



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00324**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2022** BOPI nr. **11/2022**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 133560 A2; WO 2006/039872 A1

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



RO 134760 B1

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

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

9 Brevetul **US 4605762** autor J. W. Mandoki descrie o metodă de depolimerizare a
10 deșeurilor de PET prin hidroliză, în mediu neutru (fără adaos de acizi sau baze), într-un
11 reactor alimentat continuu. Procesul are loc într-o instalație formată dintr-un reactor continuu
12 care lucrează la temperaturi cuprinse între 200°C și 300°C și presiuni cuprinse între 15 și 100
13 de atmosfere. În reactor se introduce continuu deșeu de PET, apă și abur de înaltă presiune.
14 Aburul are rol de agent termic cu rolul de a încălzi zona de reacție, dar și de reactant prin
15 faptul că o parte din abur condensează și rămâne în zona de reacție. Apa participantă la
16 reacție se introduce în raportul 2...20/L (g/g) față de cantitatea de PET introdusă. Pentru
17 purificarea produsului final, opțional, se introduce cărbune decolorant în proporție de 0,1%
18 până la 30% față PET-ul introdus în reactor. Timpul de reacție depinde de temperatura
19 folosită și de morfologia poliesterului, fiind cuprins între 5 min și 6 h. Soluția care iese din
20 reactor este filtrată pentru îndepărtarea cărbunelui decolorant și a altor impurificatori solizi,
21 după care este trimisă la un vas de cristalizare pentru separarea produselor rezultate din pro-
22 cesul de hidroliză. Temperatura în cristalizator este cuprinsă între -10°C și 200°C, presiunea
23 poate fi atmosferică, sub-atmosferică sau supra-atmosferică. Timpul de ședere în cristali-
24 zator depinde de mărimea medie a cristalelor dorite, fiind cuprins între 5 min și 5 h. Sepa-
25 rarea cristalelor de soluția apoasă se face prin filtrare sau centrifugare, după care cristalele
26 sunt uscate. Filtratul îl reprezintă o soluție apoasă care conține glicoli, iar aceasta poate fi
27 supusă distilării pentru a obține glicoli în stare pură.

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

31 Brevetul **US 5095145** descrie o metodă de reciclare a deșeurilor de PET prin hidroliză
32 în mediu neutru. Procedeu de depolimerizare a PET-ului cu obținerea de acid tereftalic de
33 puritate înaltă constă într-o succesiune de etape, care se desfășoară în următorul mod: 1.
34 Mărunțirea deșeurilor de PET în fragmente cu dimensiuni cât mai mici (maxim: lungime
35 20 mm - lățime 5 mm); 2. Amestecarea cu apă într-un raport masic apă/PET cuprins între 3:1
36 și 20:1, fiind preferat raportul 3:1 g/g pentru a reduce consumul de apă de proces; 3.
37 Amestecul apă - PET este încălzit la temperatura de hidroliză cuprinsă între 221°C și 312°C
38 pentru o perioadă de timp nu mai mare de 75 min, preferabil 60 min, în absența oricărui
39 catalizator, acid sau bază, menținând o presiune suficient de mare ca tot amestecul să fie
40 menținut în stare lichidă, presiune cuprinsă între 50 atm și 60 atm; 4. Pentru ca reacția de
41 hidroliză să conducă la randament mare de acid tereftalic, amestecul reactant trebuie
42 menținut în reactor un timp cât mai mare, preferabil 6 h; 5. Amestecul apos hidrolizat este
43 răcit la temperaturi cuprinse între 135°C și 163°C, preferabil la 149°C pentru ca acidul
44 tereftalic rezultat în proces să precipite. Compușii organici și anorganici solubili în apă vor
45 rămâne în soluție, iar precipitatul care conține acid tereftalic se va separa prin filtrare sau
46 centrifugare; 6. Precipitatul de acid tereftalic este spălat cu apă pentru a îndepărta impuri-
47 tățile adsorbite; 7. Purificarea acidului tereftalic se realizează prin hidrogenarea acidului
48 tereftalic care este introdus în reactor sub forma unui amestec de apă cu acid tereftalic în

RO 134760 B1

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 maximum 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 min; 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 demineralizată pentru îndepărtarea impurificanților adsorbiți, iar apoi acidul terftalic 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 h, acest fapt conducând la consumuri energetice extrem 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 maximum 10-15% masă. 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. 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 autoclavă. 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 min și 3 h, preferabil între 30 min și 2 h. 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 hidroliza 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.

RO 134760 B1

1 De asemenea, în stadiul tehnicii se regăsește cererea **RO 133560 A2**, care se referă
la un procedeu de obținere a acidului tereftalic din deșeuri de polietilentereftalat. Procedeu
3 respectiv constă în hidroliza deșeurilor de PET la temperatura de 180...250°C, în prezență
de 2% soluție de catalizator de tip acetat de zinc, respectiv, cupru, cobalt, cadmiu și sulfat
5 de mangan, în raport masic PET:catalizator de (5...50):1, raport masic PET:apă de 1:10, timp
de ședere în autoclavă de 20...180 min, la o presiune de 30...40 bari, după care autoclava
7 este răcită, și amestecul de produși este filtrat, produsul solid separat conținând 75...95%
acid tereftalic, iar produsul lichid având conținut de 10...20% etilenglicol este separat sau
9 recirculat în proces. Tot în literatura de specialitate se regăsește cererea **WO 2006/039872**
A1, document în care se prezintă o metodă pentru reciclarea deșeurilor de polietilentereftalat
11 din care se obține acid tereftalic și/sau etilenglicol, metodă care folosește etape multiple de
hidroliză pentru depolimerizarea PET.

13 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în transformarea unor deșeuri
solide de polietilenteraftalat în monomerii acid tereftalic și etilen glicol, care pot fi reintroduși
15 în procesul de sinteză a polietilentereftalatului.

Procedeu pentru reciclarea deșeurilor de polietilentereftalat prin hidroliză cu apă de
17 mare, conform invenției, constă în faptul că deșeurile de polietilentereftalat mărunțite sunt
introduse într-un reactor folosind ca reactant apa de mare iar catalizatorul este chiar
19 amestecul de săruri anorganice prezente în aceasta, în concentrații cuprinse între 0,1...10%,
de preferat 1,5...5%, raportul masic PET/apă de mare este cuprins între 1:5...1:50 g/g, de
21 preferat 1:10...1:20 g/g, procedeul având loc la temperaturi cuprinse între 200...270°C, de
preferat 245...260°C, sub o pernă de azot care va asigura o presiune de 35...60 atm, de
23 preferat 45...50 atm, pentru menținerea amestecului reactant în fază lichidă și un timp de
staționare în reactor cuprins între 20...180 min, de preferat 60...120 min, iar la final autoclava
25 este răcită până la temperaturi de 20...80°C și depresurizată, amestecul de produși este
extras și filtrat la temperatura camerei, solidul rămas pe filtru este spălat și uscat la tempe-
27 ratură cuprinse între 70...120°C, de preferat 90...100°C, iar lichidul care conține catalizator
și etilenglicol este colectat și recirculat în proces, direct sau după separarea excesului de
29 etilenglicol prin distilare.

Într-o realizare preferată a procedeuului, apa marină este aleasă dintre apele terestre
31 ce conțin săruri alcaline și/sau alcalino-pământoase într-o concentrație de minimum 1,5%
masă.

33 Instalația pentru reciclarea deșeurilor de polietilentereftalat prin procedeul conform
invenției, este constituită dintr-un vas de alimentare cu PET topit, un vas de alimentare cu
35 apă de mare, o pompă pentru transferul PET - ului topit, o pompă pentru transferul apei de
mare, un reactor cu curgere în contracurent, un vas colector de apă și monoetilenglicol, o
37 coloană de separare a apei de monoetilenglicol, un filtru de separare a acidului tereftalic de
apa de proces, un vas de alcalinizare, un filtru de separare a soluției de tereftalat de sodiu
39 de PET-ul netransformat care este recirculat în proces, un vas de neutralizare și o centrifugă
de extragere a acidului tereftalic purificat.

41 Invenția prezintă următoarele avantaje:

43 - 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
45 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;

RO 134760 B1

- 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 îndeplinesc toate condițiile cerute de Organizația Mondială a Sănătății privind securitatea ambalajelor alimentare;

- procedeul este ecologic deoarece folosește ca reactant apa 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 procedeul nu produce deșeur;

- procedeul 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.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că hidroliza polietilentereftalatului 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 deșeur.

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 majorează 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.

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 (MgCl₂), clorura de calciu (CaCl₂), bicarbonatul de sodiu (NaHCO₃), bicarbonatul de potasiu (KHCO₃), sulfatul de sodiu (Na₂SO₄) și alte săruri aflate în cantități mai mici, acționează simultan asupra deșeurii solide de polietilentereftalat (PET) producând o dezechilibrare energetică a legăturii carboxil (-COOH) din poliester, conducând la ruperea legăturilor poliesterice și producerea monomerilor.

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

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

Tabelul 1

Sursa de proveniență	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	HCO ₃ ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
Marea Neagră	4930	174	194	595	8850	70	1350
Oceanul Atlantic	10790	390	410	1305	1946 5	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 min, preferabil între 60-120 min. 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

RO 134760 B1

1 care evacuează aerul care ar putea afecta calitatea produsului final, datorită reacțiilor de oxida-
3 dare 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 necar-
bogazoase, sunt mărunțite la dimensiuni de aproximativ 5 x 5 mm și sunt introduse în auto-
clavă de oțel într-un raport masic de 1:10 g PET/g H₂O, de preferat un raport de 1:15 g
PET/g H₂O.

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, autoclavă este răcită la temperaturi cuprinse între 20-80°C și apoi depre-
surizată, 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 tempe-
ratura camerei. Solidul rămas pe filtru este spălat cu apă demineralizată, după care este
uscat la temperaturi cuprinse între 70-120°C, 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 acidu-
lui 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).

31 Se dau în continuare 2 exemple privind modul de realizare a invenției, exemple care
au legătură și cu fig. 1 și 2, care reprezintă:

33 - fig. 1, schema mecanismului de reacție al hidrolizei polietilentereftalatului în
prezența catalizatorilor de tip săruri anorganice prezente în apa de mare;

35 - fig. 2, instalația de depolimerizare a deșeurilor de PET prin hidroliză, folosind apă
de mare.

37 **Exemplul 1**

10 g deșeu de PET din butelii de apă minerală a fost mărunțit la dimensiuni medii de
39 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
41 conținut de 0,49 g 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
43 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
45 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
47 cuprinse între 200-270°C și timpi de reacție de 120 min au condus la rezultatele prezentate
în tabelul 2.

RO 134760 B1

1 Rezultate experimentale obținute cu apă din Marea Neagră (salinitate 16,25 g/kg)

3 Tabelul 2

5 Temperatura, °C	6 Timp de reacție, min	7 Conversie PET, % masa	8 Randament Acid Tereftalic, % masa
200	120	95	86,1
225	120	98	89,5
250	120	100	92,9
270	120	100	96,5

11 Exemplul 2

12 10 g deșeu de PET din butelii de apă minerală a fost mărunțit la dimensiuni medii de
13 5 x 5 mm și a fost amestecat cu 100 g apă de mare provenită din Oceanul Atlantic, cu o
14 salinitate de 35,5 g/kg. La această salinitate, conform datelor din tabelul 1, corespunde un
15 conținut de 1,28 g de ioni metalici ce sunt asimilați catalizatorului, realizându-se un raport
16 PET/catalizator 7,8:1 g/g. Amestecul de PET și apă de mare a fost introdus într-o autoclavă
17 din oțel în care s-a injectat azot pentru eliminarea aerului precum și pentru realizarea unei
18 perne de azot care să ridice presiunea din reactor la 45 atm. Experimentele desfășurate la
19 temperaturi cuprinse între 210-260°C și timpi de reacție cuprinși între 60-120 min au condus
20 la rezultatele prezentate în tabelul 3.

21 Rezultate experimentale obținute cu apă din Oceanul Atlantic (salinitate 35,5 g/kg)

23 Tabelul 3

25 Temperatura, °C	26 Timp de reacție, min	27 Conversie PET, % masa	28 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

33 Pornind de la aceste rezultate se propune o instalație de prelucrare a deșeurilor de
34 PET folosind apa de mare, în flux continuu, care să producă acid tereftalic și mono-
35 etilenglicol, cei doi monomeri care sunt folosiți pentru fabricarea polietilentereftalatului pur,
36 ideal din punct de vedere sanitar, pentru fabricarea ambalajelor folosite pentru produse
37 alimentare. Conform datelor experimentale, dar și existente în literatura de specialitate,
38 procesul de depolimerizare a deșeurilor de PET este mult mai eficient dacă se lucrează la
39 o temperatură superioară temperaturii de topire a polietilentereftalatului, egală cu 245°C. În
40 acest fel, depolimerizarea va avea loc în fază lichidă, deoarece și apa de mare va fi ținută
41 în fază lichidă în reactor prin creșterea presiunii la presiuni mai mari de 45 atm. Instalația
42 este prevăzută cu un vas de topire a deșeurilor solide de PET 1 prevăzut cu încălzitor și agi-
43 tator 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

RO 134760 B1

reactorul **5**, alimentându-l pe la partea superioară. Din vasul de alimentare cu apă de mare 1
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 3
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 5
și un timp de reacție suficient de mare pentru depolimerizarea completă a PET-ului. Reac-
torul **5** are la bază un colector conic în care se adună precipitatul solid care conține acid 7
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 9
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** 11
apa cu monoetilenglicol este trimisă la coloana de fracționare **7** în care se separă mono-
etilenglicolul pe la baza coloanei, de apa de mare pe la vârful coloanei. Apa separată la 13
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 15
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 17
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 19
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 21
separat în prima treaptă de filtrare **8** se tratează în vasul de alcalinizare **9** cu o soluție de
NaOH (concentrație minimum 2N) pentru formarea tereftalatului de sodiu, solubil în apă și 23
care se separă prin filtrare în filtrul **10** de compușii solizi nereacționați sau reacționați parțial
care, după separare, se returnează în vasul de alimentare cu PET **1** pentru a fi reintroduși 25
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 27
tereftalic pur. Acidul tereftalic precipitat în vasul de neutralizare se separă de mediul de
reacție lichid prin centrifugare în centrifuga **12**, după care se usucă și se ambalează pentru 29
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 31
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 33
solide se recirculă în interiorul instalației. Ei vor fi utilizați pentru sinteza polietilentereftalatului
microbiologic pur, folosit pentru fabricarea ambalajelor alimentare. 35

Acest mod de funcționare a procesului face ca acesta să fie încadrat în categoria 37
proceselor ecologice, deoarece pentru depolimerizarea deșeurilor de PET se utilizează
numai substanțe naturale (apă de mare) și în plus, procesul nu produce deșeuri.

RO 134760 B1

Revendicări

1

3

1. Procedeu pentru reciclarea deșeurilor de polietilentereftalat prin hidroliză cu apă de mare, **caracterizat prin aceea că**, deșeurile de polietilentereftalat mărunțite sunt introduse 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%, de preferat 1,5...5%, raportul masic PET/apă de mare este cuprins între 1:5...1:50 g/g, de preferat 1:10...1:20 g/g, procedeul având loc la temperaturi cuprinse între 200...270°C, de preferat 245...260°C, sub o pernă de azot care va asigura o presiune de 35...60 atm, de preferat 45...50 atm, pentru menținerea amestecului reactant în fază lichidă și un timp de staționare în reactor cuprins între 20...180 min, de preferat 60...120 min, iar la final autoclava este răcită până la temperaturi de 20...80°C și depresurizată, amestecul de produși este extras și filtrat la temperatura camerei, solidul rămas pe filtru este spălat și uscat la temperaturi cuprinse între 70...120°C, de preferat 90...100°C, iar lichidul care conține catalizator și etilenglicol este colectat și recirculat în proces, direct sau după separarea excesului de etilenglicol prin distilare.

17

2. Procedeu pentru reciclarea deșeurilor de polietilentereftalat definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, apa marină este aleasă dintre apele terestre ce conțin săruri alcaline și/sau alcalino-pământoase într-o concentrație de minimum 1,5% masă.

19

21

3. Instalație pentru reciclarea deșeurilor de polietilentereftalat prin procedeul definit în revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că**, 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) de separare a acidului tereftalic de apa de proces, un vas (9) de alcalinizare, un filtru (10) de separare a soluției de tereftalat de sodiu de PET-ul netransformat care este recirculat în proces, un vas (11) de neutralizare și o centrifugă (12) de extragere a acidului tereftalic purificat.

23

25

27

(51) Int.Cl.

C07C 63/15 (2006.01);

C07C 51/087 (2006.01)

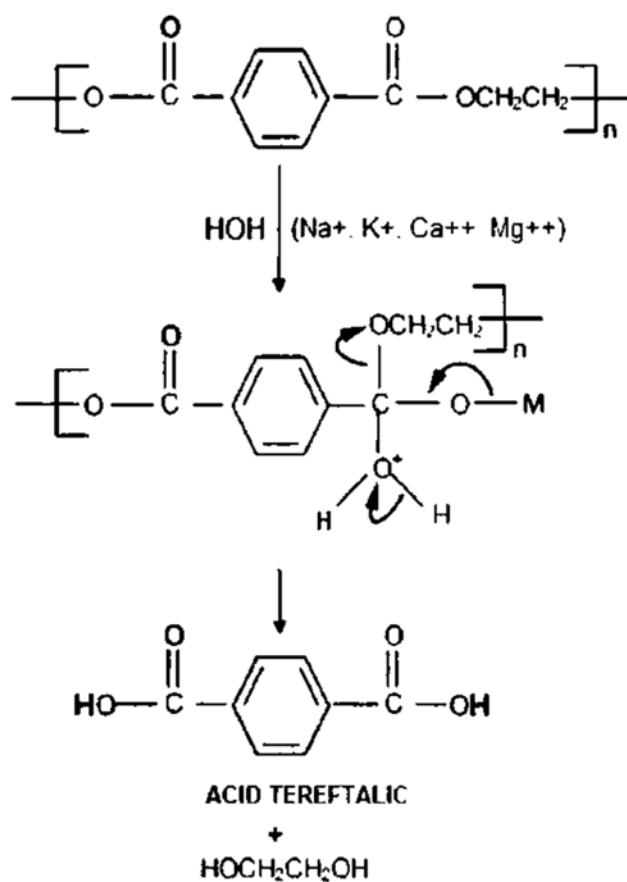


Fig. 1

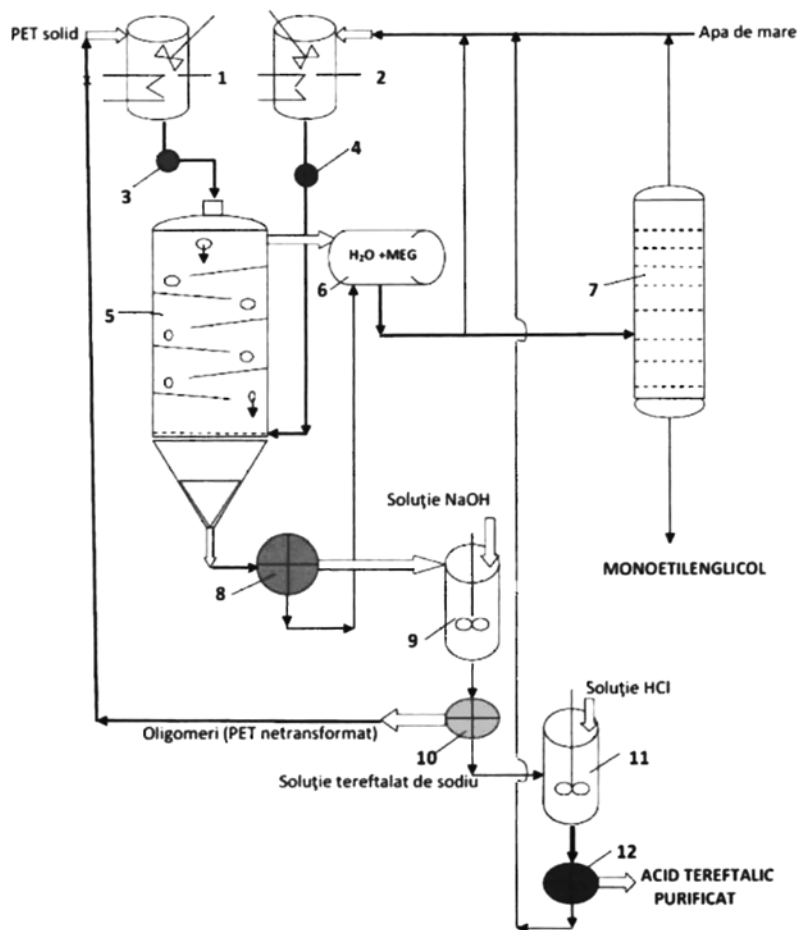


Fig. 2

