



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00324

(22) Data de depozit: 09/06/2020

(41) Data publicării cererii:  
26/02/2021 BOPI nr. 2/2021

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN  
PLOIEȘTI, BD. BUCUREȘTI NR. 39,  
PLOIEȘTI, PH, RO

(72) Inventatori:  
• STĂNICĂ - EZEANU DORIN,  
STR.PETROLULUI, NR.59, BL.12C, AP.5,  
PLOIEȘTI, PH, RO

(54) PROCEDU ȘI INSTALAȚIE PENTRU RECICLAREA  
DEȘEURILOR DE POLIETILENTEREFTALAT (PET)  
PRIN HIDROLIZĂ CU APĂ DE MARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu ecologic și la o instalație pentru reciclarea deșeurilor de polietilen-tereftalat PET prin hidroliză cu apă de mare folosită ca mediu de reacție și catalizator. Procedeu conform invenției constă în hidroliza deșeurilor de polietilen-tereftalat într-un reactor folosind ca reactant apa de mare iar catalizatorul este chiar amestecul de săruri anorganice prezente în aceasta, în concentrații cuprinse între 0,1...10%, raportul masic PET/apă de mare este cuprins între 1: 5...1: 50 g/g, procedeu având loc la temperaturi cuprinse între 200...270°C, sub o pernă de azot care va asigura o presiune de 35...60 atm pentru menținerea amestecului reactant în fază lichidă și un timp de ședere în reactor cuprins între 20...180 minute, iar la final autoclava este răcită până la temperaturi de 20...80°C și depresurizată, amestecul este filtrat la temperatura camerei, solidul rămas pe filtru este spălat și uscat la temperaturi cuprinse între 70...120°C, iar lichidul care conține catalizator și etilen-glicol este colectat și recirculat în proces. Instalația conform invenției este constituită dintr-un vas (1) de alimentare cu PET topit, un vas (2) de alimentare cu apă de mare, o pompă (3) pentru transferul PET - ului topit, o pompă (4) pentru transferul apei de mare, un reactor (5) cu curgere în contracurent, un vas (6) colector de

apă și monoetilenglicol, o coloană (7) de separare a apei de monoetilenglicol, un filtru (8), un vas (9) de alcalinizare, un filtru (10), un vas (11) de neutralizare și o centrifugă (12).

Revendicări: 5  
Figuri: 2

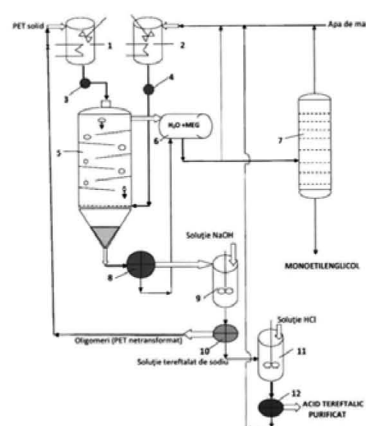


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a	2020 00324
Data depozit	09-06-2020

## BREVET DE INVENȚIE

### PROCEDEU ȘI INSTALAȚIE PENTRU RECICLAREA DEȘEURILOR DE POLIETILENTEREFTALAT (PET) PRIN HIDROLIZĂ CU APĂ DE MARE

Invenția "Procedeu și instalație pentru reciclarea deșeurilor de polietilentereftalat (PET) prin hidroliză cu apă de mare" se referă la un procedeu și la o instalație pentru reciclarea deșeurilor de PET prin hidroliză, cu obținerea de acid tereftalic (AT) și monoetilenglicol (MEG), folosind apa de mare ca mediu de reacție și catalizator. Procedeu este ecologic pentru faptul că pentru reciclarea deșeurilor de PET se folosește doar apă de mare, iar mai mult prin recircularea apei în proces, nu se generează compuși care să afecteze mediul înconjurător.

Se cunosc diverse procedee de depolimerizare ale deșeurilor de PET prin hidroliză, cu obținerea de acid tereftalic și monoetilenglicol, astfel:

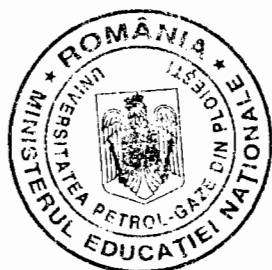
**Brevetul US 4605762 autor J.W.Mandoki** descrie o metodă de depolimerizare a deșeurilor de PET prin hidroliză, în mediu neutru (fără adaos de acizi sau baze), într-un reactor alimentat continuu. Procesul are loc într-o instalație formată dintr-un reactor continuu care lucrează la temperaturi cuprinse între 200°C și 300°C și presiuni cuprinse între 15 și 100 de atmosfere. În reactor se introduce continuu deșeu de PET, apă și abur de înaltă presiune. Aburul are rol de agent termic cu rolul de a încălzi zona de reacție, dar și de reactant prin faptul că o parte din abur condensează și rămâne în zona de reacție. Apa participantă la reacție se introduce în raportul 2...20 / 1 (g/g) față de cantitatea de PET introdusă. Pentru purificarea produsului final, opțional, se introduce cărbune decolorant în proporție de 0,1% până la 30% față de PET-ul introdus în reactor. Timpul de reacție depinde de temperatură folosită și de morfologia poliesterului, fiind cuprins între 5 minute și 6 ore. Soluția care iese din reactor este filtrată pentru îndepărtarea cărbunelui decolorant și a altor impurificatori solizi, după care este trimisă la un vas de cristalizare pentru separarea produselor rezultate din procesul de hidroliză. Temperatura în cristalizator este cuprinsă între -10°C și 200°C, presiunea poate fi atmosferică, sub-atmosferică sau supra-atmosferică. Timpul de ședere în cristalizator depinde de mărimea medie a cristalelor dorite, fiind cuprins între 5 minute și 5 ore. Separarea cristalelor de soluția apoasă se face prin



filtrare sau centrifugare, după care cristalele sunt uscate. Filtratul îl reprezintă o soluție apoasă care conține glicoli, iar aceasta poate fi supusă distilării pentru a obține glicoli în stare pură.

Acest procedeu nu folosește nici un catalizator și din acest motiv viteza de reacție este mai mică conducând la creșterea timpului de reacție și implicit a consumurilor energetice.

**Brevetul US 5095145** descrie o metodă de reciclare a deșeurilor de PET prin hidroliză în mediu neutru. Procedeu de depolimerizare a PET-ului cu obținerea de acid tereftalic de puritate înaltă constă într-o succesiune de etape, care se desfășoară în următorul mod: 1. Mărunțirea deșeurilor de PET în fragmente cu dimensiuni cât mai mici (maxim: lungime 20 mm – lățime 5 mm); 2. Amestecarea cu apă într-un raport masic apă/PET cuprins între 3:1 și 20:1, fiind preferat raportul 3:1 g/g pentru a reduce consumul de apă de proces; 3. Amestecul apă - PET este încălzit la temperatura de hidroliză cuprinsă între 221°C și 312°C pentru o perioadă de timp nu mai mare de 75 minute, preferabil 60 minute, în absența oricărui catalizator, acid sau bază, menținând o presiune suficient de mare ca tot amestecul să fie menținut în stare lichidă, presiune cuprinsă între 50 atm și 60 atm; 4. Pentru ca reacția de hidroliză să conducă la randament mare de acid tereftalic, amestecul reactant trebuie menținut în reactor un timp cât mai mare, preferabil 6 ore; 5. Amestecul apos hidrolizat este răcit la temperaturi cuprinse între 135°C și 163°C, preferabil la 149°C pentru ca acidul tereftalic rezultat în proces să precipite. Compușii organici și anorganici solubili în apă vor rămâne în soluție, iar precipitatul care conține acid tereftalic se va separa prin filtrare sau centrifugare; 6. Precipitatul de acid tereftalic este spălat cu apă pentru a îndepărta impuritățile adsorbite; 7. Purificarea acidului tereftalic se realizează prin hidrogenarea acidului tereftalic care este introdus în reactor sub forma unui amestec de apă cu acid tereftalic în raportul masic apă/acid tereftalic cuprins între 3:1 și 10/1 g/g, preferabil 4/1 g/g. Acest amestec este introdus în reactorul de hidrogenare împreună cu un catalizator de Paladiu depus pe un suport de cărbune, catalizatorul reprezentând maxim 1% masă față de amestecul reactant. Hidrogenarea are loc prin trecerea unui flux de hidrogen la temperaturi cuprinse între 221°C și 316°C, preferabil la 260-280°C. Presiunea în reactor este cuprinsă între 65 – 84 atm, iar timpul de reacție este cuprins între 60 – 150 minute; 8. După hidrogenare amestecul este răcit la temperaturi cuprinse între 135-163°C, preferabil 149°C pentru ca acidul tereftalic purificat să precipite; 9. Acidul tereftalic purificat este separat de soluția apoasă prin filtrare sau centrifugare, după care este spălat cu apă



1925

demineralizată pentru îndepărtarea impurificanților adsorbiți, iar apoi acidul tereftalic purificat este uscat la temperatura de 100°C. Analizele de culoare arată că prin hidrogenare se obține o scădere a culorii precipitatului solid de peste 80%.

Acest procedeu nu folosește catalizatori pentru hidroliza deșeurilor de PET, motiv pentru care durata reacției este de 6 ore, acest fapt conducând la consumuri energetice extreme de mari. De asemenea, purificarea acidului tereftalic în forma descrisă de brevet este mare consumatoare de energie, în plus folosirea hidrogenării catalitice pentru purificarea acidului tereftalic este extrem de costisitoare, iar rezultatele obținute nu justifică acest efort, ținând cont că prețul acidului tereftalic purificat este foarte mic (0,75 USD/kg).

De asemenea, **brevetul US 5426217** descrie o metodă de fabricare a acidului tereftalic folosind ca materie primă deșeurile de polietilentereftalat (PET). Procesul se bazează pe hidroliza poliesterilor la temperaturi înalte, în mediu neutru, în absența catalizatorilor. Față de alte procese de hidroliză descrise anterior, în acest procedeu se folosește un amestec de apă demineralizată și monoetilenglicol, glicolul fiind adăugat în proporție de maxim 10 – 15% masă. Explicația adăosului de glicoli în apă în procesul de hidroliză a poliesterilor constă în faptul că excesul de glicol ajută la dizolvarea oligomerilor formați în acest proces, astfel că aceștia trecând în soluție nu impurifică acidul tereftalic care rămâne în stare solidă. În plus, mai mult glicol aflat în soluție ajută la recuperarea acestuia în etapa de separare a etilenglicolului de apă, prin distilare. Deșeurile de PET care se introduc în reactor trebuie să fie în proporție de 25-80% masă, de preferat 30 – 60% masă din amestecul reactant. Acest amestec este încălzit într-o autoclavă la temperaturi cuprinse între 200°C și 270°C, preferabil fiind însă în domeniul 220 - 240°C. Totodată pentru a asigura formarea unor cristale rotunde de acid tereftalic, amestecul reactant este amestecat continuu folosind un agitator central cu care este echipată autoclava. Presiunea din autoclavă este ridicată, iar pentru a evita reacțiile secundare de oxidare hidroliza se desfășoară în absența aerului sub o pernă de gaz inert, preferabil azot. Timpul de ședere în autoclavă este cuprins între 10 minute și 3 ore, preferabil între 30 minute și 2 ore. Separarea acidului tereftalic format în procesul de hidroliză se realizează prin filtrare la temperatura de cel puțin 60°C, dar preferabil în domeniul 80 - 150°C. După filtrare se va face o spălare a precipitatului cu apă fierbinte în care s-a introdus etilenglicol pentru a ajuta la solubilizarea oligomerilor care ar putea



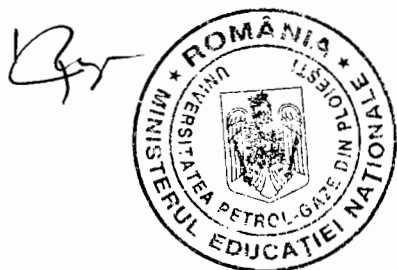
impurifica acidul tereftalic. Soluția de spălare se recomandă să aibă o temperatură de cel puțin 70°C, dar preferabil în domeniul 80 - 150°C. Acidul tereftalic obținut în acest proces poate fi folosit direct ca materie primă pentru fabricarea PET-ului, fără nicio altă etapă de purificare. De asemenea, soluția conținând etilenglicol poate fi reciclată în proces direct sau după o etapă de extragere a excesului de etilenglicol prin distilare în una sau două trepte.

Acest procedeu de fabricare a acidului tereftalic prin hidroliză în mediu neutru nu folosește catalizatori fapt care scade eficiența procesului, majorând timpul de reacție și diminuând selectivitatea în acid tereftalic. În plus spălarea filtratului trebuie făcută la temperatură și presiune ridicată, astfel încât, toate luate împreună, conduc la o creștere importantă a consumurilor energetice.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în transformarea unor deșeuri solide de polietilenterftalat în monomerii acid tereftalic și etilen glicol, care pot fi reintroduși în procesul de sinteză a polietilenterftalatului. Faptul că pentru acest proces este folosită apa de mare este un mare avantaj din punct de vedere economic deoarece aceasta este gratuită și în cantități nelimitate. Sărurile dizolvate în apa de mare acționează ca și catalizatori metalici, fapt care reduce timpul de reacție și măjorează selectivitatea acidului tereftalic. Din acest motiv filtrarea și spălarea filtratului se fac la temperaturi joase (20 - 30°C), iar acestea cumulate cu consumurile energetice din procesul de hidroliză conduc la o reducere semnificativă a acestora.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că hidroliza polietilenterftalatului are loc în prezența catalizatorilor metalici prezenți în apa de mare, iar aceștia reduc timpul de reacție și măresc selectivitatea în acid tereftalic, micșorând astfel substanțial consumurile energetice. În plus procesul este unul ecologic deoarece nu folosește alt solvent decât apa de mare, care fiind recirculată în proces face ca deșeurile de PET să fie valorificate fără generarea altor deșeuri.

În cadrul acestui procedeu sărurile solubile prezente în apa de mare, cum ar fi: clorura de sodiu (NaCl), clorura de potasiu (KCl), clorura de magneziu ( $MgCl_2$ ), clorura de calciu ( $CaCl_2$ ), bicarbonatul de sodiu ( $NaHCO_3$ ), bicarbonatul de potasiu ( $KHCO_3$ ), sulfatul de sodiu ( $Na_2SO_4$ ) și alte săruri aflate în cantități mai mici, acționează simultan asupra deșeurii solide de polietilenterftalat (PET) producând o dezechilibrare energetică a legăturii carboxil ( $-COOH$ ) din



poliester, conducând la ruperea legăturilor poliesterice și producerea monomerilor. Schema mecanismului de reacție al hidrolizei polietilentereftalatului în prezența catalizatorilor de tip săruri anorganice prezente în apa de mare este prezentată în Figura 1.

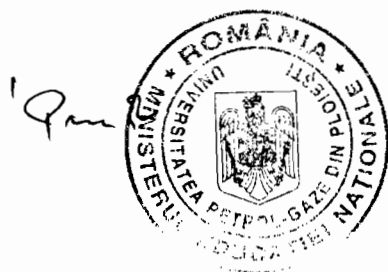
Conținutul de săruri prezente în apa de mare provenind din Marea Neagră și Oceanul Atlantic sunt prezentate în Tabelul 1.

**Tabel 1** – Conținutul de săruri prezente în apa de mare provenite din Marea Neagră (salinitate: 16,25 g/kg) și Oceanu Atlantic (salinitate: 35,5 g/kg)

Sursa de proveniență	Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)	Ca <sup>2+</sup> (ppm)	Mg <sup>2+</sup> (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)
Marea Neagră	4930	174	194	595	8850	70	1350
Oceanul Atlantic	10790	390	410	1305	19465	145	2695

Procesul de depolimerizare a deșeurilor de PET se efectuează într-o autoclavă în care se introduce doar PET mărunțit și apă de mare. Hidroliza deșeurilor de PET se efectuează la temperaturi cuprinse între 200 - 280°C, preferabil 250 - 260°C, folosind un timp de ședere în reactor cuprins între 20 – 150 minute, preferabil între 60 – 120 minute. Deoarece se lucrează la temperaturi ridicate, iar reacția se produce în fază lichidă, trebuie ca amestecul de reacție să fie menținut la presiune ridicată. Pentru aceasta în autoclavă se face o injecție de azot care evacuează aerul care ar putea afecta calitatea produsului final, datorită reacțiilor de oxidare și în plus această pernă de azot va asigura o presiune în autoclavă cuprinsă între 30 – 60 atm, preferabil între 35 – 50 atm, care este suficientă pentru menținerea amestecului reactant în fază lichidă. Deșeurile de PET, provenind din flacoane de băuturi carbogazoase și necarbogazoase, sunt mărunțite la dimensiuni de aproximativ 5 x 5 mm și sunt introduse în autoclava de oțel într-un raport masic de 1:10 g PET/g H<sub>2</sub>O, de preferat un raport de 1:15 g PET/g H<sub>2</sub>O.

Catalizatorul este reprezentat de sărurile anorganice prezente în apa de mare și raportul masic între PET și catalizator este cel puțin 5:1 g PET /g catalizator, cel mult 50:1 g PET/g catalizator, dar de preferat un raport 10:1 – 20:1 g PET/g catalizator. După scurgerea timpului de reacție, autoclava este răcită la temperaturi cuprinse între 20 - 80°C și apoi depresurizată, astfel că acidul tereftalic format, fiind insolubil în apă, va precipita în amestecul lichid prezent în



reactor. Amestecul de produși este extras din autoclavă și filtrat la temperatura camerei. Solidul rămas pe filtru este spălat cu apă demineralizată, după care este uscat la temperaturi cuprinse între 70 - 120°, de preferat între 90 - 100°C. Lichidul filtrat, care conține catalizator și etilenglicol este colectat, amestecat cu apa de spălare a filtratului și recirculat în proces, direct sau după separarea excesului de etilenglicol prin distilare. Prezența etilenglicolului în proporție de 10 – 20% în apă nu împiedică procesul de hidroliză, mai mult ajută la solubilizarea oligomerilor formați în proces, crescând astfel puritatea acidului tereftalic obținut. În acest fel procedeul este unul ecologic deoarece nu produce deșeuri. Solidul uscat este analizat folosind spectroscopia UV-Vis și prin analiză termogravimetrică (TGA-DTA). Spectrele UV-Vis au arătat că în afara picurilor corespunzătoare acidului tereftalic există și alte picuri corespunzătoare oligomerilor prezenți în precipitatul solid. Analiza termogravimetrică a permis să se compare diagrama acidului tereftalic (puritate > 99,99%), cu diagrama produsului solid separat, spălat și uscat obținut în reactor. Rezultatele analizei au arătat că în condițiile de reacție menționate mai sus conversia PET-ului a fost cuprinsă între 90 - 100%, iar randamentul în acid tereftalic a fost de cel puțin 80% masă (în cazul folosirii de apă din Marea Neagră, cu salinitate mică de 16,25 g/kg) și chiar 90% (atunci când apa de mare provine din mări cu salinitate mare de peste 35 g/kg, cum este cazul majorității mărilor și oceanelor de pe glob).

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Folosirea apei de mare, care conține săruri ce acționează ca și catalizatori care scurtează durata reacției de descompunere a polietilenterftalatului în acid tereftalic și etilenglicol, fapt care face ca procedeul să fie mult mai economic, atât prin reducerea costurilor cu materia primă, deoarece apa de mare este practic gratuită și nelimitată, cât și prin reducerea consumurilor energetice ca urmare a reducerii timpului de reacție;
- Transformă deșeurile de PET în acid tereftalic și etilenglicol, compuși ce constituie monomerii folosiți la fabricarea de PET nou cu grad de puritate foarte ridicat, care îndeplinește toate condițiile cerute de Organizația Mondială a Sănătății privind securitatea ambalajelor alimentare;



- Procedul este ecologic deoarece folosește ca reactant apă de mare care este un produs natural, ce se găsește gratis și în orice cantitate.. În plus, apa folosită în proces se poate recircula în totalitate astfel încât procedul nu produce deșeuri;
- Procedul realizează reciclarea deșeurilor de PET, transformându-le în acid tereftalic și monoetilenglicol, care constituie materiile prime pentru fabricarea polietilentereftalatului, astfel se obține un ciclu închis care nu afectează în nici un fel mediul înconjurător.

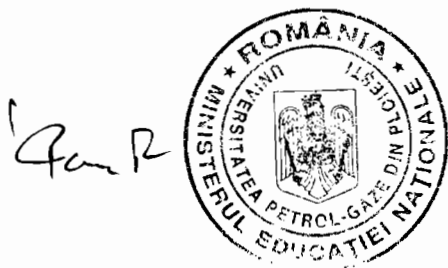
Se dau în continuare exemple privind modul de realizare a invenției:

### Exemplul 1

10 g deșeu de PET din butelii de apă minerală a fost mărunțit la dimensiuni medii de 5 x 5 mm și a fost amestecat cu 100 g apă de mare provenită din Marea Neagră, cu o salinitate de 16,25 g/kg. La această salinitate, conform datelor din Tabelul 1, corespunde un conținut de 0,49 grame de ioni metalici ce sunt asimilați catalizatorului, realizându-se un raport PET/catalizator 20:1 g/g. Amestecul de PET și apă de mare a fost introdus într-o autoclavă din oțel în care s-a injectat azot pentru eliminarea aerului precum și pentru realizarea unei perne de azot care să ridice presiunea din reactor la 45 atm. Presiunea din reactor trebuie să fie aleasă după nivelul termic la care se va efectua experimentul pentru asigurarea condițiilor ca apa să rămână în fază lichidă. Experimentele desfășurate la temperaturi cuprinse între 200 - 270°C și timpi de reacție de 120 minute au condus la rezultatele prezentate în Tabelul 2.

**Tabel 2 – Rezultate experimentale obținute cu apă din Marea Neagră (salinitate 16,25 g/kg)**

Temperatura, °C	Timp de reacție, min	Conversie PET, %masa	Randament Acid Tereftalic, %masa
200	120	95	86,1
225	120	98	89,5
250	120	100	92,9
270	120	100	96,5





**Exemplul 2**

10 g deșeu de PET din butelii de apă minerală a fost mărunțit la dimensiuni medii de 5 x 5 mm și a fost amestecat cu 100 g apă de mare provenită din Oceanul Atlantic, cu o salinitate de 35,5 g/kg. La această salinitate, conform datelor din Tabelul 1, corespunde un conținut de 1,28 grame de ioni metalici ce sunt asimilați catalizatorului, realizându-se un raport PET/catalizator 7,8:1 g/g. Amestecul de PET și apă de mare a fost introdus într-o autoclavă din oțel în care s-a injectat azot pentru eliminarea aerului precum și pentru realizarea unei perne de azot care să ridice presiunea din reactor la 45 atm. Experimentele desfășurate la temperaturi cuprinse între 210 - 260°C și timpi de reacție cuprinși între 60 – 120 minute au condus la rezultatele prezentate în Tabelul 3.

**Tabel 3 – Rezultate experimentale obținute cu apă din Oceanul Atlantic (salinitate 35,5 g/kg)**

Temperatura, °C	Timp de reacție, min	Conversie PET, %masa	Randament Acid Tereftalic, %masa
210	60	92	71,5
220	90	97,5	84,3
230	120	100	87,8
250	90	100	90,2
260	120	100	96,1

Pornind de la aceste rezultate se propune o instalație de prelucrare a deșeurilor de PET folosind apa de mare, în flux continuu, care să producă acid tereftalic și monoetilenglicol, cei doi monomeri care sunt folosiți pentru fabricarea polietilentereftalatului pur, ideal din punct de vedere sanitar, pentru fabricarea ambalajelor folosite pentru produse alimentare. Instalația de depolimerizare a deșeurilor de PET prin hidroliză, folosind apă de mare este prezentată în Figura 2. Conform datelor experimentale, dar și existente în literatura de specialitate, procesul de depolimerizare a deșeurilor de PET este mult mai eficient dacă se lucrează la o temperatură superioară temperaturii de topire a polietilentereftalatului, egală cu 245°C. În acest fel, depolimerizarea va avea loc în fază lichidă, deoarece și apa de mare va fi ținută în fază lichidă în reactor prin creșterea presiunii la presiuni mai mari de 45 atm. Instalația este prevăzută cu un vas



Fig. 2

de topire a deșeurilor solide de PET (1) prevăzut cu încălzitor și agitator și un vas de alimentare cu apă de mare (2) presurizat la 50 atm și încălzit pentru a menține temperatura apei la 250 - 270°C. Din vasul cu PET topit o pompă (3) îl transferă în reactorul (5), alimentându-l pe la partea superioară. Din vasul de alimentare cu apă de mare o pompă de presiune mare (4) alimentează reactorul (5) printr-un distribuitor la partea inferioară a reactorului. Reactorul (5) este prevăzut cu șicane cu rolul de a asigura un timp de reacție cât mai mare, prin curgere în contracurent, respectiv PET-ul lichid curge descendent, iar apa de mare ascendent. Acest tip de curgere asigură un contact foarte bun între cei doi reactanți și un timp de reacție suficient de mare pentru depolimerizarea completă a PET-ului. Reactorul (5) are la bază un colector conic în care se adună precipitatul solid care conține acid tereftalic și probabil oligomeri cu diferite grade de descompunere. Acest precipitat este eliminat din reactor și trecut printr-un filtru (8) în care se separă acidul tereftalic cu impurități solide de apa de mare. Apa de la filtrare se introduce în vasul colector (6) în care se aduce și apa cu monoetilenglicol ieșită pe la partea superioară a reactorului. Din vasul colector (6) apa cu monoetilenglicol este trimisă la coloana de fracționare (7) în care se separă monoetilenglicolul pe la baza coloanei, de apa de mare pe la vârful coloanei. Apa separată la vârful coloanei (7) este recirculată în proces fiind pompată în vasul de alimentare cu apă de mare (2). Din fluxul apos care alimentează coloana de fracționare se preia o fracție pentru recirculare în proces deoarece conține monoetilenglicol. În conformitate cu datele prezentate în brevetul US 5426217, explicația adaosului de glicoli în apă în procesul de hidroliză a poliesterilor constă în faptul că excesul de glicol ajută la dizolvarea oligomerilor formați în acest proces, astfel că aceștia trecând în soluție nu impurifică acidul tereftalic care rămâne în stare solidă. În plus, mai mult glicol aflat în soluție ajută la recuperarea acestuia în etapa de separare a etilenglicolului de apă, prin distilare. În etapa următoare, precipitatul solid separat în prima treaptă de filtrare (8) se tratează în vasul de alcalinizare (9) cu o soluție de NaOH (concentrație min. 2N) pentru formarea tereftalatului de sodiu, solubil în apă și care se separă prin filtrare în filtrul (10) de compuși solizi nereacționați sau reacționați parțial care, după separare, se returnează în vasul de alimentare cu PET (1) pentru a fi reintroduși în proces. Soluția de tereftalat de sodiu (pH > 8) separată din filtrul (8) este neutralizată în vasul de neutralizare (11) cu soluție de HCl (concentrație 2 – 3 N) pentru precipitarea acidului tereftalic pur. Acidul tereftalic precipitat în vasul de neutralizare se separă de mediul de reacție lichid prin centrifugare în centrifuga (12),

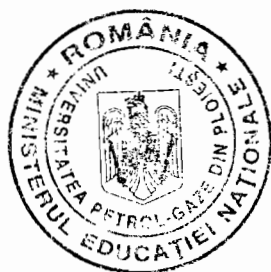


1  
G. I. I.

6

după care se usucă și se ambalează pentru a fi trimis la utilizatori. Apa rezultată după centrifugare conține NaCl, având un pH = 7 – 7,5, controlat prin adaos de NaOH, este recirculată în proces, fiind trimisă în vasul de alimentare (2) cu apă de mare. În final, monomerii separați în proces: acidul tereftalic și monoetilenglicolul, sunt singurele produse ieșite din instalație, celelalte fluxuri apoase sau solide se recirculă în interiorul instalației. Ei vor fi utilizați pentru sinteza polietilentereftalatului microbiologic pur, folosit pentru fabricarea ambalajelor alimentare.

Acest mod de funcționare a procesului face ca acesta să fie încadrat în categoria proceselor ecologice, deoarece pentru depolimerizarea deșeurilor de PET se utilizează numai substanțe naturale (apa de mare) și în plus, procesul nu produce deșeuri.



G. 10

## Revendicări

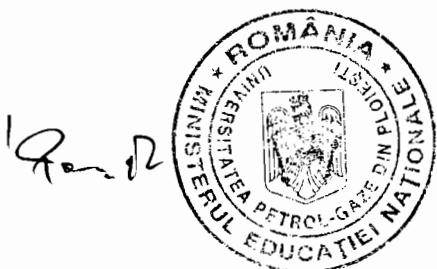
1. Procedeu de reciclare a deșeurilor de PET prin hidroliza deșeurilor de polietilentereftalat **caracterizat prin aceea** că folosește ca reactant apa de mare, iar catalizatorul îl constituie chiar amestecul de săruri anorganice prezente în apa de mare, în concentrații cuprinse între 0,1 – 10%, de preferat 1,5 – 5 %. Raportul masic PET/apă de mare este cuprins între minim 1:5 g/g și maxim 1:50 g/g, preferabil 1:10 – 1:20 g/g. Procedeu are loc la temperaturi cuprinse între 200 - 270°C, preferabil 245 - 260°C, sub o pernă de azot care va asigura o presiune în reactor cuprinsă între 35 – 60 atm, preferabil între 45 – 50 atm, presiune suficientă pentru menținerea amestecului reactant în fază lichidă și un timp de ședere în reactor cuprins între 20 – 180 minute, preferabil între 60 – 120 minute. La final autoclava este răcită la temperaturi cuprinse între 20 - 80°C și apoi depresurizată. Amestecul de produși este extras din autoclavă și filtrat la temperatura camerei. Solidul rămas pe filtru este spălat cu apă demineralizată, după care este uscat la temperaturi cuprinse între 70 - 120°, de preferat între 90 - 100°C. Lichidul filtrat, care conține catalizator și etilenglicol este colectat, amestecat cu apa de spălare a filtratului și recirculat în proces, direct sau după separarea excesului de etilenglicol prin fracționare.

2. Același procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea** că folosește ape saline provenite din orice sursă naturală, terestră sau marină.

3. Același procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea** că folosește apa cu conținut variabil de săruri dizolvate provenită din surse artificiale (industriale, agricole, domestice etc.)

4. Același procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea** că produsul lichid rezultat din proces care conține apă, catalizator și etilenglicol este recirculat în proces după o condiționare care asigură refacerea proporțiilor dintre PET, apă și catalizator. Prezența etilenglicolului în proporție de 10 – 20% în apă nu împiedică procesul de hidroliză, mai mult ajută la solubilizarea oligomerilor formați în proces, crescând astfel puritatea acidului tereftalic obținut. În acest fel procedeu este unul ecologic deoarece nu produce deșeuri.

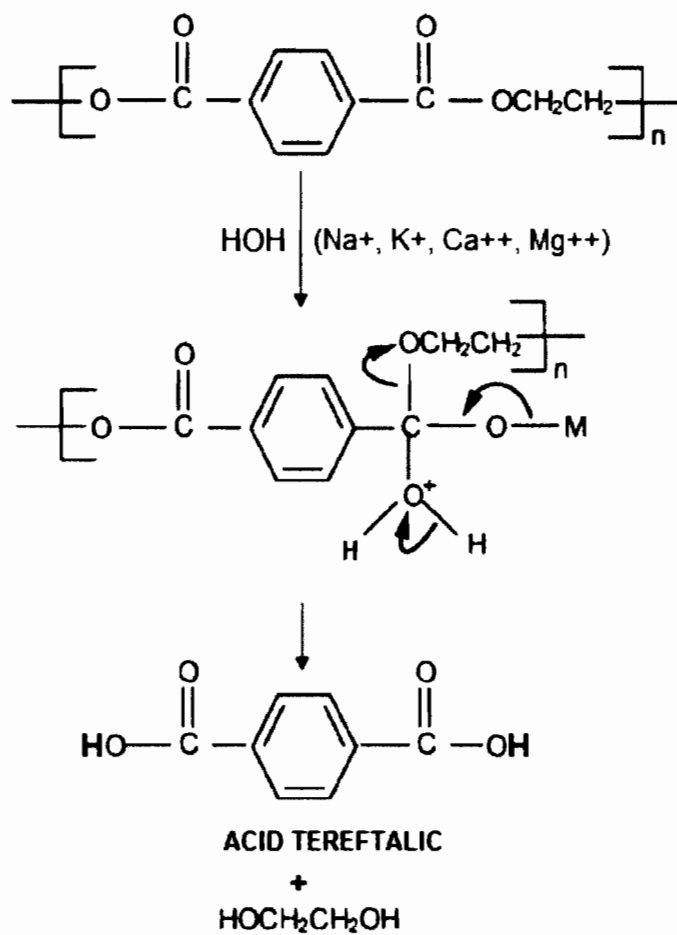
5. Instalația de depolimerizare a deșeurilor de PET folosind apa de mare (Figura 2), **caracterizată prin aceea** că folosește un reactor cilindric vertical prevăzut cu șicane interioare,



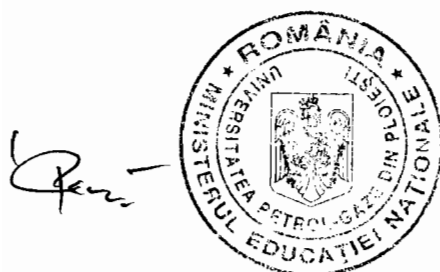


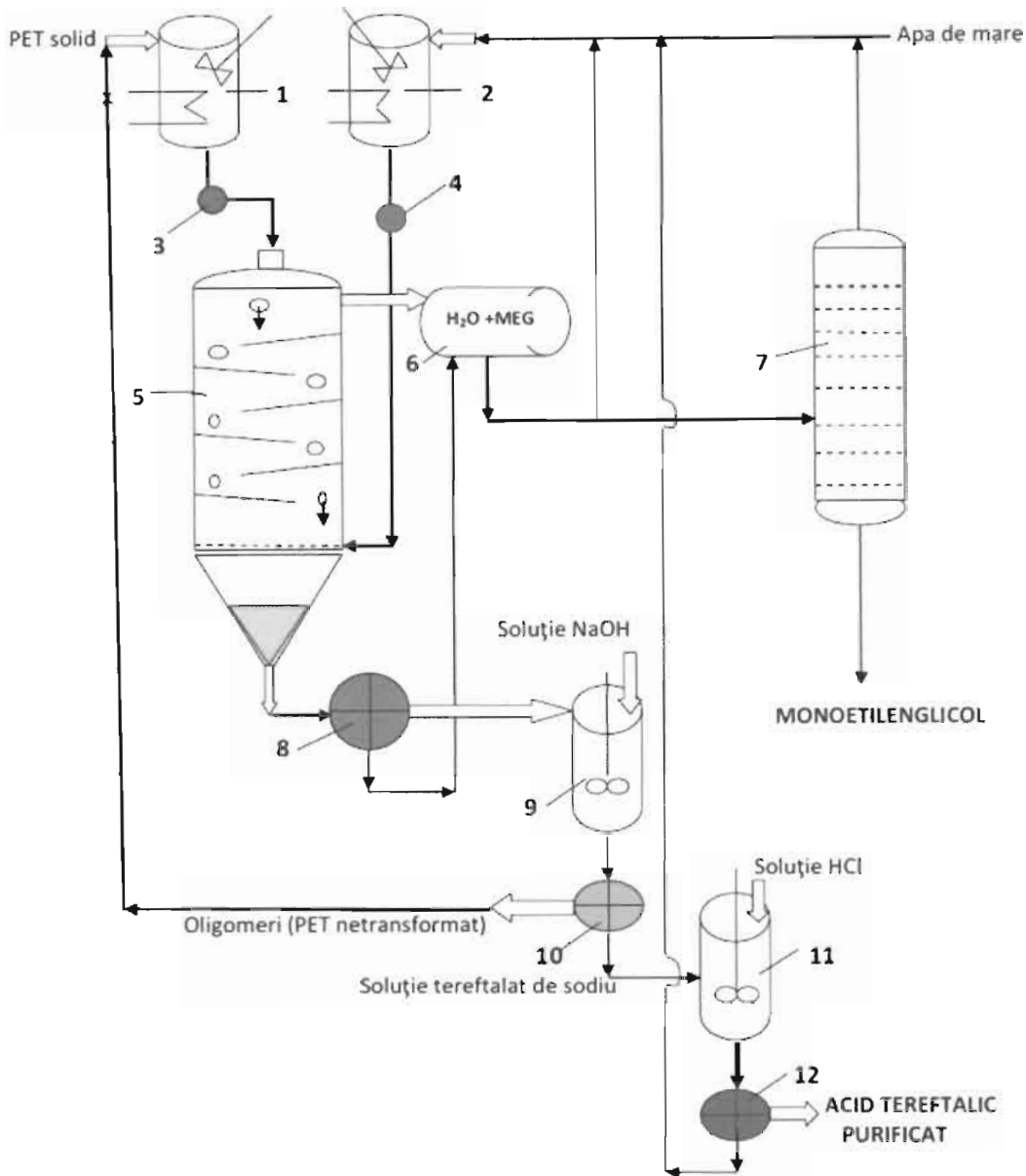
care este alimentat în mod continuu cu PET topit și apă de mare. Alimentarea cu PET topit se face printr-un distribuitor plasat la vârful reactorului, iar apa de mare se introduce printr-un distribuitor așezat intermediar în reactor, astfel încât să se asigure o curgere în contracurent a celor doi reactanți și un timp suficient pentru ca reacția chimică să se poată finaliza. Temperatura din reactor este cuprinsă între 200 - 270°C, preferabil 250 - 260°C, presiunea este cuprinsă între 30 – 60 atm, preferabil între 45 – 50 atm, presiune suficientă pentru menținerea amestecului reactant în fază lichidă și un timp de ședere în reactor cuprins între 20 – 180 minute, preferabil între 60 – 120 minute. Prin dozarea PET-ului topit în reactor se pot realiza rapoarte masice de PET/apă cuprinse între 1:10 g/g și 1:100 g/g, preferabil de 1:20 – 1:50 g/g. Baza reactorului este conică, iar în acest loc se acumulează precipitatul format în proces care conține acid tereftalic și oligomeri cu diferite grade de descompunere a PET-ului. Precipitatul este extras din reactor, este supus unei filtrări care separă masa solidă care conține acidul tereftalic și care este mai departe purificat prin tratare cu soluție de NaOH pentru solubilizarea acidului tereftalic, separarea acestuia de impuritățile solide și de oligomeri printr-o nouă operație de filtrare, urmată de tratarea fracției lichide cu o soluție de HCl care precipită acidul tereftalic pur ce va fi separat prin centrifugare, apoi uscat și ambalat pentru livrare. Frația solidă care conține impurități și oligomeri separați prin filtrarea tereftalatului de sodiu este recirculată în proces, fiind trimisă în vasul de alimentare cu PET. De asemenea, apa rezultată la centrifugarea acidului tereftalic este colectată și recirculată în vasul de alimentare a reactorului cu apă de mare. La partea superioară a reactorului se extrage un flux apos ce conține monoetilenglicol și acest flux va fi trimis către o coloană de fracționare care separă monoetilenglicolul (la baza coloanei) de apa care iese la vârful coloanei și care, apoi, este recirculată în proces, fiind trimisă în vasul de alimentare a reactorului cu apă de mare. Prin aceste recirculări produse în cadrul instalației se elimină toate deșeurile și astfel procesul este unul ecologic, neaducând nici un prejudiciu mediului înconjurător.

## DESENE



*Figura 1 – Schema mecanismului reacției de hidroliză cu catalizator de tip sare anorganică prezentă în apa de mare*





**Figura 2 - Instalația de depolimerizare a deșeurilor de PET prin hidroliză, folosind apă de mare**

(1- Vas alimentare PET topit; 2- Vas alimentare apă de mare; 3- Pompa transfer PET topit; 4- Pompa transfer apă de mare; 5- Reactor cu curgere în contracurent; 6- Vas colector apă și MEG; 7- Coloană de separare apă -MEG; 8 - Filtru; 9- Vas de alcalinizare AT; 10- Filtru; 11- Vas neutralizare; 12- Centrifugă)



Handwritten signature or initials.