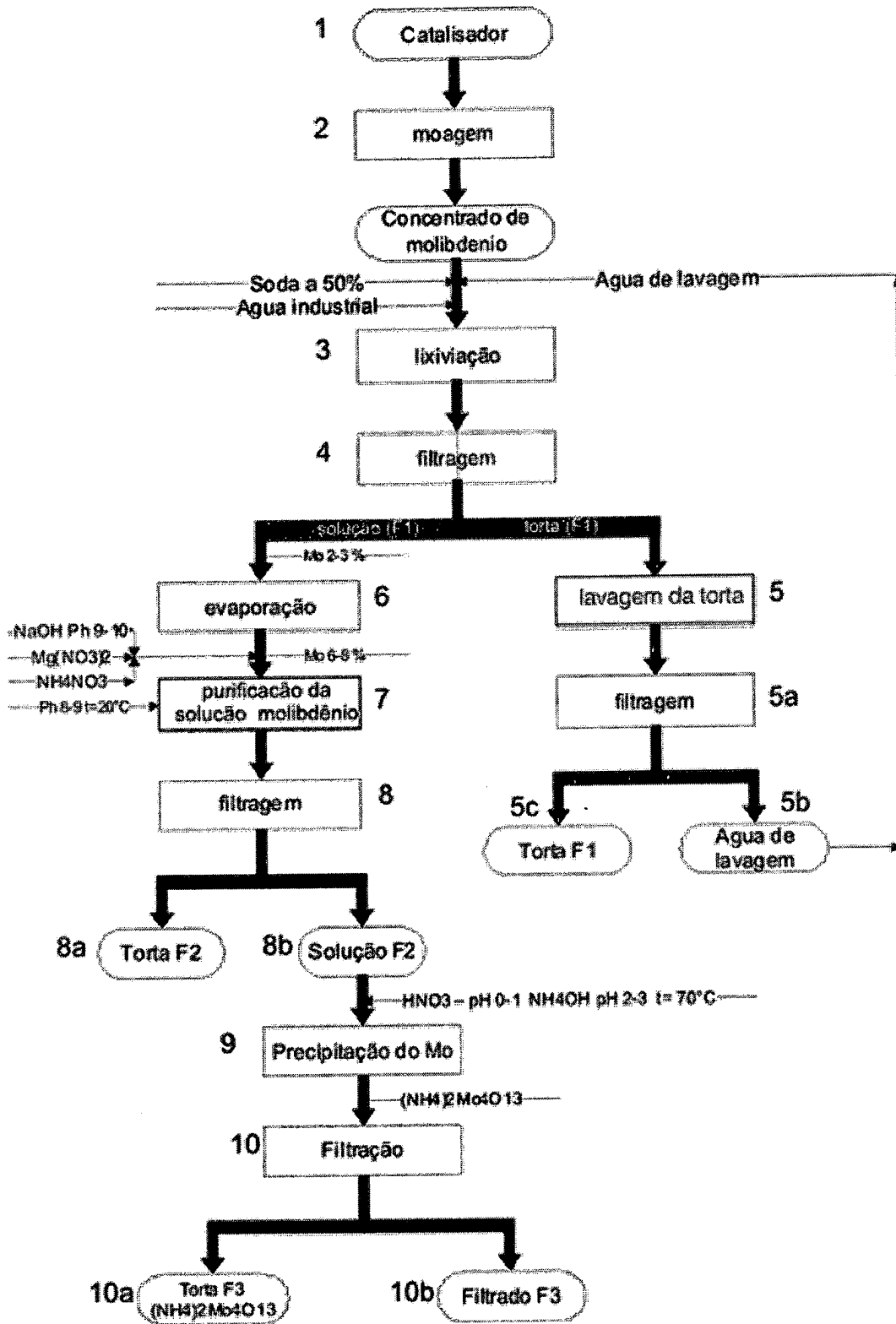
15 **EXAURIDOS”** de acordo com as reivindicações 2, 5 e 6 respectivamente, onde na etapa de precipitação do molibdênio (9), para a adição de sais de magnésio na purificação a relação molar entre magnésio/fósforo é caracterizada por ser de 1 mol de magnésio para cada 2 moles de fósforo;

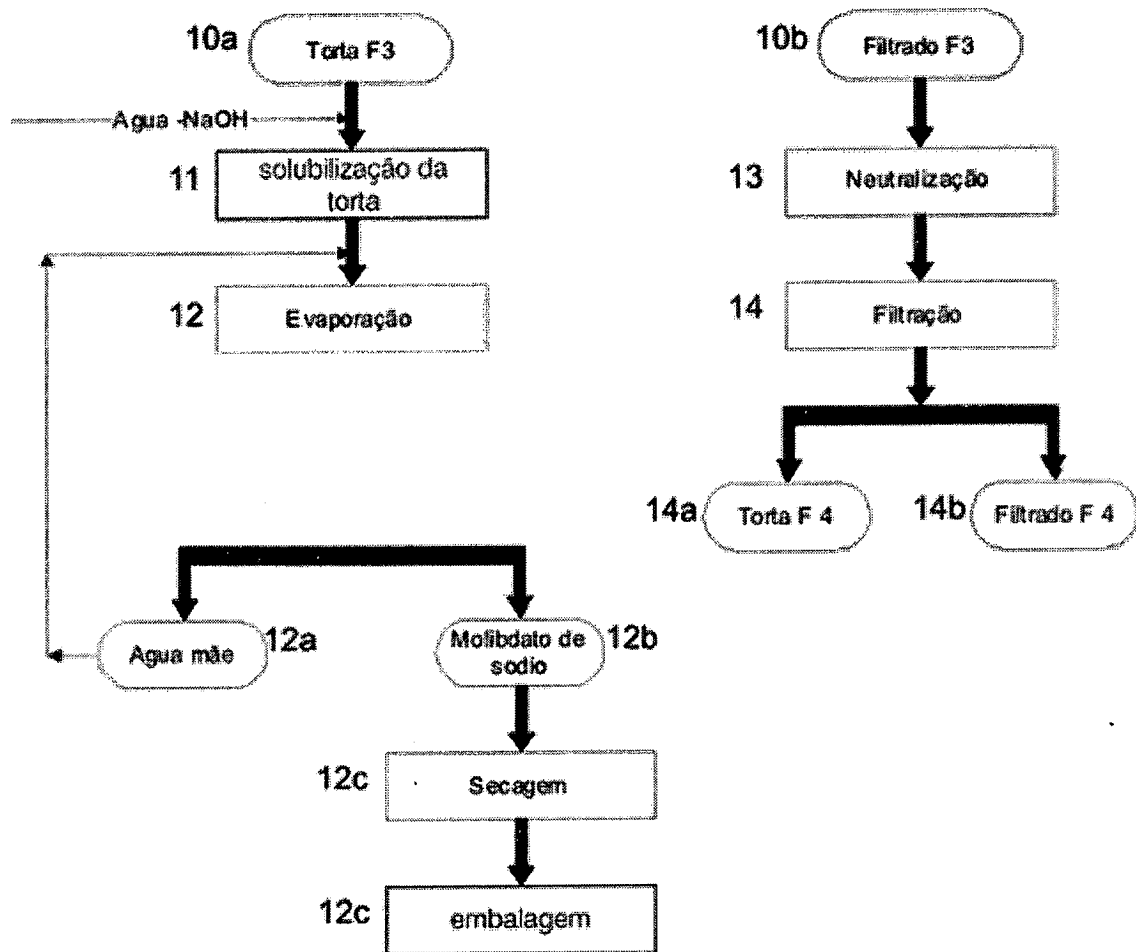
**10ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDENIO DE CATALISADORES**

20 **EXAURIDOS”** de acordo com a reivindicação 2, onde na etapa de solubilização da torta F3 para a produção de molibdato de sódio (11) em uma forma de realização caracterizada pelas quantidades de reagentes envolvidas nessa solubilização, dado como exemplo não limitante, são: 6000L de água, 1200L de solução a 50% de soda caustica, 4300 kg de torta; e

**11ª) “PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDENIO DE CATALISADORES**

25 **EXAURIDOS”** de acordo com a reivindicação 2, onde na etapa evaporação da solução de molibdato de sódio (12) em uma forma de realização para secar os cristais de molibdato caracterizada pela secagem dos cristais de molibdato de sódio em secador rotativo e misturar os cristais grossos com os finos coletados  
30 no ciclone e embalar esse molibdato como produto para a comercialização.

**FIG. 1**

**FIG.2**

## RESUMO DE PATENTE DE INVENÇÃO

**“PROCESSO PARA RECUPERAR MOLIBDÊNIO DE CATALISADORES EXAURIDOS”** representado por uma solução inventiva em processo de recuperação e purificação de molibdênio de catalisadores exauridos de dessulfurização (HDS) e ou hidrotreatamento (HDT) constituídos de um suporte de alumina gama tendo como elementos ativos o molibdênio e ao menos um dos metais do grupo constituído de níquel e/ou cobalto, tendo ainda vanádio e contaminantes residuais, como enxofre, hidrocarbonetos, carbono e fósforo, sendo que a solubilização do vanádio é efetuada por meio de solução de hidróxido de sódio a quente, seguida de separação solido-liquido, separando-se uma torta contendo níquel e cobalto para tratamento posterior e uma solução contendo o molibdênio, vanádio, fósforo e enxofre, sob a forma de molibdato, vanadato, fosfato e sulfato. Essa solução é purificada, separando-se o molibdênio e o vanádio. A solução residual do processo é tratada para descarte ou recuperação dos nitratos de sódio e amônio ou utilização como fertilizante, contendo menos que 100ppm de molibdênio.