



(11) **RO 130166 B1**

(51) **Int.Cl.**

B01D 15/04 (2006.01),

B01J 38/00 (2006.01),

B01J 41/04 (2006.01),

C01G 55/00 (2006.01),

C22B 11/00 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00708**

(22) Data de depozit: **26/09/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2016** BOPI nr. **7/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2015 BOPI nr. **4/2015**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF, RO;**
• **PROMED IMPEX S.R.L., STR.DIONISIE FOTINO NR.25, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **MARA ELEONORA LUMINIȚA, STR.HUȘI NR.4, BL. B35, SC.3, ET.1, AP.39, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PREDICA VASILE, CALEA PLEVNEI NR.15, SC.A, ET.6, AP.71, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GHEORGHÎȚĂ MARIA, STR. BORȘA, NR.48, BL.4D, SC.4, AP.50, ET.2, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **NIȚĂ PETRU, STR. DIONISIE FOTINO NR. 25, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4069040 (A); RO 119128 B1;
RO 117310 (B)

(54) **PROCEDEU DE VALORIFICARE METALE PLATINICE DIN CATALIZATORI AUTO UZAȚI**



Invenția se referă la un procedeu de prelucrare a catalizatorilor auto pe suport monolitic cordieritic și suport secundar de γ Al_2O_3 uzați, cu obținerea unui concentrat bogat în metale platinice (Pt, Pd, Rh, Ir), și este destinat utilizării în domeniul valorificării elementelor utile din deșeurile rezultate în industria auto.

Este cunoscut procedeul pirometalurgic de topire a catalizatorilor uzați în amestec cu alte deșeuri cu conținut de metale nobile și platinice, rezultate de la dezmembrarea echipamentelor electrice și electronice la temperaturi ridicate, în cuptor cu plasmă, când rezultă zgură și un aliaj metalic, sau în amestec cu concentrate de cupru, când metalele platinice trec în cupru și sunt separate sub formă de nămol la rafinarea electrolitică a acestuia. Acest procedeu prezintă dezavantajul de a fi laborios, instalațiile sunt de capacități mari și sunt foarte scumpe.

Din brevetul **US4069040 (A)** este cunoscută o metodă de recuperare a elementelor constitutive ale catalizatorilor cu conținut de metale prețioase, precum platină și iridiu, depuse pe suport aluminos, recuperarea realizându-se prin solubilizare totală cu acid clorhidric, utilizând agenți oxidanți, apă oxidată, cloruri, clorați, clor, urmată de extracție prin intermediul unor rășini schimbătoare de ioni.

De asemenea, din brevetul **RO 119128 B1** se cunoaște un procedeu de recuperare și separare selectivă a platinei, paladiului și rodiului din catalizatori uzați, în două etape: în prima este solubilizat rodiul prin tratare cu acid sulfuric, iar în a doua etapă este solubilizată platina și paladiul prin tratare cu acid clorhidric.

Din brevetul **RO117310 (B)** este cunoscut un procedeu de recuperare a paladiului din catalizatori uzați, prin ardere în aer liber, la 1000°C , urmată de dezagregare în apă regală și conversie la cloruri, prin adăugări repetate de acid clorhidric concentrat, și eliminarea acidității prin tratare cu hidroxid de amoniu.

Se mai cunosc procedeele hidrometalurgice care constau în solubilizarea metalelor platinice în:

- soluții de cianuri la temperaturi mai mari de 100°C , cu formare de complecși, urmată de descompunerea acestora, cu obținerea unui precipitat de metale platinice;

- soluții de acid clorhidric în amestec cu acid azotic;

- soluții de acid clorhidric în prezența unor oxidanți cum ar fi perhidrolul, hipocloritul de sodiu, clorul gazos sau azotitul de sodiu;

- soluții de acid clorhidric în amestec cu acid sulfuric;

urmate de separarea și extracția metalelor platinice din soluții, prin cementare cu fier, aluminiu sau zinc, precipitare cu clorură de amoniu sau reducători puternici, cum ar fi borohidratul de sodiu sau hidrazina, extracție cu schimbători de ioni sau solvenți organici.

Procedeele menționate prezintă unele dezavantaje, cum ar fi:

- consumuri mari de reactivi chimici, fără a exista posibilitatea recirculării acestora;

- dizolvarea totală sau parțială a suportului ceramic;

- sunt procedee laborioase, energo-intensive și costisitoare, separarea selectivă a metalelor platinice se realizează în 3...5 operații tehnologice;

- utilizează utilaje și echipamente construite din materiale speciale, care să reziste la acțiunea puternic corozivă a unor agenți chimici cum ar fi apa regală.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în extracția metalelor platinice (Pt, Pd, Rh, Ir) din catalizatori auto uzați, sub forma unui concentrat bogat, valorificabil în continuare la fabricarea catalizatorilor auto, realizându-se randamente ridicate de 95% pentru platină, 98% pentru paladiu, 67% pentru rodii și iridiu.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea
 că se amestecă apoi catalizatorii auto uzați, cu dimensiunea sub 0,2 mm, cu soluție de
 cloruri cu un conținut de 3...5 M NaCl și 1...2,5 M HCl, la un raport L/S 3...5/1 (procente în
 greutate), la temperatura de 75...100°C, minimum 60 min, în mediu oxidant, în prezență de
 H_2O_2 sau FeO_4^{2-} , cu menținerea potențialului redox ORP la valori de minimum 800 mV,
 urmată de precipitarea reducătoare a metalelor platinice din soluții de cloruri cu soluție alca-
 lină de NaBH_4 în exces, de circa 2...4 ori mai mare decât stoichiometricul necesar, la tem-
 peratura de minimum 30°C, minimum 30 min, sub forma unui concentrat bogat, care conține
 circa 42,9% Pt, 28% Pd, 2,90% Rh și 0,0045% Ir.

Acest procedeu de valorificare a metalelor platinice din catalizatori auto uzați, sub
 forma unui concentrat, prezintă următoarele avantaje:

- poate fi aplicat la orice tip de catalizatori auto, realizat pe suport monolitic cordieritic
 și suport secundar de $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$;
- este economic pentru că utilizează reactivi chimici tehnici uzuali, cum ar fi clorura
 de sodiu și acidul clorhidric, iar ca oxidant, perhidrolul sau feratul de sodiu;
- permite recircularea soluției de clorură de sodiu în proces, după o prealabilă
 purificare de Al, Mg, Fe;
- are un consum minim de acid clorhidric;
- extracția metalelor platinice sub forma unui concentrat bogat valorificabil în
 continuare, la fabricarea catalizatorilor auto, se realizează cu randamente ridicate de 95%
 pentru platină, 98% pentru paladiu, 67% pentru rodium și iridiu;
- reziduul aluminos rezultat după solubilizarea metalelor platinice poate fi utilizat la
 obținerea materialelor ceramice poroase sub formă de monolit.

Invenția este prezentată cu referire la figura ce reprezintă fluxul tehnologic al
 procedurii.

Procedeul de valorificare a metalelor platinice din catalizatori auto pe suport monolitic
 cordieritic și suport secundar de $\gamma \text{Al}_2\text{O}_3$, uzați, conform invenției, cuprinde următoarele faze:

1. sfărâmarea și măcinarea umedă a catalizatorilor auto uzați;
2. solubilizarea metalelor platinice - catalizatorii auto de la operația 1 sunt tratați cu
 soluție de clorură de sodiu și acid clorhidric, în prezența unui oxidant, H_2O_2 sau FeO_4^{2-} ,
 rezultând o soluție de cloruri cu conținut de metale platinice (Pt, Pd, Rh, Ir) și un reziduu (Al,
 Si, Mg, Fe);
3. precipitarea metalelor platinice - soluția de cloruri rezultată la operația 2 este tra-
 tată cu soluție alcalină de borohidrat de sodiu, puternic reducătoare când are loc precipitarea
 metalelor platinice, obținând un precipitat bogat în metale platinice (concentrat), și o soluție
 de clorură de sodiu impurificată;
4. regenerarea soluției de clorură de sodiu - soluția de clorură de sodiu impurificată,
 rezultată de la operația 3, este tratată cu carbonat de sodiu (sodă calcinată) când are loc
 precipitarea hidrolitică a aluminiului, fierului și magneziului, cu obținerea unei soluții de
 clorură de sodiu care se recirculă apoi la operația 2.

Din proces rezultă concentrat cu un conținut de metale platinice (operația 3) valorifi-
 cabil ca atare, și un reziduu (operația 2) + precipitat (operația 4) valorificabile în industria
 ceramicii sau la fabricarea noilor catalizatori auto.

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției, conform fluxului tehnologic
 prezentat în figură.

1 Exemplul 1

50 g amestec de catalizatori uzați, cu granulația sub 0,2 mm, care conține 0,14% Pt; 0,097% Pd; 0,027% Rh; 0,0059% Ir; 15,80% Al; 4,50% Mg; 14,95% Si și 0,45% Fe, se amestecă sub agitare cu 150 ml soluție cu 200 g/l NaCl și 73 g/l HCl, la temperatura de 90°C, cu dozare continuă de perhidrol 30%, circa 15 ml, la un potențial redox ORP de 854 mV. După 3 h, amestecul se filtrează, rezultând 146 ml soluție cu cloruri de metale platinice, și 45,5 g reziduu care conține 0,0046% Pt, < 0,001% Pd, 0,007% Rh și 0,0014% Ir. În continuare, soluția care conține 0,4 g/l Pt, 0,3 g/l Pd, 0,050 g/l Rh, 0,0034 g/l Ir se tratează cu 0,3 ml soluție de borohidrat de sodiu (12% NaBH₄ și 40% NaOH), la temperatura de 60°C, timp de 30 min. Din proces rezultă 145 ml soluție de clorură de sodiu și circa 0,165 g concentrat de metale platinice, care conține circa 42,9% Pt, 28% Pd, 2,90% Rh și 0,0045% Ir.

Exemplul 2

100 g amestec de catalizatori uzați, cu granulația sub 0,2 mm, se amestecă apoi cu 500 ml soluție 200 g/l NaCl și 73 g/l HCl, la temperatura de 95°C, cu dozare continuă de perhidrol 30%, circa 30 ml, la un potențial redox ORP de 880 mV. După 3 h, amestecul se filtrează, rezultând 492 ml soluție cu cloruri de metale platinice, și 88,7 g reziduu care conține 0,0045% Pt, < 0,001% Pd, 0,008% Rh și 0,0014% Ir. În continuare, soluția care conține 0,27g/l Pt, 0,21 g/l Pd, 0,046 g/l Rh, 0,0026 g/l Ir se tratează cu 1 ml soluție de borohidrat de sodiu (12% NaBH₄ și 40% NaOH), la temperatura de 60°C, timp de 30 min. Din proces rezultă 490 ml soluție de clorură de sodiu și circa 0,350 g concentrat de metale platinice.

	1
Procedeu de valorificare a metalelor platinice Pt, Pd, Rh, Ir din catalizatori auto uzați,	3
caracterizat prin aceea că se solubilizează catalizatorul uzat, sfărâmat și măcinat în pre-	5
alabil la o granulație de 0,2 mm, cu soluții de cloruri care conțin 3...5 M NaCl și 1...2,5 M HCl,	
la un raport L/S 3...5/1 procente în greutate, la temperaturi de 75...100°C, un timp de mini-	7
mum 60 min, în mediu oxidant, în prezență de H_2O_2 sau FeO_4^{2-} , cu menținerea potențialului	
redox la valori de minimum 800 mV, urmată de precipitarea reducătoare a metalelor platinice	9
din soluția de cloruri, cu soluție alcalină puternic reducătoare, de borohidrat de sodiu în	
exces de 2...4 ori mai mare decât stoichiometrul necesar, la o temperatură de peste 30°C,	11
un timp de minimum 30 min.	

(51) Int.Cl.

B01D 15/04 (2006.01),**B01J 38/00** (2006.01),**B01J 41/04** (2006.01),**C01G 55/00** (2006.01),**C22B 11/00** (2006.01)