



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00272

(22) Data de depozit: 19/05/2020

(41) Data publicării cererii:  
30/12/2021 BOPI nr. 12/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL DE CHIMIE  
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI"  
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ,  
NR. 41A, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:  
• RACLEȘ CARMEN, STR. MOLIDULUI  
NR. 15B, SAT REDIU, COMUNA REDIU, IS,  
RO;  
• CAZACU MARIA, STR. SĂRĂRIE NR. 6,  
BL. 6, SC. B, ET. II, AP. 6, IAȘI, IS, RO;  
• STOICA ALEXANDRU, SAT BĂDĂRĂI,  
COMUNA SANTA MARE, BT, RO;  
• DIAC CORNELIA, STR. LĂSTUNI, NR. 30,  
CÂMPINEANCA, VR, RO

(54) PROCEDEU DE RE-VALORIFICARE A CATALIZATORILOR  
AUTO UZAȚI

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de valorificare a catalizatorilor auto uzați. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: tratament la temperatura de 800°C timp de 6 ore și mojarare, extracția Pt cu HCl 37% la 60°C, timp de 1 h, tratarea opțională cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% și complexare pe silice mezoporoasă cu grupări mercaptopropil, separarea și purificarea silicei prin centrifugare, spălare cu apă și uscare, rezultând un material de tip catalizator complex Pt-silice utilizat pentru reacții de hidrosililare și oxidare, precum și un

suport catalitic utilizat ca adsorbant pentru depoluarea apelor uzate, eventual, Pt se extrage ca atare în solvent DMSO prin etapele de spălare a catalizatorului auto uzat, tratat termic și nemojarat, cu HCl 0,1 N la fierbere, filtrare și ultrasonare în DMSO timp de 1h, rezultând un material de tip suspensie de Pt în DMSO.

Revendicări: 4  
Figuri: 4



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2020 ep 272</i>
Data depozit <i>19-05-2020</i>

## Procedeu de re-valorificare a catalizatorilor auto uzați

În prezenta invenție se descrie un procedeu de extracție a platinei din convertorii catalitici auto uzați, transferul acesteia pe suport de silice mezoporoasă și re folosirea platinei recuperate în cataliza reacțiilor chimice, cu re-valorificarea suportului catalitic uzat în aplicații pentru protecția mediului.

Deși asigură un mediu mai curat, catalizatorii auto epuizează rezervele de metale platinice (GMP), care sunt deja sărace. Anual, la nivel global, se consumă pentru acești catalizatori aproximativ 60% din rezervele de metale platinice (**Reactive & Functional Polymers 65, 2005, 205**). De aceea, recuperarea și revalorificarea acestor resurse este deosebit de importantă. În 2014 reciclarea/recuperarea GMP din catalizatorii uzați a ajuns la nivelul de 30-35%. Tehnologiile actuale de recuperare cuprind procedee pirometalurgice (topire la  $> 1800$  °C) -care sunt energofage și dau produse secundare cordieritice nevalorificabile, hidrometalurgice (dizolvare în soluții extrem



*S.P.*  
*Diana*  
*607x*  
*6. Re des*  
*Dr. Haraba*

de corozive, de exemplu apă regală) -cu impact major asupra mediului sau carbo-clorurare -extrem de toxică și corozivă.

În procedeele chimice de recuperare a platinei are loc oxidarea Pt(0) la Pt(IV), rezultând  $H_2PtCl_6$ , care este catalizator sau precatalizator pentru reacții chimice (hidrosililare în special) și totodată cel mai utilizat precursor pentru complecși de Pt. Totuși, etapa de oxidare este cea mai nocivă pentru mediu (cu precădere dizolvarea în apă regală), deoarece are loc emisia de gaze toxice precum clorura de nitrozil (NOCl) sau clorul gazos (**Hydrometallurgy 133, 2013, 23**). Pentru recuperarea platinei din reziduuri de laborator s-a descris un procedeu de oxidare cu apă oxigenată, evitându-se astfel oxidanții puternici precum acidul azotic (**Journal of the American Chemical Society, 39(4), 1917, 633**). O altă metodă relativ prietenoasă cu mediul este clorurarea cu  $CuCl_2$  ca sursă de clor, la 400...600 °C (**Metallurgical and Materials Transactions B, 43B, 2012, 1300**), ambele metode folosind ca mediu de reacție acidul clorhidric. În ce privește recuperarea metalelor platinice din catalizatorii auto și/sau din petrochimie, se cunosc diverse procedee având impact negativ atenuat asupra mediului, prin aceea că, după dizolvare în acid clorhidric și oxidare cu agenți oxidanți mai puțin agresivi, metalele platinice sunt reținute pe schimbători de ioni, ca în brevetul **US4069040**, sau sunt precipitate prin reducere cu exces de agent reducător, ca în brevetul **RO130166B1**.

Se cunoaște de asemenea că platina ca atare sau depusă pe diferite suporturi are rol catalitic și în reacții de oxidare, hidrogenare sau procese foto-oxidative (**Physical Chemistry Chemical Physics 21(26), 2019, 14366; J. Nanopart. Res. 18, 2016, 293; J. Nanopart. Res. 20, 2018, 60**). Chiar în reacția de hidrosililare se consideră că specia activă este platina



*[Handwritten signatures and initials]*  
6/10/2019  
6/10/2019  
6/10/2019

coloidală rezultată prin reducerea  $H_2PtCl_6$   
(**Organometallics 10 (10), 1991, 3750**).

Necesitatea unui procedeu îmbunătățit de extragere a platinei din catalizatorii auto uzați, cu valorificarea suportului cordieritic se justifică prin beneficiile economice și asupra mediului asociate metodei propuse. Date fiind resursele scăzute de metale platinice, procentul semnificativ al acestora regăsit în convertorii catalitici, precum și faptul că procedeele existente sunt corozive și energofage, este necesară limitarea poluării și a consumului de energie în procesul de recuperare. De asemenea, posibilitatea valorificării suportului catalitic în depoluarea apelor uzate permite reducerea reziduurilor și creșterea valorii economice a procedurii conform invenției. România are un parc auto de 5,47 mil autovehicule cu un conținut mediu de 5g GMP per catalizator - echivalent minim 27 tone, care la momentul actual nu se recuperează la nivel industrial. Chiar o recuperare parțială, într-un procedeu economic și ecologic, cu obținerea directă de noi catalizatori pentru sinteza fina din platina recuperată, cu cheltuieli minime, la care se adaugă găsirea unei întrebuințări pentru suportul cordieritic (altfel considerat deșeu) ar putea avea un impact economic semnificativ.

Problema tehnică pe care o rezolvă brevetul este recuperarea și revalorizarea platinei din convertorii auto uzați, împreună cu re folosirea suportului catalitic.

Procedeu conform invenției, deși nu exclude total folosirea acidului clorhidric, permite fie recircularea lui, fie utilizarea unei soluții relativ diluate, într-o etapă preliminară. Aplicarea unui tratament cu  $H_2O_2$  permite oxidarea parțială a platinei din soluția acidă, cu formare de  $H_2PtCl_6$ . Pe lângă reținerea platinei prin complexare pe un suport de silice (Pt@silice), cu re-



*[Handwritten signatures and initials]*  
6071  
b. Rădulescu  
V. Harabag

valorificarea ulterioară în cataliză, conform exemplelor 1 și 2, într-o altă variantă de procedeu se propune recuperarea platinei prin preluare cu DMSO, conform exemplului 3 precum și re folosirea suportului catalitic pentru depoluarea apelor uzate, conform exemplului 4.

Procedeul conform invenției are următoarele avantaje:

- permite recuperarea platinei din convertorii auto uzați fără folosirea acidului azotic sau a procedeelelor de clorurare extrem de nocive;
- folosește cantități mici de acid clorhidric, care poate fi recirculat/refolosit;
- permite recuperarea platinei sub formă de  $H_2PtCl_6$  prin oxidare cu un agent prietenos cu mediul ( $H_2O_2$ );
- permite reținerea platinei sub formă de complex pe suport de silice funcționalizată, cu rol catalitic în reacții de hidrosililare și oxidare;
- noul catalizator de Pt@silice este stabil, reciclabil și acționează în masă, fără a necesita condiții drastice de reacție;
- preluarea platinei ca atare se realizează folosind un solvent prietenos mediului, DMSO;
- permite valorificarea suportului catalitic (cordierit) drept adsorbant pentru agenți poluanți din apele uzate;
- procedeul, prin variantele propuse, este relativ simplu de aplicat, fără consum mare de timp și energie.

Procedeul conform invenției se referă la recuperarea parțială a platinei din convertorii catalitici uzați și revalorificarea sa precum și a suportului catalitic, caracterizat prin aceea că, după spălare și calcinare la  $600^\circ C$ , catalizatorul este extras cu acid clorhidric 37%, la  $60^\circ C$ , timp de 1h, urmat de tratare



*[Handwritten signature]*  
M. Harabag  
b. Radulescu

opțională cu apă oxigenată 3% și de absorbție pe silice mezoporoasă cu grupe mercaptopropil, rezultând un nou catalizator pentru hidrosililare și oxidare, sau este spălat cu soluție de HCl 1N, filtrat și ultrasonat în DMSO, iar suportul catalitic rămas este utilizat pentru reținerea diferiților poluanți din apele uzate conform Figurii 1.

Se pot varia următorii parametri: tipul convertorului catalitic, concentrația acidului clorhidric (1N...37wt%), concentrația apei oxigenate (3...30wt%), conținutul de grupe funcționale din silicea mezoporoasă (10...20 mol%), pH-ul final al suportului catalitic (5,5...6,5), temperatura de lucru (25...90 °C), timpul de extracție (1...2h). Platina pe suport de silice mezoporoasă este folosită drept catalizator heterogen, reciclabil, în reacții de hidrosililare și oxidare. Suportul catalitic uzat recuperat este folosit la reținerea moleculelor organice poluante din apele uzate.

În continuare, se dau patru exemple de realizare practică a invenției, cu referire la Figura 1.

#### **Exemplul 1:**

Catalizatorul auto calcinat la 600°C este mojarat fin și analizat prin ICP-OES, rezultând că are un conținut în platina de 175 mg/kg. Peste 2g de catalizator se adaugă 3 ml HCl 37% și se încălzește la 60°C sub agitare, într-un balon prevăzut cu refrigerent și pâlnie de picurare cu egalizare, timp de 1h. La amestecul rezultat se adaugă lent, 50 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 wt%. Soluția obținută este filtrată de două ori, apoi concentrată până la un volum de 10 ml. Analiza acestei soluții prin ICP-OES a indicat un conținut de 14,5 mg Pt/l, echivalent 72.5 mg/kg. Din soluția acidă au separat cristale cubice care, analizate prin difracție



*[Handwritten signatures and initials]*  
M. H. H. H. H. H.  
M. H. H. H. H.  
M. H. H. H. H.

de raze X pe monocristal, s-au dovedit a fi Pt(0). Analiza ESI-MS a soluției a arătat pe lângă Pt(0) prezența unei specii atribuite platinei oxidate sub formă de  $H_2PtCl_6$  ( $M/z=162.8$ ,  $z=4$ ).

În 5 ml soluție acidă conținând Pt(0) și Pt(IV) se introduc 30 mg silice mezoporoasă conținând cca. 10% grupe funcționale mercaptopropil, preparată conform procedurii descris în **(Chemistry of Materials, 15(22), 2003, 4247)**, având caracteristicile : suprafața BET  $1319\text{ m}^2/\text{g}$ , mărimea porilor  $19.4\text{ \AA}$ , și se agită câteva minute, timp în care soluția se decolorează, iar silicea devine gălbuie. Se separă silicea (Pt@silice) prin centrifugare și se purifică prin spălare repetată cu apă urmată de centrifugare și uscare. Materialul obținut se testează drept catalizator în reacția de hidrosililare : într-un balon se introduc  $0,26\text{ ml}$  1,3-diviniltetrametildisiloxan și  $0,2\text{ ml}$  1,1,3,3-tetrametildisiloxan împreună cu  $3\text{ mg}$  catalizator Pt@silice, se agită și se păstrează la temperatura camerei în vas închis timp de 3 zile. Se observă formarea unui polimer vâscos, care se dizolvă în cloroform și se filtrează. Analiza RMN arată deplasările chimice corespunzătoare policarbosiloxanului format conform Figurii 2, și anume ( $\delta$ , ppm): protonii metilenici la  $0,5-1\text{ ppm}$  (adiție Markovnikov și anti-Markovnikov), protonii metil-siloxanici la  $0-0,1\text{ ppm}$  și capete vinil la  $5,6-6,1\text{ ppm}$ . Catalizatorul recuperat poate fi refolosit. Nu se observă închiderea la culoare a particulelor, care să indice reducerea platinei, ca în cazul reacțiilor efectuate cu catalizatori Speier sau Karstedt.

### Exemplul 2:

Peste  $1,8\text{ g}$  de catalizator prelucrat ca în exemplul 1 se adaugă în trei reprize câte  $3\text{ ml}$  HCl 37%. După fiecare adăugare, se încălzește amestecul la  $60^\circ\text{C}$  sub agitare, în balon închis, câte  $30\text{ min}$ , apoi se decantează soluția și se repetă procedura.



*Handwritten signatures and notes:*  
A large handwritten signature, possibly 'S. P.', is written over the stamp.  
Below it, another signature 'Kerabog' is visible.  
To the right, there are handwritten notes: '6070' and '6 Re. des.'

Soluțiile acide reunite se filtrează de două ori. Analiza ICP-OES a arătat 12,968 mg/l Pt (echivalent 72,04 mg/kg). În 5 ml soluție galbenă limpede se introduc 50 mg silice mezoporoasă cu cca. 10% grupe funcționale mercaptopropil, ca în exemplul 1. Se agită amestecul, apoi se separă prin centrifugare. Soluția acidă separată se refolosește pentru extracția unei noi porții de convertor auto. Silicea se spală în mod repetat cu apă, apoi se usucă și se testează drept catalizator în reacția de oxidare a benzaldehidei la acid benzoic, conform Figurii 3.

Reacția de oxidare se realizează într-un tub de sticlă în formă de H, prevăzut cu agitatoare magnetice și dopuri pentru fiecare compartiment. Într-un compartiment se introduc 0.5 ml benzaldehidă și 1 mg de catalizator de Pt pe silice. În cel de-al doilea compartiment se introduc 0,7 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), o picătură de soluție NaOH 1N și 2 mg de catalizator. Vasul de reacție închis se menține sub agitare timp de 8h. Se observă formarea de cristale albe de acid benzoic. Se îndepartează soluția apoasă, iar faza organică se dizolvă în cloroform, se filtrează și se analizează prin RMN, rezultatul indicând o conversie de 99% a benzaldehidei. Deplasările chimice <sup>1</sup>H-RMN (δ, ppm, în CDCl<sub>3</sub>) : 7,51 (2,02H), 7,65 (1H), 8,15 (2H), 10,1 (0,01H). Deplasările chimice <sup>13</sup>C-RMN (δ, ppm, in CDCl<sub>3</sub>) : 172,33; 133,86; 130,24; 129,32; 128,52.

### Exemplul 3:

Peste 0.37g de catalizator auto uzat conținând 175 mg Pt/kg, calcinat dar nemojarat se adaugă 7 ml HCl 1N. Se încălzește până la fierbere timp de 30 min, cand se formează un precipitat alb insolubil (alumina) care se depune pe pereții vasului. Catalizatorul este mai apoi scos din soluție, uscat și cântărit, masa rămasă a acestuia fiind de 0,36 g. Acesta este apoi mojarat



*[Handwritten signature]*  
*[Handwritten signature]*  
*[Handwritten signature]*



fin și peste el se adaugă 15 ml DMSO. Amestecul se ultrasonează (frecvența 37 Hz, putere 90 W) timp de o oră după care suportul se separă prin filtrare și spălare cu DMSO, iar filtratul, constând în faza de DMSO cu platină, Pt-DMSO, se stochează pentru utilizare ulterioară.

**Exemplul 4:**

Suportul catalitic extras, de la exemplul 1 (6 mg), este adăugat peste 3 ml soluție de Roșu de Congo (50 mg/l) și se înregistrează din timp în timp spectrul UV-Vis al soluției. Evoluția maximului de absorbție de la 497 nm în funcție de timpul de contact cu cordieritul este prezentată în Figura 4. Se constată înjumătățirea concentrației colorantului după 20 min. La dublarea cantității de cordierit, înjumătățirea s-a produs imediat după amestecare, iar după 10 min concentrația s-a redus de 3 ori. Analiza apei după două zile a arătat reținerea a 90% din colorant.



~~S.P.~~ Dige

6.10.19  
6.10.19  
M. Horoban

## Revendicare

1. Procedeu de re-valorificare a componentelor catalizatorilor auto uzați, constând în separarea platinei și suportului cordieritic și valorificarea acestora, caracterizat prin aceea că, după tratare termică 6h la 600°C pentru îndepărtarea resturilor organice și mojarare, platina este preluată prin solubilizare și oxidare cu agent oxidant slab (acid clohidric 37% și H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%), suportul este separat prin filtrare, iar platina din filtrat este reținută pe suport de silice poroasă prin complexare cu grupe SH, rezultând un catalizator heterogen pentru reacția de hidrosililare a 1,3-diviniltetrametildisiloxanului cu 1,1,3,3-tetrametildisiloxan, cu formare de policarbosiloxani.

2. Din catalizatorul tratat termic și mojarat ca în revendicarea 1, tratat cu HCl 37%, după izolarea suportului prin filtrare, s-a imobilizat platina din filtrat pe suport de silice poroasă prin complexare cu grupe SH atașate pe suprafață și în porii acesteia, iar silicea încărcată cu platină s-a utilizat drept catalizator în reacția de oxidare a benzaldehidei.

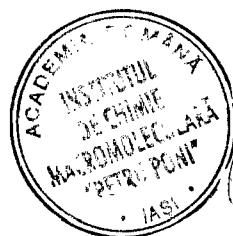
3. Catalizatorul tratat termic și mojarat ca în revendicarea 1 este tratat cu soluție de HCl 1N la fierbere, separat, uscat și tratat cu DMSO prin ultrasonare timp de o oră, când platina este preluată de solvent pe baza interacțiunilor polare, putând fi



3/10  
10/10/2010  
B. Lăduș  
M. Harabag

folosită ca atare sau izolată prin alte procedee fizice, iar suportul catalitic este separat prin filtrare și uscat.

4. Cordieritul separat ca în revendicarea 1 este folosit ca adsorbant eficient pentru colorantul Roșu de Congo din soluții apoase, care pot fi ape reziduale.



*N. Harabag*

~~SHP~~  
*Acordu  
blacks*

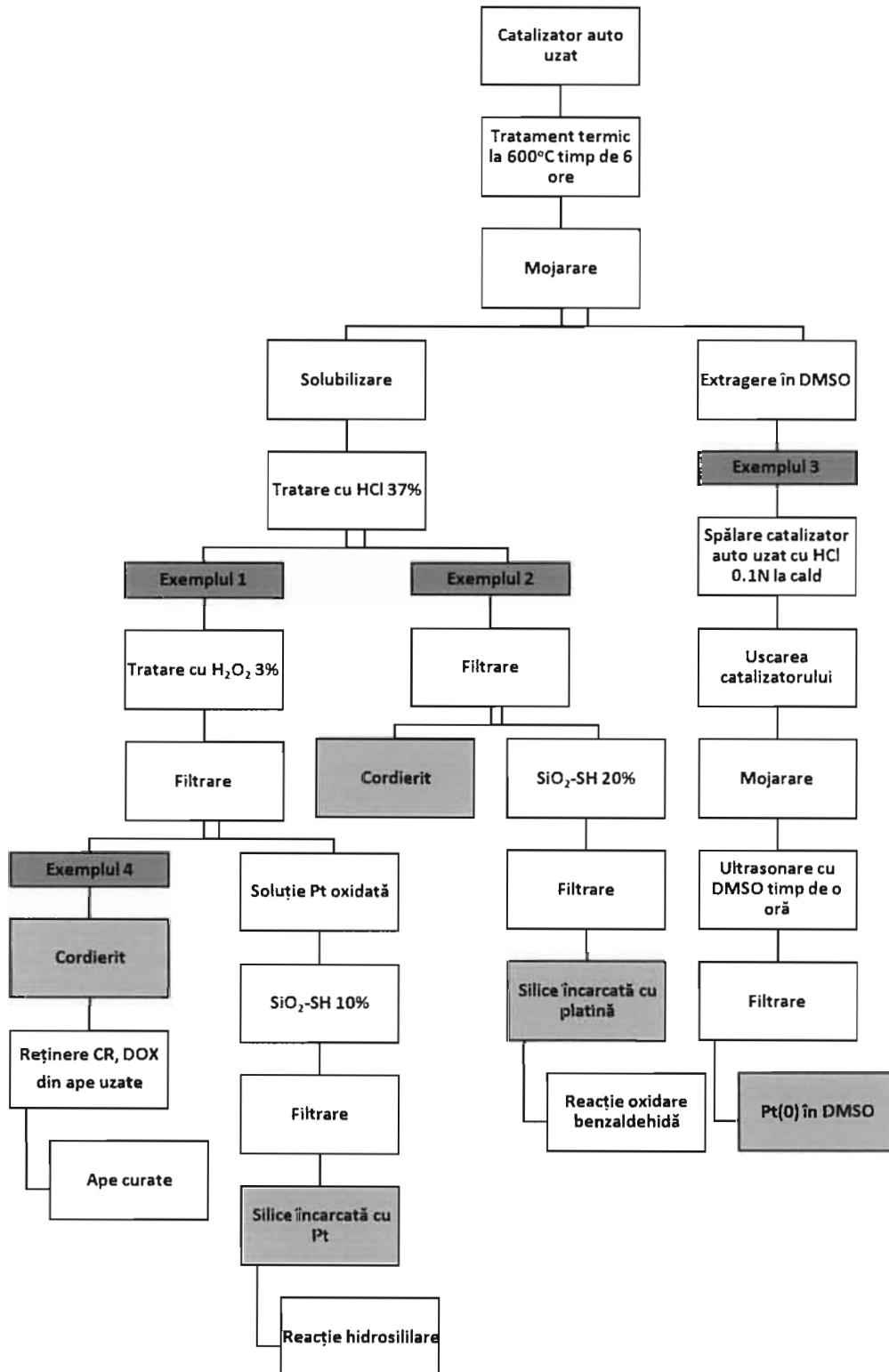


Figura 1: Etapele și variantele procedurii de recuperare a platinei și suportului cordieritic, conform invenției

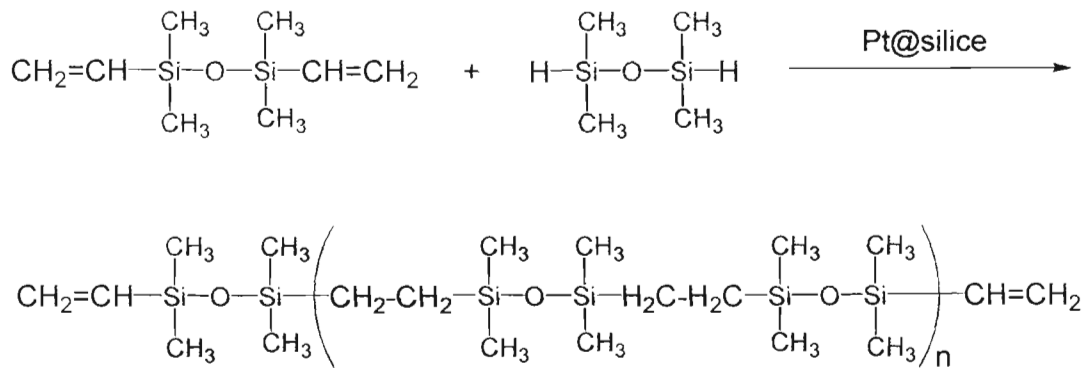


Figura 2: Schema reacției de hidrosililare catalizată de Pt@silice, conform invenției



*Signature*

*Signature*

*Signature*

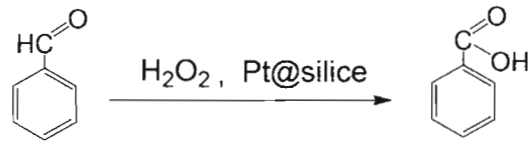


Figura 3 : Reacția de oxidare a benzaldehidei



*S.H.* *Digla*  
*nope*  
*to Raules*  
*M. Harabop*

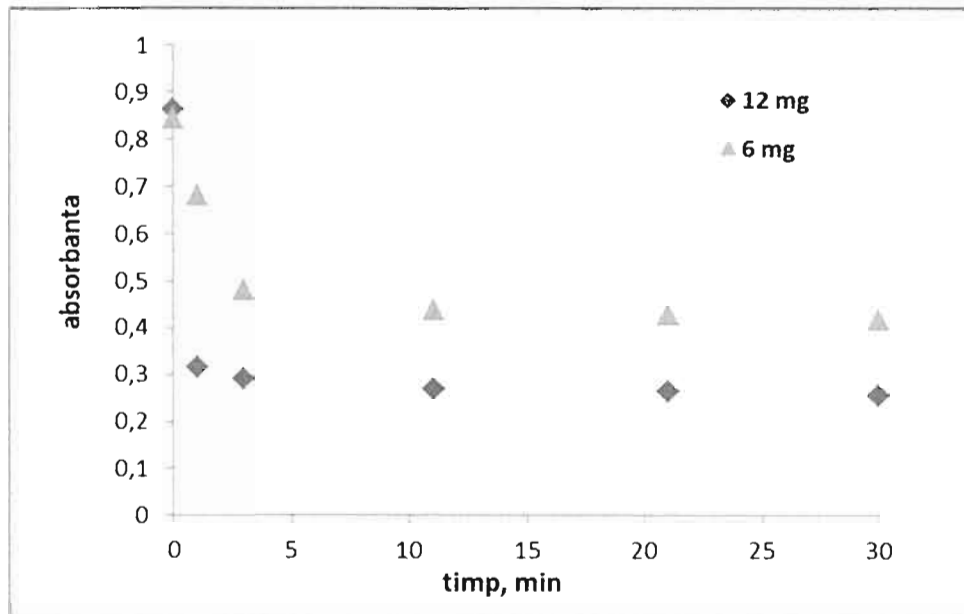


Figura 4: Variația absorbanței colorantului Roșu de Congo ( $\lambda_{\max} = 497 \text{ nm}$ , concentrație inițială 50 mg/l) în funcție de timpul de contact cu cordieritul extras conform invenției



*[Handwritten signatures and initials]*  
Diga  
M. M.  
C. R. d. S.  
Harabap