



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00020**

(22) Data de depozit: **14/01/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/05/2021** BOPI nr. **5/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2015 BOPI nr. **10/2015**

(73) Titular:
• **BABA RĂZVAN BOGDAN, STR. NOUA
NR. 39, TIMIȘOARA, TM, RO**

(72) Inventatori:
• **BABA RĂZVAN BOGDAN, STR. NOUA
NR. 39, TIMIȘOARA, TM, RO**

(74) Mandatar:
**WEIZMANN ARIANA & PARTNERS
AGENȚIE DE PROPRIETATE
INTELECTUALĂ S.R.L., STR. 11 IUNIE
NR. 51, SC.A, ET. 1, AP. 4, SECTOR 4,
BUCUREȘTI**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2012/0065440 A1; RO 120487 B1;
CA 2663556 A1**

(54) **PROCEDEU DE DEGRADARE TERMICĂ ÎN REGIM
DISCONTINUU A DEȘEURILOR DE MATERIALE PLASTICE
ȘI INSTALAȚIE PENTRU REALIZAREA ACESTUIA**



RO 130619 B1

1 Depozitarea deșeurilor la rampă reprezintă o pierdere uriașă de materiale prețioase
și de a reduce impactul deșeurilor asupra sănătății umane. În contextul actual este necesar
3 să găsim modalități de a îmbunătăți gestionarea deșeurilor reducând în același timp presi-
unea asupra resurselor naturale.

5 Prezenta invenție face referire la o tehnologie de prelucrare prin piroliză, tratare și
valorificare a deșeurilor din materiale plastice, deșeuri de ambalaje din materiale plastice,
7 colectate de la diverși generatori și/sau operatori de salubritate, la produsul obținut și la
instalația aferentă acestui procedeu.

9 Principalul scop al prezentei invenții constă în protejarea mediului înconjurător prin
reciclarea materialelor uzate utilizând o tehnologie adecvată, respectiv un procedeu de piro-
11 liză a materialelor uzate foarte greu degradabile sau nedegradabile. Tehnologia utilizată per-
mite funcționarea în regim automat și automatizat a procesului tehnologic, oferind un înalt
13 grad de protecție a personalului de operare și a mediului înconjurător.

15 În vederea descompunerii termocatalitice a poliolefinelor se cunosc procedee care
folosesc catalizatori metalici, oxizi metalici și diferiți zeoliți amorfii sau cristalini. Catalizatorii
17 zeolitici sunt folosiți pentru a scădea temperaturile de reacție și pentru a crește fluiditatea
produselor.

19 Din documentul **RO 96822** este cunoscut un procedeu care utilizează în etapa de
descompunere a deșeurilor poliolefine, un catalizator zeolitic obținut dintr-un zeolit cristalin
constituit din SiO_2 , Na_2O , Al_2O_3 și H_2O la care se adaugă bentonită și gel alumino-silicic.

21 În vederea prelucrării deșeurilor de material plastic și obținerea unor produse utile,
este cunoscut din documentul **RO 89588** un procedeu de descompunere termică a deșeuri-
23 lor, răcirea și separarea produsului rezultat într-un produs gazos și un alt produs lichid,
dispersarea de reziduul de carbon în conținutul reactorului de cărbune și descărcarea unei
25 părți din conținutul reactorului, pentru a se reduce reziduul de carbon din reactor. Procedeu
se aplică într-o instalație care este constituită dintr-un cuptor de topire al deșeurilor, un reci-
27 pient reactor în care deșeurile sunt descompuse termic, o pompă pentru alimentarea mate-
rialului topit, un agitator instalat în reactor și un condensator ce răcește și separă produsele
29 de descompunere într-un produs gazos și un produs lichid.

31 Incinerarea deșeurilor de mase plastice se face în instalații de incinerare, cum este
cea cunoscută din documentul **RO 115081**, instalație alcătuită dintr-un reactor prevăzut cu
pat de nisip cuarțos, încălzit cu ajutorul unui arzător, o conductă racordând reactorul de un
33 ciclon de separare, pentru recuperarea negrului de fum și care este racordat la rândul său
la o instalație de distilare fracționată, de la care gazele rezultate sunt trimise printr-o primă
35 conductă spre o turbosuflantă legată la reactor și printr-o a doua conductă la alți consumatori
de gaz.

37 În documentul **US 2012/0065440 A1** se prezintă o instalație și un procedeu de
degradare termică a deșeurilor de plastic în flux continuu. Procedeu constă în alimentarea
39 continuă a deșeurilor de plastic într-un reactor vertical cu dubla amestecare la o temperatură
de 350...450°C, deșeurile fiind amestecate cu 30...1500 rpm și încălzite cu un flux de gaz cu
41 o putere de 60...120 Kw, produsul gazos principal fiind evacuat în mod constant din proces
și condensat, iar produsele secundare sunt recirculate în sistem.

43 În brevetul **RO 120487 B1**, se prezintă un procedeu de cracare termică a deșeurilor
de cauciuc și mase plastice și la o instalație pentru realizarea procedeuului. Procedeu constă
45 în aceea că descompunerea termică a deșeurilor de cauciuc sau mase plastice, cu
dimensiuni între 15 și 200 mm, se face pe baza energiei proprii, prin refluxarea unei părți din
47 uleiul de cracare obținut, care se folosește atât pentru încălzirea deșeurilor din reactor, cât
și pentru încălzirea și preîncălzirea reactorului.

RO 130619 B1

În documentul **CA 2663556 A1**, se dezvăluie o instalație și un procedeu pentru obținerea uleiului prin piroliza maselor plastice. Fluxul acestui procedeu constă din mărunțirea deșeurilor, alimentarea într-un prim reactor de piroliză, alimentarea gazului rezultat în al doilea reactor de piroliză, condensarea gazului rezultat, apoi separarea într-un separator apă-ulei a uleiului rezultat din condensarea gazului rezultat.

Dezavantajele procedeelor cunoscute constau în netratarea totală a deșeurilor din mase plastice ce fac imposibilă reutilizarea sau reciclarea lor, cantitatea mare de emisii de CO₂, dăunătoare pentru mediu și supraîncălzirea care se datorează conținutului de material plastic inflamabil, netolerabil de către instalațiile de incinerare.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în valorificarea materială și energetică a deșeurilor de mase plastice.

Procedeul de degradare termică în regim discontinuu la temperaturi joase a deșeurilor din mase plastice precum PET, HDPE, LDPE, PVC, PP, PS, fibre sintetice, fibre poli-amidice, fibre poliesterice, nylon, elastan, spandex, care constă din descompunerea deșeurilor, răcirea și separarea compușilor gazoși și lichizi rezultați, conform invenției, constă într-o primă fază deșeurile sunt colectate și stocate în funcție de compatibilitățile chimice și condițiile impuse, apoi sunt încărcate pe șarje în reactor, capacitatea de încărcare/șarjă fiind de 10 t materie primă, temperatura necesară descompunerii termice a deșeurilor fiind obținută prin arderea GPL cu o putere calorică de 90-120 kW și a gazelor necondensate recuperate din procesul de producție cu un consum de gaze de 220-250 m³/șarjă, reacțiile având loc la o temperatură de 250-300°C, temperatura optimă fiind de 290°C, pe o durată de 12-15 h, în urma descompunerii termice a deșeurilor, gazele de reacție având un debit de 18 m³/h părăsesc reactorul și intră în camera catalitică unde are loc o scădere a punctului de condensare iar produsul lichid intermediar rezultat este supus unei etape de separare a apei de hidrocarburi, apa evacuată din separator fiind colectată și reintrodusă în circuitul tehnologic, reziduul lichid, atât cel care rezultă din separator cât și cel provenit din condensarea gazelor de reacție este colectat în rezervoare metalice, iar componenta gazoasă va fi reintrodusă în procesul tehnologic la focarele reactorului.

Produsul degradat termic din plastic ce rezultă din procedeul de degradarea termică a deșeurilor de mase plastice este un produs lichid intermediar care este compus dintr-un amestec de polimeri cu grade reduse de polimerizare putând fi utilizat ca materie primă în instalațiile de mase plastice pentru fabricare de polietilenă de joasă sau de înaltă presiune, sau în amestec cu oxizi metalici, ceramică, lemn, textile, cauciuc etc. pentru a obține materiale compozite, conține hidrocarburi liniare din categoria alcani și alchene începând cu hexan până la docosan, respectiv un amestec eterogen a unor compuși oxigenați, eteri, esteri alcoolici, în amestec cu hidrocarburi aromatice ciclolefine, parafine și naftene, are un aspect semisolid, de culoare brună și miros specific de plastic degradat, cu o densitate relativă la temperatura de 20°C de 0,800-0,830 g/cm³, temperatura de curgere +30...+40°C, temperatură de inflamabilitate de +2...+30°C, vâscozitate de 2-5 cSt măsurată la 40°C, conținut de apă 0,8-2% masice în cantități variabile de la șarjă la șarjă, conținut de particule solide de 0,1-1,0% masice, fracția lichidă reprezentând 25-75% din produs conținând compuși chimici ce fierb între 50-300°C, respective produși oxigenați cu aciditate între 20-50 mg KOH g/produs, polimeri cu lanțuri scurte.

Instalația în care are loc procedeul de degradare termică a deșeurilor de mase plastice este alcătuită dintr-un alimentator automat de tip semimobil deplasabil pe o șină, care permite încărcarea deșeurilor de mase plastice într-un reactor cilindric orizontal, de tip rotativ, prevăzut cu manta exterioară prin care circulă gazele fierbinți pentru asigurarea temperaturii necesare procesului de degradare termică, reactorul având o cameră de

RO 130619 B1

1 alimentare cu combustibil prevăzută cu șase arzătoare din care trei funcționează cu GPL și
2 trei funcționează cu gaze recuperate din procesul tehnologic, reactorul fiind montat în inte-
3 riorul unui cuptor de formă paralelipipedică captușit la interior cu cărămidă refractară,
4 reactorul fiind racordat la o cameră catalitică de tip paralelipipedic având două comparti-
5 mente, în care există, câte un pachet de inele ceramice susținute de țesătură metalică, cu
6 rol în principal de catalizator pentru reacțiile de deparafinare, și o scădere a punctului de
7 condensare, reziduul respectiv produsul degradat termic ce părăsește camera catalitică
8 intrând într-un separator apă reziduu printr-o primă conductă de condensare, o a doua
9 conductă de condensare fiind racordată la niște tancuri de condensare, partea superioară
10 a ultimului tanc de condensare fiind racordată la o pompă de vacuum, gazele de ardere
11 aspirate de o turbosufletă tip centrifugă fiind direcționate către un spălător de fum și apoi
12 către un schimbător de căldură, produsele de reacție sub formă de vapori ce părăsesc
13 reactorul intrând într-un condensator vertical și niște condensatoare orizontale, produsul
14 lichid din condensatoare împreună cu produsul degradat termic din separator fiind stocate
15 în recipiente metalice.

Avantajele procedurii constau în:

- 17 - recuperarea și valorificarea în totalitate a deșeurilor;
- 18 - reducerea factorului de poluare pentru climat;
- 19 - eficiență din punct de vedere al costurilor.

În cele ce urmează este prezentat un exemplu de realizare al procedurii de
21 prelucrare prin piroliză, valorificare și reciclare a deșeurilor de mase plastice, ce are loc într-o
22 instalație special concepută acestui scop, conform fig. 1 și 2 care reprezintă:

- 23 - fig. 1, vedere de ansamblu a instalației de valorificare și prelucrare a deșeurilor de
24 mase plastice, prin piroliză;
- 25 - fig. 2, vedere de ansamblu a instalației.

Procesul de prelucrare prin piroliză a deșeurilor de mase plastice conform invenției,
27 presupune ca într-o primă fază deșeurile de mase plastice să fie colectate și să se stocheze
28 ținând cont de compatibilitățile chimice și condițiile impuse de fișele tehnice de securitate ale
29 substanțelor.

Amplasarea deșeurilor se va realiza astfel încât, să fie asigurată stabilitatea acestora
31 și pentru a permite gestionarea acestora în baza principiului "primul intrat-primul ieșit".

După încărcarea treptată a deșeurilor în reactorul de piroliză, procesul începe odată
33 cu atingerea temperaturii de lucru necesară descompunerii termice a deșeurilor de mase
34 plastice. Temperatura de reacție este realizată prin arderea GPL și a gazelor necondensabile
35 recuperate din procesul tehnologic. Reacțiile au loc la o temperatură de aproximativ 300°C.
36 Funcționarea reactorului este în regim discontinuu, pe șarje, capacitatea de încărcare/șarjă
37 este de 10 t materie primă, iar durata este de 12-15 h.

Gazele de piroliză care rezultă în urma descompunerii termice a deșeurilor, părăsesc
39 reactorul și intră în camera de reacție unde are loc scăderea punctului de condensare.
40 Debitul gazelor tehnologice este de 18 m³/h, iar reziduurile lichide părăsesc camera catalitică
41 intrând în separatorul de apă-reziduu.

În reactor, în timpul procesului de piroliză se produce și apa, care va fi eliminată,
43 odată cu produsele de reacție. Prin operațiile de condensare și decantare gravitațională, în
44 separator, apa va fi separată de hidrocarburi. Apa este separată pe la partea inferioară a
45 separatorului, urmând a fi colectată într-un bazin de recirculare, în vederea utilizării sale în
46 procesul tehnologic, iar reziduu pe la partea superioară a separatorului. Urmează faza
47 tehnologică de răcire și condensare a produselor în stare gazoasă. Acestea intră în trendul
de două condensatoare, unde se va condensa prin răcire cu ajutorul apei din proces. Agentul

RO 130619 B1

de răcire circulă prin condensatoare, de jos în sus, pentru a asigura completa cufundare a fascicolului și o eficiență maximă a transferului de căldură. Reziduul lichid va părăsi condensatoarele pe la bază, iar gazele necondensabile pe la partea superioară.	1
În două rezervoare metalice, orizontale, se va colecta reziduul lichid, atât cel care rezultă în separatorul apă-hidrocarburi, cât și cel care rezultă din condensatoare, urmând ca acesta să fie transvazat în cisterne mobile. Componenta gazoasă este reintrodusă în procesul tehnologic la focarele cuptorului.	3
Gazele de ardere rezultate în cuptorul reactorului, care reprezintă 2% din totalul gazelor ce ies din proces, sunt tratate în coloana de spălare cu soluție de oxid de calciu și hidroxid de sodiu, în scopul purificării de compuși cu sulf și azot. Gazele tratate sunt evacuate prin două răcitoare și două coșuri de evacuare după care sunt aspirate de un ventilator montat la ieșirea din coloana de spălare.	5
Instalația în care are loc procesul de prelucrare a deșeurilor de mase plastice conform invenției cuprinde următoarele echipamente: un panou de comandă 1 , un alimentator automat 2 de tip semi mobil, ce se deplasează pe o șină 3 . Deșeurile de mase plastice sunt încărcate în reactor cilindric orizontal 4 de tip rotativ, cu volum de 43 m ³ , cu un șurub de închidere fiind acționat capacul.	7
Reactorul 4 de piroliză este prevăzut cu o manta exterioară, prin care circulă gazele fierbinți pentru asigurarea temperaturii necesare procesului de descompunere termică. Cantitatea de materii prime ce urmează a fi prelucrată este de 10 t/șarjă/reactor. Reactorul 4 este prevăzut cu un motor de angrenare 5 , având o cameră de alimentare cu combustibil. La pornire, cuptorul funcționează cu GPL, fiind dotat cu șase arzătoare din care trei funcționează cu gaze recuperate din procesul tehnologic, iar trei arzătoare funcționează cu GPL. Puterea calorică a arzătoarelor este de 90...120 kW. Arzătoarele ce funcționează cu gaze recuperate au un consum de gaze de 220...250 m ³ /șarjă. Cele trei arzătoare pe GPL funcționează până se atinge temperatura în cuptor de 230°C, cupă care se opresc și pornesc celelalte trei arzătoare de gaz tehnologic. După inițierea reacției, încălzirea mantalei reactorului 4 , se realizează datorită circulației în instalație, respectiv în manta, a fracției gazoase rezultate din descompunerea materialelor. Ghidarea deșeurilor de mase plastice în interiorul reactorului 4 se face cu un șnec melcat dispus în interiorul acestuia.	9
Reactorul de piroliză 4 este montat în interiorul unui cuptor de formă paralelipipedică, căptușit cu cărămidă refractară. Cuptorul este amplasat pe platformă la cota 0,00, iar zona arzătoarelor este plasată sub cota 0,00.	11
Reactorul de piroliză 4 este racordat la o cameră catalitică 6 de tip paralelipipedic, printr-o țeava 7 prevăzută la capete cu flanșe, cameră catalitică ce prezintă două compartimente, în fiecare din acestea existând câte un pachet de inele ceramice care au rolul de catalizator. Inelele cilindrice sunt confecționate din ceramică și caolin.	13
În camera catalitică 6 are loc o scădere a punctului de condensare. Reziduurile lichide părăsesc camera catalitică 6 și intră într-un separator 8 de apă-reziduu, printr-o primă conductă de condensare 10 cu camera catalitică 6 . Separatorul 8 este un vas cilindric vertical, ce are partea inferioară conică, prevăzută cu un robinet 9 , pentru scurgerea reziduului lichid.	15
Instalația prezintă o a doua conductă de condensare 11 racordată la niște tancuri de condensare 22 , respectiv două rezervoare tampon cu capacitatea de 4000 L fiecare. Partea superioară a ultimului tanc de condensare 22 este conectată la vasul de închidere hidraulică, prin intermediul căruia circuitul de gaze este conectat la o pompă de vacuum 23 .	17

RO 130619 B1

1 Gazele de ardere trec printr-o țeavă **18**, spre un spălător de fum **17**, unde acestea
sunt spălate și răcite prin trecerea lor printr-o coloană de spălare, de tip cilindric verticală,
3 cu inele ceramice în interior. Inelele ceramice au formă rectangulară și sunt tip fagure, pentru
o filtrare mai bună a fumului, iar compoziția lor este din ceramică și caolin. Acesta acționând
5 ca un catalizator.

7 Gazele sunt aspirate din cuptorul reactorului **4** prin intermediul unei turbosuflante de
gaze 20 de tip centrifugă, confecționată din oțel inoxidabil, facilitând circulația prin sistemul
de tratare.

9 Gazele spălate trec prin conducta **19** spre un schimbător de căldură **12** care se
sprijină pe un suport **13**.

11 După reacția de descompunere termică a deșeurilor, produsele de reacție aflate încă
în faza de vapori care părăsesc reactorul **4** pe la partea sa superioară, intră într-un
13 condensator vertical **14** și niște condensatoare orizontale **15** dispuse pe o structură **16**, unde
sunt condensate prin răcire cu apă din proces. Agentul de răcire circulă de jos în sus pentru
15 a eficientiza transferul de căldură.

17 Reziduul lichid rezultat părăsește condensatoarele **15** pe la partea inferioară, fiind
colectat împreună cu reziduul lichid rezultat în separatorul **8**, în niște rezervoare metalice **21**
de tip cilindric orizontal, dispuse pe platforma instalației.

19 Instalația mai are în dotare pompe de vehiculare a apei de răcire a gazelor de ardere,
răcitoare verticale, sistemul de apă de răcire fiind format și din conducte TUR-RETUR și din
21 bazinele de stocare apă a schimbătorului de căldură și a condensatorului. Sistemul de
vacuum al instalației cuprinde o pompă de recirculare apă, un ejector, un bazin de apă/gaze,
23 opritoare de flăcări și un vas separator. Instalația mai cuprinde un sistem de descărcare a
zgurii și două coșuri de evacuare a gazelor după tratare.

25 Produsul lichid separat în instalația de degradare termică a deșeurilor de polietilenă,
este un amestec eterogen a unor compuși oxigenați (eteri, esteri, alcooli) în amestec cu
27 hidrocarburi aromatice, ciclolefine, parafine și naftene.

29 Compoziția exactă a acestui produs reziduu depinde de sursa de deșeuri din care a
fost produs.

31 Denumire chimică 33 componenți	Parafine (petroliere), normale C5-20	Alchene, cu lungimi de lanț de la C6-20	Polimeri ai etilenei cu grad n = 10...10	Impurități: hidrocarburi aromatice C6-10, bogate în C8	Impurități: compuși organici
35					
37 Concentrații/ domeniul de concentrații	2-20%	2-20%	50-85%	2-5%	1-5%

39 În condiții normale de temperatură și presiune, produsul prezintă un aspect de lichid
41 cu vâscozitate foarte mare (semisolid), are o culoare brună și un miros specific de plastic
degradat. El poate conține apă în diferite proporții și impurități solide (cocs etc).

43 Densitatea relativă a produsului a fost determinată cu picnometrul, rezultatele la
temperatura de 20°C încadrându-se în valori 0,800-0,830 g/cm³. Temperatura de curgere se
45 află în intervalul +30...+40°C. Deci pentru ca acest produs să curgă este nevoie de a fi
încălzit la temperaturi de peste +30°C.

RO 130619 B1

Deoarece conține părți ușoare, produsul prezintă o temperatură de inflamabilitate cuprinsă între +2...+30°C.	1
Vâscozitatea produsului a fost măsurată la temperatura de +40°C, fiind de 2-5 cSt.	3
Conținutul de impurități (apă și particule solide). Produsul conține apă în cantități variabile de la șarjă la șarjă. Apa se separă prin decantare, dar mai rămâne o parte dizolvată în produs. Această apă face parte din categoria impurităților și variază între 0,8-2,0% masă. Determinarea conținutului de particule solide a fost efectuată prin filtrare, obținându-se valori de 0,1-1,0% masă.	5
Din acest produs se poate separa o fracție lichidă conținând compuși chimici ce fierb între 50-300°C. Această fracție reprezintă 25-75% din produs, iar restul care rămâne în vasul de distilare este un material solid (plastifiat) ce conține fracții de polietilenă cu puncte de fierbere foarte mari.	7
Deoarece degradarea termică a polietilenei se petrece în prezența aerului atmosferic se formează o serie de produși oxigenați cu caracter acid, care prezintă o aciditate moderată situată între 20-50 mg KOH/g produs.	9
Produsul are o vâscozitate convenabilă pentru a fi folosit ca lubrifianț. S-a determinat capacitatea sa de ungere, obținându-se o mărime a petei de uzură (wsd 1,4) de 138 microni, valoare care îl recomandă pentru fabricarea de lubrifianți.	11
Produsul este foarte ușor solubil în hexan și decan, fapt ce confirmă compoziția sa parafinică, similară cu a solvenților utilizați.	13
Analiza cromatografică în fază gaz, a pus în evidență existența unui amestec foarte complex de hidrocarburi din categoria alcani și alchene, începând cu Hexan și mergând până la Docosan ($C_{22}H_{46}$), dar pe coloana cromatografului au mai rămas o serie de compuși mai grei care n-au putut fi desorbiți.	15
Din punct de vedere chimic, produsul s-a dovedit a fi format din resturi de polietilenă care s-a rupt din cauza temperaturilor ridicate și a format un produs lichid care conține cantități variabile de polimeri cu lanțuri scurte, având gradul de polimerizare cuprins între $n = 3$ și $n = 100$.	17
Analiza cromatografică aplicată soluțiilor polimerice GPC confirmă observația de mai sus deoarece analizele efectuate arată un conținut de polietilenă majoritar domeniului maselor molare $M = 500-600$ g/mol, ceea ce reprezintă un conținut de polimer cu gradul de polimerizare $n = 35-45$.	19
Produsul lichid care a fost obținut în instalația de degradare termică a deșeurilor de polietilenă prezintă un miros caracteristic destul de intens, dând impresia că este un produs cu grad de toxicitate ridicat. Acest miros apare datorită existenței în amestecul eterogen a unor compuși oxigenați (eteri, esteri, alcooli) și hidrocarburi aromatice, cicloolefine, parafine și naftene. Acest miros intens, deosebit de al altor produși de origine petrolieră, îl face ușor se sesizat prin caracteristica sa specifică.	21
Având în vedere acest aspect, s-a încercat separarea compușilor oxigenați și a aromaticelor prin extracție cu acid sulfuric. Folosind soluții de acid sulfuric de diferite concentrații, s-au efectuat teste în condiții de temperatură și presiune atmosferică. Amestecul de acid și de produs, în proporții egale a fost introdus într-un extractor de tip pâlnie de separare, unde a fost amestecat continuu timp de 15 sau 30 min, după care s-a lăsat să se separe cele două faze, într-un timp egal cu timpul de amestecare.	23
Parametrii de operare ai extracției cu acid sulfuric care au rezultat sunt redade în următorul tabel.	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 130619 B1

Nr. exp.	Concentrația H ₂ SO ₄	Temperatura °C	Presiune atm	Timp de extracție, min
10A	10%	22	1	30
10B	10%	22	1	60
20A	20%	22	1	30
20B	20%	22	1	60
30A	30%	22	1	30
30B	30%	22	1	60
40A	40%	22	1	30
40B	40%	22	1	60
50A	20%	22	1	30

Din tabel se observă că s-au făcut încercări cu soluții de acid sulfuric cuprinse între 10% și 50% și timpi de extracție cuprinși între 30 și 60 min. Experiențele s-au oprit în momentul când s-a observat o modificare sensibilă a mirosului probei. Procedul de extracție este aplicabil pentru reducerea mirosului în condițiile folosirii unei soluții de H₂SO₄ de 40% și un timp de extracție de 60 min, sau a unei soluții de H₂SO₄ de 50% și timp de extracție de 30 min. Folosirea unor concentrații mai mari sau a unor timpi de extracție mai lungi nu aduc un câștig semnificativ din punct de vedere al reducerii intensității mirosului specific.

În urma extracției se obține un gudron acid care conține acidul neconsumat și componentele extrase de către acid. Acest gudron ar trebui supus unui proces de recuperare a acidului, care să fie recirculat, iar produsul ce reprezintă componentii chimici extrași să fie folosit ca și combustibil lichid. Acest gudron reprezintă un deșeu cu toxicitate ridicată. Cheltuielile cu procesarea gudronului nu aduc avantaje economice, nefiind recomandată aplicarea extracției cu acid sulfuric. Poate fi utilă, doar când este obligatorie din motive economice, îndepărtarea compușilor cu intensitate olfactivă mare.

Știind că produșii cu intensitate olfactivă mare sunt compuși ușori, formați din compuși oxigenați, hidrocarburi aromatice, olefine, cicloolefine, parafine și naftene, s-a recurs la separarea prin distilare a fracției ușoare (65-170°C) pentru a supune acești compuși unui proces de tratare cu hidrogen, în condiții de temperatură și presiune ridicată. În urma acestei tratări, compușii de tip olefine și cicloolefine se vor transforma în parafine și naftene, compușii aromatici vor fi parțial transformați în naftene, iar oxigenul din compușii oxigenați va fi extras și eliminat sub formă de apă.

Procesul de hidrofinare folosește un catalizator de tip Co-Mo/Al₂O₃ care este plasat într-un reactor din oțel inoxidabil rezistent la temperatură și presiune ridicate.

Parametrii de operare au fost:

- debit fracție lichidă = 2 cm³/min;
- debit hidrogen = 1 L/min;
- temperatura = 350°C;
- presiune 30 atm;
- temperatura în vasul de colectare = 25°C.

Produsul colectat este de culoare galben pal și are un miros foarte intens, destul de diferit de al fracției supuse hidrofinării.

RO 130619 B1

În urma procesului de hidrofinare au avut loc reacții de hidrogenare parțială a unor compuși, rezultând alți compuși cu intensitate olfactivă la fel de mare, sau chiar mai mare. Ca urmare, s-a considerat că această metodă este inoportună pentru îndepărtarea compușilor intens olfactiv, nefiind recomandată din punct de vedere economic.

Pentru fabricarea de solvenți prin distilarea produsului obținut la degradarea termică a deșeurilor de polietilenă, s-a recurs la metoda distilării și separării a trei fracții, astfel:

- fracția ușoară (F1) care distilă în intervalul de la T inițială la 100°C;
- fracția medie (F2) care distilă de la 100°C la 350°C;
- fracția grea (F3) care distilă de la 135°C la 175°C;

S-au făcut 17 distilări, utilizându-se 8 kg de material lichid obținut la piroliza deșeurilor de material plastic (polietilenă), în vederea fabricării unei cantități cât mai mari de solvent.

- În urma celor 17 distilări, cantitatea totală de solvent obținută este următoarea:
- fracția F1 = 311 g cu o densitate $d_{420} = 0,7196$;
 - fracția F2 = 538 g cu o densitate $d_{420} = 0,7614$;
 - fracția F3 = 776 g cu o densitate $d_{420} = 0,7803$.

Toate cele trei fracții au caracteristici degresante și sicative, însă cea mai bună comportare o are fracția F1.

Pentru a caracteriza din punct de vedere chimic fracția 65-175°C s-a efectuat o analiză cromatografică complexă, rezultatele fiind prezentate în tabelul de mai jos.

Din tabel reiese că se poate extrage concentrația de Benzen (C_6H_6) care este de 0,94% masă, valoare care nu depășește limita maximă admisibilă de 1,0% masă, valoare ce este acceptată în combustibilii lichizi.

Conținutul de Sulf a fost sub valoarea de 50 ppm, limita inferioară a aparatului de măsură folosit. Conform analizei, conținutul de sulf este de asemenea în limitele acceptate pentru combustibilii lichizi.

Nr. atomi carbon	Naftene (Ciclo-alcani)	Parafine (Alcani)	Olefine (Alchene)	Ciclo-olefine	Aromatice	Comp. oxigenați	Total
4	-	0,4	0,42	-	-	58	14
5	0,11	2,66	2,04	0,24	-	0,83	5,88
6	0,65	14,96	7,72	1,55	0,94	0,89	26,71
7	375	98	105	9	283	-	1752
8	2,68	9,8	6,08	0,68	3,91	-	13,35
9	3,25	2,84	6,62	0,72	2,05	-	15,38
10	0,59	1,26	4,15	0,82	1,29	-	8,11
11+	0	406	0	0	226	-	632
Poly	78	455	0	0	0	-	533
Total	11,81	40,53	27,98	4,10	13,28	2,30	100,00

Pentru evaluarea conținutului de Limonene (ciclo-olefine cu 10 atomi de carbon) s-a efectuat o conversie a procentelor masă în procente volum, rezultând următoarea distribuție a compușilor:

1. Parafine (hidrocarburi saturate aciclice) 42%
2. Naftene (hidrocarburi saturate ciclice) 14%
3. Olefine (hidrocarburi nesaturate aciclice) 26%

RO 130619 B1

1	4. Ciclo-olefine (hidrocarburi nesaturate ciclice)	5%
	5. Aromatice (hidrocarburi ciclice)	11%
3	6. Compuși oxigenați	2%
	Total:	100%

5 Din totalul celor 5% vol, Limonena reprezintă circa 3% vol și nu se justifică separarea și purificarea ei, deoarece această operație ar fi neeconomică, costurile fiind mari, iar produsul obținut fiind într-o cantitate foarte mică.

7 După separarea prin distilare a fracției ușoare 65-170°C, rezultată din produsul obținut în urma degradării termice a deșeurilor de polietilenă, a rămas în blaz fracția grea, un produs semisolid de culoare neagră. În urma analizei cromatografice în fază gaz, a fost stabilită compoziția chimică. Analiza gaz-cromatografică este rapidă, ea arătând compușii chimici care sunt în această fracție, dar ea este limitată la compușii chimici cu masă molară de până la 440 g/mol și puncte de fierbere de maximum 450°C.

13 Compoziția chimică a fracției grele rămasă în blaz după separarea fracției ușoare este următoarea:

17	Component	U.M.	Rezultat
	Decan (C10)	% masă	0,5
19	1-Decena (C10 =)	% masă	0,60
	Undecan (C11)	% masă	0,8
21	1-Undecena (C11 =)	% masă	0,8
	Dodecan (C12)	% masă	0,9
23	1-Dodecena (C12 =)	% masă	0,7
	Tridecan (C13)	% masă	0,9
25	1-Tridecena (C13 =)	% masă	0,8
	Tetradecan (C14)	% masă	0,9
27	1-Tetradecena (C14 =)	% masă	0,8
	Pentadecan (C15)	% masă	0,9
29	1-Pentadecena (C15 =)	% masă	0,8
	Hexadecan (C16)	% masă	1,0
31	1-Hexadecena (C16 =)	% masă	0,7
	Heptadecan (C17)	% masă	0,9
33	1-Heptadecena (C17 =)	% masă	0,7
	Octadecan (C18)	% masă	0,9
35	1-Octadecena (C18 =)	% masă	0,6
	Nonadecan (C19)	% masă	1,0
37	1-Nonadecena (C19 =)	% masă	0,5
	Eicosan (C20)	% masă	1,0

RO 130619 B1

(continuare tabel)

Component	U.M.	Rezultat	
1-Eicosena (C20 =)	% masă	0,6	3
Heneicosan (C21)	% masă	1,0	
1-Heneicosena (C21 =)	% masă	0,6	5
Docosan (C22)	% masă	0,9	
1-Docosena (C22 =)	% masă	0,4	7
Tricosan (C23)	% masă	0,9	
1-Tricosena (C23 =)	% masă	0,3	9
Tetracosan (C24)	% masă	0,6	
1-Tetracosena (C24 =)	% masă	0,4	11
Pentacosan (C25)	% masă	0,7	
1-Pentacosena (C25 =)	% masă	0,3	13
Hexacosan (C26)	% masă	0,8	
1-Hexacosena (C26 =)	% masă	0,3	15
Heptacosan (C27)	% masă	0,5	
1-Heptacosena (C27 =)	% masă	0,2	17
Octacosan (C28)	% masă	0,4	
1-Octacosena (C28 =)	% masă	0,2	19
Nonacosan (C29)	% masă	0,3	
1-Nonacosena (C29 =)	% masă	0,1	21
Triacontan (C30)	% masă	0,3	
1-Triacontena (C30 =)	% masă	0,1	23
Hentriacontan (C31)	% masă	0,2	
1-Hentriacontena (C31 =)	% masă	0,1	25
Componente neidentificate	% masă	6,5	
Total	% masă	33,4	27

Așa cum rezultă din tabelul de mai sus, s-au identificat toți alcanii de la C10 până la C31 și de asemenea alchenele corespunzătoare acestor alcani care au dublă legătura în poziția 1. Există totuși 6,5% masă de compuși neidentificați, probabil alchene cu legături duble în alte poziții. Toți acești compuși care au fost identificați nu reprezintă decât 26,9% masă, iar marea majoritate a compușilor prezenți în această fracție (adică 66,6% masă) sunt cu un număr de atomi de carbon mai mari de 31, ceea ce este normal în cazul produșilor rezultați de la degradarea termică a deșeurilor de polietilenă.

Chiar dacă cei mai mulți compuși nu au fost identificați, din lista compușilor identificați se poate observa că sunt compuși liniari saturați sau nesaturați, fapt ce se concluzionează prin faptul că și compușii neidentificați fac parte din aceeași categorie de compuși, adică: compuși liniari saturați și nesaturați. Ei provin din lanțurile polimerice ale polietilenei care prin degradare termică s-au rupt și în final s-au obținut lanțuri similare, dar mult mai scurte.

Analiza confirmă faptul că degradarea termică nu este o piroliză, deoarece ruperea se oprește la hidrocarburi mai lungi, aflate în faza lichidă și nu continuă până la obținerea de gaze ușoare.

RO 130619 B1

1 Caracteristicile produsului distilat obținut prin degradarea termică a deșeurilor de
polietilenă sunt următoarele:

3

Procent distilat	Valori (°C)
5 Inițial	65
10	135
7 20	175
30	220
9 40	250
50	275
11 60	294
70	300
13 80	304(la75%), restul
Final	rămas nedistilat

15 Densitatea efectuată cu picnometru la temperatura de 20°C este = 0,8123 g/cm³.

17 Temperatura de curgere +30°C

19 Conținut de benzen = 0,94% masă

19 Conținut de Clor ionic (Cl⁻) = 0

21 Conținut de Sulf < de 50 ppm

21 Compoziția chimică a fost determinată prin cromatografie în faza gaz, rezultatele
fiind prezentate în următorul tabel:

23

Compoziție chimică	Distilat
25 Parafine, % masă	3968
Olefine, % masă	3058
27 Naftene, % masă	1508
Aromatiche, % masă	1260
29 Compuși oxigenați, % masă	206

31 Deșeurile de polietilenă care sunt supuse procedului de degradare conform
invenției, în instalația descrisă mai sus, nu au o compoziție constantă, în unele cazuri loturile
33 produse au proprietăți fizico-chimice diferite.

35 Rezultatul analizelor pentru două loturi a fost următorul:

37

Nr.crt	Caracteristica	U.M.	Lotul 1	Lotul 2
1	Densitate (la 20°C)	g/cm ³	0,8255	0,829
2	Inflamabilitate PM	°C	24	23
39 3	Punct de curgere	UC	+19	+26

RO 130619 B1

(continuare tabel)

Nr.crt	Caracteristica	U.M.	Lotul 1	Lotul 2
4	Conținut de apă	% masa	< 0,1	< 0,1
5	Distilare STAS			
	T inițial	°C	5.61001663e+15	6.41271983e+15
	T 10% vol	°C		
	T 30% vol	°C		
	T 50% vol	°C		
	T 70% vol	°C		
	Distilat la 300 °C	% vol		
6	Vâscozitate la 40°C	cSt	243	443

În instalația de degradare termică a deșeurilor de polietilenă, se obțin produse gazease și produse lichide, iar în final, din reactor se evacuează o cenușă care conține minerale, cărbune și apă. Deoarece această cenușă este un deșeu, ea va fi verificată pentru a nu conține produse periculoase.

Conform rezultatelor prezentate în tabelul de mai jos, cenușă se încadrează în categoria deșeurilor nepericuloase.

Component	Valoare admisă (mg/l)	Valoare măsurată (mg/L)
Arsen	0,2	Lipsa
Bariu	7,5	Lipsa
Calciu	Nespecificat	28
Magneziu	Nespecificat	12
Cadmium	0,3	Lipsa
Crom	1,5	< 1
Potasiu	Nespecificat	< 1
Sulfați	600	245
Sulfocianuri	15	Lipsa
Sodiu	Nespecificat	< 1

Proba de cenușă rezultată în urma procesului de piroliză a deșeurilor de polietilenă, a fost supusă testului de levigare batch. Principiul metodei folosite în testul de laborator a constat în aducerea materialului în contact cu levigantul (apa distilată) și menținerea în contact timp de 24 h după care levigatul se separă. Analiza calității levigatului și compararea indicatorilor de calitate determinați cu valorile prevăzute de normativele în vigoare, a scos în evidență faptul că pentru levigatul rezultat din testarea deșeurilor, indicatorii de calitate analizați s-au încadrat astfel:

- valoarea indicatorilor de calitate Arsen, Bariu, Cadmiu, Crom se încadrează în valorile admise pentru deșeurile ce pot fi depozitate în depozite de deșeuri inerte;

- valoarea indicatorilor de calitate Sulfați se încadrează în valoarea admisă pentru deșeurile ce pot fi depozitate în deșeuri nepericuloase.

RO 130619 B1

1 În urma rezultatelor investigațiilor, se apreciază că deșeurile de cenușă rezultată în
urma procesului de piroliză a deșeurilor de polietilenă, poate fi depozitată în depozitele
3 destinate deșeurilor nepericuloase.

Produsul distilat obținut este mai ușor și mai curat deoarece nu conține sulf și clor,
5 dar conține compuși oxigenați care îi dau un miros caracteristic.

Fiind un amestec de polimeri cu grade reduse de polimerizare acesta poate fi utilizat
7 ca materie primă în instalațiile de polietilenă pentru fabricare de polietilenă de joasă sau de
înaltă presiune.

9 Amestecul se poate utiliza în amestec cu alte materiale, cum sunt oxizii metalici,
ceramică, lemn, textile, cauciuc etc. pentru a obține materiale compozite folosite în industria
11 de construcții, în mica industrie sau în petrochimie.

Deoarece amestecul de polimeri conține hidrocarburi liniare, acesta se poate utiliza
13 pentru fabricarea firelor de carbon sau a cărbunelui activ, folosit în filtre, medicamente etc.

Prezența în amestec a unor hidrocarburi parafinice lungi, îl recomandă pentru
15 utilizarea ca lubrifiant pentru diferite cuple de frecare, înlocuind vaselina.

Deoarece amestecul de polimeri nu conține sulf, el poate fi utilizat ca și component
17 de corecție pentru diminuarea sulfurii din combustibilii cu conținut ridicat de sulf.

Amestecul poate fi utilizat în rafinărie ca și component în material primă de la
19 instalația de cracare catalitică. Folosirea lui în instalația de cocsare este permisă doar în rații
de până la 10%.

RO 130619 B1

Revendicări

1. Procedeu de degradare termică în regim discontinuu la temperaturi joase a deșeurilor din mase plastice precum PET, HDPE, LDPE, PVC, PP, PS, fibre sintetice, fibre poliamidice, fibre poliesterice, nylon, elastan, spandex, care constă din descompunerea deșeurilor, răcirea și separarea compușilor gazoși și lichizi rezultați, **caracterizat prin aceea că**, într-o primă fază deșeurile sunt colectate și stocate în funcție de compatibilitățile chimice și condițiile impuse, apoi sunt încărcate pe șarje în reactor, capacitatea de încărcare/șarjă fiind de 10 t materie primă, temperatura necesară descompunerii termice a deșeurilor fiind obținută prin arderea GPL cu o putere calorică de 90-120 kW și a gazelor necondensate recuperate din procesul de producție cu un consum de gaze de 220-250 m³/șarjă, reacțiile având loc la o temperatură de 250-300°C, temperatura optimă fiind de 290°C, pe o durată de 12-15 h, în urma descompunerii termice a deșeurilor, gazele de reacție având un debit de 18 m³/h părăsesc reactorul și intră în camera catalitică unde are loc o scădere a punctului de condensare iar produsul lichid intermediar rezultat este supus unei etape de separare a apei de hidrocarburi, apa evacuată din separator fiind colectată și reintrodusă în circuitul tehnologic, reziduul lichid, atât cel care rezultă din separator cât și cel provenit din condensarea gazelor de reacție este colectat în rezervoare metalice, iar componenta gazoasă va fi reintrodusă în procesul tehnologic la focarele reactorului.
2. Produs degradat termic din plastic ce rezultă din procedeul de degradarea termică a deșeurilor de mase plastice de la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, produsul lichid intermediar este compus dintr-un amestec de polimeri cu grade reduse de polimerizare putând fi utilizat ca materie primă în instalațiile de mase plastice pentru fabricare de polietilenă de joasă sau de înaltă presiune, sau în amestec cu oxizi metalici, ceramică, lemn, textile, cauciuc etc. pentru a obține materiale compozite, conține hidrocarburi liniare din categoria alcani și alchene începând cu hexan până la docosan, respectiv un amestec eterogen a unor compuși oxigenați, eteri, esteri alcoolici, în amestec cu hidrocarburi aromatice ciclolefine, parafine și naftene, are un aspect semisolid, de culoare brună și miros specific de plastic degradat, cu o densitate relativă la temperatura de 20°C de 0,800-0,830 g/cm³, temperatura de curgere +30...+40°C, temperatură de inflamabilitate de +2...+30°C, vâscozitate de 2-5 cSt măsurată la 40°C, conținut de apă 0,8-2% masice în cantități variabile de la șarjă la șarjă, conținut de particule solide de 0,1-1,0% masice, fracția lichidă reprezentând 25-75% din produs conținând compuși chimici ce fierb între 50-300°C, respective produși oxigenați cu aciditate între 20-50 mg KOH g/produs, polimeri cu lanțuri scurte.
3. Instalație în care are loc procedeul de degradare termică a deșeurilor de mase plastice de la revendicarea 1 prevăzută cu reactor pentru încălzirea deșeurilor de mase plastice încălzite, separator de produse și condensatoare, **caracterizată prin aceea că**, este alcătuită dintr-un alimentator automat (2) de tip semimobil deplasabil pe o șină (3), care permite încărcarea deșeurilor de mase plastice într-un reactor (4) cilindric orizontal, de tip rotativ, prevăzut cu manta exterioară prin care circulă gazele fierbinți pentru asigurarea temperaturii necesare procesului de degradare termică, reactorul (4) având o cameră de alimentare cu combustibil prevăzută cu șase arzătoare din care trei funcționează cu GPL și trei funcționează cu gaze recuperate din procesul tehnologic, reactorul fiind montat în interiorul unui cuptor de formă paralelipipedică căptușit la interior cu cărămidă refractară, reactorul (4) fiind racordat la o cameră catalitică (6) de tip paralelipipedic având două compartimente, în care există, câte un pachet de inele ceramice susținute de țesătură metalică,

RO 130619 B1

1 cu rol în principal de catalizator pentru reacțiile de deparafinare, și o scădere a punctului de
condensare, reziduul respectiv produsul degradat termic ce părăsește camera catalitică
3 intrând într-un separator (8) apă reziduu printr-o primă conducta de condensare (10), o a
doua conductă de condensare (11) fiind racordată la niște tancuri de condensare (22), partea
5 superioară a ultimului tanc de condensare fiind racordată la o pompă de vacuum (23), gazele
de ardere aspirate de o turbosuflantă (20) tip centrifugă fiind direcționate către un spălător
7 de fum (17) și apoi către un schimbător de căldură (12), produsele de reacție sub formă de
vapori ce părăsesc reactorul (4) intrând într-un condensator vertical (14) și niște conden-
9 satoare orizontale (15), produsul lichid din condensatoare împreună cu produsul degradat
termic din separator (8) fiind stocate în recipiente metalice (21).

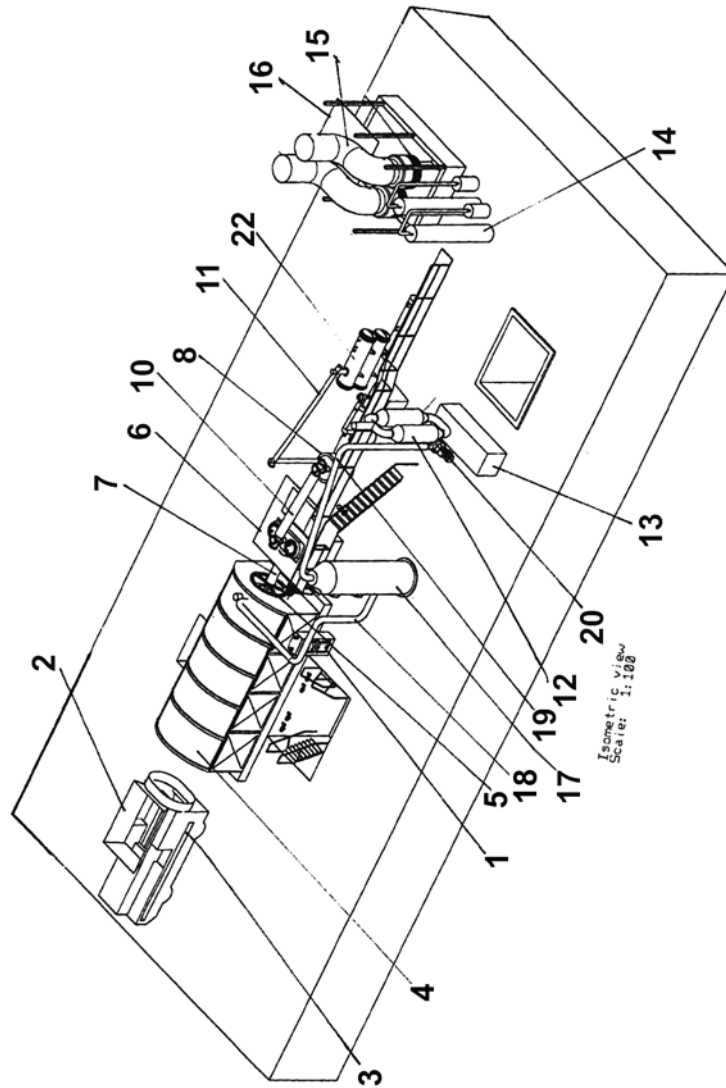
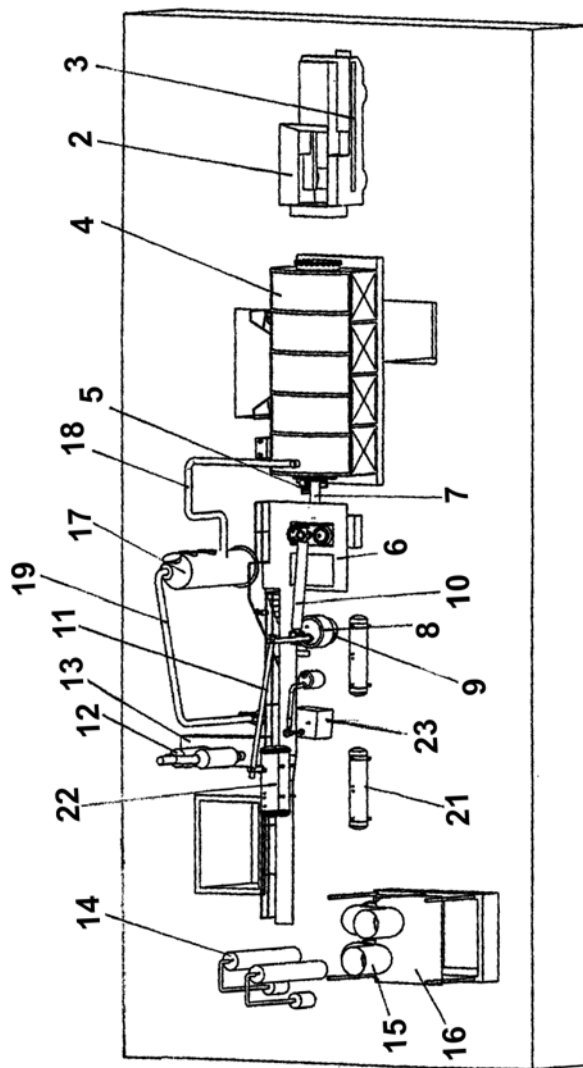


Fig. 1



Isometric view
Scale: 1:100

Fig. 2

