



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2024 00014

(22) Data de depozit: 23/01/2024

(41) Data publicării cererii:
30/05/2024 BOPI nr. 5/2024

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

(72) Inventatori:
• SAMOILĂ PETRIȘOR MUGUREL,
STR.DROBETA NR.3, BL.Q4, SC.B, ET.1,
AP.6, IAȘI, IS, RO;
• LUPEI MIHAIL, STR.BULARGA, NR.16B,
CĂMIN TINERET, ET.1, AP.111, IAȘI, IS,
RO;

• GRECU IONELA, STR.22 DECEMBRIE,
NR.21, SC.C, AP.3, BACĂU, BC, RO;
• COJOCARU CORNELIU,
ALEEA TUDOR NECULAI NR.25, BL.953,
SC.C, ET.3, AP.14, IAȘI, IS, RO;
• IONIȚĂ DANIELA, STR.PARCULUI, NR.22,
BL.B6, SC.B, ET.3, AP.3, IAȘI, IS, RO;
• HARABAGIU VALERIA,
STR.PETRE CULIANU, NR.17,
VALEA LUPULUI, IS, RO

(54) **CATALIZATORI ȘI METODE PENTRU DEPOLIMERIZAREA
DEȘEURILOR DE POLIETILEN TEREFTALAT
PRIN PROCESE DE GLICOLIZĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor catalizatori magnetici utilizați în procese de depolimerizare a deșeurilor de polietilen tereftalat (PET). Procedeu, conform invenției, constă în etapele de: dizolvare în apă ultrapură a unor cantități stoechiometrice de săruri solubile de cobalt, mangan, fier, eventual, lantanide, adăugare de soluție de acid dicarboxilic sau tricarboxilic, încălzire, sub agitare magnetică până la evaporarea apei și formarea unui gel vâscos, tratament termic pe baie de nisip la temperaturi de 100...300°C, cu autoaprinderea și combustia gelului, rezultând o pulbere care este calcinată la 350...500°C timp de 1h, din care se obține un catalizator cu proprietăți mag-

netice superioare pe bază de ferită de cobalt substituită cu mangan și dopată cu lantanide cu formula $Co_{1-x}Mn_xFe_{2-y}Ln_yO_4$, în care x este mai mare decât 0 și mai mic decât 1, y este cuprins între 0 și 0,1, Ln este un element din grupa lantanidelor, având activitate catalitică la temperaturi de până la 200°C și presiune atmosferică, cu posibilitatea de recuperare din mediul de reacție al procesului de depolimerizare PET și reutilizare.

Revendicări: 2
Figuri: 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 MARCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2024 0014
Data depozit	23-01-2024

27

CATALIZATORI ȘI METODE PENTRU DEPOLIMERIZAREA DEȘEURILOR DE POLIETILEN TEREFTALAT PRIN PROCESE DE GLICOLIZĂ

Invenția de față se referă la producerea de catalizatori magnetici folosiți pentru reciclarea deșeurilor de polietilen tereftalat (PET) prin reacții de glicoliză.

Scopul invenției constă în realizarea de catalizatori magnetici eficienți în procese de depolimerizare a deșeurilor de PET, implicând procese de glicoliză cu producere de monomer bis(2-hidroxietyl) tereftalat (BHET).

PET este unul dintre cei mai utilizați polieșteri în industria ambalajelor (recipiente pentru alimente și băuturi) și a fibrelor (pentru haine și alte țesături), în principal datorită stabilității termice, durabilității și transparenței, a cărei producție globală anuală depășește 50 de milioane de tone. Pe cale de consecință, poluarea cu deșeuri de PET este de asemenea impresionantă. Acest polieșter este responsabil pentru aproximativ 8% din greutatea și aproximativ 12% din volumul total al deșeurilor solide la nivel global. În acest context, procesele de reciclare reprezintă cea mai bună abordare pentru reducerea deșeurilor de PET într-un mod economic. Reciclarea prin procese chemolitice este cea mai atractivă metodă, deoarece conduce la monomeri care pot fi repolimerizați cu obținere de PET proaspăt, pretabil pentru orice produs dorit. Dintre procesele chemolitice, glicoliza se remarcă datorită flexibilității sale, dar și a costurilor relativ moderate. Această metodă constă în reacția dintre PET și etilen glicol cu obținere de monomer (BHET), dimeri și alți oligomeri. În absența unui catalizator, procesul este extrem de lent și în fapt depolimerizarea completă nu este posibilă. Pentru ca eficiența procesului de glicoliză să atingă valori acceptabile se recurge la utilizarea de materiale catalitice.

Sunt cunoscute diverse materiale catalitice folosite pentru acest proces, pornind de la hidroxizi alcalini (US 2004/0182782 A1), compuși ai zincului, în special acetat de zinc (GB 2586249 B), catalizatori metalici pe bază de Ti, Mn, sau Sb (US 6410607 B1), compuși oxidici de tipul spinelilor de aluminiu (WO 2016/096768 A1) sau compuși din clasa aminelor (US 9255194 B2).

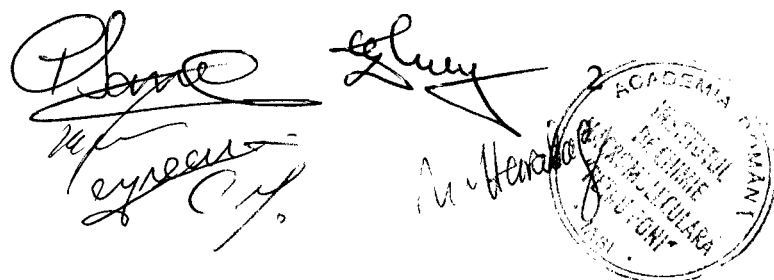
Dezavantajul acestor procese constă în aceea că separarea catalizatorilor din materialul reciclat fie este imposibilă, fie necesită etape de purificare energofage. De asemenea, pentru a atinge randamente satisfăcătoare, sunt necesare temperaturi de până la 300 °C și presiuni de până la 3 bar.

The bottom of the page features several handwritten signatures and a circular stamp. The stamp is from the 'ACADEMIA ROMÂNĂ DE ȘTIINȚE' (Romanian Academy of Sciences) and is specifically for the 'INSTITUTUL DE ȘTIINȚE BĂNĂRĂȘTI' (Banărești Institute of Sciences). The stamp also mentions 'BANKA NAȚIONALĂ DE DEPOLIMERIZARE' and 'I.S.I.'. There are three distinct handwritten signatures: one on the left, one in the middle, and one on the right. A small number '1' is written near the rightmost signature.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de catalizatori solizi cu proprietăți magnetice superioare, care pot fi recuperați cu ușurință din mediul de reacție și reutilizați. Totodată, catalizatorii sunt activi la temperaturi de până la 200 °C și presiune atmosferică.

Conform invenției, drept catalizatori, se folosesc ferite spinelice de cobalt substituite cu mangan, simple și dopate cu cationi ai pământurilor rare, **care se remarcă prin aceea că** au proprietăți magnetice convenabile. Catalizatorii au eficiență ridicată în depolimerizarea prin glicoliză a deșeurilor de PET, pe un domeniu larg de rapoarte dintre reactanți, și utilizați în procente cuprinse între 0,5 și 1,5%, raportat la masa de deșeu.

Pentru a produce catalizatorii, cantități stoichiometrice de săruri solubile de cobalt, mangan, fier și recomandat, dar nu obligatoriu, de lantanide, se dizolvă în apă ultrapură. La soluția de săruri metalice obținută, se adaugă soluție de acid dicarboxilic sau tricarboxilic. Soluția se încălzește, sub agitare magnetică până la evaporarea apei și formarea unui gel vâscos. Gelul este încălzit la temperaturi între 100 și 300 °C, până se autoaprinde, cu formarea unei pudre după arderea completă. Pudra obținută este calcinată în cuptorul de calcinare la temperaturi între 350 și 600°C pentru obținerea structurii spinelice. Materialele obținute se folosesc în glicoliza PET realizată într-un sistem de reacție, descris în Figura 1 și care este compus din următoarele componente: reactor, plită de încălzire, baie de ulei, agitator mecanic, termometru – pentru urmărirea temperaturii pe parcursul experimentului, schimbător de căldură – pentru condensarea etilenglicolului și electromagnet – pentru separarea catalizatorului la sfârșitul procesului. Amestecul format din deșeu de PET, etilen glicol și catalizator, în diferite proporții, se încălzește, sub agitare mecanică, până la fierbere (aprox. 196 °C) și se menține la această temperatură un interval de timp cuprins între 30 și 120 minute. Ulterior, amestecul de reacție este răcit sub 90 °C, moment în care se extrage catalizatorul, prin aplicarea unui câmp magnetic. Soluția obținută la finele reacției de glicoliză (fracția 1) se filtrează pentru separarea PET-ului nereacționat. PET-ul nereacționat se spală cu apă ultrapură în exces. Soluția rezultată după prima etapă de filtrare (fracția 2) se menține la temperatura camerei timp de 24 de ore, apoi este supusă filtrării secundare pentru a recupera eventualii oligomeri precipitați. Filtratul se spală cu apă în exces și rezultă soluția 3. Soluția (fracția 3) astfel obținută, se menține la rece ($T \leq 0^{\circ}\text{C}$), timp de 24 de ore, pentru precipitarea monomerului BHET, care se



Handwritten signatures and a circular stamp of the Romanian Academy of Sciences (Academia Română). The stamp contains the text: ACADEMIA ROMÂNĂ, INSTITUTUL DE FIZICĂ, BUCUREȘTI, ROMANIA.

recuperează prin etapa de filtrare terțiară și se purifică prin spălare cu apă rece în exces și uscare la vid.

Se prezintă în continuare șase exemple de obținere a catalizatorilor magnetici și șase exemple de metode de depolimerizare completă a deșeurilor de PET provenite din ambalaje de băuturi:

Exemplu 1

Pentru a obține un catalizator magnetic cu formula chimică $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$, cantități stoichiometrice de azotat de cobalt, azotat de mangan și azotat de fier s-au dizolvat în apă ultrapură. La această soluție, s-a adăugat o cantitate precis determinată de acid citric, astfel încât, raportul molar cationi metalici : acid citric să fie egal cu 3. Soluția obținută s-a încălzit la o temperatură de aproximativ $80\text{ }^\circ\text{C}$ pe baie de apă până la formarea unui gel. Gelul este supus tratamentelor termice pe baie de nisip, la temperaturi cuprinse între $100\text{ }^\circ\text{C}$ și $300\text{ }^\circ\text{C}$. În acest interval de temperatură are loc autoaprinderea și combustia acestuia. După combustie, a rezultat o pulbere care a fost tratată termic în cuptor de calcinare la $350\text{ }^\circ\text{C}$ timp de 1 oră. Magnetizația catalizatorului rezultat a fost de 36 emu/g .

Exemplul 2

Procedeul prezentat în Exemplul 1 a fost utilizat pentru a produce catalizatorul cu formula chimică $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$, prin adăugarea suplimentară a cantității stoichiometrice de azotat de gadoliniu. Magnetizația catalizatorului rezultat a fost de 32 emu/g .

Exemplul 3

Procedeul prezentat în Exemplul 1 a fost utilizat pentru a produce catalizatorul cu formula chimică $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{1.96}\text{Gd}_{0.04}\text{O}_4$, prin adăugarea suplimentară a cantității stoichiometrice de azotat de gadoliniu. Magnetizația catalizatorului rezultat a fost de 22 emu/g .

Exemplul 4

Procedeul prezentat în Exemplul 1 a fost utilizat pentru a produce catalizatorul cu formula chimică $\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{1.96}\text{La}_{0.04}\text{O}_4$, prin adăugarea prin adăugarea suplimentară a cantității stoichiometrice de azotat de lantan. Magnetizația catalizatorului rezultat a fost de 31 emu/g .

Exemplul 5

Procedeul prezentat în Exemplul 1 a fost utilizat pentru a produce catalizatorul cu formula chimică $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.98}\text{Gd}_{0.02}\text{O}_4$, prin adăugarea suplimentară a cantității

[Handwritten signatures and a circular stamp]

ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE FIZICĂ
MATERIALELE DE FIZICĂ
BUCUREȘTI

stoechiometrice de azotat de gadolinu și utilizarea acidului maleic în locul acidului citric. S-a adăugat o etapă suplimentară de tratament termic la 500 °C timp de 5 ore. Magnetizația catalizatorului rezultat a fost de 54 emu/g.

Exemplul 6

Procedeul prezentat în Exemplul 5 a fost utilizat pentru a produce catalizatorul cu formula chimică $\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{1.92}\text{Gd}_{0.08}\text{O}_4$, prin adăugarea suplimentară a unei cantități stoechiometrice de azotat de gadolinu. Magnetizația catalizatorului rezultat a fost de 48 emu/g.

Exemplu 7

Eficiența proceselor de glicoliză catalitică aplicate pentru depolimerizarea deșeurilor de PET a fost testată pe sistemul de laborator prezentat în Fig.1.

Reactorul a fost încărcat după cum urmează: deșeu de PET, provenit de la recipiente de apă plată (spălat și mărunțit la dimensiuni mai mici de 2 mm), etilen glicol 98% și catalizatorul din exemplul 1. Materialele au fost adăugate în următoarele proporții masice: PET : etilen glicol = 1 : 20, PET : catalizator = 100 : 1,25. Amestecul a fost încălzit la 196 °C, cu viteza de agitare de 230 rpm, la presiune atmosferică, timp de 60 minute. Amestecul de reacție a fost răcit până la 80 °C, moment în care catalizatorul a fost extras prin aplicarea unui câmp magnetic extern, iar soluția a fost filtrată pentru recuperarea eventualilor fulgi de PET nereacționați. S-a procedat la spălarea cu apă ultrapură în exces. S-a constatat dispariția completă a fazei solide, ceea ce înseamnă că randamentul în PET depolimerizat a fost de 100%. Soluția rezultată a fost menținută la 25 °C timp de 24 de ore, apoi supusă filtrării pentru a recupera eventualii oligomeri. Filtratul a fost spălat cu apă în exces. Soluția astfel obținută a fost menținută la -15 °C, timp de 24 de ore, pentru precipitarea monomerului BHET, care a fost ulterior recuperat prin filtrare, spălat cu apă rece (3 °C) în exces și apoi uscat în etuvă de vid la 70 °C, până la masă constantă. Pentru acest proces catalitic nu s-au identificat oligomeri, iar unicul produs obținut a fost supus analizei termice prin calorimetrie de scanare diferențială (DSC), pentru a confirma puritatea monomerului obținut (Figura 2).

Exemplu 8

Metoda descrisă în Exemplul 7 a fost utilizată pentru depolimerizarea deșeurilor de PET, în prezența catalizatorului din Exemplul 2, în următoarele condiții: PET : etilen glicol = 1 : 25, PET : catalizator = 100 : 1, temperatura 196°C, la presiune atmosferică, viteza de agitare de 170 rpm, timp de 60 minute. Randamentul procesului de

[Handwritten signatures and a circular stamp]

ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE
CERCETĂRI ȘI
DEZVOLTĂRI
TEHNOLOGICE
"PETRU PONI"

depolimerizare PET a fost de 100%, iar unicul produs de reacție obținut a fost monomerul BHET.

Exemplu 9

Metoda descrisă în Exemplul 7 a fost utilizată pentru depolimerizarea deșeurilor de PET, în prezența catalizatorului din Exemplul 3, în următoarele condiții: PET : etilen glicol = 1 : 25, PET : catalizator = 100 : 1, temperatura 196°C, presiune atmosferică, viteza de agitare de 170 rpm, timp de 60 minute. Randamentul procesului de depolimerizare PET a fost de 100%, iar unicul produs de reacție obținut a fost monomerul BHET.

Exemplu 10

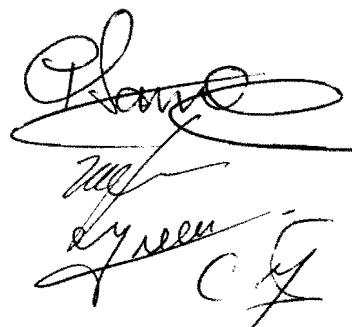
Metoda descrisă în Exemplul 7, a fost utilizată pentru depolimerizarea deșeurilor de PET, în prezența catalizatorului din Exemplul 4, în următoarele condiții: PET : etilen glicol = 1 : 10, PET : catalizator = 100 : 0,75, temperatura 196°C, presiune atmosferică, viteza de agitare de 200 rpm, timp de 60 minute. Randamentul procesului de depolimerizare PET a fost de 100%, iar unicul produs de reacție obținut a fost monomerul BHET.

Exemplu 11

Metoda descrisă în Exemplul 7, a fost utilizată pentru depolimerizarea deșeurilor de PET, în prezența catalizatorului din Exemplul 5, în următoarele condiții: PET : etilen glicol = 1 : 25, PET : catalizator = 100 : 1, temperatura 196°C, presiune atmosferică, viteza de agitare de 170 rpm, timp de 60 minute. Randamentul procesului de depolimerizare PET a fost de 100%, iar unicul produs de reacție obținut a fost monomerul BHET.

Exemplu 12

Metoda descrisă în Exemplul 7, a fost utilizată pentru depolimerizarea deșeurilor de PET, în prezența catalizatorului din Exemplul 6, în următoarele condiții: PET : etilen glicol = 1 : 15, PET : catalizator = 100 : 1, temperatura 196°C, presiune atmosferică, viteza de agitare de 170 rpm, timp de 90 minute. Randamentul procesului de depolimerizare PET a fost de 100%, iar unicul produs de reacție obținut a fost monomerul BHET.



Handwritten signatures and initials, including a large signature, a signature with 'CF' below it, and another signature.

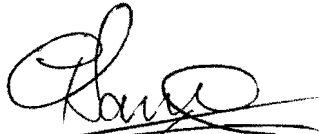



Handwritten signature and a circular stamp. The stamp contains the text: ACADEMIA ROMANA DE ȘTIINȚE ȘI ARTĂ ȘTIINȚA DE MATERII PLASTICE ȘI POLIMERI INSTITUTUL NAȚIONAL DE RESEARCH ȘI DEZVOLTARE ȘTIINȚIFICĂ ȘI TEHNICĂ

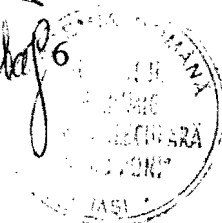
REVENDICĂRI

1. Catalizator magnetic, pe bază de ferită de cobalt substituită cu mangan și dopată cu lantanide, **caracterizat prin aceea că** are formula generală $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Ln}_y\text{O}_4$ în care x este mai mare decât 0 și mai mic decât 1, y este cuprins între 0 și 0,1, iar Ln este element din grupa lantanidelor și poate fi preparat folosind săruri de precursori metalici solubile în apă și acizi dicarboxilici sau tricarboxilici, iar calcinarea se realizează la temperaturi de 300 °C 600 °C timp de 30 de minute ... 7 ore.

2. Metode de depolimerizare catalitică a deșeurilor de PET prin procese de glicoliză **caracterizate prin aceea că** permit depolimerizarea PET, folosind catalizatorii din Revendicarea 1 în diferite condiții de reacție:
 - a) raport masic PET: etilen glicol = 5....30
 - b) raport masic PET : catalizator = 100 : 0,5...100 : 1,5
 - c) viteza de agitare: 120....500 rpm
 - d) timpul reacției de glicoliză : 30...150 min.


Horia
C/1


M. Horia



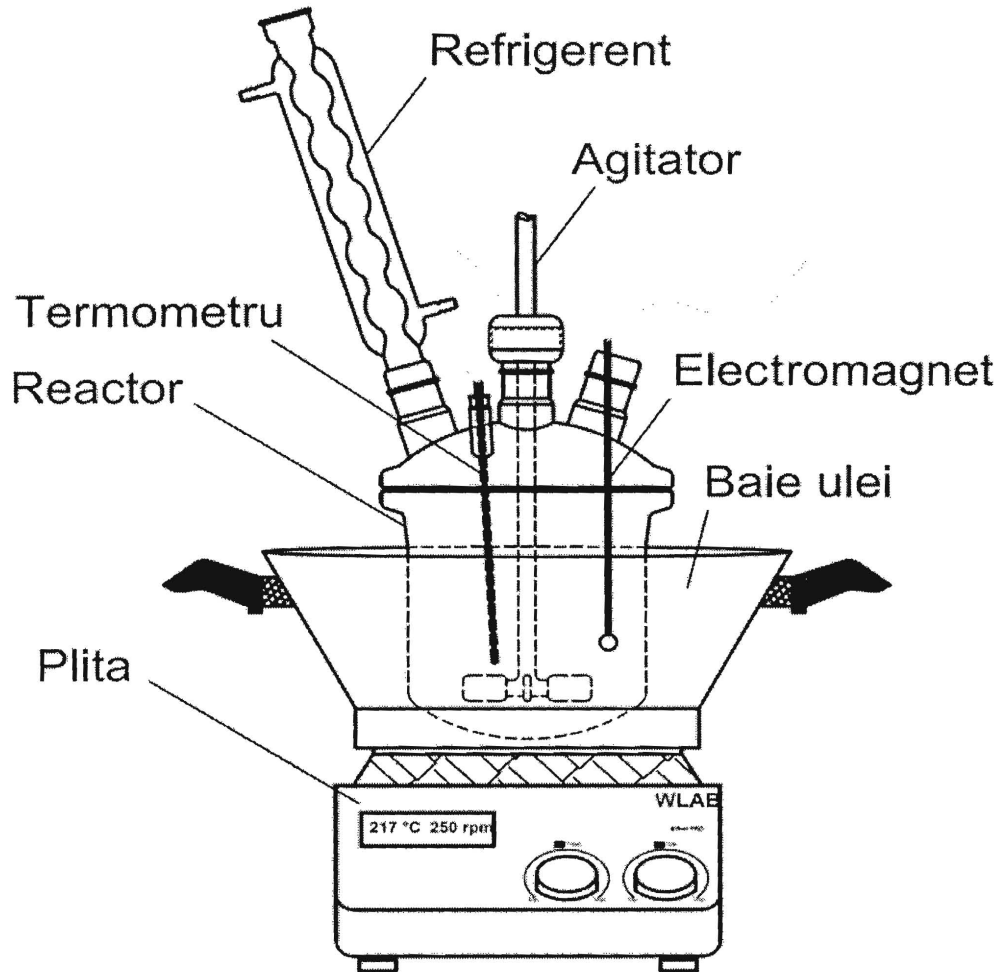


Figura 1. Schema instalației de laborator utilizate pentru realizarea proceselor de glicoliză catalitică

Ramona
Lynea
V. Herab

ROMANIA ROMANIA
INSTITUTUL
DE CHIMIE
MOLICULARA
"PETRU PONI"
IASI

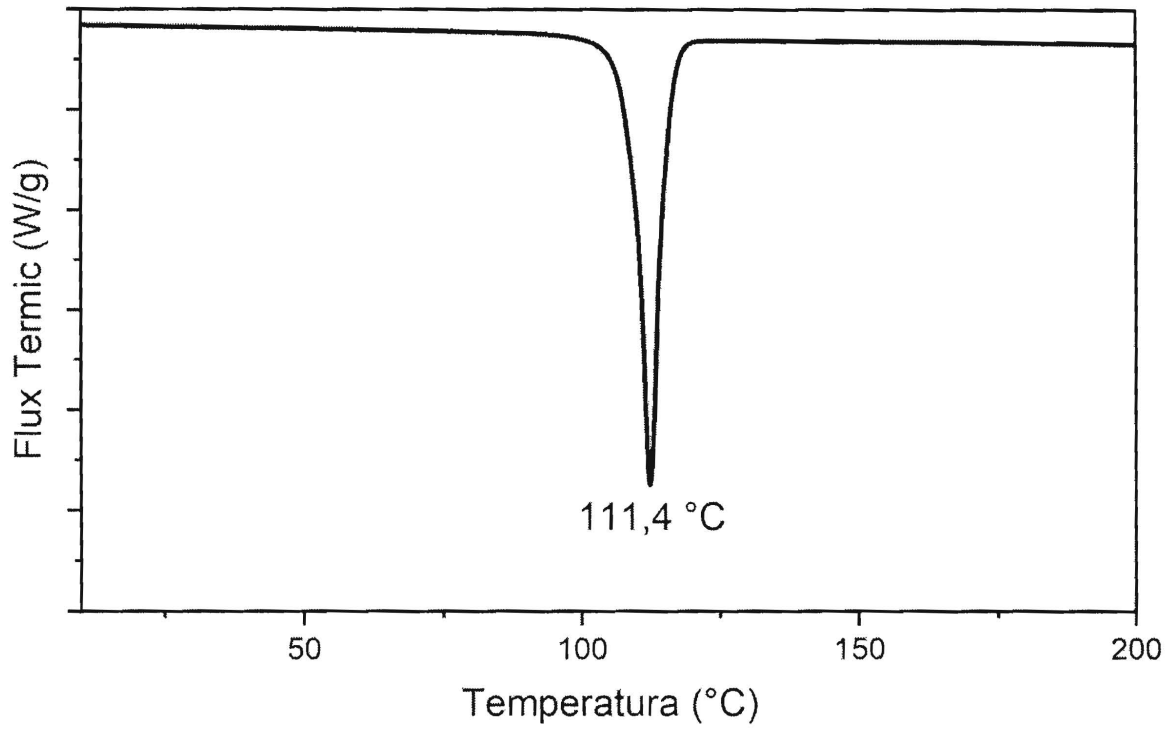


Figura 2. Curba DSC înregistrată pentru monomerul BHET

[Handwritten signature]
[Handwritten signature]

[Handwritten signature]
[Handwritten signature]

