República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014026101-6 B1

(22) Data do Depósito: 18/04/2013

(45) Data de Concessão: 02/02/2021

(54) Título: FLOCOS DE MISTURAS DE ÉSTER E MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DOS MESMOS

(51) Int.Cl.: C08J 11/04; C08G 63/183; C08G 63/78.

(30) Prioridade Unionista: 20/04/2012 IN 1271/MUM/2012.

(73) Titular(es): PERPETUAL GLOBAL TECHNOLOGIES LIMITED.

(72) Inventor(es): SHANKAR DEVRAJ.

(86) Pedido PCT: PCT IN2013000256 de 18/04/2013

(87) Publicação PCT: WO 2013/175497 de 28/11/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 20/10/2014

(57) Resumo: FLOCOS DE MISTURAS DE ÉSTER E MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DOS MESMOS. A presente invenção refere-se a flocos de mistura de éster que compreende bis-(hidroxietil)-teraftalato, dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e oligômeros superiores de etano-1,2-diol e ácido tereftálico.

RELATÓRIO DESCRITIVO

FLOCOS DE MISTURAS DE ÉSTER E MÉTODOS PARA A PRODUÇÃO DOS MESMOS

Campo da invenção

[001] A presente invenção refere-se a produtos e métodos relevantes para processos de politereftalato de etileno. Em particular, a presente invenção se refere a flocos de uma mistura de éster, métodos para produzir os flocos e métodos para usar misturas de éster que têm um teor de glicol livre baixo.

Antecedentes da invenção

[002] Neste relatório descritivo, em que um documento, ato ou item de conhecimento é citado ou discutido, essa referência ou discussão não é uma admissão de que o documento, ato ou item de conhecimento ou qualquer combinação dos mesmos estava, na data de prioridade, disponível publicamente, divulgado ao público, parte de conhecimento geral comum ou reconhecido como relevante para uma tentativa de solucionar qualquer problema que seja de interesse deste relatório descritivo.

[003] O politereftalato de etileno (PET) é um poliéster termoplástico formado pela reação de etano-1,2-diol (também conhecido como etanodiol, 1,2-dihidroxietano, monoetilenoglicol ou 15 MEG) e ácido tereftálico purificado (PTA) mediante esterificação direta para formar bis-(hidroxietil) tereftalato éster ("BHET") que é, então, polimerizado mediante troca de éster catalisado para polímeros úteis.

[004] Tradicionalmente, o PET tem sido amplamente usado, pois pode ser formado em uma película ou fibra orientada, tem alta tenacidade, boa resistência elétrica, baixa absorção de umidade, e um ponto de fusão superior a 245 °C. Verificou-se que o PET, em particular, é valioso para a fabri-

cação de garrafas para conter bebidas carbonatadas, em que as garrafas precisam ter boa resistência à ruptura, exibir propriedades mecânicas superiores, conter pressão e ter uma massa baixa conveniente para transporte e uso. Essas garrafas PET também são amplamente usadas para bebidas não carbonatadas.

[005] O amplo uso de garrafas PET deu origem à necessidade de reciclar garrafas PET após o consumo de seu conteúdo. De forma semelhante, há uma necessidade de reciclagem pós uso de películas de PET, tecidos de PET e produtos de vestuário, e os resíduos de PET em processo decorrentes da produção de todos os produtos de PET. Atualmente, o PET é reciclado principalmente com o uso de qualquer um dos dois métodos distintos, a saber, mecânico e químico.

[006] No processo mecânico, os resíduos de PET (que incluem PET pós consumo) são cortados e lavados a fim de obter flocos de PET. Então, esses flocos são convertidos em vários produtos finais com o uso de processos de poliéster convencionais. No entanto, esses flocos são frequentemente contaminados, originando produtos com uma qualidade que não é comparável ao produto produzido a partir das matérias primas petroquímicas virgens de alta pureza tipicamente usadas para produzir poliéster.

[007] Convencionalmente, a reciclagem química de PET depende da despolimerização dos resíduos de PET mediante tratamento dos mesmos com uma concentração significativa de glicol em alta temperatura. Essa glicólise gera um produto que consiste principalmente em ésteres de pesos moleculares variáveis. Geralmente, a mistura de ésteres inclui BHET, dímeros, trímeros, tetrâmeros e oligômeros superiores. Esses ésteres de processos de reciclagem química convencionais não podem ser armazenados como um líquido por períodos prolongados, pois temperaturas elevadas (acima

de 200 °C) resultam em degradação das misturas dos ésteres e na formação de subprodutos desfavoráveis que são prejudiciais à qualidade e à consistência desejadas dos produtos finais. Como um resultado, o reciclador químico de resíduos de PET em uma determinada usina geralmente processa os ésteres recuperados imediatamente para uma aplicação única estreita ou uma forma de produto final.

[008] Por exemplo, o documento no GB 610.136 revela um processo para obter BHET e oligômeros superiores através da despolimerização de refugos de poliéster com o uso de etileno glicol e, depois, através da obtenção de poliéster reconstituído polimerizar o BHET e oligômeros superiores imediatamente. Isso é feito uma vez que o BHET e os oligômeros superiores, obtidos dessa forma, são instáveis quando armazenados em alta temperatura e se degradam.

[009] Em outro exemplo, o documento no US 4609680 revela um processo para despolimerização de refugo de poliéster, em que o refugo de PET é despolimerizado para tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) e/ou seus oligômeros fornecendo-se o refugo, junto com etileno glicol, para um reator contendo BHET fundido a partir do qual uma parte do produto no reator é removida para um reator de polimerização.

[010] Os processos de reciclagem de PET química atuais, portanto, impedem que o éster recuperado a partir de uma única usina de reciclagem seja usado através de uma faixa mais ampla de aplicações de produto a jusante. Isso aumenta o risco comercial e a carga em investimento de capital para um reciclador com o uso desses processos de reciclagem química para instalar essas instalações de conversão a jusante dentro do mesmo complexo, estritamente adaptado a um produto final particular e mercado.

[011] Por isso, há necessidade de um processo no qual os ésteres produzidos pela glicólise de resíduos de PET podem ser armazenados para uso como e quando desejado.

Sumário da invenção

[012] Verificou-se neste momento que flocos sólidos de misturas de éster que podem ser armazenados para uso como e quando desejado. Os flocos sólidos da invenção são preparados reduzindo-se o teor de glicol da mistura de éster. A invenção é bem adaptada para uso na reciclagem de resíduos de PET.

[013] De acordo com um primeiro aspecto da invenção, os flocos de uma mistura de éster que compreende bis-(hidroxietil)-tereftalato, dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e oligômeros superiores de etano-1,2-diol e ácido tereftálico são fornecidos.

[014] Os flocos de uma mistura de éster da presente invenção são cristalinos, com vazão livre, não pegajosos, estáveis, armazenáveis e reusáveis. Além da polimerização dos flocos de éster para preparar produtos de PET nos segmentos termoplásticos (por exemplo, tecidos, garrafas e embalagem rígida e películas de PET), os flocos de éster da invenção também podem ser usados diretamente como matérias primas maiores para poliéster insaturado, espumas de poliuretano e polímero concreto ou como um precursor para dimetil tereftalato (DMT) mediante metanólise ou ácido tereftálico mediante hidrólise.

[015] Em uma modalidade preferencial, os flocos da mistura de éster têm um ponto de fusão de ou abaixo de cerca de 150 °C. Preferencialmente, os flocos da mistura de éster têm um ponto de fusão na faixa de 120 a 150 °C.

[016] Em uma modalidade preferencial, os flocos de uma mistura de éster

compreendem 2,5% ou menos de dietilenoglicol, 45 a 55% de bis (hidroxietil) tereftalato, 25 a 35% de dímeros, 10 a 15% de trímeros, 3 a 8% de tetrâmeros, 1 a 2% de pentâmeros e oligômeros superiores.

[017] De acordo com um segundo aspecto da invenção, um método para produzir flocos de uma mistura de éster que compreende bis-(hidroxietil)-tereftalato, dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e oligômeros superiores de etano-1,2-diol e ácido tereftálico é fornecido, sendo que o método compreende:

a) evaporar parcialmente (flash) etano-1,2-diol (glicol) a partir da mistura de éster; e

b) produzir flocos da mistura de éster de etapa (a).

[018] Neste relatório descritivo que inclui as reivindicações, "glicol livre" é definido como etano-1,2-diol (monoetilenoglicol) que não é quimicamente ligado às moléculas de éster por qualquer ligação química. Pode ser identificado e quantificado como um composto químico conhecido separado e distinto com o uso de testes padrões conhecidos por pessoas versadas na técnica.

[019] O teor de glicol livre da mistura de éster da etapa (a) irá impactar na produção de flocos na etapa (b). Em uma modalidade preferencial, a mistura de éster de etapa (a) tem um teor de glicol livre inferior a cerca de 12%. Com mais preferência, o teor de glicol livre é inferior a cerca de 5%. Com máxima preferência, o teor de glicol livre é de cerca de 2% ou menos.

[020] No relatório descritivo que inclui as reivindicações, "evaporação parcial" é usada para se referir a um fenômeno no qual a mistura de éster contendo glicol livre é bombeada a partir de uma zona de alta pressão até uma zona de pressão reduzida. Assim que a mistura de éster é exposta à pressão reduzida (por exemplo, vácuo) o etano-1,2-diol vaporiza imediatamente. A

extensão de vaporização depende das condições usadas, a saber, a pressão e a temperatura. A composição da mistura de oligômeros na mistura de éster pode aumentar o ponto de ebulição de etano-1,2-diol e, dessa forma, influenciar a quantidade de etano-1,2-diol removido.

[021] A evaporação parcial na etapa (a) é executada tipicamente em pressão reduzida e a uma temperatura predeterminada. A pressão reduzida para a evaporação parcial está preferencialmente na faixa de 100 a 300 mbar (10 a 30 kPa). Com mais preferência, a evaporação parcial é executada em cerca de 200 mbar (cerca de 20 kPa). A temperatura predeterminada para a evaporação parcial depende da pressão reduzida. Preferencialmente, a pressão reduzida é aplicada de tal maneira que a evaporação parcial do glicol ocorre de ou abaixo de cerca de 220 °C. Com mais preferência, a evaporação parcial é executada a uma temperatura na faixa de 190 °C a 220 °C.

[022] Foi surpreendente verificar que as condições usadas durante a evaporação parcial não mudaram o ponto de fusão da mistura de éster (isto é, permaneceu de ou abaixo de 150 °C). Normalmente, se esperaria que a mistura de polimerizasse para oligômeros ligeiramente superiores como um resultado do uso de pressão reduzida e da elevação na temperatura. Se essa polimerização ocorreu sob essas condições, o ponto de fusão seria maior. No método da invenção, Há uma mudança mínima nas proporções referentes dos vários oligômeros (dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros) na mistura e o ponto de fusão permanece de ou abaixo de 150 °C.

[023] Também se verificou surpreendentemente que houve mudança mínima no teor de dietilenoglicol (DEG) no éster em flocos final. O dietilenoglicol é uma impureza a partir de uma reação lateral que não pode ser removida por processos de polimerização a jusante. O dietilenoglicol é formado no

processo devido à reação química entre as moléculas de etano-1,2-diol e/ou as moléculas de éster. Nem todo o dietilenoglicol é incorporado nos ésteres e alguns existem em uma forma livre. Qualquer aumento no teor de dietilenoglicol enfraqueceria o valor dos poliésteres a jusante para aplicações como fios ou garrafas de filamento.

[024] O teste de teor de dietilenoglicol é um método de teste para estimar o total de dietilenoglicol na mistura de éster. O teste dissocia o DEG das moléculas de éster e as mede com o uso de técnicas cromatográficas de gás convencionais. Em uma modalidade preferencial, a mistura de éster de etapa (a) tem um teor de dietilenoglicol (tanto livre como ligado) de cerca de 2,5% ou menos.

[025] Os flocos podem ser produzidos na etapa (b) com o uso de qualquer método disponível. Em uma modalidade preferencial, um floculador de tambor giratório convencional é usado para arrefecer bruscamente e solidificar a mistura de éster a fim de obter os flocos da invenção. Os flocos também podem ser produzidos com o uso de qualquer outro equipamento ou métodos conhecidos como uma correia de arrefecimento brusco ou um processo desejável.

[026] Neste relatório descritivo que inclui as reivindicações, o termo "arrefecimento brusco" se refere a um processo no qual a mistura de éster fundida da etapa (a) é resfriada, de modo que haja cristalização adequada para mudar a natureza do floco na superfície de tambor de floculador, permitindo uma redução na força adesiva que mantém o floco na superfície de metal de tambor e torna mais fácil o rompimento.

[027] A temperatura da mistura de éster da etapa (a) e a temperatura do refrigerante usado na etapa (b) impactam diretamente sobre o nível de cristalinidade obtido no floco de éster final. Por exemplo, a taxa de resfri-

amento em um floculador de tambor giratório pode ser controlada adequadamente a fim de produzir flocos de éster reciclados que têm faces cristalinas externas finas para assegurar a vazão livre dos flocos cristalinos. A temperatura do meio de resfriamento no floculador giratório é mantida preferencialmente na faixa de 8 °C a 90 °C. Com mais preferência, a temperatura do meio de resfriamento é mantida na faixa de 70 °C e 80 °C. Qualquer meio de resfriamento conhecido pode ser usado para manter o equipamento na temperatura desejada. Por exemplo, o meio de resfriamento pode ser água fria ou resfriada, água salmoura, água quente, óleo quente, etano-1,2-diol ou quaisquer outros meios de resfriamento ou refrigerantes conhecidos.

[028] O método da invenção pode ser usado em um processo contínuo, um processo de batelada ou um processo semicontínuo.

[029] Em uma modalidade preferencial, a mistura de éster usada para preparar os flocos é obtida a partir da glicólise de resíduos de PET. Os resíduos de PET, os quais são usados para formar os ésteres reciclados usados na invenção, podem ser PET de qualquer forma adequada para reciclagem, incluindo, porém não se limitando a garrafas PET pós consumo, películas de PET, resíduo têxtil de poliéster, embalagem rígida, etc. Os resíduos de PET podem ser submetidos à glicólise com o uso de quaisquer métodos conhecidos por pessoas versadas na técnica. Se os resíduos de PET estão contaminados, os métodos adequados incluem aqueles revelados nos documentos no US5504121, US5602187, US6518322 e US 7214723. O conteúdo dessas patentes é incorporado a este documento em sua totalidade a título de referência.

[030] Adicionalmente, a mistura de éster obtida a partir da evaporação parcial na etapa (a) pode ser diretamente usada para polimerização a fim de pro-

duzir chips de PET ou outros produtos de PET. O teor de glicol livre mais baixo permite que a polimerização ocorra em uma temperatura mais baixa e em menos tempo comparado às presentes técnicas discutidas na técnica anterior.

[031] De acordo com um terceiro aspecto da invenção, um método para produzir produtos de PET a partir de uma mistura de éster que compreende bis-(hidroxietil)-tereftalato, dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e oligômeros superiores de etano-1,2-diol e ácido tereftálico é fornecido, sendo que o método compreende as etapas de:

(a) evaporar parcialmente etano-1,2-diol a partir da mistura de éster; e

(b) polimerizar a mistura de éster da etapa (a) pronta para produzir produtos de PET.

[032] A presente invenção permite ampla disseminação e reuso com bom custo benefício de matéria prima reciclada de qualquer local do cliente para a fabricação de resina de garrafa de poliéster, fio de filamento ou qualquer aplicação que necessite de poliésteres. Adicionalmente, a presente invenção é ambientalmente benéfica, pois permite um uso mais amplo de ésteres recicláveis descontaminados de resíduos de PET.

[033] Deve ser compreendido que tanto a descrição geral anterior como a descrição detalhada a seguir da presente invenção são exemplificativas e explicativas e se destinam a fornecer explicação adicional da invenção como reivindicado. A referência foi feita a modalidades preferenciais da invenção, cujos exemplos podem ser ilustrados na Figura anexa. Apesar de a invenção ser descrita geralmente no contexto dessas modalidades, deve-se compreender que a mesma não é se destina a limitar o escopo da invenção a essas modalidades particulares.

Breve descrição dos desenhos

[034] Várias modalidades/aspectos da invenção serão descritos agora com referência aos desenhos não limitantes a seguir, nos quais:

[035] A Figura 1 é um desenho de um fluxograma que ilustra uma modalidade de um método para produzir flocos de ésteres reciclados a partir de resíduos de PET, de acordo com a presente invenção.

Descrição detalhada de uma modalidade preferencial

[036] Embora a descrição da invenção no presente documento use uma modalidade exemplificativa específica para uma melhor compreensão da invenção, a mesma, no entanto, não limita a invenção a essa modalidade específica.

[037] A Figura 1 mostra um fluxograma que ilustra um método para produzir flocos de ésteres reciclados de resíduos de PET, de acordo com uma modalidade preferencial da presente invenção.

[038] A glicólise (não mostrada) dos resíduos de PET é executada com o uso de etano-1,2-diol. Antes da glicólise, os resíduos de PET são submetidos ao pré tratamento com o uso de métodos conhecidos que incluem descontaminação e redução do tamanho dos resíduos de PET a fim de facilitar o transporte físico dos resíduos de PET. O processo de glicólise revelado no documento no US 7214.723 produz ésteres reciclados que têm um teor de glicol livre na faixa de 17 a 80%, dependendo da quantidade de etano-1,2-diol usado para a glicólise.

[039] Na Figura 1, os ésteres reciclados fundidos (incluindo etano-1,2-diol em excesso) (A) da descontaminação e glicólise de resíduos de PET entram no recipiente de amostra (1). Os ésteres reciclados prosseguem através de uma bomba (2) até o filtro (3) a fim de remover partículas sólidas, se estiverem presente e, depois, enviá-las a um pré aquecedor (4) antes de en-

trada no evaporador parcial (5) para evaporação parcial do glicol a fim de obter ésteres reciclados que têm um teor de glicol livre inferior a cerca de 12%, preferencialmente inferior a cerca de 2%. O etano-1,2-diol (C) removido durante a evaporação parcial é capturado através de uma linha de vapor (6a) e de um condensador de pulverização (6b) em um recipiente de coleção (7) para recuperação e reciclagem.

[040] Como a evaporação parcial de glicol no éster reciclado obtido a partir da glicólise dos resíduos de PET é executada abaixo de 220 °C, não há aumento significativo no teor de dietilenoglicol (uma impureza que, muitas vezes, se forma a altas temperaturas) no éster reciclado. O teor de dietilenoglicol resultante no éster reciclado após a evaporação parcial é mantido preferencialmente abaixo de 2,5%. Também, a proporção relativa dos ésteres de peso molecular mais baixo que incluem BHET, dímeros, cronômetros, tetrâmero e pentâmeros no éster reciclado permanece semelhante a essa presente antes da evaporação parcial.

[041] Conforme mostrado na Figura 1, a mistura de éster obtida a partir do evaporador parcial (5) prossegue através de uma bomba (9) até o floculador de tambor giratório (10) ser arrefecido bruscamente e solidificado a fim de obter flocos de éster reciclado (B). Alternativamente, a mistura de éster pode ser enviada para polimerização (D) para fabricar produtos de PET como chips, garrafas, tecidos, películas de PET, etc.

[042] Na Figura 1, um floculador de tambor giratório convencional (10) é usado para arrefecer bruscamente e solidificar a mistura de éster a fim de obter os flocos da invenção. Qualquer meio de resfriamento conhecido pode ser usado para manter o floculador de tambor giratório na temperatura desejada. Por exemplo, o meio de resfriamento pode ser água fria ou resfriada, água salmoura, água quente, óleo quente ou quaisquer outros meios de

resfriamento ou refrigerantes conhecidos.

[043] A mistura de éster forma flocos de éster sólidos cristalinos (B) que são retirados do tambor com o uso de uma pá estacionária no floculador de tambor giratório. O material retirado está na forma de um floco em formato irregular na faixa de 3 mm a 20 mm de tamanho. Depois, esse floco em formato irregular cai por causa da gravidade a partir do floculador de tambor giratório em uma correia transportadora (não mostrada) e permite-se que o mesmo resfrie a uma temperatura na faixa de cerca de 50 °C à temperatura ambiente na correia transportadora (não mostrada). No final da correia transportadora, permite-se que o material caia em uma estação de embalagem (não mostrada) para ser embalado em bolsas, conforme necessário, por usuários finais adicionais após sua venda.

[044] Os flocos da mistura de éster são cristalinos, com vazão livre, não pegajosos, estáveis à temperatura ambiente, armazenáveis e podem ser transportados e reusados. No ponto de reuso, os flocos de éster podem ser fundidos com o uso de um reator aquecido e agitado convencional a cerca de 150 °C em um líquido. Esse líquido, então, pode ser injetado na etapa de pré polimerização de qualquer usina de poliéster de terceiros localizada remotamente ou no local existente para produzir produtos de PET.

Exemplos

[045] Neste momento, a presente invenção será ilustrada adicionalmente nos exemplos não limitantes a seguir executados na usina de fabricação da Polygenta, situada em Nashik, Índia (a "usina"). Deve ser compreendido por aqueles com habilidade comum na técnica que várias mudanças na temperatura, pressão e no teor de glicol podem ser realizadas ou que equivalentes podem ser substituídos sem se afastar do verdadeiro espírito

e escopo da invenção.

Exemplo 1 – processo de batelada com o uso de usina-piloto

[046] Os processos conhecidos foram usados para conduzir glicólise de resíduos de PET a cerca de 220 °C a fim de produzir ésteres na usina. 50 kg de éster reciclado diluído foram coletados em uma panela e permitiu-se que resfriassem para um sólido ceráceo que não flui à temperatura ambiente. Então, esse éster reciclado foi carregado em um reator piloto e aquecido a cerca de 210 °C com a aplicação de um vácuo de cerca de 300 mbar (30 kPa). Isso permitiu a evaporação parcial do etano-1,2-diol do éster reciclado. A evaporação parcial foi executada por 15 minutos e o teor de glicol livre no éster remanescente no reator foi medido como sendo de cerca de 11,8%. O éster reciclado que tem um teor de glicol livre reduzido foi deixando em uma panela e permitiu-se que o mesmo fosse solidificado em um sólido duro e frágil à temperatura ambiente. Cerca de 20 kg do sólido duro e frágil foram fundidos a fim de formar um líquido de baixa viscosidade com vazão livre a 150 °C e, depois, foram despejados em um floculador giratório com água resfriada a cerca de 10 °C circulando no interior do tambor. Isso permitiu a solidificação e a transformação em flocos do líquido de baixa viscosidade em flocos de éster reciclado.

[047] Nesse ponto, o éster reciclado purificado estava na forma cristalina. Os testes de composição de éster mostraram que os flocos compreendiam 50% de bis (hidroxietil) tereftalato, 32% de dímeros, 10% de trímeros, 4% de tetrâmeros, 1% de pentâmeros, sendo que os ésteres remanescentes são oligômeros superiores. Adicionalmente os flocos tinham um teor de glicol livre de 1,9% e um teor de dietilenoglicol de 2,3%. O ponto de fusão era de 120 °C a 135 °C.

[048] O floco foi armazenado por 7 dias a 55 ± 1 °C / 90 ± 2% de umidade

relativa e, depois, foi testado e reusado mais a jusante no local. Nenhuma mudança no éster foi observada, e este foi reusável.

Exemplo 2 – processo de batelada com o uso de usina-piloto

[049] Os processos conhecidos foram usados para conduzir glicólise de resíduos de PET a cerca de 220 °C a fim de produzir ésteres na usina. 50 kg de éster reciclado foram coletados em uma panela e permitiu-se que resfriassem para um sólido ceráceo que não flui à temperatura ambiente. Esse éster, então, foi carregado em um reator piloto e aquecido a cerca de 205 °C com a aplicação de um vácuo de cerca de 300 mbar (30 kPa). Isso possibilitou a evaporação parcial do glicol a partir do éster. Quando a evaporação parcial foi finalizada e o éster remanescente no reator foi testado, este teve um teor de glicol livre de 1,9%. O éster reciclado foi deixado em uma panela e permitiu-se que se solidificasse em um sólido duro e frágil à temperatura ambiente. Cerca de 20 kg do sólido duro e frágil foram fundidos primeiro para formar um líquido de baixa viscosidade com vazão livre a 150 °C que foi despejado em um floculador giratório com água resfriada a cerca de 10 °C circulando no interior do tambor. Isso possibilitou a solidificação e a transformação em flocos do líquido de baixa viscosidade em flocos de éster reciclado. Os flocos de éster reciclados eram cristalinos.

[050] Os resultados de teste de composição de éster mostraram que os flocos compreendiam 49,5% de bis (hidroxietil) tereftalato, 32,27% de dímeros, 11,86% de trímeros, 7,12% de tetrâmeros, 1,11% de pentâmeros, sendo que os ésteres remanescentes são oligômeros superiores. Adicionalmente, os flocos tinham um teor de glicol livre de 1,9% e um teor de dietilenoglicol de 2,4%. O ponto de fusão era de 120 °C a 135 °C.

[051] Os estudos de exposição foram conduzidos para a estabilidade dos flocos armazenando-se o éster reciclado a 55 °C ±1 e umidade relativa de 90±2%

por sete dias. Não houve mudança física no produto em termos de propriedades de vazão livre e a perda de peso sob essas condições de armazenamento foi insignificante (0,24%).

Exemplo 3 – processo contínuo para produzir fusão de poliéster

[052] Esse exemplo foi conduzido com o uso de um processo, de acordo com a Figura 1.

[053] Uma mistura de éster fundida (A) obtida a partir da glicólise e filtração de resíduos de PET que têm um teor de glicol livre de cerca de 18% foi coletada em um recipiente de amostra (1) e, depois, levada ao processo a jusante na taxa de 1300 kg/h através de uma bomba (2) e um filtro final (3). Esse líquido foi, então, passado continuamente através de um preaquecedor (4) que aumentou a temperatura da mistura de éster a partir de cerca de 185 °C a cerca de 220 °C. A mistura de éster quente a uma temperatura de cerca de 220 °C foi introduzida continuamente em um evaporador parcial (5) operando no vácuo, a uma pressão de 200 mbar (20 kPa). O glicol evaporado parcialmente foi continuamente levado a um condensador de pulverização (6b) em que foi condensado e sub resfriado a uma temperatura de 40 °C. O glicol condensado foi coletado em um recipiente de coleção (7). Esse glicol condensado foi enviado para recuperação (C). Os conteúdos do evaporador parcial (5) foram mantidos a um nível de cerca de 50% e continuamente recirculados a uma taxa de 21.000 m3/h através de um refervedor (8) e uma bomba de circulação de éster (9). Nesse ponto, os conteúdos do evaporador parcial (5) tinham um teor de glicol livre de cerca de 1,0%. Uma porção desse fluxo de recirculação (taxa de vazão de 850 kg/h) foi levada continuamente a uma usina de polimerização contínua para conversão em fusão de poliéster com uma viscosidade intrínseca

de 0,63 ± 0,005. Essa fusão de poliéster foi usada para produzir fio de filamento 100% reciclado de alta qualidade.

Exemplo 4 – processo contínuo para produzir flocos de éster

[054] Esse exemplo foi conduzido com o uso de um processo de acordo com Figura 1.

[055] Uma mistura de éster fundido (A) obtida a partir da glicólise e filtração de resíduos de PET que têm um teor de glicol livre de cerca de 18% foi coletada em um recipiente de amostra (1) e conduzida ao processo a jusante na taxa de 1.300 kg/h através de uma bomba (2) e um filtro final (3). Esse líquido foi, então, passado continuamente através de um preaquecedor (4) que aumentou a temperatura da mistura de éster a partir de cerca de 185 °C a cerca de 200 °C. A mistura de éster quente a uma temperatura de cerca de 200 °C foi introduzida continuamente em um evaporador parcial (5) operando no vácuo, a uma pressão de 300 mbar (30 kPa). O glicol evaporado parcialmente foi continuamente conduzido a um condensador de pulverização (6b) em que foi condensado e sub resfriado a uma temperatura de 40 °C. O glicol condensado foi coletado em um recipiente de coleção (7). Esse glicol condensado foi enviado para recuperação (C). Os conteúdos do evaporador parcial (5) foram mantidos a um nível de cerca de 50% e continuamente recirculados em uma taxa de 21.000 m3/h através de um refervedor (8) e de uma bomba de circulação de éster (9). Uma porção desse fluxo de recirculação (taxa de vazão de 850 kg/h) foi levada continuamente a um floculador de tambor giratório convencional (10). Nesse ponto, esse fluxo tinha um teor de glicol livre de cerca de 2,0%. O floculador de tambor giratório (10) foi mantido resfriado mediante circulação de água quente de cerca de 80 °C. À medida que a mistura de éster concentrada caía na superfície de tambor do floculador de tambor giratório

rio (10) (na taxa de vazão de 850 kg/h), a mesma era arrefecida bruscamente na superfície de tambor de resfriador relativamente em um sólido. A superfície sólida foi retirada da superfície de tambor com o uso de uma pá estacionária para formar flocos (B). Os flocos caiam devido à gravidade abaixo da pá estacionária em uma correia transportadora (não mostrada) que levou os flocos para a estação de embalagem (não mostrada) em que se permitiu que os flocos caíssem devido à gravidade em bolsas (não mostradas).

[056] A expressão "que compreende" e formas da expressão "que compreende", conforme usado nesta descrição e nas reivindicações, não limitam a invenção reivindicada a excluir quaisquer variantes ou adições.

[057] Embora a presente invenção tenha sido descrita no presente documento em relação às várias modalidades exemplificativas, estará aparente para uma pessoa com habilidade comum na técnica que várias modificações, aperfeiçoamentos e sub combinações podem ser feitos na invenção sem que se afaste do espírito e do escopo da mesma. Essas modificações, combinações e aperfeiçoamentos se destinam a estar dentro no escopo desta invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Um método para produção de flocos de uma mistura de éster, compreendendo bis-(hidroxietil)-tereftalato, dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e oligômeros superiores de etano-1,2-diol e ácido tereftálico, o método **caracterizado por** compreender as etapas de:

a) evaporação rápida de etano-1,2-diol a partir de uma mistura de éster obtida da glicólise do PET (tereftalato de polietileno), caracterizado pela evaporação rápida ser realizada a uma pressão reduzida na faixa de 100 a 300 mbar (de 10 a 30 kPa) e a uma temperatura na faixa de 190°C a 220°C;

b) produção de flocos da mistura de éster da etapa (a).

2. O método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** dita etapa (b) ser realizada pela têmpera e solidificação da mistura de éster da etapa (a).

3. O método de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado por** dita têmpera e solidificação serem conduzidas usando um floculador de tambor giratório.

4. O método de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** dito floculador de tambor giratório na etapa (b) ter um meio de resfriamento a uma temperatura na faixa de 8°C a 90°C.

5. O método de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** dito floculador de tambor giratório na etapa (b) ter um meio de resfriamento a uma temperatura na faixa de 70°C a 80°C.

6. Um método para produção de produtos de PET a partir de uma mistura de éster, compreendendo bis-(hidroxietil)-tereftalato, dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e oligômeros superiores de etano-1,2-diol e ácido tereftálico, o método **caraterizado por** compreender as etapas de:

a) evaporação rápida de etano-1,2-diol a partir de uma mistura de éster obtida da glicólise do PET, caracterizado pela evaporação rápida ser realizada a uma pressão reduzida na faixa de 100 a 300 mbar (de 10 a 30 kPa) e a uma temperatura na faixa de 190°C a 220°C; e

b) polimerização da mistura de éster da etapa (a) pronta para produzir produtos de PET.

7. O método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, **caracterizado por** dito teor de glicol livre da mistura de éster após a etapa (a) ser inferior a 12%.

8. O método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado por** dito teor de glicol livre da mistura de éster após a etapa (a) ser de 2% ou menos.

9. O método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, **caracterizado por** dita mistura de éster da etapa (a) ter um teor de dietilenoglicol (DEG) de 2,5% ou menos.

10. O método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, **caracterizado por** dita mistura de éster da etapa (a) ter um ponto de fusão igual ou inferior a 150°C.

11. O método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, **caracterizado por** dita evaporação rápida ser conduzida a 200 mbar (20kPa).

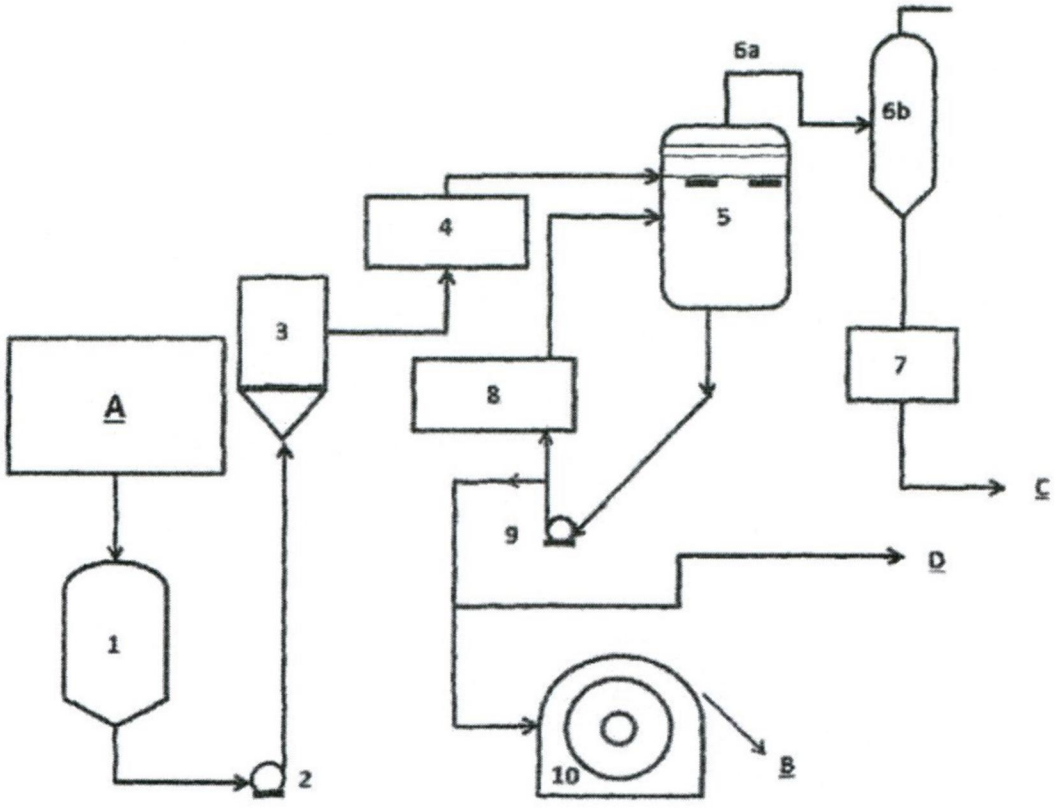


Figura 1