



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00214**

(22) Data de depozit: **14.03.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.12.2014** BOPI nr. **12/2014**

(41) Data publicării cererii:  
**30.08.2011** BOPI nr. **8/2011**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
TEHNOLOGII CRIOGENICE ȘI IZOTOPICE  
- ICSI RÂMNICU VÂLCEA, STR.UZINEI  
NR.4, RĂURENI, VL, RO**

(72) Inventatori:  
• **DAVID ELENA, STR.I.L.CARAGIALE NR.1,  
BL.A 41/1, SC.B, ET.1, AP.3,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**

• **ȘTEFĂNESCU IOAN,  
BD.NICOLAE BĂLCESCU NR.4,  
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;**  
• **ARMEANU ION-ADRIAN,  
STR.HENRI COANDĂ NR.27, BL.S 4, SC.A,  
AP.10, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**EP 0402405 B1; JP 2003013077 A**

(54) **PROCEDEU DE DESCOMPUNERE CATALITICĂ A  
MATERIALELOR ORGANICE DIN DEȘEURI SOLIDE**



1           Invenția se referă la un procedeu de descompunere catalitică a deșeurilor solide  
2 amestecate cu apă reziduală cu conținut de substanțe organice, în vederea transformării și  
3 valorificării energetice a fracției solide, lichide și gazoase rezultate din proces. Frația  
4 gazoasă rezultată conține dioxid de carbon, metan și hidrogen, și poate fi utilizată ca și  
5 combustibil.

6           Este cunoscut faptul că fiecare țară generează milioane de tone de deșuri  
7 municipale solide (MSW) anual (Arena U, Mastellone MX., Perugini F., *The environmental  
8 performance of alternative solid waste management options - a life cycle assessment study.  
9 Chemical Engineering Journal*, Vol. 96, 207-222, 2003; Solano, E., Ranjithan, S., Barlaz, M.  
10 A., and Brill, E. D., *Lifecycle-based solid waste management. I: Model development: J.  
11 Environ. Eng.*, 128-10, 981-992, 2002). Mai mult decât atât, o analiză detaliată a compoziției  
12 deșeurilor municipale solide a relevat prezența unui procent ridicat de materiale biodegra-  
13 dabile, în intervalul de 40...65% (Aguado J., Serrano D.P., San Miguel G., (2007), *European  
14 trends in the feedstock recycling of plastic wastes, Global NEST Journal*, Vol 9, No 1: 12-19,  
15 2007). Adesea, deșeurile solide sunt pur și simplu aruncate în gropile deschise și în locuri  
16 foarte puțin amenajate pentru depozitare și reciclare. Problemele de mediu asociate cu  
17 depozitele deschise sunt bine cunoscute: poluarea aerului la nivel local, din cauza arderii  
18 necontrolate, emisiile de gaze cu efect de seră, cum ar fi metanul și dioxidul de carbon, din  
19 cauza descompunerii materiei organice, bolile transmise prin infestare cu microbi, și salubri-  
20 tatea/igiena sunt câteva dintre cele care se pot menționa. Mecanismul de dezvoltare curată  
21 (CDM), stabilite prin Protocolul de la Kyoto în 1997, are ca scop reducerea emisiilor de gaze  
22 cu efect de seră. Prelucrarea și depozitarea deșeurilor este unul dintre sectoarele identificate  
23 de către mecanismul de dezvoltare curată (CDM) pentru reducerea emisiilor de gaze cu efect  
24 de seră. Managementul deșeurilor municipale solide implică utilizarea de vehicule și compac-  
25 toare pentru colectare și operațiunile de transfer, mașini de reducere a volumului și segre-  
26 gare, metode de reciclare și reutilizare. În foarte multe cazuri au fost descoperite deșeuri  
27 periculoase depozitate în condiții inacceptabile. Sunt necesare metode îmbunătățite de  
28 tratare și eliminare a acestor deșeuri periculoase, pentru a îndeplini standardele de mediu  
29 și pentru tratarea acestor deșeuri într-un mod eficient în ceea ce privește costurile și utiliza-  
30 rea produșilor rezultați. Sisteme de tratare și reciclare a deșeurilor solide municipale au fost  
31 studiate de multă vreme, ca urmare a necesității mereu în creștere de eliminare a factorilor  
32 de poluare a mediului, și de utilizare funcționată a deșeurilor ca sursă de energie. În acord  
33 cu aceste necesități, primul obiectiv al prezentei invenții este să găsească o metodă care să  
34 permită tratarea deșeurilor solide, cu recuperarea și utilizarea maximă a produșilor rezultați.

35           Din literatura de specialitate (Arena U, Mastellone MX., Perugini F., *The  
36 environmental performance of alternative solid waste management options - a life cycle  
37 assessment study. Chemical Engineering Journal*, Vol. 96, 207-222, 2003; Solano, E.,  
38 Ranjithan, S., Barlaz, M. A., and Brill, E. D., *Lifecycle-based solid waste management. I:  
39 Model development: J. Environ. Eng.*, 128-10, 981-992, 2002; Aguado J., Serrano D.P., San  
40 Miguel G., 2007, *European trends in the feedstock recycling of plastic wastes, Global NEST  
41 Journal*, Vol 9, No 1: 12-19) și din brevetele existente pe plan internațional (**US 5114541**;  
42 **US 0301273 A1**; **US 7473285 B2**; **US 4213857**; **US 6117671**) se cunosc metode de  
43 valorificare a deșeurilor solide, dar acestea nu permit o tratare integrală cu randament ridicat,  
44 și o valorificare energetică a produșilor rezultați.

45           Eforturile recente au fost crescute în cercetare, și vizează îmbunătățirea metodelor  
46 utilizate, pentru a dezactiva materialele periculoase. Este de dorit să se trateze aceste deșeuri,  
47 astfel încât să poată fi reutilizate, transformate în materiale mai puțin periculoase sau să fie  
48 eliminate într-un mod care să permită stabilizarea lor, pentru a reduce problemele de mediu.  
49 Tehnologiile în curs de dezvoltare includ oxidarea cu aer umed, ozonizarea, arderea sau topirea,  
oxidarea electrochimică, neutralizarea, hidrogenarea catalitică, incinerarea etc.

# RO 126539 B1

Dezvoltarea și îmbunătățirea continuă a costurilor eficiente acestor tehnologii ecologice acceptabile de tratare pentru multe deșeuri periculoase sunt încă necesare. Câteva tehnologii comerciale de tratament există pentru tratarea apei cu conținut redus de compuși organici (<1000 ppm), prin utilizarea de metode convenționale de purificare a apei, și pentru tratarea concentrației de mari fluxuri (>10%), prin diverse metode costisitoare, inclusiv extracție cu solvent și incinerare. Cu toate acestea, există nevoia de a fi în măsură să se trateze niveluri de concentrație care nu pot fi tratate comercial în prezent (1...5%), precum și alte game de concentrație mai largă.

Conversia unor materiale de deșeuri organice, cum ar fi cele conținute în deșeuri de biomasă, pentru a obține gaze cu putere calorică, monoxid de carbon și hidrogen, prin piroliza și arderea substoechiometrică, este bine cunoscută (**US 0301273 A1**). Studiile întreprinse pentru a optimiza acest proces au demonstrat temperaturi ridicate care, cu sau fără catalizatori, sunt necesare pentru a minimiza cantitatea de gudron și formarea de cărbune în această reacție. Interesele recente în conversia ecologică au avut ca scop producerea unui gaz cu putere calorică medie, prin utilizarea de abur și/sau mediu cu oxigen pentru gazeificare. Aceste procese ar produce un amestec monoxid de carbon/hidrogen mai curat, care ar putea fi utilizat pentru sinteza de metan, precum și alte produse.

Din brevetul **EP 0402405 B1** se cunoaște un procedeu care se referă la un proces catalitic de transformare în gaz a unui material organic în apă la o temperatură de 200...450°C și la o presiune de 50...350 at, în prezența unui catalizator cuprinzând un compus al unui element din grupa IA și un compus al unui element din grupa IVB a Tabelului Periodic al Elementelor.

De asemenea, este cunoscută din brevetul **JP 2003013077 A** o metodă de tratare a unui compus organic, metodă capabilă să mențină un grad ridicat de conversie în gaz combustibil, pe o perioadă lungă de timp. Metoda cuprinde etapa de tratare prin descompunere a unui material conținând compusul organic și apă, prin introducerea acestuia într-un reactor de desfășurare a tratamentului de descompunere, menținerea sub presiune și încălzirea materialului la o temperatură  $\geq 130^{\circ}\text{C}$  și  $< 374^{\circ}\text{C}$ , și sub o presiune în care cel puțin o parte din apă este ținută în stare lichidă sau la o temperatură  $\geq 374^{\circ}\text{C}$  și la o presiune  $\geq 22,1$  MPa, descompunerea materialului supus tratării având loc utilizând un catalizator pentru a produce un gaz conținând metan, hidrogen și dioxid de carbon. Catalizatorul utilizat conține o substanță de suport activă, cu cel puțin o substanță selectată dintre ruteniu, rodiu, paladiu, nichel și compușii acestora, și un aditiv conținând cel puțin o substanță selectată dintre metale alcaline, metale alcalino-pământoase, pământuri rare sau compușii acestora.

Dezavantajele acestor metode sunt că urmăresc în principal diminuarea efectului de poluare asupra mediului, și mai puțin aspectul legat de valorificarea energetică a produșilor ce rezultă din aceste deșeuri prin reciclare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în tratarea concomitentă în amestec atât a deșeurilor solide, cu concentrație de material organic, cât și a apelor reziduale cu un grad ridicat de poluare cu compuși organici, într-un regim optim de temperatură și presiune, pentru obținerea unui gaz combustibil cu conținut ridicat de metan, și scăzut de dioxid de carbon.

Procedeu de descompunere catalitică a materialelor organice din deșeuri solide, conform invenției, elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că va cuprinde următoarele etape:

- alimentarea într-un reactor sub presiune, cu agitator, în care se găsește un catalizator, a unui amestec reactant cu un conținut de la 0,1 la 80% materiale organice, constând în principal din deșeuri solide organice și apă reziduală cu un conținut ridicat de compuși organici, la un raport fracție organică solidă:apă reziduală de 1:1;

# RO 126539 B1

1 - menținerea amestecului reactant în interiorul reactorului timp de 60 min, în absența  
oxigenului, la o temperatură cuprinsă în intervalul 250...500°C, de preferință 400°C, și o pre-  
siune de cel puțin 50 at, sub agitare, când are loc catalizarea reacției dintre deșeurile orga-  
nice și vaporii de apă din sistem, în prezența unui catalizator pe bază de Ni redus, cu un  
conținut de cel puțin 27% Ni, depus pe un suport, de preferință de ceramică, fixat printr-un  
sistem cu plasă de axul agitatorului, la un raport fracție solidă:catalizator de 2:1, și

7 - transformarea materialului organic prin descompunere catalitică, în produși solizi,  
lichizi și gazoși, cu un randament de descompunere a fracției organice de peste 90%, fracția  
gazoasă formată în principal din metan, dioxid de carbon și hidrogen, reprezentând 70% din  
9 produșii de descompunere rezultați.

11 Metoda prezentată în această invenție prezintă avantajul că, pe lângă diminuarea  
efectului de poluare asupra mediului, valorifică energetic produșii rezultați din proces, anga-  
13 jează în procesul de reciclare atât deșeuri solide, cât și ape reziduale cu un grad ridicat de  
poluare cu compuși organici, provenind, de exemplu, de la fabrici de producere bere, con-  
15 serve din fructe, legume etc. În plus, producția de metan este mult mai crescută datorită tem-  
peraturilor mai joase și presiunilor mai mari din sistem. Deoarece se folosesc temperaturi mai  
17 scăzute, metoda conform invenției este deosebit de bine adaptată pentru a fi efectuată cu  
echipamente de prelucrare transportabile. Aceste echipamente pot fi, de exemplu, ușor de  
19 transportat de la o locație la alta a deșeurilor, după cum este necesar.

Prezenta invenție își propune să rezolve problema legată în principal de reciclarea  
21 deșeurilor solide municipale, dar poate fi extinsă la orice fel de deșeuri care conțin o fracție  
organică.

23 Metoda de reciclare a deșeurilor solide și apoase, și de utilizare a fracției organice  
pentru obținerea de produși cu valoare energetică, conform prezentei invenții, este descrisă  
25 în legătură și cu fig. 1, 2 și 3.

În particular, conform fig. 1, procedeul este caracterizat de următoarele etape:

- 27 - colectarea și primirea deșeurilor solide;
- sortarea mecanică a fracțiilor: uscată, metalică și umedă;
- 29 - reducerea volumului fracției solide uscate și a fracției solide umede, și îndepărtarea  
fracției nedegradabile, formată în principal din resturi de sticlă și pietre;
- 31 - amestecarea fracției solide cu apă reziduală cu conținut ridicat în compuși organici,  
sau apă;
- 33 - gazeificarea fracției organice într-un reactor sub presiune, în prezență de material  
catalitic la temperatura cuprinsă în intervalul 250...500°C;
- 35 - obținerea de energie din gazele derivate din proces și/sau producerea de hidrogen;
- valorificarea energetică a fracției solide și lichide rezultate din proces.

37 Metoda pornește de la primirea reziduurilor solide municipale, sortarea mecanică,  
concomitent cu reducerea dimensiunii prin mărunțire, sortarea mecanică ulterioară în cele  
39 trei fracții (uscată, metalică și umedă), fracția uscată constând din materiale cu valoare  
calorică ridicată (hârtie, plastic, lavete etc.), iar fracția umedă constând în principal din  
41 substanțe organice grosiere (ca resturi de legume precum cartofi, morcovi, roșii, coji de  
fructe cum ar fi portocale, banane, de obicei încă amestecate cu sticlă, pietre etc.). Recu-  
43 perarea metalului format în special din fier și aluminiu, provenind în special din cutii de con-  
serve, dar și din alte surse poate fi realizată prin separare utilizând o metodă electromag-  
45 netică, sub acțiunea unui flux de curent indus. Materialele feroase și aluminiul sunt ambalate  
în baloturi și trimise spre reciclare.

47 Procedeul conform invenției convertește materialele organice reziduale la temperaturi  
mai mici (250...500°C) decât pentru procese de conversie convenționale la un gaz inofensiv  
49 care conține în principal metan, dioxid și monoxid de carbon, precum și hidrogen, și este  
prezentat în legătură cu fig. 2 și 3. Este utilizat un sistem sub presiune, care include sistemul

# RO 126539 B1

de alimentare cu fracția organică solidă și apă reziduală (care este un reactant esențial și o sursă de hidrogen, și poate proveni de la fabrici de bere, fabrici de conserve sau pur și simplu apa industrială), reactorul chimic, separatoarele pentru fracțiile lichidă și gazoasă, rezultate din proces. 1 3

Metoda de descompunerea catalitică, conform invenției, prevede utilizarea ca materie primă a fracției organice din deșeuri solide, și a apei reziduale cu conținut ridicat în compuși organici sau a apei industriale. În reactor se menține presiune ridicată, peste 50 at, și este generată atât de presiunea de vaporii de apă, cât și de gazul produs din materiale organice. Procesul poate trata deșeuri umede cu o gamă largă de concentrații organice, dar este cel mai potrivit pentru fluxurile cu conținut de 0,1...80% materiale organice. În interiorul reactorului sub presiune, materialul de deșeuri este menținut în absența oxigenului la o temperatură de la 250 la 500°C și o presiune de cel puțin 50 at, cu apă suplimentară (în cazul materialelor organice reziduale foarte concentrate), care este introdusă sub presiune cu ajutorul pompei de apă 11, și o cantitate suficientă de catalizator pe bază de Ni, cu cel puțin 27%, conținut de nichel sau alt metal, precum Cu, Zn, Fe sau 5% Pd, sau Ti, pentru a cataliza reacția deșeurilor organice cu vaporii de apă din sistem, și pentru a produce un gaz inofensiv, în principal format din metan, dioxid de carbon și hidrogen. Cele mai bune rezultate sunt obținute, cu un raport materii solide organice:apă 1:1 și catalizator pe bază de nichel la un raport fracție solidă:catalizator 2:1, la temperatură de aproximativ 400°C. Catalizatorul este de obicei sub formă de extrudate cu diametrul de 4...5 mm, și este fixat de axul agitatorului 4 al reactorului într-un sistem cu plasă de inox cu ochiuri care nu permit împrăștierea acestuia în reactor, și permite evacuarea acestuia odată cu ridicarea axului agitatorului, așa cum se prezintă în fig. 3. Reactorul este inertizat cu azot la temperatura camerei și presiune de 0,1...0,2 at peste presiunea atmosferică, pentru a menține catalizatorul în formă redusă. 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25

Pentru a obține un produs gazos cu conținut ridicat în metan și hidrogen, materia primă 1, formată din fracția organică mărunțită, este introdusă în reactorul catalitic 2, care este plasat în incinta cuptorului sau autoclavei 3 și încălzit electric. Cu ajutorul pompei 11 se introduce apa sub presiune în reactor, în raportul fracție organică solidă:apă de 1:1. Are loc încălzirea treptată a reactorului și materialului până la temperatura de 400°C, sub agitare, realizată cu ajutorul agitatorului 4. Prin agitare se realizează un contact intim între amestecul format din fracția organică, apă și catalizator. La atingerea temperaturii de reacție se menține această temperatură 60 min, timp în care materia organică se descompune și se transformă în produși solizi (cărbune), lichizi și gazoși. Cărbunele se adună în partea de jos a reactorului, este evacuat pe traseul 13 și poate fi utilizat ca și combustibil. Fracția formată din vapori și gaze este separată în separatoarele 5 și 6. Separatorul 6 este sub formă de schimbător de căldură, răcit cu apă (la o temperatură de 5...10°C). Fracția lichidă este eliminată din separatorul 5 pe traseul 14 și poate fi, de asemenea, utilizată ca și combustibil, având putere calorică ridicată. Fracția gazoasă trece prin uscătoarele 8 și 9 în care se găsește un adsorbant selectiv pentru apă, cum ar fi sita moleculară zeolitică, pentru a capta eventualele urme de apă, și apoi este stocată în rezervorul 10, de unde, după controlului analitic și determinarea compoziției prin metoda gaz-cromatografică, poate fi trimisă spre utilizare ca și gaz combustibil, sau înainte de utilizare se separă din acesta fracția de hidrogen. 27 29 31 33 35 37 39 41 43

Metoda descrisă prin prezenta invenție asigură transformarea fracției organice în principal în produși gazoși, aceștia reprezentând peste 70% din produși, restul de 30% constituie fracția solidă și lichidă rezultate din proces. Randamentul de descompunere catalitică a fracției organice este >99%. Sistemul este echipat cu un port de prelevare probe, care permite recoltarea de probe pe parcursul experimentului, în timp ce reactorul este menținut la temperatura și presiunea de reacție. 45 47 49

# RO 126539 B1

1 Conform acestei invenții, deșeurile organice din fracții solide și apoase pot fi  
2 convertite la un produs gazos inofensiv, bogat în metan, în prezența unui catalizator de  
3 nichel redus într-un reactor de înaltă presiune, cu presiune de peste 50 at, la o temperatură  
4 cuprinsă în intervalul 250...500°C, la rate similare cu cele obținute într-un reactor nepre-  
5 surizat și la temperaturi mai mari cu cel puțin 200 sau 300°C, care, evident, sunt mult mai  
6 costisitoare și mai consumatoare de energie.

7 Conversia fracției organice din reziduu a fost determinată prin scăderea greutateii  
8 rezidului organic încă prezent în produsul din reactor, din greutatea materialului organic  
9 încărcat inițial în reactor. Conversiile de carbon la gaz au fost calculate din cantitățile de gaz  
10 produs. Testele au fost completate cu mai multe tipuri de catalizatori pe bază de nichel și  
11 diferite rapoarte fracție organică:apă (1:1; 1:2; 1:3; 2:1), raportul fracție organică catalizator  
12 fiind 1:1; 2:1; 3:1. În general temperatura de reacție a fost variată între 300 și 460°C, și pre-  
13 siunea de reacție > ~50 at. Din testele efectuate, conversia maximă s-a obținut la tempe-  
14 ratura de 400°C, raportul fracție solidă:apă a fost 1:1, iar raportul fracție organică:catalizator  
15 de 2:1. În plus, s-a constatat că producția de metan crește pe măsură ce presiunea în sistem  
16 crește. Pentru o presiune mai mare cu 20 at față de cea de 50 at, concentrația de metan  
17 determinată a fost de 58% vol. Datele optime obținute sunt prezentate în tabelul de mai jos.  
18 Scăderea concentrației metalului activ din catalizator sub 27% determină scăderea gradului  
19 de conversie a fracției organice.

21 *Tabel*

22 *Conversia cu diferiți catalizatori la temperatura de 400 °C, raport fracție organică:apă*  
23 *(1:1), raport fracție organică:catalizator (2:1), presiune ~50 at*

| Catalizator                       | Metal activ | Compoziție gaz (% vol) |                 |    |                |                  | Grad de conversie (%) |
|-----------------------------------|-------------|------------------------|-----------------|----|----------------|------------------|-----------------------|
|                                   |             | CH <sub>4</sub>        | CO <sub>2</sub> | CO | H <sub>2</sub> | C <sub>2-9</sub> |                       |
| Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 64% Ni      | 45-55                  | 30-35           | <2 | 5-7            | 2-3              | 99,7                  |
| Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60% Ni      | 42-54                  | 28-37           | <1 | 6-7            | 2-3              | 99,6                  |
| Ni/ceramică                       | 27% Ni      | 40-53                  | 29-35           | <2 | 5-7            | 1-2,5            | 99,4                  |
| Ni/ceramică                       | 20% Ni      | 35-44                  | 36-45           | <8 | 1-1,5          | 1-2              | 90,4                  |

31 Așa cum reiese din tabel, cele mai bune conversii (>99,4%) au fost realizate utilizând  
32 catalizatori cu un conținut de nichel în formă redusă și stabilizată cu un conținut de nichel de  
33 27% sau mai mare. Catalizatorii au fost stabilizați prin contact cu dioxid de carbon. Pentru  
34 a menține catalizatorii în formă redusă, o atmosferă neoxidată este menținută în reactor prin  
35 presurizare cu azot.

# RO 126539 B1

## Revendicare

|   |    |
|---|----|
|   | 1  |
| Procedeu de descompunere catalitică a materialelor organice din deșeuri solide, caracterizat prin aceea că va cuprinde următoarele etape:   | 3  |
| - alimentarea într-un reactor sub presiune, cu agitator, în care se găsește un catalizator, a unui amestec reactant cu un conținut de la 0,1 la 80% materiale organice, constând în principal din deșeuri solide organice și apă reziduală cu un conținut ridicat de compuși organici, la un raport fracție organică solidă:apă reziduală de 1:1;   | 5  |
| - menținerea amestecului reactant în interiorul reactorului timp de 60 min, în absența oxigenului, la o temperatură cuprinsă în intervalul 250...500°C, de preferință 400°C, și o presiune de cel puțin 50 at, sub agitare, când are loc catalizarea reacției dintre deșeurile organice și vaporii de apă din sistem, în prezența unui catalizator pe bază de Ni redus, cu un conținut de cel puțin 27% Ni, depus pe un suport, de preferință de ceramică, fixat printr-un sistem cu plasă de axul agitatorului, la un raport fracție solidă:catalizator de 2:1, și | 7  |
| - transformarea materialului organic prin descompunere catalitică, în produși solizi, lichizi și gazoși, cu un randament de descompunere a fracției organice de peste 90%, fracția gazoasă formată în principal din metan, dioxid de carbon și hidrogen, reprezentând 70% din produșii de descompunere rezultați.   | 9  |
|   | 11 |
|   | 13 |
|   | 15 |
|   | 17 |

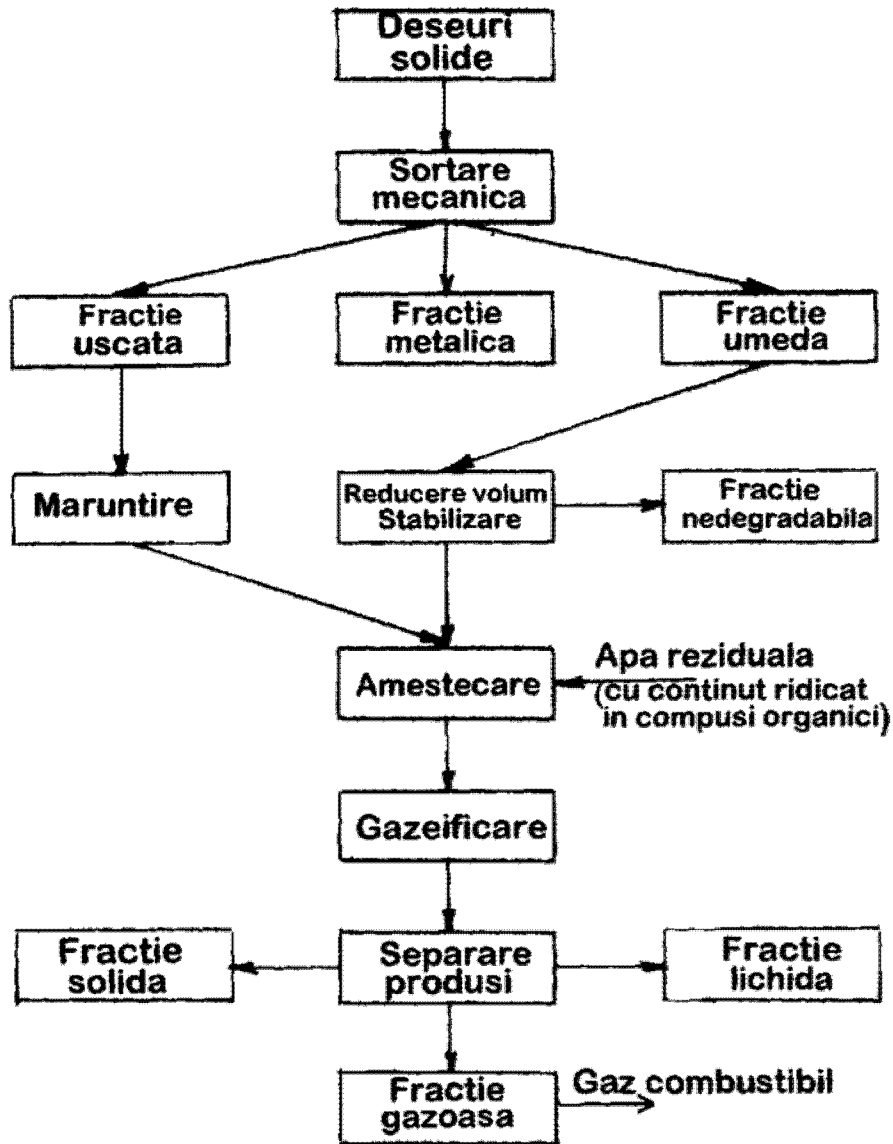


Fig. 1



(51) Int.Cl.

C10J 3/00 (2006.01);

B09B 3/00 (2006.01)

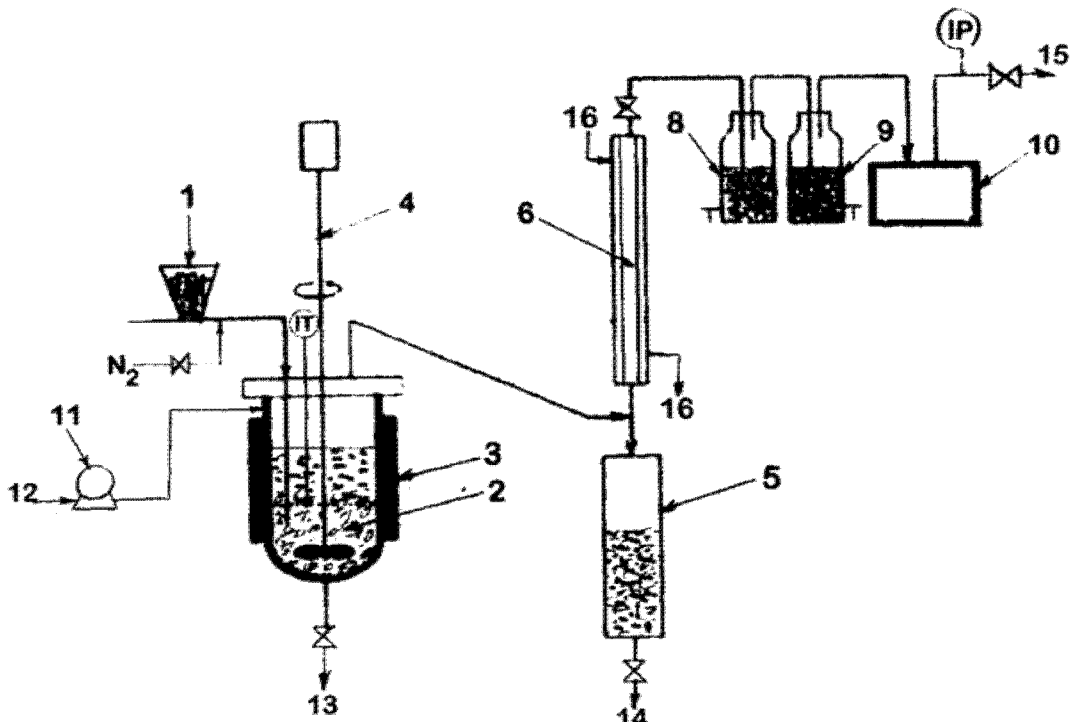


Fig. 2

(51) Int.Cl.

*C10J 3/00* (2006.01);

*B09B 3/00* (2006.01)

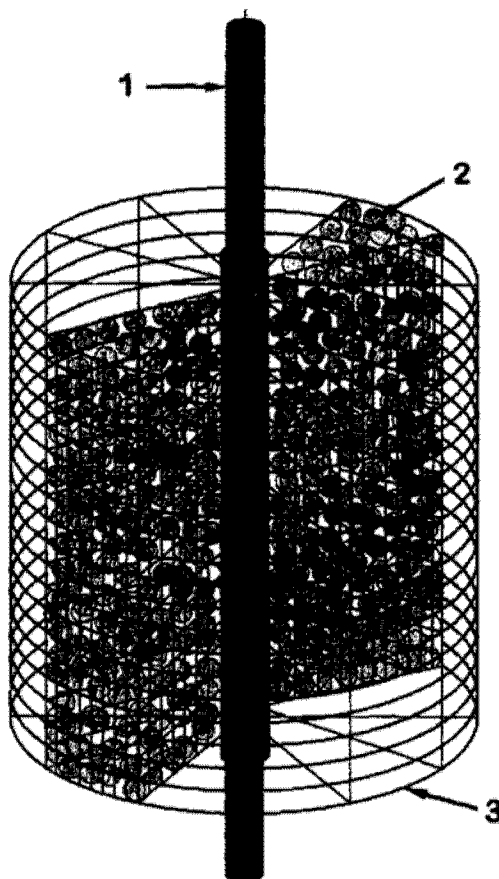


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 835/2014