



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00134**

(22) Data de depozit: **28/02/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2019 BOPI nr. **8/2019**

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

(72) Inventatori:
• STANICA-EZEANU DORIN,
BD. PETROLULUI NR. 59, BL. 12C, AP. 5,
PLOIEȘTI, PH, RO;
• CERNAT BEBI,
STR. VENIAMIN COSTACHE NR. 1, BL. 28B,
ET. 6, AP. 19, PLOIEȘTI, PH, RO

(54) **PROCEDEU ȘI CATALIZATORI PENTRU OBTINEREA
ACIDULUI TEREFTALIC DIN DEȘEURI
DE POLIETILENTEREFTALAT (PET)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului tereftalic din deșeuri de polietilentereftalat (PET). Procedeu conform invenției constă în hidroliză 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 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 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 recirculat în proces.

Revendicări: 7
Figuri: 1



42

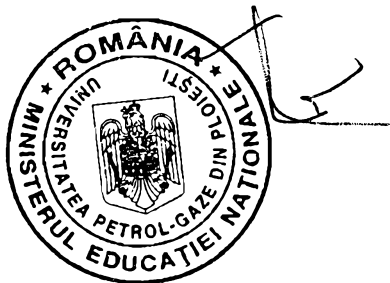
U.P.G. Ploiesti
Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2018 00124</u>
Data depozit <u>28-02-2018</u>

Descriere brevet de invenție**PROCEDEU SI CATALIZATORI PENTRU OBTINEREA ACIDULUI TEREFTALIC
DIN DESEURI DE POLIETILENTEREFTALAT (PET)**

Invenția se referă la un procedeu și catalizatorii necesari pentru obținerea acidului tereftalic din deșeuri de polietilentereftalat (PET) prin hidroliză în mediu neutru.

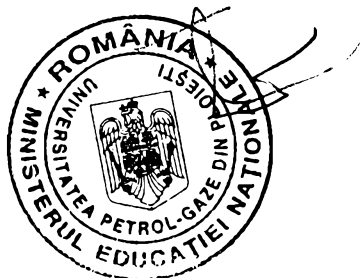
Se cunosc diverse procedee de obținere a acidului tereftalic din deșeuri de PET, astfel:

US 4605762 autor J.W.Mandoki descrie o metodă de producere a acidului tereftalic 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 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.

US 5095145 descrie o metodă de producere a acidului tereftalic de puritate foarte mare (fiber-grade) prin hidroliză în mediu neutru. Procesul 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 20 mmx5 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 process; 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 process 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 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 foloseşte catalizatori pentru hidroliza deşeurilor de PET, motiv pentru care durata reacţiei este de 6 ore, acest fapt conducând la creşterea consumurilor energetice. 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 obţinute nu justifică acest efort.

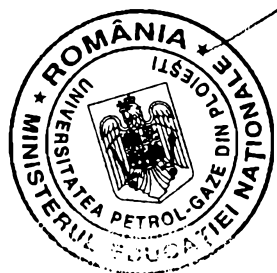
US 5413681 descrie un procedeu de obţinere a acidului tereftalic şi a etilenglicolului din polietilentereftalat şi alţi copolimeri. Procesul este bazat pe hidroliza poliesterilor în mediu neutru în absenţa catalizatorilor. Procedeu este constituit dintr-o succesiune de 6 etape în care se produc următoarele operaţii: 1. Poliesterul se introduce într-un vas de reacţie împreună cu apă fierbinte aflată la temperaturi cuprinse între 210 - 280°C şi presiunea de vapori a apei corespunzătoare nivelului termic din reactor, astfel încât să se obţină un amestec lichid cu un conţinut de poliester cuprins între 1% şi 40%. Timpul de şedere al poliesterului în vas variază în funcţie de temperatura din reactor şi de conţinutul de poliester, fiind cuprins între 0,5 - 5 ore, de preferat 0,5 - 3 ore; 2. Amestecul de reacţie este răcit la temperaturi cuprinse între 25°C şi 100°C, iar precipitatul format este filtrat, spălat cu apă şi apoi uscat la temperaturi cuprinse între 70°C şi 100°C. În urma acestor operaţii se obţine un solid ce este format din acid tereftalic şi un lichid bogat în etilenglicol. 3. În această etapă se recuperează etilenglicolul prin distilare în două trepte a lichidului separat în etapa anterioară. În prima treaptă are loc separarea apei şi a altor compuşi, cum ar fi acetaldehida, care au temperaturi de fierbere scăzute, de componenţii care au puncte de fierbere ridicate, categorie în care intră şi etilenglicolul. Această distilare se produce la presiuni cuprinse între 0,1 - 6 atm şi temperaturi cuprinse între 100 - 170°C. Cea de-a doua treaptă de distilare separă etilenglicolul de compuşi mai grei, cu temperaturi de fierbere ridicate. Distilarea se produce în vid înaintat, la presiuni de 1 mm Hg, dar şi la presiuni de până la 10 atm, iar temperatura de distilare este cuprinsă între 100°C (la presiuni mici) şi 300°C. Dacă gradul de puritate al etilenglicolului nu este cel dorit se poate continua purificarea acestuia prin distilare. 4. În această etapă se produce sublimarea solidului separat şi uscat în etapa a doua. Sublimarea acidului tereftalic se realizează în condiţii care depend de presiunea de lucru şi de temperatură. Astfel dacă presiunea este mică, cuprinsă între 0,0001 - atm, temperatura de sublimare va fi redusă, adică cuprinsă între 220 - 400°C. Presiunea preferată este totuşi apropiată de presiunea atmosferică,



adică cuprinsă între 0,1 - 1,2 atm, iar temperatura corespunzătoare fiind cuprinsă între 310 - 370°C. Pentru ca acidul tereftalic să nu se descompună în timpul sublimării, atunci sublimarea se realizează în prezența unui flux gazos ce conține apă în proporție de 30 – 100% mol. Atunci când se lucrează cu abur 100% și la presiune atmosferică temperatura va fi cuprinsă între 100 - 160°C. În cazul în care gazul de antrenare conține apă între 3 – 55 moli apă/mol acid tereftalic, temperatură de sublimare va fi cuprinsă între 310 - 370°C la presiuni de 0,1 – 1,2 atm. 5. În această etapă vaporii care conțin acid tereftalic sunt condensați prin răcire la temperaturi mai mici de 260°C la presiune atmosferică, de preferat sub 230°C. Acidul tereftalic se depune pe pereții reci ai vasului de răcire. Deoarece recuperarea acidului tereftalic se face destul de dificil prin metode mecanice, se recomandă răcirea vaporilor prin contactare cu apă astfel că acidul tereftalic se va regăsi în apa de răcire sub forma unui nămol care trebuie separat prin filtrare. 6. Această etapă este cea în care are loc recuperarea acidului tereftalic. Sunt descrise metode mecanice de recuperare a acidului tereftalic depus pe pereții vasului de răcire, urmate de separarea prin ciclonare sau filtrare. Pentru scăderea consumului de apă se recomandă ca apa separată la filtrarea acidului tereftalic să fie refolosită în prima etapă de reacție.

Acest procedeu de fabricare a acidului tereftalic prin hidroliză nu folosește catalizatori, fapt care mărește durata de desfășurare a procesului și în același timp scade selectivitatea în acid tereftalic. Din acest motiv produsul final necesită operații complexe de purificare și recuperare, fapt care conduce la o creștere foarte mare a consumurilor energetice și implicit a eficienței procesului.

De asemenea **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 adăugării 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

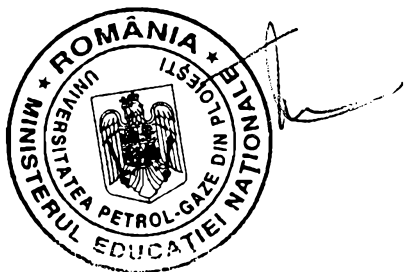


fie în proporție de 25-80% masă, de preferat 30 – 60% masă din amestecul reactant. Acest amestec este încălzit într-o autoclavă la temperaturi cuprinse între 200°C și 270°C, preferabil fiind însă în domeniul 220 - 240°C. Totodată pentru a asigura formarea unor cristale rotunde de acid tereftalic, amestecul 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 efectuarea hidrolizei polietilenterftalatului în prezența catalizatorilor 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.

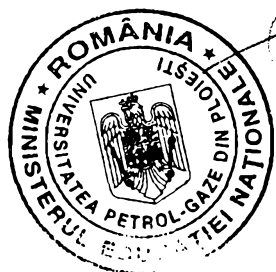
Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că hidroliza polietilenterftalatului are loc în prezența catalizatorilor metalici care reduc timpul de reacție și măresc selectivitatea în acid tereftalic, micșorând astfel substanțial consumurile



energetic. În plus procesul este unul ecologic deoarece nu folosește alt solvent decât apa, care fiind recirculată în proces conduce la apariția unei situații în care deșeurile de PET sunt valorificate fără generarea altor deșeuri.

În cadrul acestui procedeu se folosesc catalizatori de tipul săruri solubile în apă, cum ar fi: acetat de zinc - $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, acetat de cupru - $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, acetat de cobalt - $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, acetat de cadmiu - $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ și sulfat de mangan - MnSO_4 . Schema mecanismului de reacție a hidrolizei polietilentereftalatului în prezența catalizatorilor de tip săruri organice și anorganice solubile în apă este prezentată în Figura 1.

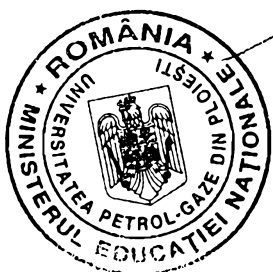
Acești catalizatori vor fi solubilizați în proporția dorită în apa demineralizată care se introduce în autoclavă odată cu deșeurile de polietilentereftalat. Hidroliza acestor deșeuri se efectuează la temperaturi cuprinse între 180 - 250°C, preferabil 200 - 220°C, folosind un timp de ședere în reactor cuprins între 20 - 180 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 20 - 50 atm, preferabil între 30 - 40 atm, care este suficientă pentru menținerea amestecului reactant în fază lichidă. Deșeurile de PET, provenind din flacoane de băuturi carbogazoase, sunt mărunțite la dimensiuni de aproximativ 5 x 5 mm și sunt introduse în autoclava de oțel într-un raport masic de 1:20 g PET/g H_2O , de preferat un raport de 1:10 g PET/g H_2O . Catalizatorul este solubilizat în apă înainte de introducerea în autoclavă 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 5:1 - 10:1 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 va precipita. 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). 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 diagramele catalizatorilor metalici ce conțin Zn, Cu, Cd, Co și Mn, iar rezultatele analizei au arătat că în condițiile de reacție menționate mai sus conversia PET-ului a fost de 100% cu o singură excepție conform Tabelului nr.1, iar randamentul în acid tereftalic a fost de cel puțin 74% masă (în cazul catalizatorului de Co), depășind 80% (catalizatorii de Cu și Cd) și chiar 90% (catalizatorii de Zn și Mn).

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Folosirea catalizatorilor scurtează durata reacției de descompunere a polietilenterftalatului în acid tereftalic și etilenglicol, fapt care face ca procedeul să fie mult mai economic, prin reducerea consumurilor energetice;
- Randamentul în acid tereftalic este superior procedeelor fără catalizator, datorită selectivității ridicate a catalizatorului, care acționează conform mecanismului prezentat în Figura 1;
- Transformă deșeurile de PET în acid tereftalic și etilenglicol, compuși ce pot fi refolosiți 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;
- Procedeul este ecologic deoarece nu folosește solvenți sau chimicale care ar putea reprezenta un risc pentru mediul înconjurător. În plus apa folosită în proces se poate recircula în totalitate astfel încât procedeul nu produce deșeuri;
- Procedeul realizează reciclarea deșeurilor de PET, transformându-le în acid tereftalic și etilenglicol 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 de realizare a invenției:

Exemplul 1

50 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 500 g apă în care au fost solubilizate 5 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (soluție 1% masă). Amestecul reactant 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 40 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 - 220°C și timpi de reacție cuprinși între 60 – 120 minute au condus la rezultatele prezentate în Tabelul 1.

Tabel 1 – Rezultate experimentale obținute cu catalizator $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Temperatura, °C	Timp de reacție, min	Conversie PET, %masa	Randament Acid Tereftalic, %masa
200	60	98	75,3
200	120	100	93,2
210	90	100	89,5
220	60	100	79,1
220	120	100	94,6

Exemplul 2

50 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 500 g apă în care au fost solubilizate 10 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (soluție 2% masă). Amestecul reactant 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 40 atm. Experimentele desfășurate la temperaturi cuprinse între 210 - 250°C și timpi de reacție cuprinși între 90 – 120 minute au condus la rezultatele prezentate în Tabelul 2.



Tabel 2 – Rezultate experimentale obținute cu catalizator $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Temperatura, °C	Timp de reacție, min	Conversie PET, %masa	Randament Acid Tereftalic, %masa
210	90	100	79,7
210	120	100	85,5
220	90	100	81,4
220	120	100	87,2
250	120	100	88,0

Exemplul 3

50 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 500 g apă în care au fost solubilizate 10 g $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (soluție 2% masă). Amestecul reactant 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 40 atm. Experimentele desfășurate la temperaturi cuprinse între 200 - 220°C și timpi de reacție cuprinși între 60 – 120 minute au condus la rezultatele prezentate în Tabelul 3.

Tabel 3 – Rezultate experimentale obținute cu catalizator $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Temperatura, °C	Timp de reacție, min	Conversie PET, %masa	Randament Acid Tereftalic, %masa
200	90	100	82,6
200	120	100	86,9
200	150	100	87,1
220	60	100	79,8
220	120	100	85,0

Exemplul 4

50 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 500 g apă în care au fost solubilizate 10 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (soluție 2% masă). Amestecul reactant 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 40 atm. Experimentele desfășurate la temperaturi cuprinse între 200 - 220°C și timpi de reacție cuprinși între 90 – 120 minute au condus la rezultatele prezentate în Tabelul 4.



[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

Tabel 4 – Rezultate experimentale obținute cu catalizator $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

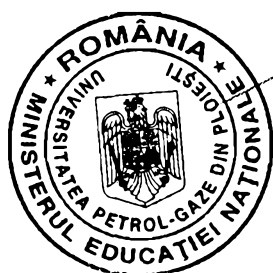
Temperatura, °C	Timp de reacție, min	Conversie PET, %masa	Randament Acid Tereftalic, %masa
200	90	100	74,1
200	120	100	78,5
220	60	100	73,9
220	90	100	76,3
220	120	100	80,8

Exemplul 5

50 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 500 g apă în care au fost solubilizate 10 g MnSO_4 (soluție 2% masă). Amestecul reactant 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 40 atm. Experimentele desfășurate la temperaturi cuprinse între 200 - 230°C și timpi de reacție cuprinși între 60 – 150 minute au condus la rezultatele prezentate în Tabelul 5.

Tabel 5 – Rezultate experimentale obținute cu catalizator MnSO_4

Temperatura, °C	Timp de reacție, min	Conversie PET, %masa	Randament Acid Tereftalic, %masa
200	90	100	83,5
200	120	100	89,9
210	60	100	81,1
210	120	100	90,6
220	90	100	87,5
220	150	100	95,1



REVENDICARI

1. Procedeu de obținere a acidului tereftalic prin hidroliza neutră a deșeurilor de polietilentereftalat **caracterizat prin aceea** că folosește un catalizator de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ solubil în apa de proces, catalizatorul fiind introdus solubilizat în apă în concentrații cuprinse între 0,1 – 10% de preferat 1 - 2%. Procedeu are loc la temperaturi cuprinse între 180 - 250°C, preferabil 200 - 220°C, sub o pernă de azot care va asigura o presiune în autoclavă cuprinsă între 20 – 50 atm, preferabil între 30 – 40 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 distilare.

2. Același procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea** că folosește catalizator de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

3. Același procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea** că folosește catalizator de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

4. Același procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea** că folosește catalizator de $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

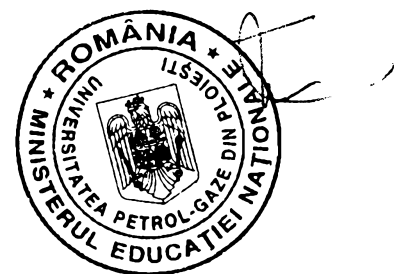
5. Același procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea** că folosește catalizator de MnSO_4 .



31

6. Același procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea** că folosește un catalizator format dintr-o sare organică sau anorganică a **oricărui** metal, care este solubilă în apă și care acționează conform schemei prezentată în figura 1.

7. Același procedeu descris la revendicarea 1 **caracterizat prin aceea** că produsul lichid rezultat din proces ce 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 procedeul este unul ecologic deoarece nu produce deșeuri.



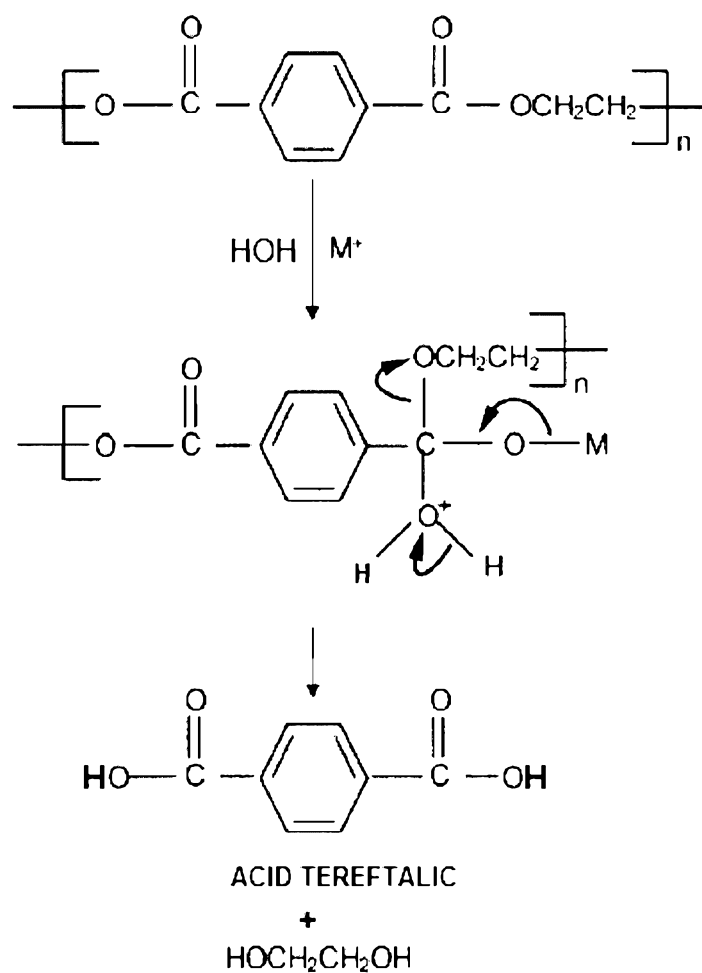


Figura 1 – Schema mecanismului reacției de hidroliză cu catalizator de tip sare organică sau anorganică a unui metal care este notat cu M