

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 024 966**

51 Int. Cl.:

C08J 11/14	(2006.01)	C07C 55/21	(2006.01)
C07C 51/16	(2006.01)	C07C 67/00	(2006.01)
C07C 51/27	(2006.01)	C07C 69/34	(2006.01)
C07C 55/02	(2006.01)		
C08J 11/16	(2006.01)		
C07C 55/10	(2006.01)		
C07C 55/12	(2006.01)		
C07C 55/14	(2006.01)		
C07C 55/16	(2006.01)		
C07C 55/18	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2019 PCT/US2019/028258**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2019 WO19204687**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2019 E 19722400 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2025 EP 3781619**

54 Título: **Métodos para la descomposición de residuos plásticos contaminados**

30 Prioridad:

19.04.2018 US 201862660156 P
20.04.2018 US 201815958745
16.01.2019 US 201962793295 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.06.2025

73 Titular/es:

NOVOLOOP, INC. (100.00%)
3475 Edison Way, Suite Q
Menlo Park, CA 94025, US

72 Inventor/es:

YAO, JIA YUN;
WANG, YU WEN;
MUPPANENI, TAPASWY;
SHRESTHA, RUJA;
LE ROY, JENNIFER;
FIGULY, GARRET D. y
FREER, ERIK

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 024 966 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos para la descomposición de residuos plásticos contaminados

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de la descomposición de residuos plásticos contaminados. Más específicamente, la invención comprende métodos para descomponer residuos plásticos contaminados y transformarlos en productos de valor añadido.

10

Antecedentes

15

La contaminación plástica es una crisis ambiental global por muchas razones. Los plásticos están hechos para ser duraderos en lugar de degradables. Los que son biodegradables muestran deficiencias tales como altos costos de producción y problemas de funcionalidad, lo que hace que sea difícil producirlos o usarlos a gran escala. Además, la existencia de una gran variedad de tipos de polímeros plásticos ha llevado a un aumento en la confusión pública sobre el tema de lo que es reciclable. El consumismo plástico es inevitable y continúa creciendo. No solo la contaminación plástica existente es predominante y ubicua, sino que se generan nuevos residuos plásticos a un ritmo alarmante. Este exceso global de residuos plásticos daña el medio ambiente y contamina la cadena alimentaria.

20

25

Un componente común de la corriente de residuos urbanos y de los desechos marinos son los plásticos contaminados o los residuos plásticos contaminados. Los métodos actuales que existen para el tratamiento de plásticos contaminados o residuos plásticos contaminados incluyen pirólisis, incineración, eliminación en vertederos y reciclado mecánico después de una limpieza exhaustiva. La pirólisis de plásticos consume mucha energía y produce combustibles de baja calidad que requieren costosas etapas de refinado para convertirse en productos químicos útiles. Esto no se puede lograr económicamente. La incineración de plásticos requiere enormes cantidades de capital inicial para establecerse, necesita energía y mantenimiento sustanciales, y también da como resultado consecuencias medioambientales adversas, al igual que la eliminación de plásticos en vertederos. Estos métodos costosos contaminan el medioambiente y no utilizan los materiales de residuos plásticos contaminados que podrían usarse como materia prima para nuevos productos. Casi todos los residuos plásticos contaminados posconsumo y posindustriales se centralizan en instalaciones de recuperación de materiales, donde pueden contaminarse aún más. El reciclado mecánico no es económicamente viable porque la limpieza de plásticos contaminados o residuos plásticos contaminados requiere recursos y mano de obra intensivos.

30

35

40

Menos del 15 % de los plásticos producidos a nivel mundial se reciclan porque el proceso no es económico. Hasta el 50 % del contenido de los contenedores de reciclaje en los Estados Unidos se considera contaminación y normalmente se desecha mediante el proceso de reciclaje tradicional. Aunque los plásticos son los materiales más abundantes en la corriente de recuperación de residuos, son el material menos preferido para el reciclaje porque la mayor parte de los plásticos, con la excepción de las botellas de agua y las jarras de leche, tienen pocos o ningún mercado viable en el futuro. En 2014, la EPA calculó que la cantidad de películas de plástico no recicladas fue de 3,6 millones de toneladas. Desde entonces, los plásticos de embalaje han aumentado en volumen en las plantas de residuos debido a la amplia adopción de la entrega de alimentos y las compras en línea.

45

50

Aunque se han realizado muchas investigaciones sobre la biorremediación de la contaminación plástica, los métodos biológicos por sí solos son costosos, ineficaces y difíciles de escalar. Dichas técnicas, incluyendo las que implican la degradación celular ex vivo o la digestión de larvas de insectos, tampoco han combinado el tratamiento de residuos plásticos con la producción de productos económicos de valor añadido.

Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de métodos que proporcionen la descomposición de residuos plásticos contaminados que superen las limitaciones de los métodos conocidos.

55

Compendio de la invención

Las siguientes realizaciones y aspectos de las mismas se describen e ilustran junto con sistemas, composiciones, métodos y artículos de fabricación que tienen fines ilustrativos.

60

La presente invención se refiere a:

[1] Un método para descomponer residuos plásticos, en donde los residuos plásticos contienen polietileno, que comprende:

65

- a. añadir residuos plásticos a un recipiente de reacción,
- b. añadir ácido nítrico acuoso (HNO_3) al recipiente de reacción para dar una mezcla

en donde el ácido nítrico tiene una concentración de aproximadamente 67 a aproximadamente 70 % en peso, en donde "aproximadamente" significa el número indicado $\pm 10\%$,

5 en donde la proporción en peso entre residuos plásticos y ácido nítrico acuoso es de 1:10 a 1:100,

c. someter la mezcla obtenida en b. a las condiciones eficaces para descomponer los residuos plásticos para producir productos de descomposición,

10 en donde los productos de descomposición comprenden:

i. ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico y ácido azelaico, y

15 ii. al menos uno de los ácidos dicarboxílicos de C8-C20 sustituidos con un solo grupo nitro,

o las sales o ésteres de los mismos.

[2] El método según [1], en donde al menos un ácido dicarboxílico de C8-C20 sustituido con un solo grupo nitro es (1) ácido nitro subérico, ácido nitro azelaico, ácido nitro sebácico, ácido nitro undecanodioico, ácido nitro dodecanodioico, ácido nitro brasílico, ácido nitro tetradecanodioico, ácido nitro pentadecanodioico, ácido nitro hexadecanodioico, ácido nitro heptadecanodioico, ácido nitro octadecanodioico, ácido nitro nonadecanodioico o ácido nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos; o (2) ácido 2-nitro subérico, ácido 2-nitro azelaico, ácido 2-nitro sebácico, ácido 2-nitro undecanodioico, ácido 2-nitro dodecanodioico, ácido 2-nitro brasílico, ácido 2-nitro tetradecanodioico, ácido 2-nitro pentadecanodioico, ácido 2-nitro hexadecanodioico, ácido 2-nitro heptadecanodioico, ácido 2-nitro octadecanodioico, ácido 2-nitro nonadecanodioico o ácido 2-nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos.

[3] El método según [1] o [2], en donde las condiciones eficaces comprenden un intervalo de temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 200°C, en donde "aproximadamente" significa el número indicado $\pm 10\%$.

[4] El método según uno cualquiera de [1] a [3], en donde las condiciones eficaces comprenden una presión inicial de 0-68,05 atm (0-1000 psi).

35 [5] El método según uno cualquiera de [1] a [4], que comprende además añadir al menos un catalizador en estado sólido al recipiente de reacción.

[6] El método según [5], en donde al menos un catalizador en estado sólido es una zeolita, alúmina, fosfato de silicio y aluminio, circonita sulfatada, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de niobio, carbonato de hierro, carburo de calcio o combinaciones de los mismos.

[7] El método según uno cualquiera de [1] a [6], en donde las condiciones eficaces comprenden un proceso por lotes con un tiempo de residencia en el recipiente de reacción de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas, en donde "aproximadamente" significa el número indicado $\pm 10\%$.

45 [8] El método según uno cualquiera de [1] a [7], en donde las condiciones eficaces comprenden un proceso por lotes con un tiempo de residencia en el recipiente de reacción de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 6 horas, en donde "aproximadamente" significa el número indicado $\pm 10\%$.

50 [9] El método según uno cualquiera de [1] a [6], en donde las condiciones eficaces comprenden un proceso continuo.

[10] El método según [9], en donde el proceso continuo comprende la adición continua de residuos plásticos y ácido nítrico acuoso al recipiente de reacción y la eliminación continua de los productos de descomposición.

55 [11] El método según uno cualquiera de [1] a [10], que comprende además aislar los productos de descomposición.

[12] El método según [11], en donde los productos de descomposición se aíslan mediante la eliminación de los productos insolubles.

[13] El método según [12], en donde la eliminación de los productos insolubles se realiza mediante filtración.

60 [14] El método según uno cualquiera de [1] a [13], que comprende además la evaporación del disolvente.

65

Breve descripción de los dibujos

- Las realizaciones ejemplares se ilustran en las figuras referenciadas. Se pretende que las realizaciones y figuras descritas en la presente memoria se consideren ilustrativas en lugar de restrictivas.
- 5 La Figura 1 representa un diagrama esquemático de un sistema de reactor para la descomposición de los residuos plásticos contaminados.
- 10 La Figura 2 representa un cromatograma de un producto de oxidación de una película de PE que muestra ácidos dibásicos en forma de ésteres.
- La Figura 3A – Figura 3B representan curvas de TGA que contrastan los patrones de descomposición térmica de muestras de resina (Figura 3A) con LDPE puro y película de PE de desecho (Figura 3B).
- 15 La Figura 4 representa curvas de DSC que contrastan los comportamientos cristalinos de las películas de PE de desecho y los productos de resina.
- La Figura 5 representa un diagrama de flujo del proceso de reciclaje químico.
- 20 La Figura 6 representa un reactor de reciclaje químico de reactor de tanque agitado continuo (CSTR).
- La Figura 7 representa un tren de reactores de tanque agitado continuo para el reciclaje químico.
- La Figura 8 representa un reactor de separación por gravedad para reciclaje químico.
- 25 La Figura 9 representa un reactor de flujo tapón con tiempo de residencia prolongado para reciclaje químico.
- La Figura 10 representa un reactor de tornillo para reciclaje químico.
- 30 La Figura 11 representa una unidad de separación básica para la separación de un producto sólido de un agente oxidante acuoso.
- La Figura 12 representa una unidad de separación para la separación de un producto sólido de un agente oxidante acuoso.
- 35 La Figura 13 representa una unidad de separación con centrifugación y filtración y reintroducción del agente oxidante al reactor.
- La Figura 14 representa una unidad de separación con centrifugación y reintroducción del agente oxidante al reactor.
- 40 La Figura 15 representa una unidad de separación sin evaporación ni concentración.
- La Figura 16 representa una unidad de separación para la separación directa del producto y el agente oxidante.
- 45 La Figura 17 representa una unidad de separación con filtración y secado combinados en una sola etapa.
- La Figura 18 representa una unidad de absorción básica para la captura del gas de reacción y su conversión nuevamente en agente oxidante.
- 50 La Figura 19 representa un híbrido de reactor-unidad de absorción.
- La Figura 20 representa un condensador de reflujo de depurado del gas catalizador.
- 55 La Figura 21 representa un diagrama de flujo de un método para convertir polietileno en un producto de reacción.
- Las Figuras 22A, B y C representan una tabla que muestra los diversos ácidos dicarboxílicos detectados mediante cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas (LCMS) en un producto de reacción.
- 60 La Figura 23 representa un gráfico que muestra el análisis de ésteres metílicos de ácidos dicarboxílicos en un producto de reacción.
- La Figura 24 representa un gráfico que muestra el rendimiento de ácidos dicarboxílicos a diferentes temperaturas.
- 65

Descripción detallada de la invención

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece esta invención.

5 A menos que se indique lo contrario, o que esté implícito en el contexto, los siguientes términos y frases incluyen los significados proporcionados a continuación. A menos que se indique explícitamente lo contrario, o que resulte evidente del contexto, los términos y frases siguientes no excluyen el significado que el término o frase haya adquirido en la técnica al que pertenece. A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un
10 experto en la técnica a la que pertenece esta invención.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "que comprende" o "comprende" se usa en referencia a composiciones, métodos, sistemas, artículos de fabricación y componentes respectivos de los mismos, que
15 son útiles para una realización, pero abiertos a la inclusión de elementos no especificados, ya sean útiles o no. Los expertos en la técnica entenderán que, en general, los términos utilizados en la presente memoria generalmente tienen la intención de ser términos "abiertos" (por ejemplo, el término "que incluye" debe interpretarse como "que incluye pero no se limita a", el término "que tiene" debe interpretarse como "que tiene al menos", el término "incluye" debe interpretarse como "incluye pero no se limita a", etc.). Tal y como se utiliza
20 en la presente memoria, el término "que comprende" o "comprende" significa que también pueden estar presentes otros elementos además de los elementos definidos presentados. El uso de "que comprende" indica inclusión más que limitación. Aunque el término abierto "que comprende" como sinónimo de términos tales como que incluye, que contiene, o que tiene, se usa en la presente memoria para describir y reivindicar la invención, la presente invención, o realizaciones de la misma, pueden describirse alternativamente usando
25 términos alternativos tales como "que consiste en" o "que consiste esencialmente en".

A menos que se indique lo contrario, los términos "un" y "una" y "el" y referencias similares utilizadas en el contexto de la descripción de una realización particular de la solicitud (especialmente en el contexto de las reivindicaciones) pueden interpretarse que cubren tanto el singular como el plural. La enumeración de intervalos
30 de valores en la presente memoria simplemente pretende servir como un método abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que cae dentro del intervalo. A menos que se indique lo contrario en la presente memoria, cada valor individual se incorpora a la memoria descriptiva como si se enumerara individualmente en la presente memoria. Todos los métodos descritos en la presente memoria se pueden realizar en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en la presente memoria o que el
35 contexto lo contradiga claramente. El uso de todos y cada uno de los ejemplos, o lenguaje ejemplar (por ejemplo, "tal como") proporcionado con respecto a ciertas realizaciones en la presente memoria pretende simplemente iluminar mejor la solicitud y no plantea una limitación en el alcance de la solicitud que de otro modo se reivindica. La abreviatura, "p. ej." se deriva del latín *exempli gratia*, y se utiliza en la presente memoria para indicar un ejemplo no limitante. Por lo tanto, la abreviatura "p. ej." es sinónimo del término "por ejemplo".
40 Ningún lenguaje en la memoria descriptiva debe interpretarse como que indica algún elemento no reivindicado esencial para la práctica de la solicitud.

"Opcional" u "opcionalmente" significa que la circunstancia descrita posteriormente puede ocurrir o no, de modo que la divulgación incluye casos donde la circunstancia ocurre y casos en los que no.
45

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "sustituido" se refiere a la sustitución independiente de uno o más (normalmente 1, 2, 3, 4 o 5) de los átomos de hidrógeno en el resto sustituido con sustituyentes seleccionados independientemente del grupo de sustituyentes enumerados a continuación en la definición de "sustituyentes" o especificados de otro modo. En general, un sustituyente distinto de hidrógeno puede ser cualquier sustituyente que pueda unirse a un átomo de la fracción dada que se especifica que está sustituida. Ejemplos de sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, acilo, acilamino, aciloxi, aldehído, alicíclico, alifático, alcanosulfonamido, alcanosulfonilo, alcarilo, alquenilo, alcoxi, alcoxycarbonilo, alquilo, alquilamino, alquilcarbanoílo, alquileno, alquilideno, alquiltios, alquinilo, amida, amido, amino, amidina, aminoalquilo, aralquilo, aralquilsulfonamido, arenosulfonamido, arenosulfonilo, aromático, arilo, arilamino, arilcarbanoílo, ariloxi, azido, carbanoílo, carbonilo, carbonilos incluyendo cetonas, carboxi, carboxilatos, CF₃, ciano (CN), cicloalquilo, cicloalquilenilo, éster, éter, haloalquilo, halógeno, halógeno, heteroarilo, heterociclilo, hidroxí, hidroxialquilo, imino, iminocetona, cetona, mercapto, nitro, oxaalquilo, oxo, oxoalquilo, fosforilo (incluyendo fosfonato y fosfinato), grupos sililo, sulfonamido, sulfonilo (incluyendo sulfato, sulfamoílo y sulfonato), tioles y restos ureido, cada uno de los cuales también puede estar opcionalmente sustituido o sin sustituir. En algunos casos, dos sustituyentes, junto con el (los) carbono(s) al que están unidos, pueden formar un anillo. En algunos casos, dos o más sustituyentes, junto con el (los) carbono(s) al que están unidos, pueden formar uno o más anillos.
50
55
60

Se pueden proteger los sustituyentes según sea necesario y se puede emplear cualquiera de los grupos protectores comúnmente utilizados en la técnica. Se pueden encontrar ejemplos no limitantes de grupos protectores, por ejemplo, en Greene and Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 44th. Ed., Wiley & Sons, 2006.
65

El término "carboxi" se refiere al radical -C(O)O-. Cabe señalar que los compuestos descritos en la presente memoria que contienen un resto carboxi pueden incluir derivados protegidos de los mismos, es decir, en los que el oxígeno está sustituido con un grupo protector. Los grupos protectores adecuados para restos carboxi incluyen bencilo, terc-butilo, metilo, etilo y similares. El término "carboxilo" se refiere a -COOH.

5 El término "polímero" se refiere a una sustancia, compuesto químico o mezcla de compuestos, que tiene una estructura molecular que consiste principal o totalmente en un gran número de unidades similares (por ejemplo, unidades monoméricas) unidas entre sí. De los cuales, el polímero lineal también se llama de cadena lineal porque consiste en una larga cadena de enlaces carbono-carbono; el polímero ramificado tiene ramificaciones a intervalos irregulares a lo largo de la cadena polimérica; el polímero reticulado contiene ramificaciones que conectan las cadenas poliméricas mediante enlaces covalentes, iónicos o de hidrógeno; polímero opcionalmente sustituido es un polímero que contiene una funcionalidad en puntos aleatorios a lo largo de la cadena principal de hidrocarburos donde uno o más de los átomos de hidrógeno unidos a la cadena principal pueden estar, pero no es necesario que estén sustituidos con un sustituyente seleccionado independientemente del grupo de sustituyentes proporcionados en la presente memoria en la definición de "sustituyentes" o especificados de otro modo. Se dice que dichos polímeros están opcionalmente sustituidos porque generalmente no muestran un patrón de sustitución regular a lo largo de la cadena principal; el polímero de adición se forma añadiendo monómeros a una cadena polimérica en crecimiento; el polímero de condensación se forma cuando una pequeña molécula se condensa durante la reacción de polimerización; el homopolímero se forma mediante polimerización de un solo monómero; el copolímero se forma mediante polimerización de más de un monómero; el polímero sintético se sintetiza mediante reacciones químicas; el polímero natural se origina en la naturaleza y puede extraerse; el biopolímero es producido por organismos vivos, modificados o naturales; los polímeros orgánicos son polímeros que contienen átomos de carbono en el esqueleto principal de la cadena polimérica.

25 El término "oligómero" se refiere a una sustancia, compuesto químico o mezcla de compuestos que tiene una estructura molecular que consiste principal o totalmente en un número reducido de unidades similares (por ejemplo, unidades monoméricas) unidas entre sí.

30 El término "plástico" se refiere a un material sintético que comprende una amplia gama de polímeros orgánicos tales como poliolefinas, poliésteres, poliamidas, etc., que pueden moldearse mientras son suaves y después configurarse en una forma rígida, semielástica o elástica.

35 El término "aproximadamente" significa el número indicado $\pm 10\%$. Por ejemplo, "aproximadamente 100" significa 90-110, inclusive.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar métodos que proporcionen la descomposición de residuos plásticos contaminados que superen las limitaciones de los métodos y sistemas conocidos.

40 Con referencia a la Figura 1, se muestra un sistema de reactor para descomponer los residuos de plástico contaminados, donde números similares representan partes similares.

45 Con referencia a la Figura 1, al menos un agente oxidante (1) y los residuos plásticos contaminados (2) entran al Reactor 1, que después se calienta a la temperatura deseada. Durante la reacción, los contenidos se agitan o revuelven y los vapores se condensan nuevamente como líquido. Los gases (3) que escapan por el condensador son canalizados hacia un sistema de reducción (8) para regenerar el agente oxidante (5). Los demás gases residuales (4) se purifican. La corriente de producto acuoso (6), que lleva los ácidos dibásicos, entra a la Destilación 1, donde el agente oxidante se destila y se recoge en el Enriquecedor. El agente oxidante (5) y el agente oxidante (7) se combinan en el Enriquecedor, que ajusta el agente oxidante (9) a la concentración inicial deseada. Cerca del final de la destilación, una suspensión (10) de ácidos dibásicos y agente oxidante residual se transfiere al Reactor 2, donde se añade metanol (11) para la esterificación. La corriente de producto (12), que lleva los ésteres dibásicos, el exceso de metanol y el agente oxidante residual, entra a la Destilación 2, donde se separan los tres tipos de salidas (13, 14, 15). El sistema de reactor mostrado en la Figura 1 puede modificarse para adaptarse a procesos por lotes, continuos, sustancialmente continuos y/o semicontinuos.

55 En diversas realizaciones, el equipo que se puede utilizar en los métodos (procesos) y/o sistemas descritos en la presente memoria incluye reactores, tuberías, etc. convencionales. Los equipos son adecuados y económicos para su uso en plantas de proceso que pueden ser grandes o pequeñas.

60 La presente invención proporciona un método según las reivindicaciones 1 a 14. El método puede comprender además la producción de al menos un primer gas de escape. El método puede comprender además la recogida y regeneración del agente oxidante. El método puede comprender además transferir la mezcla de descomposición a una primera unidad de destilación. El método puede comprender además eliminar al menos una porción del agente oxidante de la mezcla de descomposición para formar una suspensión de descomposición. La suspensión de descomposición puede comprender al menos un compuesto que contiene al menos un grupo carboxilo; y al menos un agente oxidante residual. El al menos un compuesto que contiene

al menos un grupo carboxilo puede ser al menos un ácido orgánico. El método puede comprender además transferir la suspensión de descomposición a un segundo recipiente de reacción. El método puede comprender además añadir al menos un alcohol al segundo recipiente de reacción para formar una mezcla de reacción de esterificación; y someter la mezcla de reacción de esterificación a condiciones eficaces para formar una mezcla de productos de esterificación. La mezcla de productos de esterificación puede comprender al menos un agente oxidante residual, al menos un alcohol y al menos un éster. El método puede comprender además transferir la mezcla de productos de esterificación a una segunda unidad de destilación. El método puede comprender además separar la mezcla de productos de esterificación en la segunda unidad de destilación en una corriente residual de agente oxidante residual, una corriente de éster y una corriente de alcohol. La corriente de éster puede comprender al menos un ácido orgánico en al menos una forma de éster. El método puede comprender además añadir al menos un catalizador en estado sólido al primer recipiente de reacción. El método puede comprender opcionalmente añadir al menos un catalizador en estado sólido al primer recipiente de reacción. El método puede incluir añadir al menos un catalizador en estado sólido al primer recipiente de reacción.

En algunas realizaciones, el método comprende además añadir al menos un catalizador en estado sólido al recipiente de reacción. En algunas realizaciones, el método comprende añadir opcionalmente al menos un catalizador en estado sólido al recipiente de reacción. En algunas realizaciones, el método puede incluir añadir al menos un catalizador en estado sólido al recipiente de reacción. En algunas realizaciones, las condiciones comprenden un intervalo de temperatura; un intervalo de presión inicial de un gas; y un tiempo de residencia en el recipiente de reacción.

En algunas realizaciones, las condiciones comprenden un intervalo de temperatura; un intervalo de presión inicial de un gas; y un tiempo de residencia en el recipiente de reacción.

En algunas realizaciones, el método se selecciona del grupo que consiste en un proceso por lotes, un proceso continuo, un proceso sustancialmente continuo y un proceso semicontinuo.

También se describe en la presente memoria un sistema para descomponer los residuos plásticos contaminados, que comprende: un primer recipiente de reacción; un condensador; una unidad de reducción; una unidad de enriquecimiento; una primera unidad de destilación; un segundo recipiente de reacción; y una segunda unidad de destilación; en donde el primer recipiente de reacción está conectado al condensador y a la primera unidad de destilación; el condensador está conectado a la unidad de reducción y al primer recipiente de reacción; la unidad de reducción está conectada a la unidad de enriquecimiento; la unidad de enriquecimiento está conectada a la unidad de reducción; la primera unidad de destilación está conectada a la unidad de enriquecimiento y al segundo recipiente de reacción; el segundo recipiente de reacción está conectado a la segunda unidad de destilación; y la segunda unidad de destilación está conectada al segundo recipiente de reacción.

Recipiente de reacción

Los ejemplos no limitantes de un recipiente de reacción (por ejemplo, reactores, reactores revestidos de vidrio, matraces de vidrio, recipientes y similares en los que se realizan los métodos y/o procesos de la presente invención) adecuados para su uso en los procesos y/o métodos de la invención son reactores generalmente cerrados (no abiertos a la atmósfera circundante) y, opcionalmente, presurizables; los tipos no limitantes de reactores presurizables cerrados adecuados para, en particular, procesos por lotes, procesos continuos, procesos sustancialmente continuos o procesos semicontinuos según la invención incluyen reactores y autoclaves de Parr Instrument Company, Amar Equipments, Buchiglas and Berghof. En algunas realizaciones, el recipiente de reacción está presurizado. En algunas realizaciones, el recipiente de reacción no está presurizado.

En algunas realizaciones, el recipiente de reacción es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en reactor, matraz de vidrio, reactor revestido de vidrio y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, los tipos relevantes de recipientes de reacción para llevar a cabo los procesos por lotes o procesos continuos, procesos sustancialmente continuos o procesos semicontinuos incluyen recipientes de reacción dispuestos sustancialmente en vertical en los que los residuos plásticos contaminados y cualquier reactivo/material adicional (por ejemplo, gases, líquidos, sólidos) en cuestión pueden estar contenidos y en los cuales se pueden introducir gases, de forma continua o a intervalos, bajo presión o a presión ambiental a través de una o más entradas, puertos, válvulas o similares situados en o cerca del fondo de, y/o en otras localizaciones a lo largo del recipiente de reacción; dichos recipientes de reacción, que pueden tener de manera adecuada, pero opcional, un espacio superior o volumen libre, pueden ser esencialmente cilíndricos, tubulares o de cualquier otra forma apropiada. En algunas realizaciones, los recipientes de reacción para llevar a cabo los procesos por lotes o procesos continuos, procesos sustancialmente continuos o procesos semicontinuos incluyen reactores dispuestos sustancialmente en horizontal.

En procesos por lotes, procesos continuos, procesos sustancialmente continuos o procesos semicontinuos generalmente es deseable, cuando sea posible, provocar la mezcla de los residuos plásticos contaminados y

cualquier reactivo/material adicional (por ejemplo, gases, líquidos, sólidos) y cualquier fase sólida y cualquier fase líquida y cualquier fase gaseosa que pueda estar presente en el recipiente de reacción. En algunas realizaciones, la mezcla se puede lograr adecuadamente mediante agitación mecánica, aunque puede ser aplicable la agitación del recipiente de reacción en su conjunto u otros medios para provocar la mezcla. En algunas realizaciones, la mezcla se puede lograr adecuadamente mediante recirculación por medio de una bomba, rueda impulsora, raspador giratorio o similar.

Se puede suministrar calor a la mezcla de reacción y/o al sistema de reacción (por ejemplo, los residuos plásticos contaminados y cualquier reactivo/material adicional (por ejemplo, gases, líquidos, sólidos) y cualquier fase sólida y cualquier fase líquida y cualquier fase gaseosa que pueda estar presente en el reactor) mediante cualquier método adecuado. Los ejemplos no limitantes incluyen sumergir el recipiente de reacción en un baño de calentamiento apropiado (que comprende, por ejemplo, un aceite, una sal fundida o una mezcla de sales fundidas, vapor sobrecalentado, etc.); por medio de un tubo térmicamente conductor (normalmente metálico) que se enrolla alrededor del exterior del recipiente de reacción y/o se sumerge en el propio medio de reacción y a través del cual se pasa aceite adecuadamente caliente, vapor sobrecalentado o similar; o de manera similar, por medio de uno o más elementos de calentamiento de resistencia eléctrica enrollados alrededor del exterior del recipiente de reacción y/o sumergidos en el medio de reacción; por una manta calefactora; o por medio de un reactor encamisado como se conoce en la técnica. Otros métodos de calentamiento aplicables incluyen el calentamiento por inducción (por ejemplo, de la carcasa de un reactor metálico) y el calentamiento por microondas.

En algunas realizaciones, la reacción se lleva a cabo en un proceso por lotes. En otras realizaciones, la reacción se lleva a cabo en un proceso continuo.

En un proceso por lotes, se añade al reactor un agente oxidante (es decir, ácido nítrico acuoso) antes de que comience el calentamiento y la agitación. Cuando el reactor alcanza la temperatura deseada, se añade el plástico (por ejemplo, polietileno) y se deja que la reacción continúe con agitación durante el tiempo deseado. Por ejemplo, el agente oxidante (es decir, óxido nítrico acuoso) se somete a reflujo en el recipiente de reacción utilizando un condensador durante el proceso. Una vez completada la reacción, se deja enfriar el reactor y la mezcla de reacción (que comprende corrientes líquidas y sólidas) se filtra, por ejemplo, a través de papel de filtro, un tamiz, embudo Buchner o similares. La corriente sólida comprende el plástico sin reaccionar o que no ha reaccionado completamente. La corriente líquida comprende ácido nítrico diluido, ácidos dicarboxílicos disueltos y otros compuestos tales como ácidos dicarboxílicos nitro sustituidos. En algunas realizaciones, la corriente líquida se calienta después y el agente oxidante (es decir, ácido nítrico acuoso) y el agua se separan de los ácidos dicarboxílicos mediante destilación.

En un proceso continuo, la cantidad inicial deseada de agente oxidante (es decir, ácido nítrico acuoso) se añade al reactor antes de que comience el calentamiento y la agitación. Cuando el reactor alcanza la temperatura deseada, se añade el plástico (por ejemplo, polietileno). Después, la válvula de salida del recipiente de reacción se abre y se ajusta de modo que la cantidad de producto que sale del recipiente de reacción tenga un caudal constante que sea aproximadamente el mismo que las cantidades de plástico y agente oxidante que se añaden al recipiente de reacción, manteniendo así aproximadamente una cantidad constante de reactivos y productos en el recipiente de reacción durante el proceso. En algunas realizaciones, el agente oxidante (es decir, ácido nítrico acuoso) se somete a reflujo en el recipiente de reacción usando un condensador durante el proceso. En algunas realizaciones, las muestras se toman a intervalos de tiempo, se enfrían y se filtran, por ejemplo, a través de papel de filtro, con un tamiz, embudo Buchner o similares. La corriente líquida comprende ácido nítrico diluido, ácidos dicarboxílicos disueltos y otros compuestos tales como ácidos dicarboxílicos nitro sustituidos. En algunas realizaciones, la corriente líquida se calienta después y el agente oxidante (es decir, ácido nítrico acuoso) y el agua se separan de los ácidos dicarboxílicos mediante destilación.

Intervalo de temperatura

En algunas realizaciones, el intervalo de temperatura es de 60°C a 200°C. En algunas realizaciones, el intervalo de temperatura en el recipiente de reacción es de 60°C a 200°C. En algunas realizaciones, el recipiente de reacción es el primer recipiente de reacción.

En algunas realizaciones, el intervalo de temperatura es de 60°C a 200°C, de 60°C a 175°C, de 60°C a 150°C, de 60°C a 125°C, de 60°C a 100°C, de 60°C a 90°C, de 60°C a 80°C, o de 60°C a 70°C.

En algunas realizaciones, el intervalo de temperatura es de 60°C a 200°C, de 70°C a 200°C, de 80°C a 200°C, de 90°C a 200°C, de 100°C a 200°C, de 100°C a 200°C, de 120°C a 200°C, de 130°C a 200°C, de 140°C a 200°C, de 150°C a 200°C, de 160°C a 200°C, de 170°C a 200°C, de 180°C a 200°C, o de 190°C a 200°C.

Intervalo de presión inicial de un gas

En algunas realizaciones, la presión inicial del gas es de 0 atm a 68,05 atm (1000 psi). En algunas realizaciones, la presión inicial del gas en el recipiente de reacción es de 0 atm a 68,05 atm (1000 psi). En algunas

ES 3 024 966 T3

realizaciones, el recipiente de reacción es el primer recipiente de reacción.

5 En algunas realizaciones, la presión inicial del gas es de 0 atm a 61,24 atm (900 psi), de 0 atm a 54,44 atm (800 psi), de 0 atm a 47,63 atm (700 psi), de 0 atm a 40,83 atm (600 psi), de 0 atm a 34,02 atm (500 psi), 0 atm a 27,21 atm (400 psi), 0 atm a 20,41 atm (300 psi), 0 atm a 13,61 atm (200 psi) o 0 atm a 6,81 atm (100 psi).

Tiempo de residencia en el recipiente de reacción

10 En algunas realizaciones, el tiempo de residencia en el recipiente de reacción es uno seleccionado del grupo que consiste en de 30 minutos a 30 horas, menos de 30 minutos y más de 30 horas. En algunas realizaciones, el recipiente de reacción es el primer recipiente de reacción.

15 En algunas realizaciones, el tiempo de residencia en el recipiente de reacción es de 30 minutos a 30 horas, de 30 minutos a 29 horas, de 30 minutos a 28 horas, de 30 minutos a 27 horas, de 30 minutos a 26 horas, de 30 minutos a 25 horas, de 30 minutos a 24 horas, de 30 minutos a 23 horas, de 30 minutos a 22 horas, de 30 minutos a 21 horas, de 30 minutos a 20 horas, de 30 minutos a 19 horas, de 30 minutos a 18 horas, de 30 minutos a 17 horas, de 30 minutos a 16 horas, de 30 minutos a 15 horas, de 30 minutos a 14 horas, de 30 minutos a 13 horas, de 30 minutos a 12 horas, de 30 minutos a 11 horas, de 30 minutos a 10 horas, de 30 minutos a 9 horas, de 30 minutos a 8 horas, de 30 minutos a 7 horas, de 30 minutos a 6 horas, de 30 minutos a 5 horas, de 30 minutos a 4 horas, de 30 minutos a 3 horas, de 30 minutos a 2 horas o de 30 minutos a 1 hora.

20 En algunas realizaciones, el tiempo de residencia en el recipiente de reacción es 30 minutos, 25 minutos, 20 minutos, 15 minutos, 10 minutos o 5 minutos.

25 En algunas realizaciones, el tiempo de residencia en el recipiente de reacción es 30 horas, 35 horas, 40 horas, 45 horas, 50 horas, 55 horas, 60 horas, 65 horas, 70 horas o 75 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia en el recipiente de reacción es de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de residencia en el recipiente de reacción es de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 6 horas.

30 El recipiente de reacción para un proceso por lotes puede ser el Reactor 1 (por ejemplo, el Reactor 1 como se identifica en la Figura 1). El recipiente de reacción puede ser un primer recipiente de reacción. El recipiente de reacción puede ser el Reactor 2 (por ejemplo, el Reactor 2 como se identifica en la Figura 1). Efectos del tiempo, temperatura, presión y concentración.

35 Se obtienen diferentes productos y cantidades de productos dependiendo del tiempo, temperatura y presión de la reacción. En general, se obtienen más ácidos dicarboxílicos de cadena más larga con tiempos de reacción más cortos y menos ácidos dicarboxílicos de cadena más larga con tiempos de reacción más largos. Se obtienen cantidades mayores de ácido oxálico con tiempos de reacción más cortos y temperaturas de reacción más bajas (por ejemplo, a 100°C frente a 110°C frente a 120°C). Las condiciones de reacción suaves dan ácido oxálico como el producto de reacción principal. El ácido oxálico es el producto principal a 100°C con tiempos de reacción de menos de 6 h. El ácido oxálico se produce en grandes cantidades con tiempos de reacción cortos, incluso a temperaturas elevadas. Véase, los Ejemplos.

45 También se obtienen diferentes productos y cantidades de productos dependiendo de la concentración de ácido nítrico y de la proporción de polietileno a ácido nítrico. Por ejemplo, cuando se utiliza ácido nítrico acuoso al 70 % en peso como disolvente, el producto se enriquece con ácidos dicarboxílicos de C₄-C₉. Con ácido nítrico acuoso al 50 y 60 % en peso, las reacciones son significativamente más lentas y el producto comprende más ácido oxálico y cantidades significativamente mayores de ácidos dicarboxílicos de C₁₀-C₁₅. Una proporción mayor de ácido nítrico a polietileno da mayores cantidades de ácidos dicarboxílicos de C₄-C₉ y menores cantidades de ácido oxálico y ácidos dicarboxílicos de cadena más larga. Cuanto mayor sea la concentración de ácido nítrico, más rápida será la reacción. Cuanto más rápida es la reacción, más se descomponen los ácidos dicarboxílicos de cadena larga en ácidos dicarboxílicos de C₄-C₉. La cantidad de ácido oxálico disminuye con tiempos de reacción más largos y condiciones más duras. Véase, los Ejemplos.

55 También se obtienen diferentes productos y cantidades de productos dependiendo de la presión de la reacción. A concentraciones de ácido nítrico más bajas y presión más alta, se obtiene un mayor rendimiento de ácidos dicarboxílicos y comparado con reacciones realizadas a presión atmosférica y concentraciones de ácido nítrico más altas. Por ejemplo, ácido nítrico acuoso al 70 % en peso, una proporción en peso de polietileno a ácido nítrico de 1:10, un tiempo de reacción de 6 horas, 150°C y presión atmosférica dieron un rendimiento de ácido dicarboxílico del 29 %, mientras que ácido nítrico acuoso al 25 % en peso, una proporción en peso de polietileno a ácido nítrico de 1:10, un tiempo de reacción de 6 horas, 150°C y una presión de 34,02 atm (500 psi) dieron un rendimiento de ácido dicarboxílico del 42 %, con cantidades notablemente mayores de ácidos dicarboxílicos de cadena más corta. Véase, los Ejemplos.

65

Catalizador en estado sólido

En algunas realizaciones, el al menos un catalizador en estado sólido se selecciona del grupo que consiste en zeolita, alúmina, fosfato de silicio y aluminio, circonita sulfatada, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de circonio, 5 óxido de niobio, carbonato de hierro, carburo de calcio y combinaciones de los mismos.

Residuos plásticos contaminados

Según la presente invención, los residuos plásticos contienen polietileno. En diversas realizaciones, sin limitación, los residuos plásticos pueden estar contaminados por residuos no plásticos y pueden obtenerse de al menos una de las siguientes fuentes: residuos urbanos o desechos marinos.

El término "residuos urbanos", comúnmente conocido como basura, desperdicios, desechos o porquerías, se refiere a un tipo de residuo que consiste en diversos elementos que son desechados por el público. La composición de los residuos sólidos urbanos puede comprender varios tipos de residuos y puede variar de un municipio a otro y también puede cambiar con el tiempo. En algunas realizaciones, los residuos sólidos urbanos pueden comprender además al menos otro tipo de residuo tales como residuos biodegradables, materiales reciclables, residuos inertes, residuos eléctricos y electrónicos, residuos compuestos, residuos plásticos contaminados y combinaciones de los mismos.

El término "desechos marinos" se refiere al tipo de residuos creados por el hombre que se han liberado deliberada o accidentalmente en un lago, río, mar, océano, canal o vía fluvial. En algunos casos, los desechos marinos pueden mezclarse con materiales naturales (por ejemplo, madera flotante, algas marinas, microorganismos, etc.). En algunas realizaciones, los desechos marinos comprenden al menos un residuo 25 plástico contaminado.

El término "residuo plástico contaminado" se refiere a cualquier plástico y/o material plástico que se usa y/o produce y posteriormente se desecha, en donde el plástico y/o material plástico se mezcla o contamina con al menos un material no plástico. En diversas realizaciones, los residuos plásticos contaminados comprenden al menos un material plástico; y al menos un material no plástico. En diversas realizaciones, los residuos plásticos contaminados consisten en al menos un material plástico; y al menos un material no plástico. En diversas realizaciones, los residuos plásticos contaminados consisten esencialmente en al menos un material plástico; y al menos un material no plástico.

Los ejemplos no limitantes de residuos biodegradables incluyen residuos de alimentos y cocina, residuos verdes, papel, etc. Los ejemplos no limitantes de materiales reciclables incluyen papel, cartón, vidrio, botellas, frascos, latas de hojalata, latas de aluminio, papel de aluminio, metales, ciertos plásticos, telas, ropa, neumáticos, baterías, etc. Ejemplos no limitantes de residuos inertes incluyen residuos de construcción y demolición, tierra, rocas, escombros, arena, hormigón. Ejemplos no limitantes de residuos eléctricos y electrónicos incluyen aparatos eléctricos, bombillas, lavadoras, televisores, ordenadores, pantallas, teléfonos móviles, despertadores, relojes, etc. Ejemplos no limitantes de residuos compuestos incluyen ropa de desecho, juguetes, etc.

Material plástico

En diversas realizaciones, el material plástico comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en película plástica, espuma plástica, envases de plástico, bolsas de plástico, envoltura de plástico y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el material plástico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en película plástica, espuma plástica, envases de plástico, bolsas de plástico, envoltorios de plástico y combinaciones de los mismos.

Según la presente invención, los residuos plásticos contienen polietileno. En diversas realizaciones, el material plástico comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polietileno (PE), polietileno de muy baja densidad, polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno reticulado, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno reticulado de alta densidad, polietileno de alto peso molecular, polietileno de peso molecular ultra bajo, polietileno de peso molecular ultra alto y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el material plástico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polietileno, polietileno de muy baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno reticulado, polietileno de alta densidad, polietileno reticulado de alta densidad, polietileno de alto peso molecular, polietileno de peso molecular ultra bajo, polietileno de peso molecular ultra alto y combinaciones de los mismos.

Material no plástico

En el sentido más amplio, el material no plástico es cualquier material que no sea plástico o un material plástico. Los ejemplos no limitantes de materiales no plásticos incluyen materiales orgánicos no plásticos, materiales

inorgánicos, fluidos (fluidos no plásticos), etc. En diversas realizaciones, el material no plástico comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en material orgánico no plástico, material inorgánico, fluido y combinaciones de los mismos.

5 *Material orgánico no plástico*

En algunas realizaciones, el material orgánico no plástico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en material vegetal, material animal, material de algas, material de bacterias, material de hongos, material de virus, material biológico, material de celulosa, material a base de celulosa, material que contiene celulosa y combinaciones de los mismos.

Tal y como se usa en la presente memoria, el término "material biológico" se refiere a un material que se origina, toma, aísla, deriva y/u obtiene de un organismo biológico.

15 En algunas realizaciones, el material orgánico no plástico es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en material derivado de plantas, material derivado de animales, material derivado de algas, material derivado de bacterias, material derivado de hongos, material basado en virus, material derivado de biológicos y combinaciones de los mismos.

20 En algunas realizaciones, el material orgánico no plástico es al menos uno de material a base de celulosa. En algunas realizaciones, el al menos un material a base de celulosa es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en materiales a base de papel, papel, cartón, madera, madera contrachapada, fibras vegetales, textiles, telas y combinaciones de los mismos.

25 *Material inorgánico*

En el sentido más amplio, el término "material inorgánico" generalmente se refiere a materiales que no son compuestos orgánicos o materiales orgánicos. Ejemplos no limitantes de materiales inorgánicos incluyen rocas, minerales, vidrio, cerámica, metales, etc.

30 *Fluidos*

Los ejemplos no limitantes de fluidos incluyen agua, hidrocarburos, fluidos sintéticos, fluidos de origen natural, ácidos, bases o fluidos biológicos, o cualquier mezcla o combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el fluido es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agua, hidrocarburos, fluidos sintéticos, fluidos de origen natural, ácidos, bases, fluidos biológicos y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de agua incluyen agua salada, agua de mar, agua dulce, agua recuperada, agua reciclada o agua residual, o cualquier mezcla o combinación de las mismas.

En algunas realizaciones, el agua es al menos una seleccionada del grupo que consiste en agua salada, agua de mar, agua dulce, agua recuperada, agua reciclada, agua residual y combinaciones de las mismas.

45 *Mezcla de descomposición (solo con fines ilustrativos)*

La mezcla de descomposición puede comprender una fase sólida y una fase líquida.

La fase sólida puede comprender al menos una seleccionada del grupo que consiste en oligómero, polímero y combinaciones de los mismos.

La fase sólida puede comprender además al menos un catalizador en estado sólido. La fase sólida puede comprender opcionalmente al menos un catalizador en estado sólido. La fase sólida puede incluir al menos un catalizador en estado sólido.

La fase líquida puede comprender al menos un compuesto que comprende al menos un grupo carboxilo. En diversas realizaciones, la fase líquida comprende al menos un compuesto que contiene al menos un grupo carboxilo.

El al menos un compuesto que comprende al menos un grupo carboxilo puede ser al menos un ácido orgánico. En diversas realizaciones, el al menos un compuesto que contiene al menos un grupo carboxilo es al menos un ácido orgánico.

El al menos un ácido orgánico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido orgánico opcionalmente sustituido, ácido orgánico sustituido y ácido orgánico no sustituido.

El al menos un ácido orgánico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido monocarboxílico, ácido dicarboxílico, ácido policarboxílico y combinaciones de los mismos.

5 El al menos un ácido monocarboxílico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido monocarboxílico opcionalmente sustituido, ácido monocarboxílico sustituido, ácido monocarboxílico no sustituido y combinaciones de los mismos.

10 El al menos un ácido dicarboxílico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico opcionalmente sustituido, ácido dicarboxílico sustituido, ácido dicarboxílico no sustituido y combinaciones de los mismos.

15 El al menos un ácido policarboxílico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido policarboxílico opcionalmente sustituido, ácido policarboxílico sustituido, ácido policarboxílico no sustituido y combinaciones de los mismos.

El al menos un ácido orgánico puede ser al menos un ácido α,ω -dicarboxílico.

20 El al menos un ácido α,ω -dicarboxílico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido α,ω -dicarboxílico opcionalmente sustituido, ácido α,ω -dicarboxílico sustituido, ácido α,ω -dicarboxílico no sustituido y combinaciones de los mismos.

25 El al menos un ácido orgánico puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y combinaciones de los mismos.

30 El al menos un ácido orgánico se puede seleccionar del grupo que consiste en ácido succínico al 5-50 %, ácido glutárico al 5-50 %, ácido adípico al 5-50 %, ácido pimélico al 5-50 %, ácido subérico al 0-30 %, ácido azelaico al 0-30 %, ácido sebácico al 0-20 %, ácido undecanodioico al 0-10 %, ácido dodecanodioico al 0-10 % y combinaciones de los mismos.

La mezcla de descomposición puede comprender una composición que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y combinaciones de los mismos.

35 La mezcla de descomposición puede comprender una composición que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico al 5-50 %, ácido glutárico al 5-50 %, ácido adípico al 5-50 %, ácido pimélico al 5-50 %, ácido subérico al 0-30 %, ácido azelaico al 0-30 %, ácido sebácico al 0-20 %, ácido undecanodioico al 0-10 %, ácido dodecanodioico al 0-10 % y combinaciones de los mismos.

40 La mezcla de descomposición puede comprender:

a. ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico y ácido azelaico, o las sales o ésteres de los mismos, y

45 b. al menos uno de ácido oxálico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido 2-octenodioico, ácido 2-nonenodioico, ácido 2-decenodioico y ácido 2-undecenodioico, o las sales o ésteres de los mismos.

50 La mezcla de descomposición puede comprender: a. el ácido succínico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 18 % en peso, el ácido glutárico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 8 a aproximadamente un 28 % en peso, el ácido adípico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 29 % en peso, el ácido pimélico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 20 % en peso, y el ácido azelaico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 8 a aproximadamente un 13 % en peso, o una cantidad equivalente de las sales o ésteres de los mismos, y b. si está presente, el ácido oxálico puede estar presente en una cantidad de hasta un 10 % en peso, si está presente, el ácido subérico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 9 a aproximadamente un 20 % en peso, si está presente, el ácido sebácico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 % en peso, si está presente, el ácido undecanodioico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 8 % en peso, si está presente, el ácido dodecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 5 % en peso, si está presente, el ácido tridecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 4 % en peso, si está presente, el ácido tetradecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 2 % en peso, y si está presente, el ácido pentadecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 0,4 % en peso, o una cantidad equivalente de las sales o ésteres de los mismos.

55

60

65

La mezcla de descomposición puede comprender:

- 5 a. el ácido succínico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 11 % en peso, el ácido glutárico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 15 a aproximadamente un 18 % en peso, el ácido adípico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 16 a aproximadamente un 18 % en peso, el ácido pimélico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 15 a aproximadamente un 17 % en peso, y el ácido azelaico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 12 % en peso, o una cantidad equivalente de las sales o ésteres de los mismos, y
- 10 b. si está presente, el ácido oxálico puede estar presente en una cantidad de hasta un 10 % en peso, si está presente, el ácido subérico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 13 a aproximadamente un 15 % en peso, si está presente, el ácido sebácico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 9 % en peso, si está presente, el ácido undecanodioico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 3 a aproximadamente un 6 % en peso, si está presente, el ácido dodecanodioico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 3 % en peso, si está presente, el ácido tridecanodioico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 0,5 a aproximadamente un 1,5 % en peso, si está presente, el ácido tetradecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 0,2 % en peso, y si está presente, el ácido pentadecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 0,2 % en peso, o una cantidad equivalente de las sales o ésteres de los mismos.

25 La mezcla de descomposición puede comprender: a. el ácido succínico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 40 % en peso, el ácido glutárico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 8 a aproximadamente un 27 % en peso, el ácido adípico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 29 % en peso, el ácido pimélico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 20 % en peso, y el ácido azelaico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 13 % en peso, o una cantidad equivalente de las sales o ésteres de los mismos, y b. si está presente, el ácido oxálico puede estar presente en una cantidad de hasta un 10 % en peso, si está presente, el ácido subérico puede estar presente en una cantidad de aproximadamente un 4 a aproximadamente un 20 % en peso, si está presente, el ácido sebácico puede estar presente hasta aproximadamente un 10 % en peso, si está presente, el ácido undecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 8 % en peso, si está presente, el ácido dodecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 5 % en peso, si está presente, el ácido tridecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 4 % en peso, si está presente, el ácido tetradecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 2 % en peso, y si está presente, el ácido pentadecanodioico puede estar presente hasta aproximadamente un 0,4 % en peso, o una cantidad equivalente de las sales o ésteres de los mismos.

40 La mezcla de descomposición puede comprender además:

- 45 c. al menos uno de ácido 2-nitro subérico, ácido 2-nitro azelaico, ácido 2-nitro sebácico, ácido 2-nitro undecanodioico, ácido 2-nitro dodecanodioico, ácido 2-nitro brasílico, ácido 2-nitro tetradecanodioico, ácido 2-nitro pentadecanodioico, ácido 2-nitro hexadecanodioico, ácido 2-nitro heptadecanodioico, ácido 2-nitro octadecanodioico, ácido 2-nitro nonadecanodioico y ácido 2-nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos.

50 El al menos un ácido dicarboxílico de C₈-C₂₀ sustituido con un solo grupo nitro puede ser ácido nitro subérico, ácido nitro azelaico, ácido nitro sebácico, ácido nitro undecanodioico, ácido nitro dodecanodioico, ácido nitro brasílico, ácido nitro tetradecanodioico, ácido nitro pentadecanodioico, ácido nitro hexadecanodioico, ácido nitro heptadecanodioico, ácido nitro octadecanodioico, ácido nitro nonadecanodioico o ácido nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos. El ácido dicarboxílico de C₈-C₂₀ puede ser el ácido 2-nitro subérico, ácido 2-nitro azelaico, ácido 2-nitro sebácico, ácido 2-nitro undecanodioico, ácido 2-nitro dodecanodioico, ácido 2-nitro brasílico, ácido 2-nitro tetradecanodioico, ácido 2-nitro pentadecanodioico, ácido 2-nitro hexadecanodioico, ácido 2-nitro heptadecanodioico, ácido 2-nitro octadecanodioico, ácido 2-nitro nonadecanodioico o ácido 2-nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos. El al menos un ácido dicarboxílico de C₈-C₂₀ sustituido con un solo grupo nitro puede estar presente en hasta un 1 % en peso en la mezcla de descomposición.

60 La fase líquida puede comprender una composición que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico y combinaciones de los mismos.

65 La fase líquida puede comprender una composición que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico al 5-50 %, ácido glutárico al 5-50 %, ácido adípico al 5-50 %, ácido pimélico al 5-50 %, ácido subérico al 0-30 %, ácido azelaico al 0-30 %, ácido sebácico al 0-20 %, ácido undecanodioico al

0-10 %, ácido dodecanodioico al 0-10 % y combinaciones de los mismos.

El método puede comprender además separar el al menos un ácido orgánico.

- 5 Los ejemplos no limitantes de técnicas de separación incluyen destilación simple, destilación fraccionada, destilación azeotrópica, co-destilación, cristalización fraccionada, cristalización estándar, liofilización, extracción con fluidos supercríticos, extracción con disolventes, precipitación y combinaciones de las mismas. La separación se puede llevar a cabo mediante al menos uno seleccionado del grupo que consiste en
 10 destilación simple, destilación fraccionada, destilación azeotrópica, co-destilación, cristalización fraccionada, cristalización estándar, liofilización, extracción con fluido supercrítico, extracción con disolvente, precipitación y combinaciones de los mismos.

Esterificación

- 15 Sin estar ligado a ninguna teoría, se plantea la hipótesis de que la conversión de al menos un compuesto que contiene al menos un grupo carboxilo (por ejemplo, un ácido orgánico) de una forma ácida a una forma de éster se produce mediante un proceso comúnmente conocido en la técnica como esterificación. En algunas realizaciones, la conversión del al menos un compuesto que contiene al menos un grupo carboxilo de una forma ácida a una forma de éster se realiza en condiciones de esterificación. En algunas realizaciones, los
 20 ácidos dicarboxílicos están al menos parcialmente en forma de ésteres.

En algunas realizaciones, el método comprende además convertir el al menos un ácido orgánico en al menos un éster correspondiente. En algunas realizaciones, al menos un éster correspondiente es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en éster metílico, éster etílico, éster propílico, éster isopropílico, éster
 25 butílico, éster isobutílico, éster sec-butílico, éster terc-butílico, éster pentílico y éster hexílico, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el al menos un éster correspondiente es un éster metílico. En algunas realizaciones, la conversión se lleva a cabo mediante esterificación o esterificación.

En algunas realizaciones, el método comprende además combinar el al menos un ácido orgánico con al menos un alcohol para formar una mezcla de esterificación; y someter la mezcla de esterificación a condiciones eficaces para formar al menos un éster. Se puede usar cualquier condición de esterificación adecuada conocida
 30 en la técnica para formar el al menos un éster. Por ejemplo, el al menos un ácido orgánico se puede mezclar con al menos un alcohol y la mezcla se puede calentar para provocar la esterificación. Se puede añadir un ácido mineral como un catalizador.

En algunas realizaciones, el al menos un alcohol es al menos uno seleccionado de un grupo que consiste en alcohol lineal, alcohol ramificado, alcohol cíclico y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el al menos un alcohol es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, hexanol y combinaciones de los mismos.
 40 En algunas realizaciones, el al menos un alcohol es un alcohol de C₁-C₁₀. En algunas realizaciones, el al menos un alcohol es un alcohol de C₁-C₄. En algunas realizaciones, el al menos un alcohol es metanol.

En algunas realizaciones, el al menos un ácido orgánico está independientemente en al menos una forma de éster. En algunas realizaciones, el al menos un éster o forma de éster es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en éster metílico, éster etílico, éster propílico, éster isopropílico, éster butílico, éster isobutílico, éster sec-butílico, éster terc-butílico, éster pentílico y éster hexílico, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el al menos una forma de éster o éster es un éster metílico.
 45

En algunas realizaciones, el al menos un ácido orgánico está en una forma de éster. En algunas realizaciones, los ácidos α,ω -dicarboxílicos están en una forma de éster. En algunas realizaciones, el ácido succínico está en una forma de éster. En algunas realizaciones, el ácido glutárico está en una forma de éster. En algunas realizaciones, el ácido adípico está en una forma de éster. En algunas realizaciones, el ácido pimélico está en una forma de éster. En algunas realizaciones, el ácido subérico está en una forma de éster. En algunas realizaciones, el ácido azelaico está en una forma de éster. En algunas realizaciones, el ácido undecanodioico está en una forma de éster. En algunas realizaciones, el ácido dodecanodioico está en una forma de éster.
 50
 55

En algunas realizaciones, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico y el ácido azelaico están cada uno independientemente en una forma de éster.
 60

En algunas realizaciones, el ácido oxálico, el ácido subérico, el ácido sebácico, el ácido undecanodioico, el ácido dodecanodioico, el ácido tridecanodioico, el ácido tetradecanodioico, el ácido pentadecanodioico, el ácido 2-octenodioico, el ácido 2-nonenodioico, el ácido 2-decenodioico y el ácido 2-undecenodioico están independientemente en una forma de éster.
 65

En algunas realizaciones, el ácido 2-nitro subérico, ácido 2-nitro azelaico, ácido 2-nitro sebácico, ácido 2-nitro

undecanodioico, ácido 2-nitro dodecanodioico, ácido 2-nitro brasilico, ácido 2-nitro tetradecanodioico, ácido 2-nitro pentadecanodioico, ácido 2-nitro hexadecanodioico, ácido 2-nitro heptadecanodioico, ácido 2-nitro octadecanodioico, ácido 2-nitro nonadecanodioico y ácido 2-nitro icosanodioico están independientemente en una forma de éster.

5 En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico de C_8 - C_{20} sustituido con un solo grupo nitro está en una forma de éster. En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico de C_8 - C_{20} sustituido con un solo grupo nitro en la forma de un éster es ácido nitro subérico, ácido nitro azelaico, ácido nitro sebácico, ácido nitro undecanodioico, ácido nitro dodecanodioico, ácido nitro brasilico, ácido nitro tetradecanodioico, ácido nitro pentadecanodioico,
10 ácido nitro hexadecanodioico, ácido nitro heptadecanodioico, ácido nitro octadecanodioico, ácido nitro nonadecanodioico o ácido nitro icosanodioico. En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico de C_8 - C_{20} es ácido 2-nitro subérico, ácido 2-nitro azelaico, ácido 2-nitro sebácico, ácido 2-nitro undecanodioico, ácido 2-nitro dodecanodioico, ácido 2-nitro brasilico, ácido 2-nitro tetradecanodioico, ácido 2-nitro pentadecanodioico, ácido 2-nitro hexadecanodioico, ácido 2-nitro heptadecanodioico, ácido 2-nitro octadecanodioico, ácido 2-nitro nonadecanodioico o ácido 2-nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos. En algunas realizaciones,
15 la forma de éster se selecciona del grupo que consiste en monoéster, diéster, multiéster, diéster mixto, multiéster mixto y combinaciones de los mismos.

20 El término "multiéster" tal y como se usa en la presente memoria se refiere a un éster formado mediante la conversión de más de un grupo carboxilo de una forma ácida a una forma de éster en condiciones de esterificación.

25 En algunas realizaciones, la forma de éster comprende un α,ω -diéster, ácido α,ω -dicarboxílico opcionalmente sustituido, o ácido α,ω -dicarboxílico sustituido, ácido α,ω -dicarboxílico no sustituido y combinaciones de los mismos.

30 En algunas realizaciones, el al menos un éster comprende succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo, adipato de dimetilo, pimelato de dimetilo, suberato de dimetilo, azelato de dimetilo, sebacato de dimetilo, undecanodioato de dimetilo, dodecanodioato de dimetilo, oxalato de dimetilo, tridecanodioato de dimetilo, tetradecanodioato de dimetilo, pentadecanodioato de dimetilo, 2-octendioato de dimetilo, 2-nonendioato de dimetilo, 2-decendioato de 2-dimetilo, 2-undecendioato de dimetilo, 2-nitro suberato de dimetilo, 2-nitro azelato de dimetilo, 2-nitro sebacato de dimetilo, 2-nitro undecanodioato de dimetilo, 2-nitro dodecanodioato de dimetilo, 2-nitro brasilato de dimetilo, 2-nitro heptadecanodioato de dimetilo, 2-nitro octadecanodioato de dimetilo, 2-nitro tetradecanodioato de dimetilo, 2-nitro pentadecanodioato de dimetilo, 2-nitro hexadecanodioato de dimetilo, 2-nitro heptadecanodioato, 2-nitro suberato de dimetilo, 2-nitro sebacato de dimetilo, 2-nitro undecanodioato de dimetilo, 2-nitro dodecanodioato de dimetilo, 2-nitro tetradecanodioato de dimetilo y 2-nitro pentadecanodioato de dimetilo y combinaciones de los mismos.

40 En algunas realizaciones, el al menos un éster correspondiente comprende succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo, adipato de dimetilo, pimelato de dimetilo, suberato de dimetilo, azelato de dimetilo, sebacato de dimetilo, undecanodioato de dimetilo, dodecanodioato de dimetilo y combinaciones de los mismos.

45 En algunas realizaciones, el al menos un éster comprende succinato de dimetilo al 5-50 %, glutarato de dimetilo al 5-50 %, adipato de dimetilo al 5-50 %, pimelato de dimetilo al 5-50 %, suberato de dimetilo al 0-30 %, azelato de dimetilo al 0-30 %, sebacato de dimetilo al 0-20 %, undecanodioato de dimetilo al 0-10 %, dodecanodioato de dimetilo al 0-10 % y combinaciones de los mismos.

50 En algunas realizaciones, el al menos un éster correspondiente comprende succinato de dimetilo al 5-50 %, glutarato de dimetilo al 5-50 %, adipato de dimetilo al 5-50 %, pimelato de dimetilo al 5-50 %, suberato de dimetilo al 0-30 %, azelato de dimetilo al 0-30 %, sebacato de dimetilo al 0-20 %, undecanodioato de dimetilo al 0-10 %, dodecanodioato de dimetilo al 0-10 % y combinaciones de los mismos.

55 En algunas realizaciones, la mezcla de esterificación comprende una composición que comprende al menos uno de succinato de dimetilo, glutarato de dimetilo, adipato de dimetilo, pimelato de dimetilo, suberato de dimetilo, azelato de dimetilo, sebacato de dimetilo, undecanodioato de dimetilo, dodecanodioato de dimetilo y combinaciones de los mismos.

60 En algunas realizaciones, la mezcla de esterificación comprende una composición que comprende al menos uno de succinato de dimetilo al 5-50 %, glutarato de dimetilo al 5-50 %, adipato de dimetilo al 5-50 %, pimelato de dimetilo al 5-50 %, suberato de dimetilo al 0-30 %, azelato de dimetilo al 0-30 %, sebacato de dimetilo al 0-20 %, undecanodioato de dimetilo al 0-10 %, dodecanodioato de dimetilo al 0-10 % y combinaciones de los mismos.

65 En algunas realizaciones, la mezcla de esterificación comprende al menos uno de succinato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 18 % en peso, glutarato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 8 a aproximadamente un 28 % en peso, adipato de dimetilo en una cantidad de

aproximadamente un 10 a aproximadamente un 29 % en peso, pimelato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 20 % en peso y azelato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 8 a aproximadamente un 13 % en peso, y combinaciones de los mismos.

5 En algunas realizaciones, la mezcla de esterificación comprende al menos uno de oxalato de dimetilo en una cantidad de hasta un 10 % en peso, suberato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 9 a aproximadamente un 20 % en peso, sebacato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 10 % en peso, undecanodioato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 8 % en peso, dodecanodioato de dimetilo hasta aproximadamente un 5 % en peso, tridecanodioato de dimetilo hasta aproximadamente un 4 % en peso, tetradecanodioato de dimetilo hasta aproximadamente un 2 % en peso y pentadecanodioato de dimetilo hasta aproximadamente un 0,4 % en peso, y combinaciones de los mismos.

15 En algunas realizaciones, la mezcla de esterificación comprende al menos uno de succinato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 40 % en peso, glutarato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 8 a aproximadamente un 27 % en peso, adipato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 29 % en peso, pimelato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 20 % en peso y azelato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 13 % en peso, y combinaciones de los mismos.

20 En algunas realizaciones, la mezcla de esterificación comprende al menos uno de oxalato de dimetilo en una cantidad de hasta un 10 % en peso, suberato de dimetilo en una cantidad de aproximadamente un 4 a aproximadamente un 20 % en peso, sebacato de dimetilo hasta aproximadamente un 10 % en peso, undecanodioato de dimetilo hasta aproximadamente un 8 % en peso, dodecanodioato de dimetilo hasta aproximadamente un 5 % en peso, tridecanodioato de dimetilo hasta aproximadamente un 4 % en peso, tetradecanodioato de dimetilo hasta aproximadamente un 2 % en peso y pentadecanodioato de dimetilo hasta aproximadamente un 0,4 % en peso, y combinaciones de los mismos.

30 En algunas realizaciones, el método comprende además separar el al menos un éster correspondiente. En algunas realizaciones, la separación se lleva a cabo mediante destilación. En algunas realizaciones, la separación del al menos un éster correspondiente se lleva a cabo mediante destilación. En algunas realizaciones, la destilación es al menos una seleccionada del grupo que consiste en destilación simple, destilación fraccionada, destilación al vacío, destilación azeotrópica, co-destilación y combinaciones de las mismas.

35 En algunas realizaciones, el método comprende además convertir el al menos un compuesto que contiene al menos un grupo carboxilo de la forma éster a una forma ácida (por ejemplo, convertir la forma de éster nuevamente a la forma ácida). En algunas realizaciones, la conversión de la forma de éster a la forma ácida se realiza en condiciones de hidrólisis de éster.

40 *Sales*

45 En algunas realizaciones, los métodos comprenden además convertir el al menos un ácido dicarboxílico en al menos una sal correspondiente. En algunas realizaciones, la al menos una sal correspondiente se prepara mediante la reacción con una base para formar la sal iónica del al menos un ácido dicarboxílico. Las bases incluyen, pero no se limitan a, sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos y otros iones metálicos. Los iones ejemplares incluyen aluminio, calcio, litio, magnesio, potasio, sodio y cinc en sus valencias habituales. Los iones orgánicos incluyen aminas terciarias protonadas y cationes de amonio cuaternario, incluyendo en parte, trimetilamina, dietilamina, N,N'-dibenciletilendiamina, cloroprocaína, colina, dietanolamina, etilendiamina, meglumina (N-metilglucamina) y procaína.

50 En algunas realizaciones, los ácidos dicarboxílicos se convierten en sales de metales alcalinos. En algunas realizaciones, los ácidos dicarboxílicos están al menos parcialmente en la forma de una sal de metal alcalino. Las sales de metales alcalinos se pueden preparar haciendo reaccionar los ácidos dicarboxílicos con un hidróxido de metal alcalino. Los hidróxidos de metales alcalinos ejemplares incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio. Las sales de metales alcalinos ejemplares de los ácidos dicarboxílicos incluyen las sales de sodio, potasio y litio.

60 En algunas realizaciones, el ácido oxálico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido 2-octenodioico, ácido 2-nonenodioico, ácido 2-decenodioico y ácido 2-undecenodioico están independientemente en la forma de una sal de metal alcalino.

65 En algunas realizaciones, el ácido 2-nitro subérico, ácido 2-nitro azelaico, ácido 2-nitro sebácico, ácido 2-nitro undecanodioico, ácido 2-nitro dodecanodioico, ácido 2-nitro brasílico, ácido 2-nitro tetradecanodioico, ácido 2-nitro pentadecanodioico, ácido 2-nitro hexadecanodioico, ácido 2-nitro heptadecanodioico, ácido 2-nitro octadecanodioico, ácido 2-nitro nonadecanodioico y ácido 2-nitro icosanodioico están en la forma de una sal

de metal alcalino.

En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico de C_8 - C_{20} sustituido con un solo grupo nitro está en la forma de una sal de metal alcalino. En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico de C_8 - C_{20} sustituido con un solo grupo nitro es el ácido nitro subérico, ácido nitro azelaico, ácido nitro sebácico, ácido nitro undecanodioico, ácido nitro dodecanodioico, ácido nitro brasílico, ácido nitro tetradecanodioico, ácido nitro pentadecanodioico, ácido nitro hexadecanodioico, ácido nitro heptadecanodioico, ácido nitro octadecanodioico, ácido nitro nonadecanodioico y ácido nitro icosanodioico en la forma de una sal de metal alcalino. En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico de C_8 - C_{20} es el ácido 2-nitro subérico, ácido 2-nitro azelaico, ácido 2-nitro sebácico, ácido 2-nitro undecanodioico, ácido 2-nitro dodecanodioico, ácido 2-nitro brasílico, ácido 2-nitro tetradecanodioico, ácido 2-nitro pentadecanodioico, ácido 2-nitro hexadecanodioico, ácido 2-nitro heptadecanodioico, ácido 2-nitro octadecanodioico, ácido 2-nitro nonadecanodioico o ácido 2-nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos.

También se describe en la presente memoria, con fines ilustrativos únicamente, un sistema que combina polietileno (definición proporcionada al final del documento) con un agente oxidante (definición proporcionada al final del documento) en un reactor para descomponer el polietileno en producto (definición proporcionada al final del documento) y reciclar el agente oxidante. El sistema comprende múltiples unidades y tiene como objetivo lograr una alta conversión de polietileno, baja producción de residuos y minimizar la composición del agente oxidante. Además del agente oxidante, se puede utilizar un catalizador (definición proporcionada al final del documento) en el proceso para mejorar la velocidad de reacción o el rendimiento del producto. Los componentes principales del sistema incluyen un reactor, una unidad de recuperación y regeneración del gas de reacción (definición proporcionada al final del documento), una unidad de recuperación del producto y una unidad de concentración del agente oxidante. Este proceso se puede ejecutar en múltiples modos de operación: por lotes, semilotes y continuo. El diseño del proceso será diferente según el modo de operación.

Esta divulgación define el sistema completo de reciclaje químico de polietileno que actualmente no existe comercialmente. El proceso de reciclaje químico descrito en la presente memoria es único y aborda un enorme problema de residuos plásticos al desviar el polietileno de los vertederos. Este proceso transforma el polietileno en un producto que se puede utilizar para aplicaciones industriales de valor añadido (por ejemplo, materiales de alto rendimiento, polímeros, fibras, plásticos biodegradables, pinturas y revestimientos, lubricantes, adhesivos, fragancias, productos para el cuidado de la piel, etc.) que sirven como sustituto directo de los intermedios químicos existentes o como nuevos intermedios químicos.

En la bibliografía existente, se han realizado intentos para convertir polietileno en compuestos químicos tales como ácidos dicarboxílicos. BACKSTROM et al. ("Trash to Treasure: Microwave-Assisted Conversion of Polyethylene to Functional Chemicals", *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH*, vol. 56, no. 50, 11 December 2017 (2017-12-11), pages 14814-14821, XP05561 0048, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04091), Pifer et al. ("Chemical Recycling of Plastics to Useful Organic Compounds by Oxidative Degradation," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 37, Issue 23; pp. 3306-3308, 1998) así como Remias et al. ("Oxidative Chemical Recycling of Polyethene," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, Vol. 3, Issue 7; pp. 627-629, 2000) han convertido polietileno de baja densidad y alta densidad en productos químicos valiosos, incluyendo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido pimélico. Sin embargo, dichos métodos implican el uso de gases reactivos (es decir, óxido nítrico) en autoclaves presurizados y sugieren desafíos a mayor escala debido a los altos gastos operativos y de capital. El sistema y el método descritos en la presente memoria pueden producir productos químicos valiosos, tales como los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente, a partir de polietileno utilizando métodos de reflujo con un agente oxidante industrialmente común (por ejemplo, ácido nítrico). Aunque Garaeva et al. ("Composition, Properties, and Application of Products Formed in Oxidation of Polyethylene by Nitric Acid," *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 83, Issue 1; pp. 97-101, 2010) han intentado el reflujo de ácido nítrico con polietileno, el grupo de investigación produjo una producción mayoritaria de ácidos nitro carboxílicos, que son menos valiosos y tienen menos aplicaciones industriales en comparación con los ácidos dicarboxílicos no nitrados, tales como los que se pueden producir como se describe en la presente memoria.

En esta divulgación, el polietileno es un polímero con muchas unidades de carbono repetidas que se descompone continuamente en segmentos más cortos y se funcionalizan (por ejemplo, las cadenas de carbono pueden oxidarse formando ácidos dicarboxílicos o ácidos monocarboxílicos). El suceso de escisión continúa a medida que el agente oxidante despolimeriza los polímeros de cadena larga en especies de cadena gradualmente más corta hasta que la longitud de la cadena alcanza un intervalo de longitud terminal y ya no se descompone (por ejemplo, ácidos dicarboxílicos de C_2 - C_9). Alternativamente, el proceso de reacción se puede controlar para detener prematuramente el suceso de escisión para lograr longitudes de cadena que sean más largas que el intervalo de longitud terminal. Estas diversas longitudes de cadena se consideran colectivamente producto. Para permitir la reacción del polietileno en el producto, se añade una cantidad adecuada de agente oxidante para descomponer el polímero en las longitudes de cadena deseadas y el agente oxidante debería estar en una concentración adecuada, así como en una proporción de polietileno a agente oxidante para producir cantidades de producto lo suficientemente grandes para su aplicación comercial. Los

procesos y equipos descritos en esta divulgación permiten el control sobre el proceso para permitir la conversión de polietileno en producto, incluyendo especies de reacción terminales y/u otras especies de longitudes de cadena deseadas.

5 Tanto el proceso general como las unidades individuales se optimizan para convertir económicamente el polietileno en producto y minimizar el uso de agente oxidante y catalizador. El equipo para el reciclaje químico de polietileno está diseñado para optimizar las métricas de rendimiento del proceso dentro de esa unidad (por ejemplo, el reactor está diseñado para maximizar la conversión de polietileno, las unidades de separación están diseñadas para recuperar el agente oxidante y reciclarlo de nuevo al reactor, y la unidad de absorción para recuperar el gas de reacción y regenerar el agente oxidante). Estas unidades están diseñadas para minimizar el uso de energía y se combinan en un sistema de proceso que recupera y reutiliza el agente oxidante y el catalizador para minimizar la cantidad recuperada en el proceso. Este proceso también está diseñado para minimizar el residuo en las fases gaseosa y líquida. En general, este proceso puede mejorar significativamente la economía de producción del producto y al mismo tiempo desviar el polietileno de las corrientes de residuos (por ejemplo, los vertederos y el océano), extendiendo la vida útil del carbono. Además, el uso de polietileno para el producto reduce el uso de materia prima petroquímica que se usa convencionalmente para fabricar el producto.

Método para convertir polietileno en un producto de reacción

20 En la presente memoria se describe un método/proceso para convertir polietileno en un producto de reacción, o "producto", utilizando un agente oxidante y condiciones de funcionamiento específicas (por ejemplo, temperaturas entre 60°C y 200°C). Se trata de una reacción química que se controla en un reactor. El problema es que el agente oxidante se convierte parcialmente en un gas de reacción que sale del reactor en la fase gaseosa. Para que el proceso sea económico, este gas de reacción se convierte de nuevo en el agente oxidante y se recicla al reactor. El producto y el agente oxidante que permanecen en la fase líquida se eliminan del reactor y se separa el producto. Esta divulgación detalla soluciones para separar, recuperar y reciclar el agente oxidante, así como para recuperar el producto.

30 En un método para la descomposición del polietileno 500 como se muestra en la Figura 21, el polietileno y un agente oxidante se suministran a y reaccionan en un reactor para producir un gas de reacción y un producto de reacción 510. El gas de reacción se suministra a una unidad de absorción para recuperar el agente oxidante del gas de reacción 520. El agente oxidante recuperado de la unidad de absorción se recicla después al reactor 530 para mejorar la economía del proceso de descomposición. El producto de reacción se puede suministrar a una unidad de separación para separar el producto y el agente oxidante. El agente oxidante recuperado de la unidad de separación también se puede reciclar al reactor.

Sistema que utiliza un agente oxidante para descomponer el polietileno en producto y recicla el agente oxidante (solo con fines ilustrativos)

40 En la Figura 5 se muestra una ilustración simplificada del flujo de proceso 100 para un proceso de reciclaje químico. El proceso principal para producir productos consiste en cuatro unidades clave: el reactor (React.) 120, la regeneración del agente oxidante en una unidad de absorción (Abs.) 140, la unidad de separación del producto/agente oxidante 160 para separar el agente oxidante y el producto (Evap.) en dos corrientes separadas, y después una unidad 170 para concentrar el agente oxidante nuevamente a las concentraciones necesarias para el reactor 120, lo que permite el reciclado. El reactor químico 120 descompone el polietileno en producto. Las métricas clave para la reacción son las cantidades relativas del polietileno al agente oxidante alimentadas al reactor 120, la concentración del agente oxidante en la fase acuosa y las otras variables del proceso como presión, temperatura, mezcla y tiempo de residencia. Además, se puede alimentar un catalizador al reactor 120 para acelerar la conversión del polietileno en producto. La cantidad relativa de polietileno en masa con respecto al agente oxidante en masa añadido al reactor 120, así como la concentración del agente oxidante, determinan las velocidades de reacción y la conversión del polietileno en producto, y también el tipo de reactor químico utilizado. Para un reactor de tanque agitado, la cantidad de polietileno con respecto al agente oxidante en base a la masa puede estar en el intervalo de (por ejemplo, de 1:3 a 1:100, por ejemplo, de 1:10 a 1:100, por ejemplo, de 1:3 a 1:50, por ejemplo, de 1:3 a 1:25, por ejemplo, de 1:3 a 10, por ejemplo, de 1:3 a 1:5).

55 En la Figura 5, la sección del reactor 121 del proceso está resaltada y dentro del recuadro con una línea discontinua. Dos corrientes de alimentación marcadas como 1 y 2 contienen el polietileno y el agente oxidante, respectivamente. Son posibles muchos tipos, geometrías y configuraciones de reactores diferentes, así como también la forma en que se añaden las corrientes de alimentación al reactor. Una vez en el reactor 120, el polietileno y el agente oxidante reaccionan a temperaturas elevadas (por ejemplo, de 60°C a 200°C, por ejemplo, de 75°C a 150°C, por ejemplo, de 100°C a 125°C), produciendo un gas de reacción. El gas de reacción, así como el agente oxidante volatilizado y las gotitas de líquido/sólido arrastradas saldrán por la parte superior del reactor 120 [corriente 3] y pueden entrar en una unidad de condensación (Cond.) 150 o directamente en la unidad de absorción 140. El propósito de la unidad de condensación 150 es condensar cualquier líquido volatilizado si el proceso se ejecuta alrededor del punto de ebullición del agente oxidante (por ejemplo, cualquier vapor líquido evaporado se enfriará en el condensador y se enviará de nuevo al reactor) [corriente 7]. Los gases

no condensables continuarán hasta la alimentación de la unidad de absorción 140 [corriente 8]. La unidad de absorción 140 estará diseñada para convertir cualquier gas de reacción nuevamente en el agente oxidante. Una etapa intermedia será oxidar completamente el gas de reacción utilizando aire, oxígeno enriquecido u oxígeno puro (por ejemplo, convirtiendo NO en NO₂). La corriente de aire, oxígeno enriquecido u oxígeno puro se alimentará a la unidad de absorción 140 o se mezclará con el gas de reacción [corriente 8] antes de alimentarse a la unidad de absorción 140. También es posible que se añada aire u oxígeno enriquecido directamente al reactor 120. El gas de reacción que se puede regenerar directamente de nuevo en el agente oxidante fluye hacia arriba por la columna de absorción que está llena de diferentes materiales o bandejas estructuradas internas, entrando en contacto con una fase líquida que se alimenta a la parte superior de la columna de absorción [corriente 15]. El gas de reacción se absorbe en la fase líquida (por ejemplo, NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄ se absorben en agua), reaccionando y convirtiéndose de nuevo en el agente oxidante (por ejemplo, HNO₃). Este agente oxidante recuperado y regenerado en la corriente 9 se puede enviar directamente de nuevo al reactor 120 o enviarse a la unidad 170 utilizada para concentrar el agente oxidante (por ejemplo, mezclado con la corriente 18). El gas que sale de la unidad de absorción [corriente 12] contendrá cantidades muy pequeñas del gas de reacción y se puede emitir a la atmósfera o enviar a unidades adicionales para eliminar cualquier VOCs o para reducir aún más la concentración del gas de reacción.

En la parte inferior del reactor 120, se retira líquido [corriente 4] y se puede enviar directamente a la sección de separación (Evap.) 160 para separar el producto (por ejemplo, del 1 % en peso al 20 % en peso de ácido dicarboxílico) del agente oxidante o enviarlo a otras unidades antes de la separación (como un separador líquido-líquido 130 u otro reactor). El caso de tener una unidad de separación líquido-líquido intermedia (L/L Sep.) 130 antes de la unidad de separación 160 se muestra en la Figura 5. El propósito de la unidad de separación líquido-líquido 130 es permitir el reciclado de la fase separada de polietileno sin reaccionar o parcialmente reaccionado que es un sólido o un líquido. La unidad de separación líquido-líquido 130 podría ser un recipiente diseñado para permitir que dos o más fases de densidad diferente se separen y después eliminar cada una de las fases individualmente (por ejemplo, la fase de baja densidad se elimina de la parte superior del recipiente y la fase de alta densidad se elimina de la parte inferior del recipiente). El polietileno sin reaccionar o parcialmente reaccionado [corriente 5] se reciclará de nuevo al reactor [corriente 13] o se enviará en la corriente 14 a otra unidad o se purgará del sistema para evitar la acumulación de cualquier inerte o especie que no reaccione. La unidad de separación líquido-líquido 130 puede ser un recipiente separador, un dispositivo de tipo centrífuga (ciclón o hidrociclón), un dispositivo mecánico como una centrífuga de flujo continuo, entre otros. La unidad de separación líquido-líquido 130 también puede incorporar filtración para eliminar cualquier sólido o modificaciones adicionales para manejar sólidos que puedan ingresar al proceso en forma de contaminación en el polietileno (por ejemplo, el recipiente de separación puede estar diseñado para tres o más fases (gas, líquido de baja densidad, líquido de alta densidad y sólidos de alta densidad).

La corriente de producto del reactor 120 y la unidad de separación líquido-líquido [corriente 6] contienen principalmente producto y agente oxidante. Esta corriente se envía a la unidad de separación (Evap.) 160 para separar el producto del agente oxidante. Esto se puede hacer en etapas simples o múltiples y utilizando diferentes principios físicos. Por ejemplo, la corriente 6 podría enviarse a un evaporador donde el agente oxidante se vaporiza [corriente 18] y el producto [corriente 19] permanece líquido, aprovechando los diferentes puntos de ebullición de las especies. El tipo de evaporador podría ser un evaporador de película barrida, un evaporador de película descendente, un evaporador de circulación forzada o un evaporador instantáneo, por ejemplo. El grado de separación puede variar. En un caso, todo el material de bajo punto de ebullición se elimina haciendo que el producto forme un sólido (por ejemplo, se elimina todo el Agente Oxidante), recuperando casi todo el Agente Oxidante. Esto mejoraría la economía general y podría simplificar el almacenamiento y transporte del producto. Ejemplos de tipos de equipos que permiten la separación completa de todo el producto en forma sólida de la corriente 6:

1. evaporador híbrido de película barrida con componentes internos para evitar la acumulación de sólidos y transportar los sólidos fuera del equipo como un transportador de tornillo, y
2. secador por pulverización donde se evapora todo el líquido volátil y el agente oxidante activo. Esto también puede incluir la opción en la que se elimina parte del líquido volátil en la corriente 6 en el equipo descrito anteriormente, concentrando la corriente de producto (por ejemplo, se elimina el 25-90 % del líquido volátil en la corriente 6) y después la corriente de producto concentrada se envía a un secador por pulverización, o secador de lecho fluidizado, o secador de tambor rotatorio) donde se elimina el líquido restante.

La unidad de separación 160 también podría ser un cristizador, donde los productos se solidifican y se separan mediante filtración o alguna otra técnica. La unidad de separación 160 también podría ser una unidad de extracción donde la corriente 18 se pone en contacto con otro líquido en el que el producto es soluble, pero en el que el agente oxidante es insoluble.

La corriente de agente oxidante vaporizado o separado que sale de la unidad de separación 160 [corriente 18] se puede reciclar directamente al reactor 120 (por ejemplo, conectada y mezclada con las corrientes 21 o 10) o el agente oxidante puede necesitar ser concentrado en una unidad separada. Esta unidad podría ser una

unidad de destilación (Dest.) 170 donde la fase acuosa se separa parcialmente del agente oxidante y se elimina [corriente 17], concentrando el agente oxidante a una concentración necesaria para ser reciclado al reactor 120 (por ejemplo, del 45 % en peso al 95 % en peso, por ejemplo, del 50 % en peso al 75 % en peso) [corriente 16]. Esta sección de concentración puede ser una columna de destilación con diferentes componentes internos o relleno, o una columna de rectificación que está unida a la parte superior de la unidad de evaporación donde la corriente de vapor 18 sería la alimentación. La alimentación a la unidad de destilación 170 puede ser una mezcla de cualquier número de corrientes en el proceso donde la concentración del agente oxidante de la corriente mixta es menor que la que se necesita para el reactor 120. La corriente 16 que sale de la columna de destilación 170 o del concentrador de agente oxidante puede fluir a una velocidad necesaria para suministrar todo el agente oxidante al reactor 120 (por ejemplo, de 1 a 50 veces la velocidad de la alimentación del polietileno) o suministrar parcialmente el agente oxidante al reactor 120, en cuyo caso se añade agente oxidante adicional al proceso [corriente 2]. Además, se puede enviar una corriente de agente oxidante de reposición diluido a la unidad de destilación 170 para ofrecer más opciones para la alimentación del proceso y potencialmente reducir los costos (por ejemplo, la [corriente 2] es un agente oxidante diluido que se mezcla con la [corriente 18] en lugar de ser alimentado directamente al reactor). En este escenario, la columna de destilación 170 o la unidad de concentración suministra todo el agente oxidante al reactor 120.

Un ejemplo del proceso general considera la configuración del proceso, que es una de muchas. Este ejemplo muestra la importancia de cada etapa y cómo, cuando se combinan, crean un proceso completo eficaz. La base considerada para este ejemplo son 1000 kg/h de polietileno de alimentación y una proporción de 1:20 para la cantidad de polietileno con respecto al agente oxidante alimentado al reactor 120 (la cantidad de agente oxidante alimentado al reactor incluye el reciclado y la reposición, que pueden ser 20000 kg/h). Para un reactor de tanque agitado único, se añade polietileno al sistema así como el agente oxidante. El polietileno y el agente oxidante reaccionan formando producto y gas de reacción. En este ejemplo, el polietileno se convierte en un 100 % en producto en masa (la fracción relativa de ácidos dicarboxílicos con respecto a otras especies es del 80 %). El agente oxidante reacciona con el polietileno y el 15 % en peso del agente oxidante se convierte en gas de reacción y producto (alternativamente, por cada mol de agente oxidante que reacciona se produce un mol de gas de reacción). La corriente de producto y agente oxidante sin reaccionar sale por la parte inferior del reactor 120 y se alimenta a una primera unidad (por ejemplo, evaporador) para separar el agente oxidante y el producto. En esta unidad, el 92 % en peso de la corriente se vaporiza y todo el producto y algo del agente oxidante salen por la parte inferior de la unidad (por ejemplo, aproximadamente del 5 % en peso al 20 % en peso de esta corriente es agente oxidante) y puede continuar para un procesamiento adicional para purificar el producto y eliminar cualquier agente oxidante residual (por ejemplo, separar los ácidos dicarboxílicos de otras especies o separar los ácidos dicarboxílicos en especies individuales). La corriente de vapor que sale de la primera unidad (por ejemplo, evaporador) es principalmente agente oxidante en una concentración menor (por ejemplo, del 55 % en peso al 63 % en peso) que la concentración de agente oxidante de alimentación especificada (por ejemplo, del 65 % en peso al 70 % en peso), debido a que una fracción del agente oxidante ha reaccionado y se ha convertido en gas de reacción y producto. El vapor se envía a otra unidad de separación (por ejemplo, columna de destilación o tanque de adición) para concentrar el agente oxidante (por ejemplo, eliminar agua de un agente oxidante acuoso o añadir concentraciones más altas del agente oxidante) hasta la concentración inicial deseada. Este agente oxidante recuperado se recicla nuevamente al reactor 120 y constituye aproximadamente el 85 % del agente oxidante añadido al reactor 120 como alimentación de agente oxidante. En la parte superior del reactor 120, el gas de reacción se mezcla con aire para oxidar algo del gas de reacción (por ejemplo, convertir NO en NO₂). La corriente de gas de reacción se envía después a una columna de absorción 140 para hacer reaccionar el gas de reacción con agua y convertirlo en agente oxidante (por ejemplo, el gas de reacción se pone en contacto con agua para producir agente oxidante). El agente oxidante regenerado se recicla de nuevo al reactor 120 y el gas de cola que sale de la columna de absorción 140 es principalmente N₂ (por ejemplo, ~95 %). La recuperación y el reciclaje del agente oxidante de la parte inferior del reactor separados del producto y concentrados y el agente oxidante regenerado a partir del gas de reacción dan como resultado una recuperación de agente oxidante de >97,5 % en peso, requiriendo solo una pequeña corriente de agente oxidante de reposición. Este ejemplo de proceso general destaca cómo se integran diferentes unidades de proceso para permitir una conversión eficaz del polietileno en producto, minimizando el residuo y la necesidad de consumir agente oxidante, lo que reduce los costos de operación del proceso.

El proceso puede tener múltiples unidades de reactor 120, diferentes tipos de unidades de reactor y diferentes tamaños de unidades de reactor. Las unidades de reactor 120 pueden estar en configuración en serie o en paralelo con calefacción, refrigeración o diferentes tipos de equipos entre las unidades de reactor (como separadores líquido-líquido para separar cualquier polietileno del producto que no haya reaccionado completamente). El proceso puede funcionar en modo por lotes, semilotes o continuo. Diferentes secciones pueden funcionar en diferentes modos. Por ejemplo, múltiples reactores conectados en paralelo pueden funcionar individualmente en modo por lotes. El proceso del reactor está escalonado de modo que siempre se vacía un reactor y suministra otras partes del proceso. Después del vaciado, ese reactor se llena de nuevo y se vacía otro reactor que ha completado el proceso.

Se puede variar la disposición de las tuberías que conectan el equipo de proceso y la forma en que se mezclan y se añaden las corrientes a cada unidad. Los caudales, la presión, la temperatura y el número de Reynolds

del fluido en la tubería pueden variar, así como también pueden variar el tamaño y los materiales de las tuberías y las líneas.

La disposición y la construcción del sistema pueden ser una planta completamente nueva (campo verde), construida en un sitio de planta existente (campo marrón), una modernización de un proceso que tiene algún equipo de proceso existente aplicable, una planta construida de manera autónoma, una planta modular única, una planta modular donde cada unidad es un módulo separado.

Reactor para convertir polietileno en producto (solo con fines ilustrativos)

Se utiliza un reactor 120 para convertir el polietileno en un producto. La reacción química implicada en esta conversión se produce en el reactor químico mencionado en esta divulgación.

Un sistema incluye un reactor 120 como un componente de todo el proceso y utiliza un agente oxidante para convertir el polietileno en un producto químico y generar gas de reacción. El reactor 120 puede ser un reactor de tanque agitado continuo, un reactor semicontinuo o un reactor por lotes con calentamiento controlado, agitación para mezclar el contenido del reactor, reflujo para condensar los vapores, válvula de control para controlar el flujo de la corriente de producto desde el reactor hasta la unidad de separación y unidad de alimentación que alimenta las entradas a una velocidad uniforme. También puede haber múltiples recipientes de reactor para permitir reacciones en etapas.

Generalmente, el polietileno pretratado o sin tratar entra al reactor 120 junto con el agente oxidante (por ejemplo, del 45 % en peso al 95 % en peso de ácido nítrico). Este pretratamiento implica una o más de las operaciones unitarias que incluyen trituración, limpieza, pulverización, fusión, lavado y secado. El reactor 120 está diseñado para manejar diferentes formas de polietileno y puede funcionar con temperatura, agitación y caudal de la mezcla variables. A medida que el reactor 120 alcanza la temperatura deseada (por ejemplo, temperaturas entre 60°C y 200°C, por ejemplo, de 80°C a 150°C), comienza la reacción de conversión. Cerca del inicio de la reacción, el agente oxidante permitirá que el polietileno se despolimerice en especies de cadena más corta y, a medida que avanza la reacción, estas especies de cadena más corta se descompondrán aún más en el producto. Se generará un gas de reacción. Cualquier polietileno sin reaccionar o especies de cadena más corta puede reaccionar aún más en el producto.

La Figura 6 muestra un reactor de tanque agitado que puede funcionar en modo por lotes, semilotes o continuo. Este reactor 120 tiene múltiples puertos para añadir y retirar material del reactor 120 (por ejemplo, alimentación, reciclaje, salidas, etc.). El agente oxidante se añade al reactor 120 en una concentración especificada a través de una corriente de reciclaje 122 o una corriente de alimentación de reposición o ambas. El polietileno se añade por separado al reactor 120, pero el agente oxidante de reposición podría combinarse con el polietileno para crear una dispersión que se introduce en el reactor 120. El reactor 120 puede incluir un sistema 124 para añadir el polietileno al reactor 120, tal como un transportador de tornillo o la fusión del polietileno y la extrusión del polietileno líquido en el reactor. El factor de forma y el tamaño del polietileno también son importantes para el proceso. Cuanto menor sea el tamaño del polietileno, mayor será la superficie expuesta del polietileno disperso o emulsionado por unidad de volumen del polietileno que está expuesto al agente oxidante, lo que da como resultado una reacción más rápida. El tanque se agitará y será capaz de crear altas tasas de turbulencia y cizallamiento para dispersar el polietileno y el agente oxidante y también mezclar el agente oxidante y el polietileno. Se pueden utilizar diferentes tipos de impulsores 126 (por ejemplo, de paleta, de ancla, helicoidal, de hélice, de pala inclinada, etc.). Puede haber una característica adicional en la parte inferior del reactor donde un motor impulsa una cuchilla de corte 128 dentro del reactor 120. La cuchilla de corte 128 actúa para mezclar y descomponer aún más el polietileno utilizando velocidades de rotación muy altas, lo que crea un cizallamiento muy alto como en una batidora (por ejemplo, girando de 500 a 10000 rpm). Esta cuchilla de corte 128 se puede utilizar en lugar de alimentar un polietileno pretratado o en combinación. El reactor 120 también puede tener diferentes geometrías y características. Esto puede incluir una bota en la parte inferior para separar la fase de agente oxidante de la fase de polietileno nuevo o que no ha reaccionado completamente para permitir una corriente de producto que es completamente o en su mayor parte el agente oxidante y el producto. El recipiente del reactor puede tener diferentes tamaños y geometrías, pero el tamaño se determina principalmente a partir del tiempo de residencia deseado en el reactor (por ejemplo, de 30 min a 12 h, por ejemplo, de 1 h a 9 h, por ejemplo, de 1 h a 5 h, por ejemplo, de 3 h a 9 h, por ejemplo, de 3 h a 5 h). El tiempo de residencia puede variar dependiendo de las condiciones del proceso (por ejemplo, una temperatura más alta puede requerir un tiempo de residencia más corto). El tiempo de residencia es independiente de la escala y se determina a partir de la masa de material en el reactor dividida por el caudal de las corrientes de alimentación combinadas en el reactor.

Por ejemplo, se añade una tonelada métrica de polietileno por hora al reactor 120. La proporción de polietileno a agente oxidante es 1:100, lo que hace que el flujo másico combinado de reciclado y reposición de agente oxidante sea de 100 toneladas métricas por hora. Para un tiempo de residencia de 3 horas, la capacidad requerida del reactor es 3 horas x 101 toneladas métricas/hora o 303 toneladas métricas. Para procesar la misma tasa de alimentación de polietileno, una proporción de alimentación concentrada de 1:10 requeriría los flujos de corriente de alimentación de una tonelada métrica de polietileno por hora y un flujo másico combinado

de reciclado y reposición de agente oxidante de 10 toneladas métricas por hora. La capacidad del reactor para un tiempo de residencia de 3 horas es de solo 33 toneladas métricas. Una proporción de alimentación aún más concentrada de 1:3 requeriría los flujos de corriente de alimentación de una tonelada métrica de polietileno por hora y un flujo másico combinado de reciclado y reposición de agente oxidante de 3 toneladas métricas por hora.

5 La capacidad del reactor para un tiempo de residencia de 3 horas es de solo 12 toneladas métricas. Es preferible utilizar proporciones más altas de polietileno con respecto al agente oxidante para reducir el tamaño y el volumen del reactor. Pero proporciones más altas de polietileno con respecto al agente oxidante pueden requerir tiempos de residencia diferentes (por ejemplo, 3-12 horas, por ejemplo, 3-9 horas, por ejemplo, 3-5 horas) y concentraciones de agente oxidante en un solo reactor o en varios reactores para permitir la reposición del agente oxidante a fin de aumentar la concentración del agente oxidante y acelerar la descomposición del polietileno.

10

La Figura 7 muestra un esquema de reactor utilizado para promover la conversión completa del polietileno en producto. Este esquema muestra múltiples reactores de tanque agitado 120 en serie donde el efluente de un reactor 120 alimenta a un siguiente reactor 120. Existe la capacidad de añadir agente oxidante nuevo a una concentración especificada a la alimentación del siguiente reactor 120 que aumentará la concentración del agente oxidante en el tanque una vez mezclado. El número de tanques agitados puede verse influenciado por la cantidad relativa de polietileno a fase de agente oxidante en el primer reactor. Cuanto más polietileno se añada al sistema, más reactores pueden requerirse, así como la necesidad de añadir más agente oxidante para mantener una alta velocidad de reacción. En este esquema de múltiples reactores, los tanques agitados y los reactores de flujo tapón pueden alternarse (por ejemplo, un reactor de flujo tapón es seguido por un tanque agitado y viceversa).

15

20

La Figura 8 muestra un reactor de flujo por gravedad 220 que es un recipiente alto mantenido a la temperatura y presión especificadas. La fase de agente oxidante se añade a la parte superior del recipiente del reactor y fluye hacia abajo por el reactor 220. El polietileno se añade a la parte inferior del recipiente del reactor añadiendo polietileno sólido o polietileno fundido y extruyendo el polietileno en el recipiente en forma líquida. Debido a que el polietileno tiene una densidad menor que la fase de agente oxidante, el polietileno (en estado sólido o líquido) ascenderá por el reactor 220 si la velocidad de las partículas sólidas o las gotas de líquido es mayor que la velocidad descendente del fluido acuoso. A medida que las partículas o gotas ascienden por el reactor 220, reaccionan con el agente oxidante. La concentración del agente oxidante es la más baja en la parte inferior del reactor 220 y aumenta hacia la parte superior, donde se añade un agente oxidante nuevo de "alta concentración". A medida que las partículas sólidas o las gotas de líquido ascienden por el reactor 220, reaccionan y el diámetro disminuye. Además, a medida que suben, la concentración del agente oxidante aumenta, aumentando la velocidad, consumiendo más polietileno y reduciendo aún más el diámetro. Este reactor de flujo en contracorriente maximiza la fuerza impulsora de la reacción en todo el reactor. El producto se elimina del fondo del reactor 220 y cualquier polietileno que no haya reaccionado y el gas de reacción se separan y se eliminan por separado. El polietileno que no ha reaccionado o el polietileno que ha reaccionado parcialmente se pueden eliminar o reciclar de nuevo al reactor 220. Además, se puede añadir agente oxidante a una concentración especificada en diferentes localizaciones dentro del reactor 220 para aumentar la concentración del agente oxidante.

25

30

35

40

La Figura 9 muestra un reactor de flujo tapón 320. El polietileno y el agente oxidante se bombean a un tubo 322 donde se controlan la temperatura y la presión. A medida que la mezcla se calienta y se mezcla a través de la turbulencia, el polietileno y el agente oxidante reaccionan. La mezcla se puede aumentar utilizando mezcladores estáticos u otros mezcladores en línea 324. El diámetro y la longitud del tubo del reactor 322 se eligen para cumplir con un tiempo de residencia específico y también el régimen de flujo del fluido. A medida que la mezcla de fluido se mueve hacia abajo en el reactor 320, el polietileno y el agente oxidante continúan reaccionando. Se pueden añadir bombas y recipientes de eliminación periódicamente para mover el fluido y también eliminar cualquier gas de reacción. Además, se puede añadir agente oxidante a una concentración especificada en diferentes localizaciones dentro del reactor para aumentar la concentración de agente oxidante.

45

50

La Figura 10 muestra un reactor 420 que puede ser útil para mezclas muy viscosas (por ejemplo, para proporciones de alimentación de 5:1 a 1:2 de polietileno a agente oxidante en base a la masa) o para polietileno que no ha sido tratado previamente. En la presente memoria el polietileno se añade a una tolva 422 con el agente oxidante. Esta mezcla se introduce en la entrada de un tubo del reactor 424 con un tornillo sin fin (simple o doble). Las palas del tornillo sin fin están diseñadas tanto para mezclar como para transportar la mezcla hacia abajo del reactor 420. Las paredes del reactor se calientan y a medida que la mezcla de fluido se mueve hacia abajo del reactor, el polietileno y el agente oxidante continúan reaccionando. El tornillo sin fin puede actuar para mezclar y descomponer el polietileno. Este sistema de reactor puede tener múltiples secciones con cortes 428 que permiten la separación de cualquier gas reactivo y la reintroducción de agente oxidante nuevo. El agente oxidante nuevo también podría añadirse a través de orificios en las paredes del reactor en localizaciones específicas a lo largo de la longitud del tubo del reactor.

55

60

Se pueden emplear diversos materiales para la construcción del reactor, impulsor, tuberías y válvulas (algunas opciones incluyen piezas humedecidas que se harán de teflón, hastelloy C, acero reforzado con vidrio, titanio, tantalio, plástico reforzado con fibra de vidrio, vidrio, acero revestido con vidrio). Otras variables a considerar

65

incluyen:

- Tamaño del reactor (longitud y diámetro) y dimensionamiento de la tubería.
- 5 • Temperatura del reactor: de 50°C a 300°C.
- Presión del reactor: de 10 torr a 10 bar.
- 10 • Tipo de reactor (tanque agitado, flujo tapón, suspensión).
- Modo de funcionamiento (por lotes, semilotes, continuo).
- 15 • Puede haber un tren de reactores de múltiples reactores en paralelo o en serie. Estos reactores pueden ser del mismo o diferente tamaño y tipo.
- Fuente de calentamiento (calentamiento por inducción, encamisado con aceite, etc.).
- El reactor puede estar aislado o encamisado.
- 20 • La temperatura del reactor o de su elemento calefactor puede ajustarse; los intervalos de temperatura más altos pueden proporcionar condiciones más duras para descomponer el polietileno.
- La presión del sistema del reactor puede ajustarse; los intervalos de presión más altos pueden aumentar la velocidad de reacción y también permitir temperaturas más altas.
- 25 • El tiempo de residencia determina cuánto tiempo permanecen los reactivos en el reactor antes de salir. El tiempo de residencia puede variar de 30 minutos a 30 horas.
- El tipo de materia prima y forma física de la alimentación.
- 30 • La capacidad de reflujo.
- La cantidad de polietileno en relación con el agente oxidante en la alimentación en el reactor en base a la masa.
- 35 ○ de 5:1 a 1:2 de polietileno [masa]: agente oxidante [masa].
- de 1:3 a 1:10 de polietileno [masa]: agente oxidante [masa].
- 40 ○ de 1:10 a 1:20 de polietileno [masa]: agente oxidante [masa].
- de 1:20 a 1:50 de polietileno [masa]: agente oxidante [masa].
- de 1:50 a 1:100 de polietileno [masa]: agente oxidante [masa].
- 45 ○ de 1:100 a 1:500 de polietileno [masa]: agente oxidante [masa].

La cantidad relativa de polietileno con respecto al agente oxidante en base a la masa afectará el tipo de reactor y proceso. Para proporciones de alimentación de 1:1 a 1:20, se prefieren altas concentraciones de agente oxidante con respecto al polietileno para mantener una alta la velocidad de reacción y también despolimerizar el polietileno hasta llegar a un estado terminal. Para estos casos, la mezcla de reacción podría ser viscosa, lo que requeriría piezas de mezcla y transporte helicoidales o de tipo tornillo para mover la mezcla a través del reactor (por ejemplo, reactor de tornillo para reciclado químico en la Figura 10) y se puede añadir agente oxidante nuevo en diferentes localizaciones del reactor para mantener altas las concentraciones y promover la velocidad de descomposición del polietileno y la formación del producto. Además, se pueden usar múltiples reactores en serie como se muestra en la Figura 7.

Los reactores de tanque agitado y los reactores de flujo tapón están disponibles comercialmente como unidades para controlar las reacciones químicas.

60 *Separación del agente oxidante del producto obtenido a partir del proceso de reciclaje químico del polietileno*

En un ejemplo durante este proceso, se combina polietileno con un agente oxidante en un reactor, el polietileno se descompone y oxida (secuencial o simultáneamente) en producto (por ejemplo, del 1 % al 20 % en peso de ácidos dicarboxílicos), agua (por ejemplo, del 10 % al 90 % en peso de contenido acuoso de reacción) y gas de reacción (por ejemplo, del 10 % al 60 % en peso de NO y del 40 % al 90 % en peso de NO₂). Un desafío radica en la alta miscibilidad del producto con el agente oxidante a la temperatura de reacción y por debajo de

ella; esto hace difícil separar el producto del agente oxidante. Además, la concentración del agente oxidante disminuye con el aumento de la conversión de polietileno debido a la formación de agua y gas de reacción. Para que el proceso sea económico, se separa el producto del agente oxidante, y el agente oxidante se recicla de nuevo al reactor. Esta divulgación detalla soluciones para separar el producto y el agente oxidante y para reciclar el agente oxidante nuevamente al reactor.

Esta unidad de separación es un componente de un sistema para la conversión de polietileno en productos químicos de alto valor. En el sistema, el polietileno se combina con un agente oxidante en un reactor para producir un producto en fase líquida y un gas de reacción. El polietileno se descompone en un producto que puede utilizarse para productos de valor añadido (por ejemplo, materiales de alto rendimiento, pinturas y recubrimientos, lubricantes, adhesivos, fragancias, productos para el cuidado de la piel, etc.), sirviendo como sustituto directo de intermedios químicos existentes o como nuevos intermedios químicos. Al combinar esta etapa de separación con el proceso de reciclaje de polietileno, es posible aislar productos químicos de alto valor y recuperar la mayor parte del agente oxidante. La presente divulgación permite el reciclaje del agente oxidante y, además, limita la generación de residuos del agente oxidante.

La Figura 11 muestra la unidad básica de separación 160 para la conversión de polietileno en producto. Los productos de conversión de polietileno y un agente oxidante salen de los reactores del sistema en el proceso y pasan a través de un evaporador 161 o un concentrador (por ejemplo, un evaporador de película fina) para eliminar el agente oxidante (por ejemplo, del 10 % en peso al 80 % en peso de la corriente del reactor) del producto. La mezcla concentrada de producto y agente oxidante pasa a continuación por un separador/recolector del agente oxidante 162 (por ejemplo, un secador de filtro Nutsche) para separar el producto en estado sólido del agente oxidante restante. El producto separado pasa a continuación por un secador (por ejemplo, un secador por pulverización) 164 para eliminar el agente oxidante residual. Todas las corrientes de agente oxidante generadas en el proceso de separación se combinan y pasan a través de un concentrador del agente oxidante (por ejemplo, una columna de destilación) según sea necesario, y después se reciclan de nuevo en la sección del reactor del sistema de conversión del polietileno para su reutilización. Este componente del sistema está diseñado para recuperar hasta más del 90 % del producto y más del 90 % del agente oxidante, minimizando al mismo tiempo la necesidad de añadir más agente oxidante al sistema.

- El evaporador/concentrador 161 puede ser un evaporador de película fina, un evaporador de centrífuga, un evaporador de soplado, un evaporador de vórtice o combinaciones de los mismos, como una sola unidad o en múltiples unidades en serie o en paralelo.

- El separador/recolector de agente oxidante 162 puede ser una columna de cromatografía, un cristizador, un extractor líquido-líquido, un secador de filtro Nutsche y/o combinaciones de los mismos, como una sola unidad o en múltiples unidades en una secuencia.

- El secador 164 puede ser un secador por congelación, un secador por pulverización, un secador rotatorio, un secador centrífugo, un secador de vacío y/o combinaciones de los mismos, como una sola unidad o en múltiples unidades en una secuencia.

- El concentrador del agente oxidante puede ser una columna de destilación, una columna de absorción y/o combinaciones de las mismas como una sola unidad o múltiples unidades en una secuencia.

La unidad de separación 160 puede presentar muchas características únicas y específicas del proceso, adaptadas al procesamiento del producto a partir de la conversión de polietileno. Puede funcionar de forma continua y gestionar el flujo de líquido y la composición química específicos que salen del reactor. Si el agente oxidante, después de la separación del producto, no está en la concentración deseada, puede enviarse a un concentrador del agente oxidante (por ejemplo, una columna de destilación) para purificarlo aún más para introducirlo directamente al reactor.

Otra aplicación única sería combinar la unidad de separación con una columna de absorción. El gas de reacción emitido en la unidad de separación puede combinarse con la unidad de absorción del gas de reacción para regenerar el agente oxidante para introducirlo directamente en el reactor.

La Figura 12 muestra modificaciones en la unidad de separación 160. El producto concentrado (por ejemplo, del 15 % en peso al 80 % en peso de ácidos dicarboxílicos) y el agente oxidante (por ejemplo, del 5 % en peso al 85 % en peso de ácido nítrico) pueden pasar a través de un filtro 163 (por ejemplo, un filtro Nutsche) para recoger el agente oxidante e introducir directamente el agente oxidante en el reactor para la conversión de polietileno. Además, en los casos donde las especies de reacción de la conversión incompleta del polietileno salen del reactor, la etapa de filtración ayuda a recuperar dichas especies y el agente oxidante en el filtrado, que puede reintroducirse en el reactor para su posterior conversión en producto. El filtro 163 puede ser un filtro de gravedad, filtro de vacío, filtro turbo, filtro centrífugo, un filtro de membrana y/o una combinación de los mismos.

La Figura 13 muestra modificaciones adicionales. El producto concentrado (por ejemplo, del 15 % en peso al

80 % en peso de ácidos dicarboxílicos) y el agente oxidante (por ejemplo, del 45 % en peso al 95 % en peso de ácido nítrico) se centrifugan primero 169 y después se pasan a través de un filtro 163. La centrifugación sedimenta las partículas sólidas en la mezcla concentrada de producto y agente oxidante, minimiza la obstrucción de los poros del filtro y acelera el proceso de filtración.

5 Alternativamente, el agente oxidante puede recogerse directamente después de la centrifugación e introducirse directamente en el reactor sin una etapa de filtración adicional, como se muestra en la Figura. 14. La centrifugación también puede aplicarse dependiendo de la viscosidad de la mezcla concentrada de producto y agente oxidante. Las mezclas muy viscosas son difíciles de filtrar, y una etapa añadida de centrifugación puede ser muy eficaz para separar el producto del agente oxidante.

La Figura 14 muestra el proceso de la Figura 13 sin la etapa de filtración después de la centrifugación.

15 La Figura 15 muestra una modificación adicional de la Figura 11. El sistema elimina la etapa de evaporación/concentración, ya que, en algunos casos, puede combinarse con el separador/recolector de agente oxidante. En casos donde la pérdida de agente oxidante durante la separación es baja, es posible que no se requiera equipo adicional para la recuperación de agente oxidante y producto, y se elimine por completo o se combine en una sola etapa.

20 La Figura 16 muestra una unidad de separación 160 con un secador 164 (por ejemplo, un secador por pulverización) para obtener directamente el producto seco (por ejemplo, del 90 % en peso al 99,9 % en peso de ácidos dicarboxílicos) y el agente oxidante (por ejemplo, del 45 % en peso al 95 % en peso de ácido nítrico) en una sola etapa. El secado rápido de la corriente líquida que sale del reactor se puede lograr inyectando aire caliente en la corriente para eliminar la mayor parte del agente oxidante. Este método se puede aplicar a corrientes líquidas con baja viscosidad que se dispersan fácilmente en pequeñas gotas de tamaño controlado.

30 La Figura 17 muestra la unidad de separación 160 con filtración y secado combinados en una sola etapa. Esto se puede lograr con un secador de filtro 167 (por ejemplo, un filtro Nutsche) a una temperatura deseada y puede funcionar al vacío o a presión. El método puede utilizarse con o sin agitación, dependiendo de la velocidad de secado requerida. Es posible un secado más rápido con agitación y variando la velocidad de agitación. La filtración al vacío también puede aplicarse para un secado más rápido. Otras variables incluyen:

- Caudal de la corriente líquida procesada de polietileno en el evaporador/concentrador.
- 35 • Tiempo de residencia de la corriente líquida en el evaporador. Este puede modificarse para alterar la cantidad de agente oxidante eliminado y también puede modificarse dependiendo del caudal de la corriente líquida que sale del reactor.
- 40 • La temperatura del evaporador/concentrador (por ejemplo, un evaporador de película fina) puede ajustarse para ajustar la velocidad de evaporación requerida basada en el caudal que sale del reactor y entra en la unidad de separación. Un caudal más rápido de salida del reactor requeriría una temperatura más alta, y un caudal más lento de salida del reactor requeriría una temperatura más baja.
- 45 • La presión del evaporador/concentrador. Se puede lograr una evaporación más rápida a menor temperatura con presión reducida, y a mayor temperatura con presión más alta. El funcionamiento del evaporador/concentrador a presión reducida o aumentada puede suponer un coste adicional y potencialmente otros equipos.
- 50 • El evaporador/concentrador puede ser una sola unidad para la eliminación acumulativa del agente oxidante o múltiples unidades para la eliminación secuencial del mismo.
- 55 • El separador/recolector del agente oxidante puede estar a presión ambiente o reducida. La presión reducida mejora la velocidad de filtración, pero esto incrementa el coste y potencialmente otros equipos, como las bombas de vacío.
- Temperatura y presión del secador.
- Temperatura del condensador.
- 60 • Velocidad de la centrifuga.
- Temperatura y presión del concentrador del agente oxidante. Se puede lograr una evaporación más rápida a menor temperatura con presión reducida, y a mayor temperatura con presión más alta.
- 65 • Tamaño de poro del filtro.

- Materiales de construcción para el evaporador/concentrador, filtro, secador, destilador, separador/recolector del agente oxidante, centrífuga (algunas opciones incluyen piezas humedecidas de teflón, Hastelloy C, acero reforzado con vidrio, titanio, tantalio, plástico reforzado con fibra de vidrio, vidrio, acero revestido con vidrio).

- 5 • Fuente de calor para el evaporador/concentrador, destilador/secador, separador/recolector del agente oxidante (calentamiento por inducción, con camisa de aceite).

Recuperación y regeneración del agente oxidante para el reciclaje químico de polietileno

10 En un ejemplo de este proceso, el gas de reacción se forma después de que el agente oxidante oxida el polietileno. Comercialmente, el ácido nítrico se produce mediante la absorción de NO_x (generado a partir del amoníaco) en agua, utilizando una columna de absorción en un modo de operación continuo. Estas plantas se diseñan normalmente para producir volúmenes significativos de ácido nítrico y, por lo tanto, las columnas de absorción están adaptadas específicamente para esta aplicación. Actualmente, no tenemos conocimiento de que esta tecnología se aplique al reciclaje de polietileno. Además, muchas características del proceso de reciclaje químico son únicas. Además de la recuperación del agente oxidante, el gas de reacción se reduce por debajo de un nivel umbral, según lo definido por las regulaciones estatales o regionales, para su liberación al medio ambiente. La columna de absorción puede ser capaz de reducir la composición del gas de reacción a estos niveles.

20 Esta unidad de absorción/reacción es un componente de un sistema de reciclaje químico. En el sistema, el polietileno se combina con un agente oxidante en un reactor para producir un producto en la fase líquida y un gas de reacción. Este gas puede absorberse en agua, reaccionar y convertirse de nuevo en agente oxidante. Al combinar esta etapa de absorción con el proceso de reciclaje químico, es posible recuperar la mayor parte del gas de reacción producido, lo que permite reciclar el agente oxidante y también limitar las emisiones del gas de reacción fuera del proceso. Los gases de cola que salen del proceso son gases purificados (por ejemplo, <1 % en peso de NO y <1 % en peso de NO₂).

30 La Figura 18 muestra la unidad básica de absorción 140 para el reciclaje químico de polietileno. El gas de reacción (por ejemplo, 10-60 % en peso de NO y 40-90 % en peso de NO₂) sale del reactor y de otras unidades del proceso, y se combina y después se mezcla con el aire, aire enriquecido u oxígeno para convertir el gas de reacción en un estado oxidado (por ejemplo, conversión de NO a NO₂). Los gases después fluyen y se distribuyen en la parte inferior de una columna de absorción 140. El gas de reacción asciende por la columna, que tiene componentes internos 142 (bandejas u otros rellenos) para mejorar el área de contacto y el transporte del gas de reacción a la fase acuosa, para alcanzar el equilibrio en todas las posiciones dentro del sistema. Se añade agua pura en la parte superior de la columna de absorción 140 y se absorbe el gas de reacción, que reacciona y se transforma en el agente oxidante (por ejemplo, NO, NO₂, N₂O₃ y N₂O₄ reaccionan con agua para formar HNO₃), que se vuelve continuamente más concentrado en agente oxidante a medida que avanza hacia el fondo de la columna. En el fondo de la columna 140, el agente oxidante puede alcanzar altas concentraciones (por ejemplo, del 40 % en peso al 70 % en peso de HNO₃). Después, el agente oxidante se recicla de nuevo en la sección del reactor del sistema de reciclaje químico para su reutilización. Este componente del sistema está diseñado para recuperar hasta el 99,9 % del gas de reacción y convertirlo nuevamente en agente oxidante, para minimizar la necesidad de añadir más agente oxidante al sistema. La alta velocidad de recuperación también permite que el gas purificado se emita a la atmósfera si la concentración del gas de reacción es lo suficientemente baja.

45 Por ejemplo, el gas del reactor puede salir del reactor con una composición de NO al 50 % en moles y NO₂ al 50 % en moles. Si este fluye a 1 kmol por hora, después se pueden oxidar 0,5 kmol de NO a NO₂. Se mezcla aire con un caudal mayor o igual a 1,7 kmol por hora con esta corriente de gas de reacción para proporcionar suficiente oxígeno para oxidar el NO. Después de la oxidación del NO a NO₂, la corriente mixta contendrá N₂ y principalmente NO₂ (y otras especies de menor concentración presentes en el aire). La corriente contendrá aproximadamente 1 kmol por hora de NO₂ y aproximadamente 1,35 kmol por hora de N₂. La corriente mixta se enviará a través de la columna de absorción 140 y el NO₂ se absorberá en el agua en la columna, convirtiendo finalmente la mayor parte del NO₂ de nuevo en el agente oxidante (por ejemplo, convirtiendo el HNO₃ en un caudal de 1 kmol por hora). El caudal del agua se elige para maximizar la concentración de HNO₃ en la fase acuosa.

55 La columna de absorción 140 puede presentar numerosas características únicas y específicas del proceso, adaptadas al proceso de reciclaje de polietileno. Puede funcionar de forma continua y gestionar la composición específica del gas de reacción que sale del reactor (por ejemplo, del 60 % en peso al 99 % en peso de NO₂ y del 10 % en peso al 60 % en peso de NO). Además, se puede añadir a la columna un agente oxidante menos concentrado procedente de otras partes del proceso en etapas intermedias. Si la concentración del agente oxidante que sale de la columna de absorción 140 no es suficiente alta para el proceso (es decir, la concentración necesaria para el reactor), entonces se puede enviar a una unidad de separación adicional (como una columna de destilación) para su purificación.

65 La Figura 19 muestra otra aplicación única que combina la columna de absorción 140 con el reactor 120. En

este sistema, la columna de absorción 140 cumple múltiples funciones. Dado que el fluido en el reactor 120 está en el punto de ebullición y tanto el gas de reacción como el agente oxidante salen del reactor 120 en la fase gaseosa, es necesario un componente de reflujo para volver a condensar el agente oxidante vaporizado. Al añadir una columna de absorción 140 con agua fría en la parte superior, es posible para la columna de absorción 140 realizar dos funciones: la absorción del gas de reacción y la condensación directa del agente oxidante vaporizado.

La Figura 20 muestra otra modificación que consiste en realizar una absorción parcial en la sección de reflujo del reactor. En este caso, la columna de relleno 140 se localiza en la parte superior del reactor 120. Cerca del fondo de la columna 140 hay una bandeja o algún elemento interno para eliminar parcialmente el líquido condensado de la columna. Este líquido se bombea a través de un enfriador 148 para reducir aún más la temperatura (por ejemplo, de 90°C a 150°C) y después se pulveriza desde la parte superior de la columna 140 sobre el material de relleno dentro de la columna 140. El gas de reacción que sale del reactor 120 se enfría y el agente oxidante vaporizado se condensa nuevamente y se drena de nuevo al reactor 120. Dado que el agente oxidante se está consumiendo, la concentración en el reactor 120 y en el vapor es menor que la concentración del agente oxidante en la alimentación, por lo que se absorberá parte del gas de reacción. Esto reducirá la cantidad de gas de reacción que pasa a la siguiente sección y también ayudará a mantener una alta concentración de agente oxidante.

Otras variables incluyen:

- La temperatura del agua y del gas de reacción puede ajustarse antes de entrar en la columna de absorción o enfriarse dentro de la columna (por ejemplo, de 5°C a 50°C). Normalmente, cuanto más fríos estén los fluidos, mejor será la recuperación y la conversión a agente oxidante.
- La presión también puede ajustarse. Una presión alta mejora la recuperación y las separaciones, pero esto incrementa el coste y posiblemente la necesidad de otros equipos, como los compresores.
- Los caudales relativos del gas de reacción al agua. Estos caudales afectarán la composición del gas purificado y del agente oxidante acuoso.
- La longitud de la columna y el diámetro.
- Los componentes internos y el relleno de la columna.
- El número de columnas.
- La localización en la columna donde se añaden las corrientes.

Definiciones

Agente oxidante: componente(s) químico(s) utilizado(s) para permitir la reacción.

Catalizador: componente(s) químico(s) utilizado(s) para mejorar la reacción.

El catalizador comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de niobio, zeolita, alúmina, fosfato de silicio y aluminio, carbonato de hierro, carburo de calcio, zirconia sulfatada y combinaciones de los mismos.

El catalizador puede comprender zeolita, zeolita ZSM-5, alúmina o ácido clorhídrico. Polietileno: materia(s) prima(s) para la reacción.

El polietileno comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polietileno de muy baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de densidad media, polietileno reticulado, polietileno de alta densidad, polietileno reticulado de alta densidad, polietileno de alto peso molecular, polietileno de peso molecular ultra bajo, polietileno de peso molecular ultra alto y combinaciones de los mismos.

El polietileno puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad y combinaciones de los mismos.

El polietileno puede provenir de una fuente de residuos.

El polietileno puede tener al menos un contaminante seleccionado del grupo que consiste en pigmentos, aditivos, suciedad, grasa, desechos, vidrio, papel, fluidos y combinaciones de los mismos.

ES 3 024 966 T3

El polietileno puede estar en la forma de al menos una seleccionada del grupo que consiste en películas, escamas, trozos, polvos, rígidos, resinas, fundidos y combinaciones de los mismos.

Gas de reacción: gas(es) producido(s) durante la reacción.

5 El gas de reacción comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en N₂, O₂, Ar, CO₂, H₂O, CO, NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅, HNO₃, SO₂, SO₃, Cl₂, Br₂, VOCs y combinaciones de los mismos.

El gas de reacción puede comprender NO₂, NO, HNO₃, CO, CO₂ y H₂O.

10 El gas de reacción puede comprender del 10 al 60 % en peso de NO y del 40 al 90 % en peso de NO₂.

El gas de reacción puede comprender del 10 al 60 % en peso de NO y del 60 al 99 % en peso de NO₂.

15 El gas de reacción puede comprender del 10 al 40 % en peso de NO, del 40 al 99 % en peso de NO₂, del 0 al 10 % en peso de CO, del 0 al 5 % en peso de CO₂, del 0 al 10 % en peso de HNO₃, y del 0 al 10 % en peso de H₂O. El gas de reacción puede comprender del 10 al 40 % en peso de NO, del 40 al 99 % en peso de NO₂, del 0 al 10 % en peso de CO, del 0 al 5 % en peso de CO₂, del 0 al 10 % en peso de HNO₃, del 0 al 10 % en peso de H₂O y del 0 al 10 % en peso de VOCs.

20 Producto: producción química aprovechable de la reacción

El producto comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido dicarboxílico de C₂, ácido dicarboxílico de C₃, ácido dicarboxílico de C₄, ácido dicarboxílico de C₅, ácido dicarboxílico de C₆, ácido dicarboxílico de C₇, ácido dicarboxílico de C₈, ácido dicarboxílico de C₉, ácido dicarboxílico de C₁₀, ácido dicarboxílico de C₁₁, ácido dicarboxílico de C₁₂, ácido dicarboxílico de C₁₃, ácido dicarboxílico de C₁₄, ácido dicarboxílico de C₁₅, ácido dicarboxílico de C₁₆, ácido dicarboxílico de C₁₇, ácido dicarboxílico de C₁₈, ácido dicarboxílico de C₁₉, ácido dicarboxílico de C₂₀, ácido dicarboxílico de C₂₀₊, ácido monocarboxílico de C₂, ácido monocarboxílico de C₃, ácido monocarboxílico de C₄, ácido monocarboxílico de C₅, ácido monocarboxílico de C₆, ácido monocarboxílico de C₇, ácido monocarboxílico de C₈, ácido monocarboxílico de C₉, ácido monocarboxílico de C₁₀, ácido monocarboxílico de C₁₁, ácido monocarboxílico de C₁₂, ácido monocarboxílico de C₁₃, ácido monocarboxílico de C₁₄, ácido monocarboxílico de C₁₅, ácido monocarboxílico de C₁₆, ácido monocarboxílico de C₁₇, ácido monocarboxílico de C₁₈, ácido monocarboxílico de C₁₉, ácido monocarboxílico de C₂₀, ácido monocarboxílico de C₂₀₊ y combinaciones de los mismos.

35 El producto puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico o las sales o ésteres de los mismos, y al menos uno de ácido oxálico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido tridecanodioico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido 2-octenodioico, ácido 2-nonenodioico, ácido 2-decenodioico y ácido 2-undecenodioico, y sales, ésteres y combinaciones de los mismos.

40 El producto puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico al 5-50 %, ácido glutárico al 5-50 %, ácido adípico al 5-50 %, ácido pimélico al 5-50 %, ácido subérico al 0-30 %, ácido azelaico al 0-30 %, ácido sebácico al 0-20 %, ácido undecanodioico al 0-10 %, ácido dodecanodioico al 0-10 % y combinaciones de los mismos.

El producto puede comprender al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico y ácido azelaico, ácido sebácico y combinaciones de los mismos.

50 El producto puede incluir además al menos un ácido dicarboxílico de C₈-C₂₀ sustituido con un solo grupo nitro, o las sales o ésteres del mismo. En algunas realizaciones, el ácido dicarboxílico de C₈-C₂₀ sustituido con un solo grupo nitro puede ser ácido nitro subérico, ácido nitro azelaico, ácido nitro sebácico, ácido nitro undecanodioico, ácido nitro dodecanodioico, ácido nitro brasílico, ácido nitro tetradecanodioico, ácido nitro pentadecanodioico, ácido nitro hexadecanodioico, ácido nitro heptadecanodioico, ácido nitro octadecanodioico, ácido nitro nonadecanodioico y ácido nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos. El ácido dicarboxílico C₈-C₂₀ puede ser ácido 2-nitro subérico, ácido 2-nitro azelaico, ácido 2-nitro sebácico, ácido 2-nitro undecanodioico, ácido 2-nitro dodecanodioico, ácido 2-nitro brasílico, ácido 2-nitro tetradecanodioico, ácido 2-nitro pentadecanodioico, ácido 2-nitro hexadecanodioico, ácido 2-nitro heptadecanodioico, ácido 2-nitro octadecanodioico, ácido 2-nitro nonadecanodioico o ácido 2-nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos.

60 El producto puede contener ácidos carboxílicos nitrados. El producto puede incluir al menos uno de ácido 2-nitro subérico, ácido 2-nitro azelaico, ácido 2-nitro sebácico, ácido 2-nitro undecanodioico, ácido 2-nitro dodecanodioico, ácido 2-nitro brasílico, ácido 2-nitro tetradecanodioico, ácido 2-nitro pentadecanodioico, ácido 2-nitro hexadecanodioico, ácido 2-nitro heptadecanodioico, ácido 2-nitro octadecanodioico, ácido 2-nitro nonadecanodioico y ácido 2-nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos.

65

Al menos una especie en el producto puede ser un intermedio químico para aplicaciones industriales.

Ejemplos

5 La invención se ilustra con más detalle mediante los siguientes ejemplos, que pretenden ser puramente ejemplares de la invención y no deben interpretarse como limitantes de la invención de ninguna manera. Los siguientes ejemplos son únicamente ilustrativos y no pretenden limitar en modo alguno, cualquiera de los aspectos descritos en la presente memoria. Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la invención reivindicada y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención. En la medida en que se
10 mencionan materiales específicos, lo hacen únicamente con fines de ilustración y no pretenden limitar la invención.

Ejemplo de referencia 1

15 La materia prima del Ejemplo 1 fue una película plástica contaminada procedente de una instalación de recuperación de materiales. La composición de estas películas incluye LDPE, HDPE así como una categoría miscelánea que no fue identificada. La película plástica contaminada se cortó en cuadrados y tiras de 2 pulgadas.

20 Se colocaron 5 gramos de materia prima en un reactor revestido de vidrio. Se añadieron al reactor 75 mL de ácido nítrico al 20 %, diluido con agua, y los plásticos se sumergieron en la solución líquida. El reactor se selló, se presurizó con aire (40,83 atm - 600 psi) y se calentó mientras el contenido se agitaba a 500 rpm. Una vez alcanzada la temperatura deseada (120°C), la reacción se programó durante 2 horas. Después, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente mientras se continuó la agitación.

25 Después de liberar la presión, se añadieron 30 mL de acetona al reactor y se agitó durante 10 minutos más para facilitar que los trozos sólidos restantes se desprendan del agitador. El contenido del reactor se filtró a través de papel de filtro, eliminando los sólidos, que es una resina oligomérica. Se añadieron 50 mL de NaOH 5M al líquido, alcanzando un pH de 12-13. Se formó un precipitado y se recogió mediante un papel de filtro; este es el producto de NaOH. Al líquido restante, se añadieron 4 mL de HCl 10 M, alcanzando un pH de 2. Se formó un precipitado. La solución se mantuvo a 4°C durante 30 minutos para permitir más precipitación. Este precipitado también se recogió mediante un papel de filtro; este es el producto de HCl. El filtrado restante se evaporó completamente mediante ebullición en una placa calefactora. Se añadieron 20 mL de acetona a los cristales secos. El medio se mezcló mediante agitación con vórtice. Los cristales no disueltos se eliminaron mediante un papel de filtro. El filtrado transparente restante se mantuvo a 50°C durante la noche para permitir una evaporación lenta. Finalmente, se recogieron los sólidos secos; este es el producto de acetona.
35

Tabla 1. Datos según el Ejemplo 1.

Oligómeros (% de rendimiento en peso)	Producto de NaOH (% de rendimiento en peso)	Producto de HCl (% de rendimiento en peso)	Producto de acetona (% de rendimiento en peso)	Ácido succínico (ppm)	Ácido glutárico (ppm)	Ácido adípico (ppm)	Ácido pimélico (ppm)	Ácidos crudos (% de rendimiento en peso)
28	43	16	16	14	19	13	19	48

Ejemplos de referencia 2a-2d

40 La materia prima para los Ejemplos 2a-2d fue una película de plástico contaminada procedente de una instalación de recuperación de materiales. La composición de estas películas incluye LDPE, HDPE, así como una categoría miscelánea que no fue identificada. La película de plástico contaminada se cortó en cuadrados y tiras de 2 pulgadas.
45

Se colocaron X gramos de materia prima en un reactor revestido de vidrio. Se añadieron Y mL de ácido nítrico al 20 % o 25 % al reactor y los plásticos se sumergieron en la solución líquida. El reactor se selló, se presurizó con aire (40,83 atm - 600 psi) y se calentó. Una vez alcanzada la temperatura deseada (120°C), la reacción se programó durante 2 horas. Después de la primera hora, se aplicó agitación (500 rpm) y se continuó durante el resto de la reacción. Después, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente mientras se continuó la agitación. (Véase la Tabla 2 a continuación para los valores numéricos específicos de X e Y utilizados en los Ejemplos 2a-2d).
50

55 Después de liberar la presión, la fase sólida se separó de la fase líquida mediante filtración. La fase sólida se secó al aire mientras la fase líquida se calentó en una placa calefactora. La fase sólida contiene los oligómeros. Para evitar quemar o carbonizar los restos de la fase líquida, la solución se retiró de la fuente de calor y se dejó secar al aire hasta que se evaporó todo el líquido. Este producto restante contiene los ácidos dicarboxílicos

crudos.

Tabla 2. Datos según los Ejemplos 2a-2d.

Ejemplo n°.	Masa de materia prima (g)	Ácido nítrico (volumen, concentración)	Oligómeros (% de rendimiento en peso)	Ácidos crudos (% de rendimiento en peso)
2a	5	75mL, 20 %	87	24
2b	9	135mL, 25 %	66	41
2c	8	120mL, 25 %	83	27
2d	12	180mL, 25 %	70	50

5

Ejemplo de referencia 3

La materia prima del Ejemplo 3 fue una película de LDPE para embalaje de burbujas. La película de LDPE para embalaje de burbujas se cortó en cuadrados y tiras de 5 cm.

10

Se colocaron 5 gramos de materia prima en un reactor revestido de vidrio. Se añadieron al reactor 75 mL de ácido nítrico al 20 %, diluido con agua, y los plásticos se sumergieron en la solución líquida. El reactor se selló, se presurizó con aire (40,83 atm - 600 psi) y se calentó; no se utilizó el agitador. Una vez alcanzada la temperatura deseada (120°C), la reacción se programó durante 2 horas. Después, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente.

15

Este ejemplo (es decir, el Ejemplo 3) siguió el mismo método de recolección de producto que se describió en el Ejemplo 2.

20

Tabla 3. Datos según el Ejemplo 3.

Oligómeros (% de rendimiento en peso)	Ácidos crudos (% de rendimiento en peso)
67	26

Ejemplo de referencia 4

25

La materia prima del Ejemplo 4 fueron gránulos de HDPE, de 0,5 cm de diámetro cada uno. Los procedimientos de reacción y recogida del producto son como se han descrito en el Ejemplo 3.

Tabla 4. Datos según el Ejemplo 4.

Oligómeros (% de rendimiento en peso)	Ácidos crudos (% de rendimiento en peso)
88	32

30

Ejemplos de referencia 5a-5c

La materia prima para los Ejemplos 5a-5c fue una película de plástico contaminada procedente de una instalación de recuperación de materiales. La composición de estas películas incluye LDPE, HDPE así como una categoría miscelánea que no fue identificada. La contaminación superficial incluía suciedad, desechos, restos de comida y grasas. Estas películas se trituraron en trozos no uniformes con un tamaño promedio de 20 cm x 20 cm.

35

Se colocaron X gramos de materia prima en un matraz de fondo redondo. Se añadieron Y mL de ácido nítrico al 69 % al matraz; los plásticos se sumergieron en la solución líquida. El fondo del matraz se calentó en una manta calefactora; la boca del matraz se conectó a un condensador. Se utilizó una barra agitadora para agitar

40

ES 3 024 966 T3

el contenido. Una vez alcanzada la temperatura deseada (120°C), la reacción se programó durante Z horas. Después, se dejó enfriar el matraz a temperatura ambiente mientras se continuó la agitación. (Véase la Tabla 5 a continuación para los valores numéricos específicos de X, Y y Z utilizados en los Ejemplos 5a-5c).

- 5 Posteriormente, se llevó a cabo la filtración mediante un papel de filtro para separar la resina oligomérica de la solución líquida. La solución líquida se calentó a 130°C durante 60 minutos para eliminar el ácido nítrico. El sólido cristalino restante contenía los productos de ácido dicarboxílico.

Tabla 5. Datos según los Ejemplos 5a-5c.

10

Ejemplo n°.	Masa de materia prima (g)	Volumen de ácido nítrico (mL)	Tiempo de reacción (horas)	Oligómeros (% de rendimiento en peso)	Ácidos crudos (% de rendimiento en peso)
5a	15	60	6	76	31
5b	30	105	12	79	34
5c	30	150	24	51	70

Ejemplos de referencia 6a-6d

- 15 La materia prima para los Ejemplos 6a-6d fue una película de plástico contaminada procedente de una instalación de recuperación de materiales. La composición de estas películas incluye LDPE, HDPE así como una categoría miscelánea que no fue identificada. La contaminación superficial incluía suciedad, desechos, restos de comida y grasas. Estas películas se trituraron en trozos no uniformes con un tamaño promedio de 20 cm x 20 cm.

- 20 Se colocaron X gramos de materia prima en un matraz de fondo redondo. Se añadieron Y mL de ácido nítrico al 69 % y Z gramos de un catalizador en estado sólido; los plásticos se sumergieron en la solución líquida. El fondo del matraz se calentó en una manta calefactora; la boca del matraz se conectó a un condensador. Se utilizó una barra agitadora para agitar el contenido. Una vez alcanzada la temperatura deseada, la reacción se programó durante K horas. Después, se dejó enfriar el matraz a temperatura ambiente mientras se continuó con la agitación. (Véase la Tabla 6 a continuación para los valores numéricos específicos de X, Y, Z y K utilizados en los Ejemplos 6a-6d).
- 25

- 30 Posteriormente, se llevó a cabo la filtración mediante un papel de filtro para separar los sólidos (resina oligomérica y catalizador sólido) de los líquidos. Se llevó a cabo la destilación de la solución líquida durante un periodo de una hora para recuperar el ácido nítrico. Los sólidos cristalinos restantes se colocaron en el desecador durante la noche. El peso de los cristales secos fue del 40 % del peso inicial de las películas. Este sólido comprendía una mezcla de ácidos dibásicos de C4-C10.

Tabla 6. Datos según los Ejemplos 6a-6d.

Ejemplo n°.	Masa de materia prima (g)	Contenido de ácido nítrico (mL)	Catalizador en estado sólido (g)	Tiempo de reacción (horas)	Oligómeros (% de rendimiento en peso)	Ácidos crudos (% de rendimiento en peso)
6a	30	105	3 (zeolita)	3	138	58
6b	30	150	1 (zeolita)	24	36	80
6c	40	150	3 (zeolita)	24	75	36
6d	30	150	1 (alúmina)	5	87	55

35

Ejemplo de referencia 7

Se añadieron 200 mg de LDPE (recortado del envase de aire/burbujas) a un reactor a presión de acero inoxidable de 100 mL con revestimiento de vidrio, que se selló. El reactor se purgó con N₂ y, después, se presurizó a 2,72 atm (40 psi) con NO, 31,30 atm (460 psi) con N₂ y 6,81 atm (100 psi) con O₂. El reactor se calentó a 110°C durante 1 hora, tras lo cual se enfrió y se liberó la presión. La mezcla de producto crudo resultante (mezcla de descomposición) se separó y se extrajo con metanol. La recuperación de la mezcla de producto soluble en metanol fue del 69 % en peso y consistió en ácidos dibásicos.

Ejemplo de referencia 8

Se añadieron 200 mg de LDPE (cortado de un envase de aire/burbujas) y 200 mg de HDPE (cortado de una bolsa de plástico de supermercado) a un reactor a presión de acero inoxidable con revestimiento de vidrio de 100 mL, que se selló. El reactor se purgó con N₂ y después se presurizó a 2,72 atm (40 psi) con NO, 31,30 atm (460 psi) con N₂ y 6,81 atm (100 psi) con O₂. El reactor se calentó a 120°C durante 2 horas, tras lo cual se enfrió y se liberó la presión. La mezcla de producto crudo resultante (mezcla de descomposición) se separó y se extrajo con metanol. La recuperación de la mezcla de producto soluble en metanol fue del 49 % en peso. Después de la eliminación del metanol, el producto crudo restante comprendía ácidos dicarboxílicos detectados como sus respectivos ésteres de dimetilo.

Análisis

Se realizó un análisis cualitativo y cuantitativo de los productos ácidos mediante GC-MS en una columna DB-1. Los productos crudos mencionados en los ejemplos anteriores se esterificaron durante la noche con metanol en presencia de cloruro de acetilo. Los productos derivatizados se filtraron y después se diluyeron 25x-100x en metanol.

Se construyeron curvas de calibración para los cuatro compuestos principales: succinato de dimetilo (C4), glutarato de dimetilo (C5), adipato de dimetilo (C6) y pimelato de dimetilo (C7). La cuantificación se basó en la TIC y los valores porcentuales se calcularon basándose en la masa de cada muestra. La GC-MS también ha identificado ésteres de dimetilo de cadena más larga, tal como suberato de dimetilo (C8), azelato de dimetilo (C9), sebacato de dimetilo (C10) y, ocasionalmente, el éster de dimetilo del ácido undecanodioico (C11) y el éster de dimetilo del ácido dodecanodioico (C12), pero estos no se cuantificaron. Dicho cromatograma se puede ver en la Figura 2.

Las resinas oligoméricas se caracterizaron preliminarmente mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estas resinas oligoméricas poseían propiedades químicas diferentes a las de la materia prima del PE original. La Figura 3A-Figura 3B contrastan los patrones de descomposición entre la resina oligomérica (Figura 3A) y el PE (Figura 3B).

La Figura 4 muestra que mientras que la película de PE del residuo tiene una cristalinidad alrededor de 120°C, el producto de resina ha perdido la cristalinidad.

Ejemplo 9

La materia prima para este ejemplo fue 10 g de polietileno y 100 g de ácido nítrico acuoso al 70 % en peso. La reacción por lotes se llevó a cabo durante 9 horas a 120°C y presión atmosférica. Los productos fueron ácidos dicarboxílicos (50-65 % en peso) y una fracción separada (35-50 % en peso) que contenía otros componentes, incluyendo ácidos dicarboxílicos sustituidos con nitro. Los ácidos dicarboxílicos se separaron mediante destilación del filtrado de reacción seguida de evaporación para eliminar la mayoría del ácido nítrico acuoso. La Tabla 7 proporciona los intervalos de varios ácidos dicarboxílicos que se encontraron en esa fracción.

Tabla 7

Ácido dicarboxílico	% en peso
Ácido oxálico (C2)	0-10 %
Ácido malónico (C3)	0 %
Ácido succínico (C4)	5-18 %
Ácido glutárico (C5)	8-28 %
Ácido adipico (C6)	10-29 %
Ácido pimélico (C7)	10-20 %
Ácido subérico (C8)	9-20 %
Ácido azelaico (C9)	8-13 %
Ácido sebácico (C10)	1-10 %
Ácido undecanodioico (C11)	1-8 %

ES 3 024 966 T3

Ácido dodecanodioico (C12)	0-5 %
Ácido tridecanodioico (C13)	0-4 %
Ácido tetradecanodioico (C14)	0-2 %
Ácido pentadecanodioico (C15)	0-0,4 %

Ejemplo 10

5 Un matraz de fondo redondo de 250 mL equipado con una barra de agitación magnética se cargó con 10 g de polietileno y 100 g de HNO₃ al 67 % en peso. El matraz de reacción estaba equipado con un termómetro de vidrio, se colocó sobre una placa de calentamiento IKA con control de temperatura y se unió a un condensador de agua. El matraz de reacción se agitó a la velocidad máxima de agitación (ajuste de 2000 RPM) y se calentó a una temperatura de reacción deseada. El comienzo del tiempo de reacción se marcó una vez que se alcanzó la temperatura deseada (~15 – 20 min). Después del tiempo de reacción, se apagó el calentador, se levantó el matraz de reacción del calentador y se enfrió rápidamente mientras se agitaba (~15 – 20 min). La mezcla final (corriente de producto acuoso) se filtró a través de un papel de filtro en un embudo Hirsch en un vaso de precipitados de 250 mL. El filtrado recogido en el vaso de precipitados de 250 mL se evaporó en una placa calefactora a 75°C para obtener el producto de ácido dicarboxílico crudo. El ácido dicarboxílico crudo se sometió a análisis de GC para determinar la composición del ácido dicarboxílico y a análisis de LC para determinar la composición adicional del producto. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8

Ácido dicarboxílico	% en peso
Ácido oxálico (C2)	0 %
Ácido malónico (C3)	0 %
Ácido succínico (C4)	10-11 %
Ácido glutárico (C5)	15-18 %
Ácido adípico (C6)	16-18 %
Ácido pimélico (C7)	15-17 %
Ácido subérico (C8)	13-15 %
Ácido azelaico (C9)	10-12 %
Ácido sebácico (C10)	5-9 %
Ácido undecanodioico (C11)	3-6 %
Ácido dodecanodioico (C12)	1-3 %
Ácido tridecanodioico (C13)	0,5-1,5 %
Ácido tetradecanodioico (C14)	0-0,2 %
Ácido pentadecanodioico (C15)	0-0,2 %

20 Ejemplo 11

Se añadió polietileno puro en polvo a un vaso de precipitados y se añadió ácido nítrico acuoso al 67 % en peso en una proporción en masa de nítrico acuoso a polietileno de 10:1. La mezcla se calentó a 120°C durante 6 horas y se tomó una muestra para su análisis mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría masas cuadrupolo-tiempo de vuelo (QTOF-LCMS). Los principales compuestos detectados fueron ácidos dicarboxílicos y sus productos de nitración. Las Figuras 22A-C proporcionan un compendio de los resultados de LCMS para la muestra.

30 Ejemplo 12

Para preparar los ésteres metílicos de los ácidos dicarboxílicos para el análisis, en un vial de centelleo de 20 mL, se disolvieron ~60 mg de muestra en ~6 g de MeOH, se añadieron ~200 µL de AcCl. (La adición de AcCl es exotérmica y, por lo tanto, la adición se realiza gota a gota a pequeña escala y en un baño de hielo a gran escala). La concentración objetivo para la solución anterior se fijó en ~10000 ppm. Si era >10000 ppm, se realizó la dilución requerida. Se transfirió ~1 mL de la disolución, con ~10000 ppm de muestra, a un vial de 8 mL. Y se añadieron 175 mg de Na₂SO₄ anhidro. La mezcla se colocó en un horno a 40°C o en una placa calefactora durante 1 hora. Después de 1 hora, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y se realizó una dilución de 40x. Para cada dilución y preparación de la disolución se registraron las masas y densidades para poder calcular sus respectivos volúmenes. Los resultados se muestran en la Figura 23.

40 Ejemplo de referencia 13

Este ejemplo muestra el efecto de la presión y la temperatura sobre los productos de reacción.

45 Se añadieron 2 gramos de polvo de polietileno (PE) y 20 gramos de ácido nítrico al 25 % (proporción de PE a ácido nítrico de 1:10) a un revestimiento de vidrio de 100 mL. El revestimiento se cargó en un recipiente de

reactor Parr de 100 mL fabricado de material Carpenter 20 resistente a la corrosión y se sujetó con abrazaderas a la cabeza del reactor. El reactor Parr estaba equipado con líneas de gas para añadir gases, un manómetro, un sensor de presión digital, un agitador magnético, un termopar y un calentador cerámico. Se utilizó un controlador para controlar el calentamiento y la agitación en el reactor.

Se purgó el gas nitrógeno tres veces para eliminar cualquier oxígeno/aire que pudiera haber dentro del recipiente. Después, se presurizó el recipiente y se realizó una prueba de fugas para detectar cualquier fuga, indicada por una caída de presión con el tiempo. Se repararon las fugas y se repitió la prueba de fugas hasta que no se detectaron fugas y después se despresurizó el reactor.

El calentador (ajustado de 120°C a 180°C) y el agitador (ajustado a 300 RPM) se encendieron mediante el controlador. A medida que la temperatura dentro del recipiente de reacción alcanzaba la temperatura deseada (~ 15-20 min), se registró el tiempo de inicio y la reacción se prolongó durante 6 horas. (Dado que se trataba de un sistema cerrado, a medida que aumentaba la temperatura, la presión dentro del recipiente de reacción también aumentaba debido al aumento del volumen de líquido y la generación de gases).

Una vez completada la reacción, el recipiente de reacción se enfrió mediante un ventilador externo a temperatura ambiente (aproximadamente 20-30 min). Después, se ventilaron los gases y se purgó el nitrógeno para eliminar los gases restantes antes de abrir el reactor.

La mezcla de productos, que contenía una corriente sólida (PE sin reaccionar o reaccionado de manera incompleta) y una corriente líquida (ácido dicarboxílico disuelto en ácido nítrico), se separó mediante filtración por gravedad. El ácido nítrico diluido en la corriente líquida se eliminó mediante destilación y los sólidos restantes (que contenían el ácido dicarboxílico) se analizaron utilizando GC-MS. Los resultados se muestran en la Figura 24 y la Tabla 9 a continuación.

Tabla 9

Temp (°C)	% de rendimiento de ácido dicarboxílico
120	28 %
130	38 %
140	39 %
150	42 %
160	39 %
180	25 %

Tal y como se muestra en la Figura 24 y la Tabla 9, el % de rendimiento de ácido dicarboxílico (gramos de ácido dicarboxílico producidos por gramo de alimentación de PE) aumentó con el aumento de la temperatura de 120°C a 150°C. Se cree que esto se debe a que las temperaturas más altas ayudaron a la descomposición del PE en productos de ácido dicarboxílico. Un aumento adicional de la temperatura de 160°C a 180°C disminuyó el % de rendimiento de ácido dicarboxílico ya que estas temperaturas más altas pueden haber convertido aún más el ácido dicarboxílico en gases y otras especies no deseadas.

A una concentración de ácido nítrico más baja, las reacciones a presión pudieron producir más ácido dicarboxílico que las reacciones realizadas a presión atmosférica con una concentración de ácido nítrico más alta. A modo de comparación, un experimento a reflujo a presión atmosférica (ácido nítrico al 70 %, relación de PE a ácido nítrico de 1:10, 6 h, 120°C, 0 atm) dio como resultado un rendimiento de ácido dicarboxílico del 29 %, mientras que una reacción a presión (ácido nítrico al 25 %, relación de PE a ácido nítrico de 1:10, 6 h, 150°C, 34,02 atm - 500 Psi) dio como resultado un rendimiento de ácido dicarboxílico del 42 %, con concentraciones notablemente más altas de ácidos dicarboxílicos de cadena más corta (véanse los datos en la Tabla 10 a continuación).

Tabla 10

	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
Experimento a reflujo	13 %	17 %	19 %	18 %	15 %	11 %	4 %	2 %	0,7 %	0,3 %	0,04 %	0,00 %
Prueba de presión a 150°C	40 %	27 %	19 %	10 %	4 %	1 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %	0 %

REIVINDICACIONES

1. Un método para la descomposición de residuos plásticos, en donde los residuos plásticos contienen polietileno, que comprende:
- 5 a. añadir residuos plásticos a un recipiente de reacción,
- b. añadir ácido nítrico acuoso (HNO_3) al recipiente de reacción para dar una mezcla
- 10 en donde el ácido nítrico tiene una concentración de aproximadamente 67 a aproximadamente 70 % en peso, en donde "aproximadamente" significa el número indicado ± 10 %, en donde la proporción en peso entre residuos plásticos y ácido nítrico acuoso es de 1:10 a 1:100,
- 15 c. someter la mezcla obtenida en b. a las condiciones eficaces para descomponer los residuos plásticos para producir los productos de descomposición,
- en donde los productos de descomposición comprenden:
- 20 i. ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico y ácido azelaico, y
- ii. al menos uno de los ácidos dicarboxílicos de C_8 - C_{20} sustituidos con un solo grupo nitro, o las sales o ésteres de los mismos.
- 25 2. El método de la reivindicación 1, en donde al menos un ácido dicarboxílico de C_8 - C_{20} sustituido con un solo grupo nitro es (1) ácido nitro subérico, ácido nitro azelaico, ácido nitro sebácico, ácido nitro undecanodioico, ácido nitro dodecanodioico, ácido nitro brasílico, ácido nitro tetradecanodioico, ácido nitro pentadecanodioico
- 30 ácido nitro hexadecanodioico, ácido nitro heptadecanodioico, ácido nitro octadecanodioico, ácido nitro nonadecanodioico o ácido nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos; o (2) ácido 2-nitro subérico, ácido 2-nitro azelaico, ácido 2-nitro sebácico, ácido 2-nitro undecanodioico, ácido 2-nitro dodecanodioico, ácido 2-nitro brasílico, ácido 2-nitro tetradecanodioico, ácido 2-nitro pentadecanodioico, ácido 2-nitro hexadecanodioico, ácido 2-nitro heptadecanodioico, ácido 2-nitro octadecanodioico, ácido 2-nitro nonadecanodioico o ácido 2-nitro icosanodioico, o las sales o ésteres de los mismos.
- 35 3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde las condiciones eficaces comprenden un intervalo de temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 200°C , en donde "aproximadamente" significa el número indicado ± 10 %.
- 40 4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las condiciones eficaces comprenden una presión inicial de 0-68,05 atm (0-1000 psi).
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además añadir al menos un catalizador en estado sólido al recipiente de reacción.
- 45 6. El método de la reivindicación 5, en donde el al menos un catalizador en estado sólido es una zeolita, alúmina, fosfato de silicio y aluminio, circonita sulfatada, óxido de zinc, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de niobio, carbonato de hierro, carburo de calcio o combinaciones de los mismos.
- 50 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde las condiciones eficaces comprenden un proceso por lotes con un tiempo de residencia en el recipiente de reacción de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas, en donde "aproximadamente" significa el número indicado ± 10 %.
- 55 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde las condiciones eficaces comprenden un proceso por lotes con un tiempo de residencia en el recipiente de reacción de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 6 horas, en donde "aproximadamente" significa el número indicado ± 10 %.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde las condiciones eficaces comprenden un proceso continuo.
- 60 10. El método de la reivindicación 9, en donde el proceso continuo comprende la adición continua de residuos plásticos y ácido nítrico acuoso al recipiente de reacción y la eliminación continua de los productos de descomposición.
- 65 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además aislar los productos de descomposición.

12. El método de la reivindicación 11, en donde los productos de descomposición se aíslan mediante la eliminación de los productos insolubles.

5 13. El método de la reivindicación 12, en donde la eliminación de los productos insolubles es mediante filtración.

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende además la evaporación del disolvente.

10

DIBUJOS

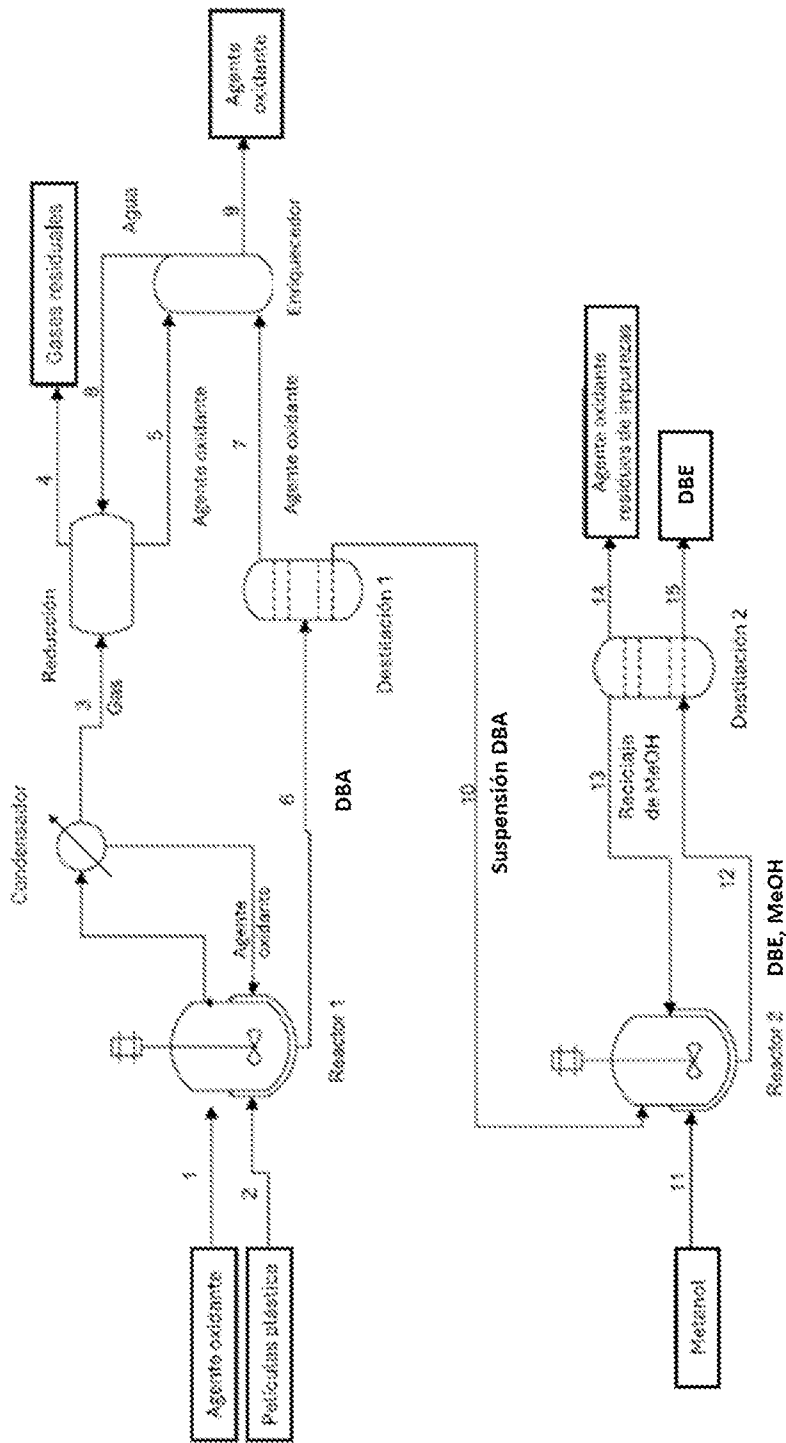


FIG. 1

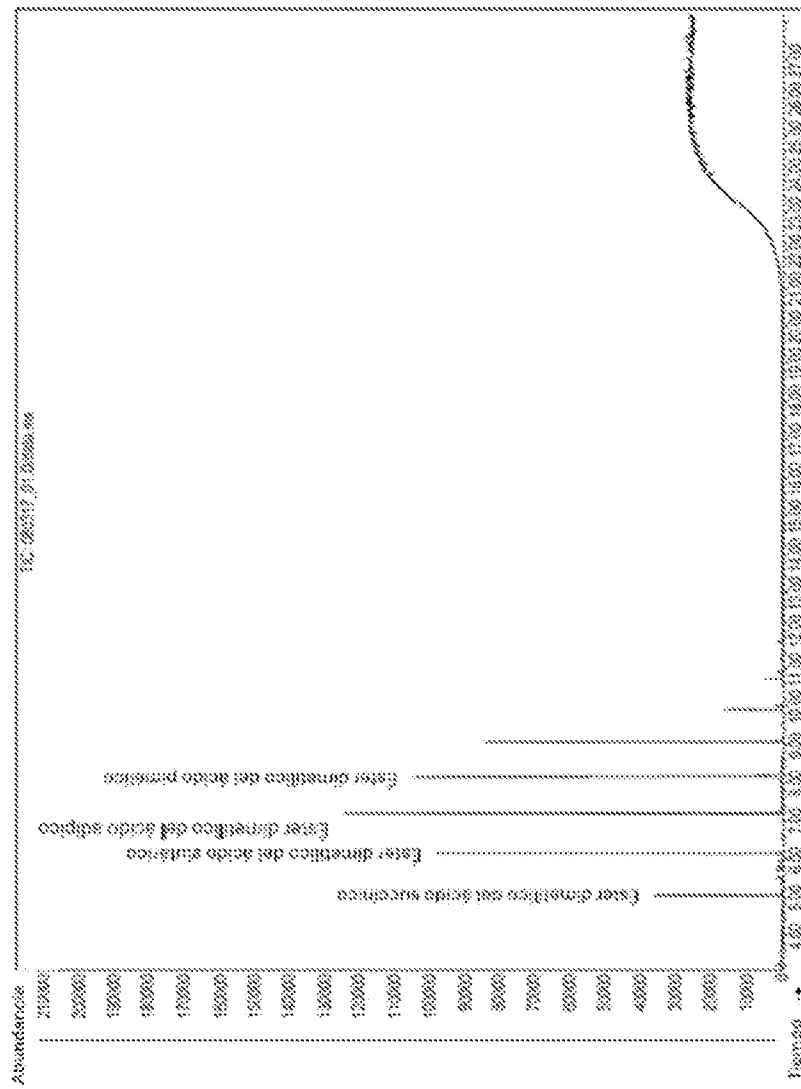


FIG. 2

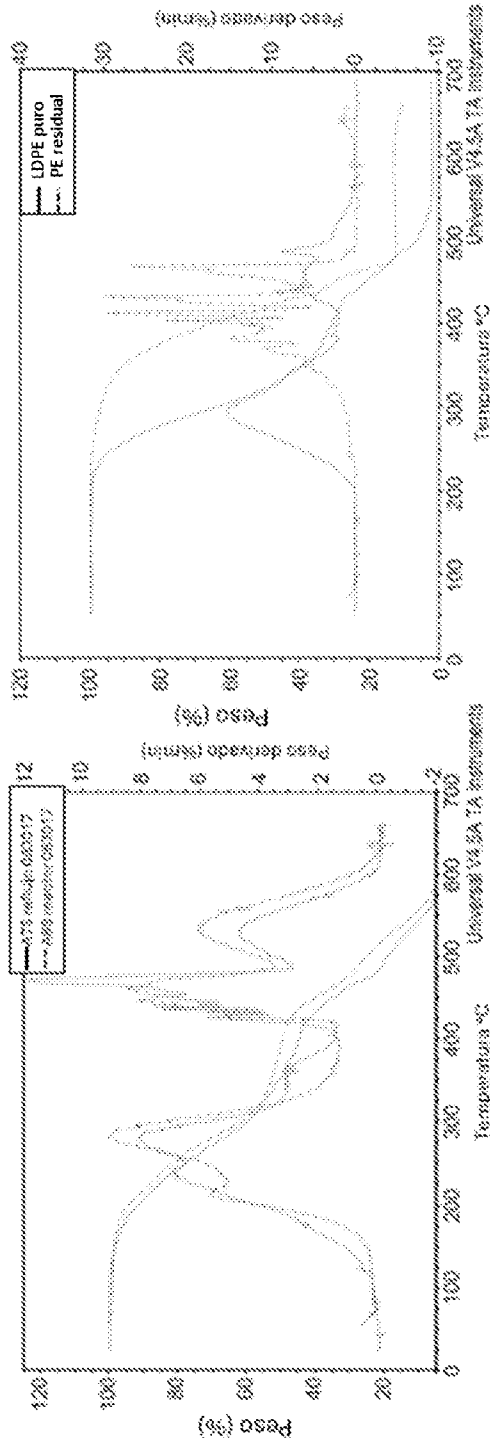


FIG. 3B

FIG. 3A

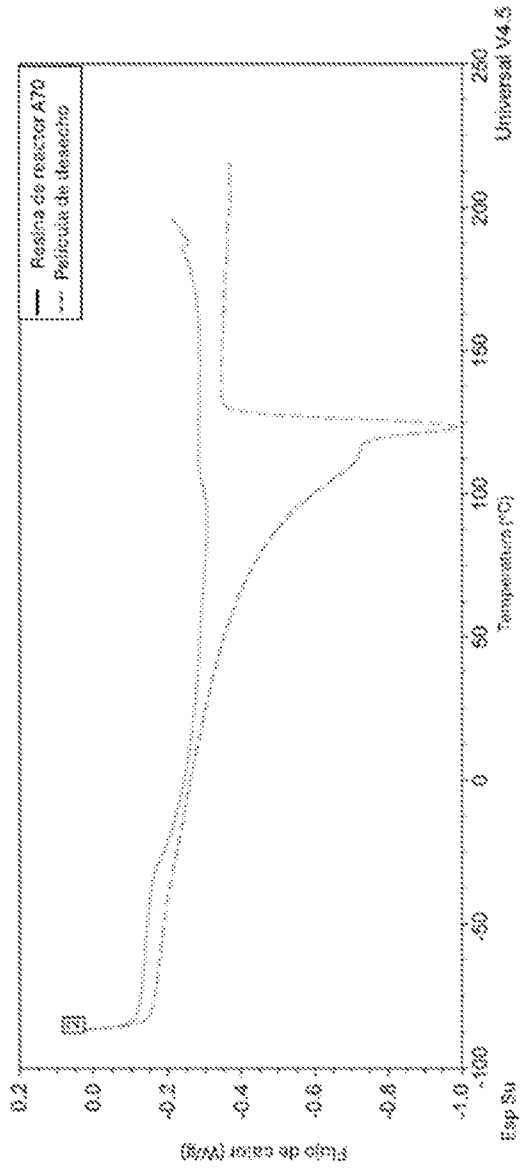


FIG. 4

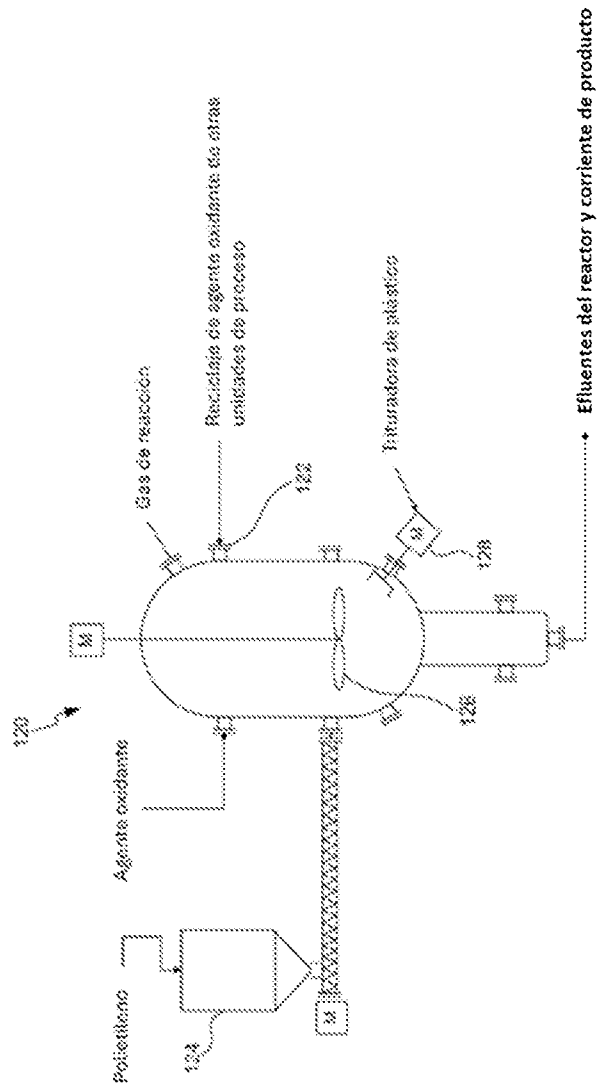


FIG. 6

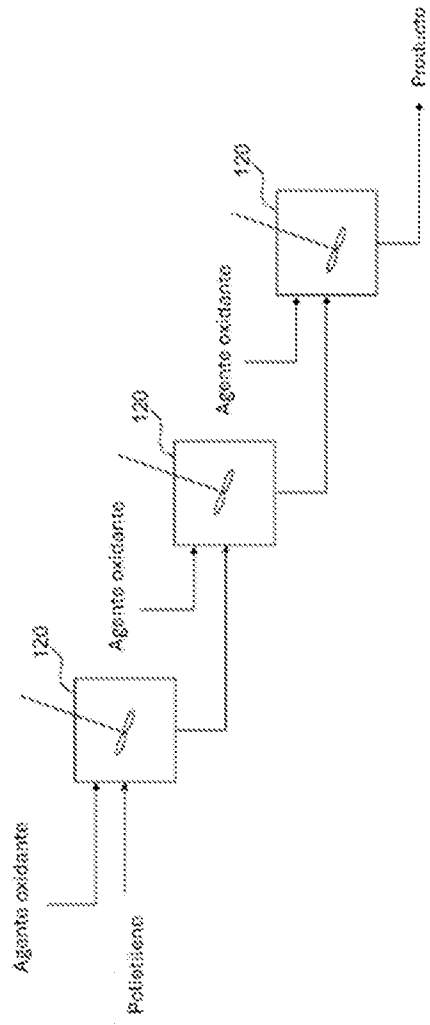


FIG. 7

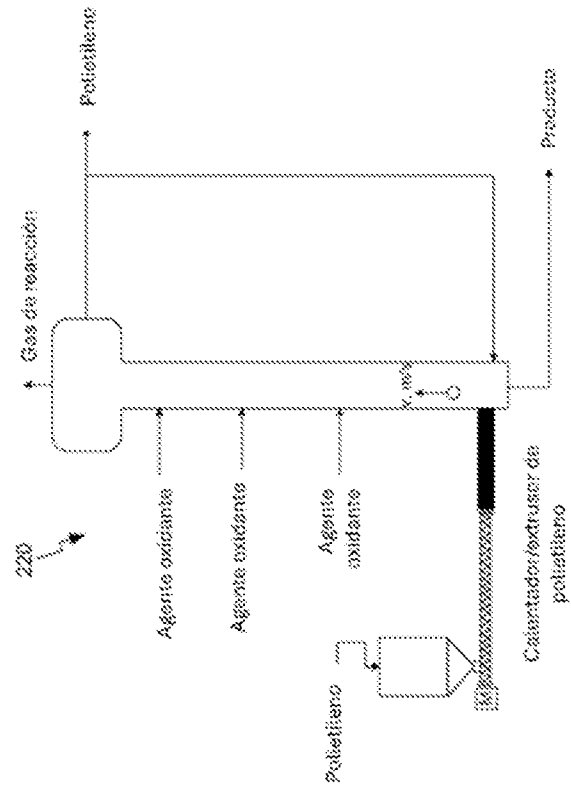


FIG. 8

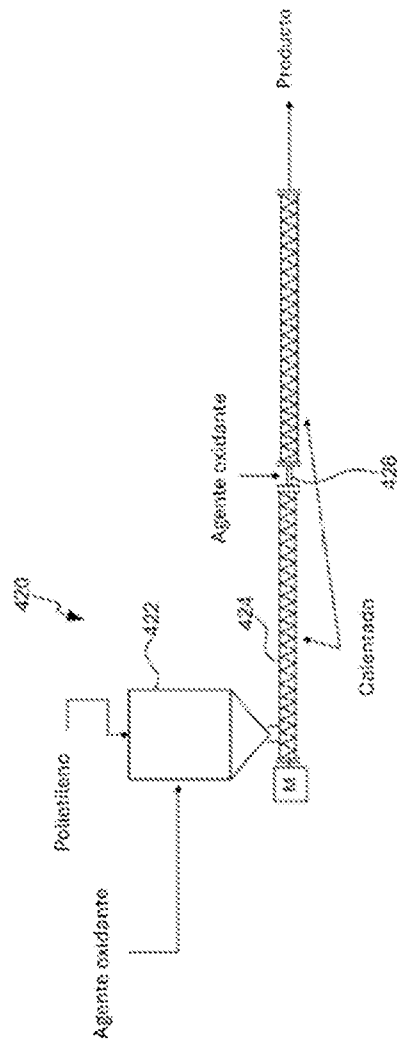


FIG. 10

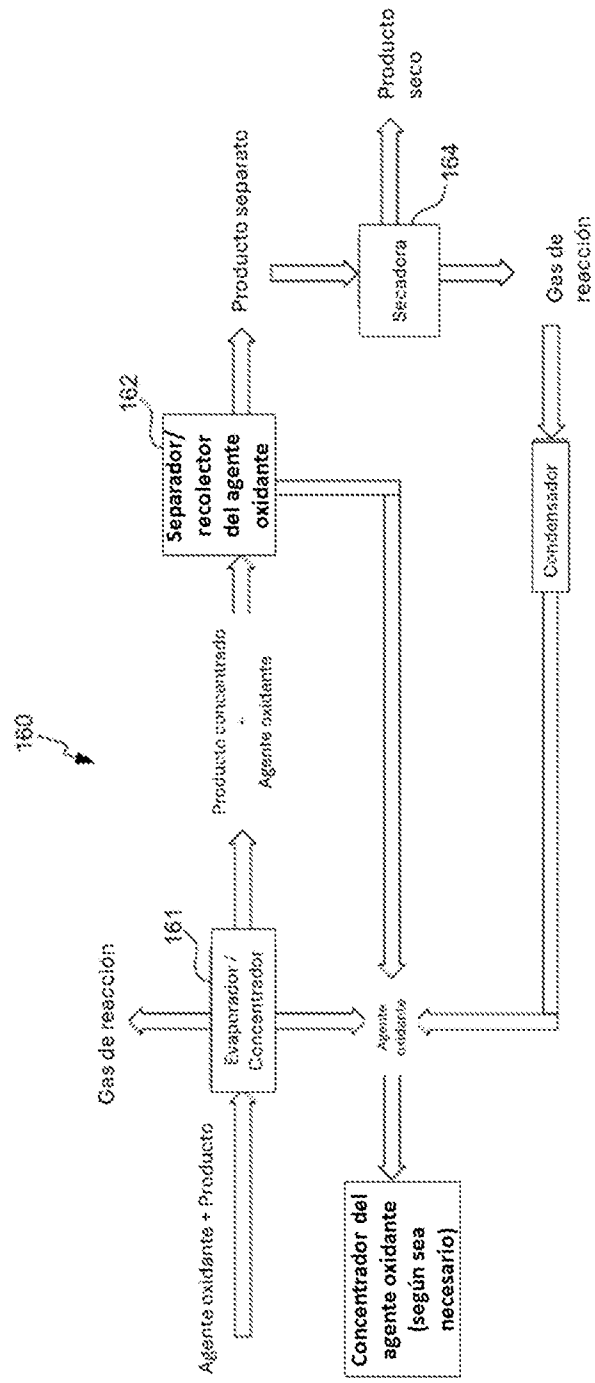


FIG. 11

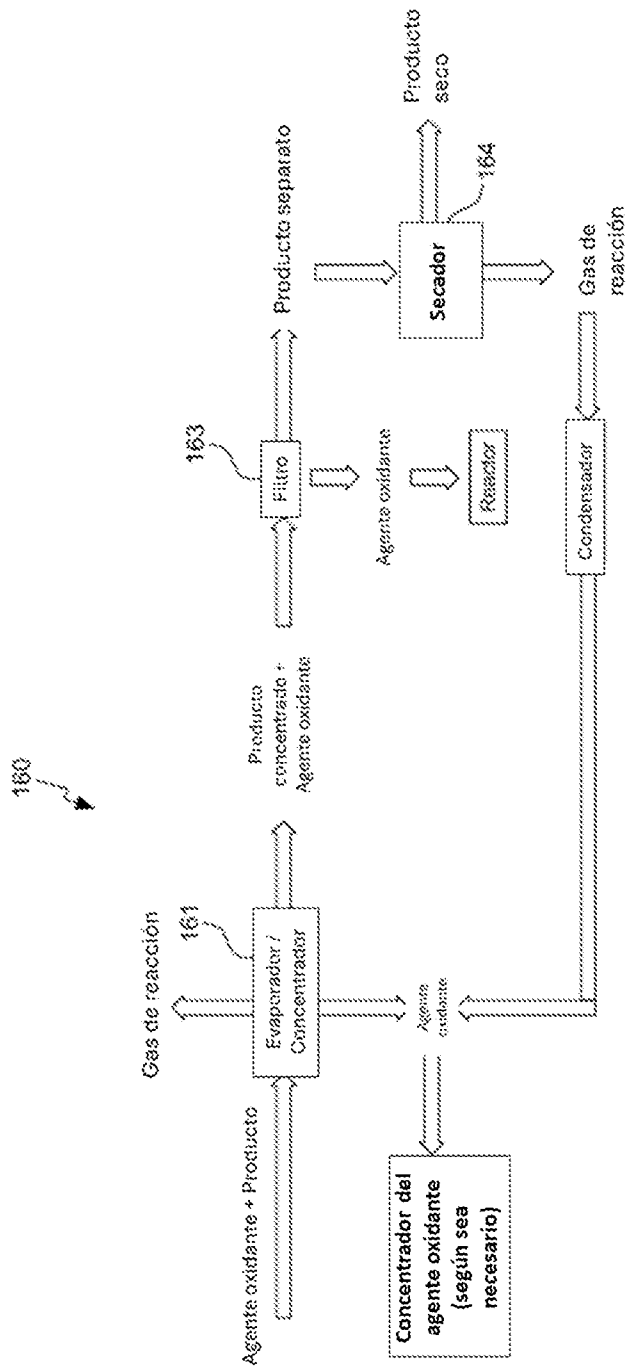


FIG. 12

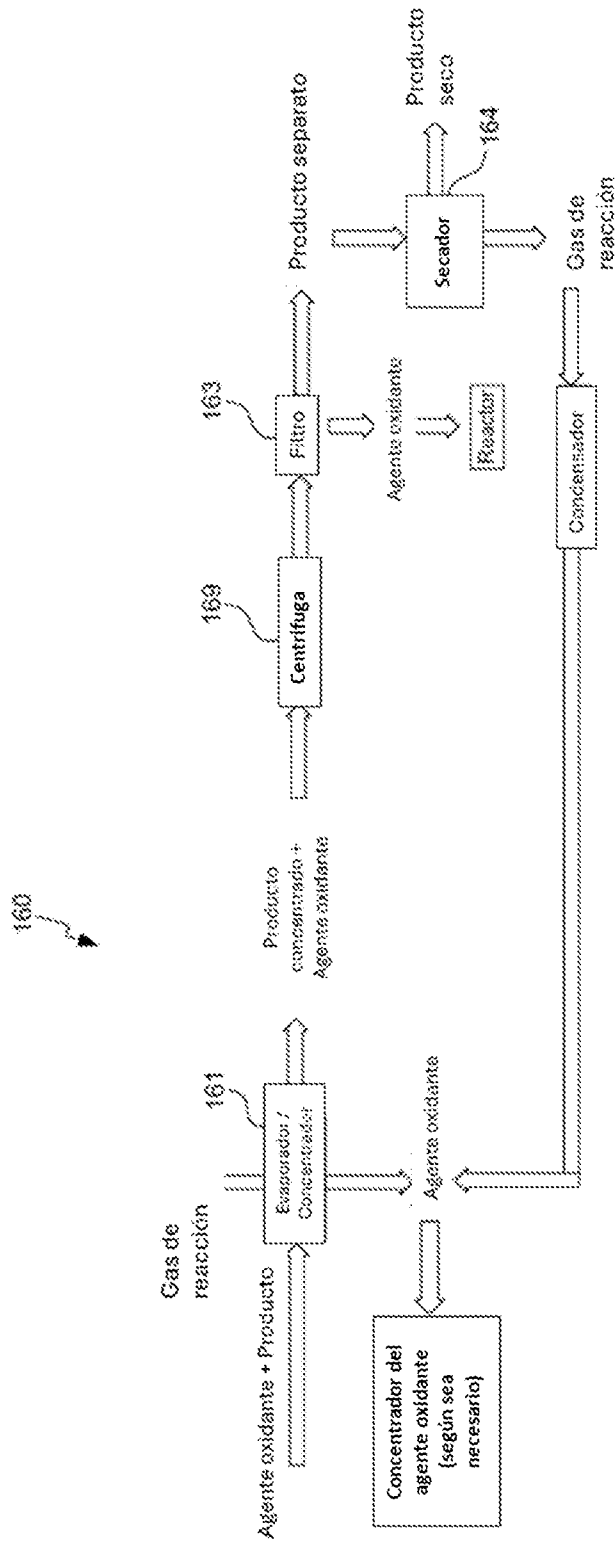


FIG. 13

160

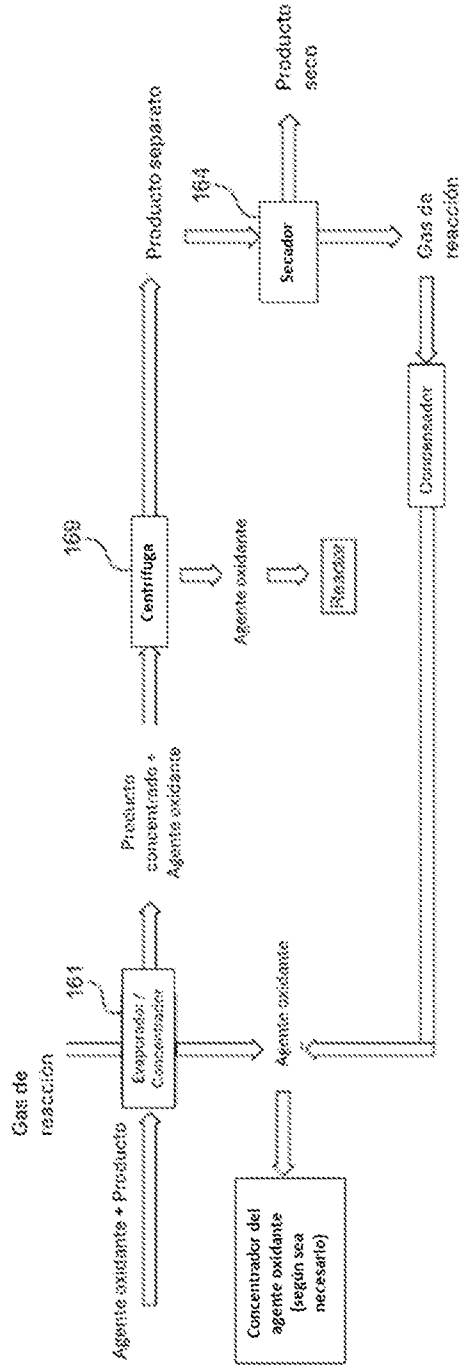


FIG. 14

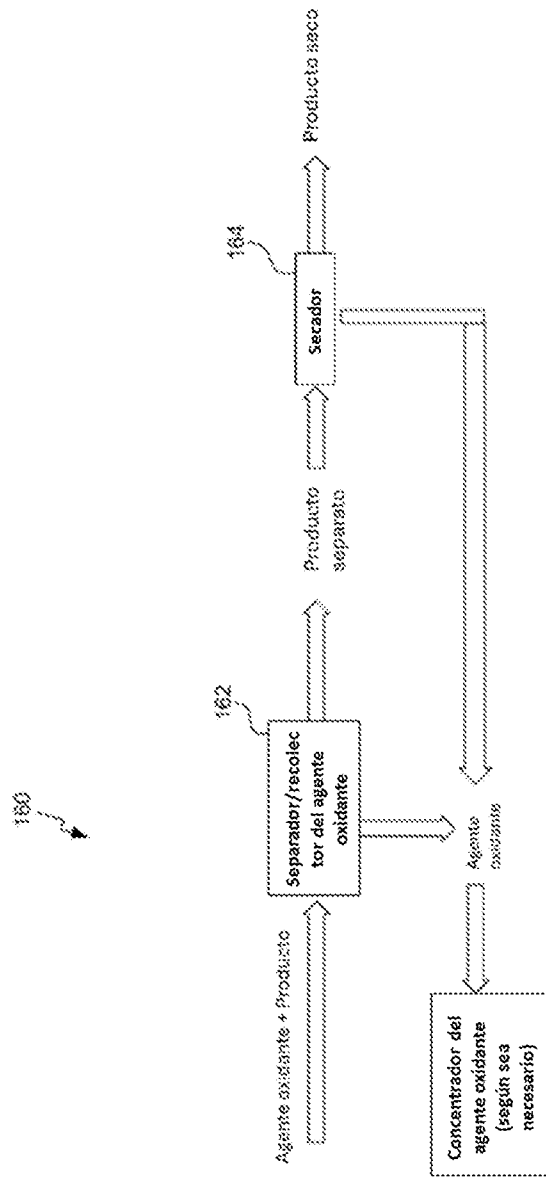


FIG. 15

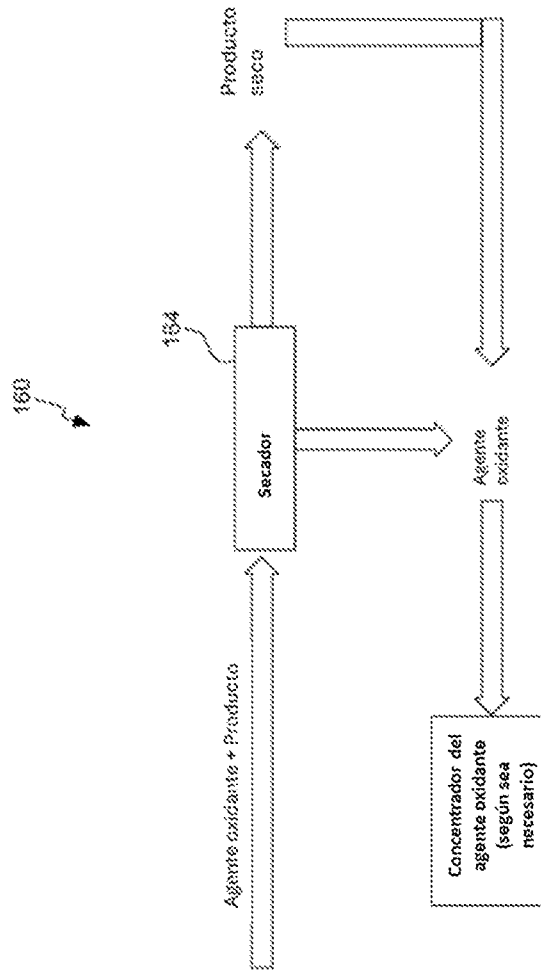


FIG. 16

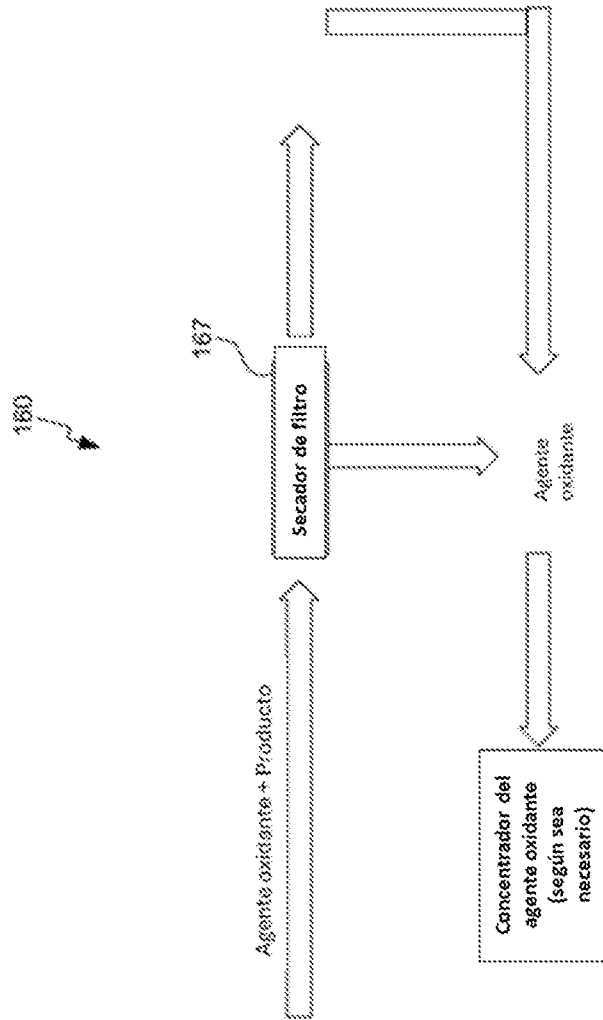


FIG. 17

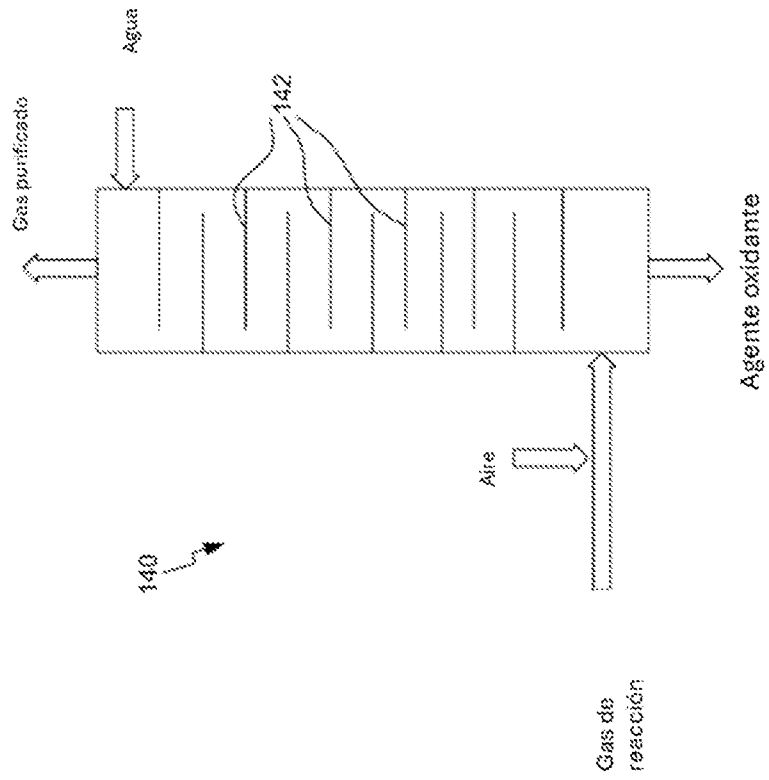


FIG. 18

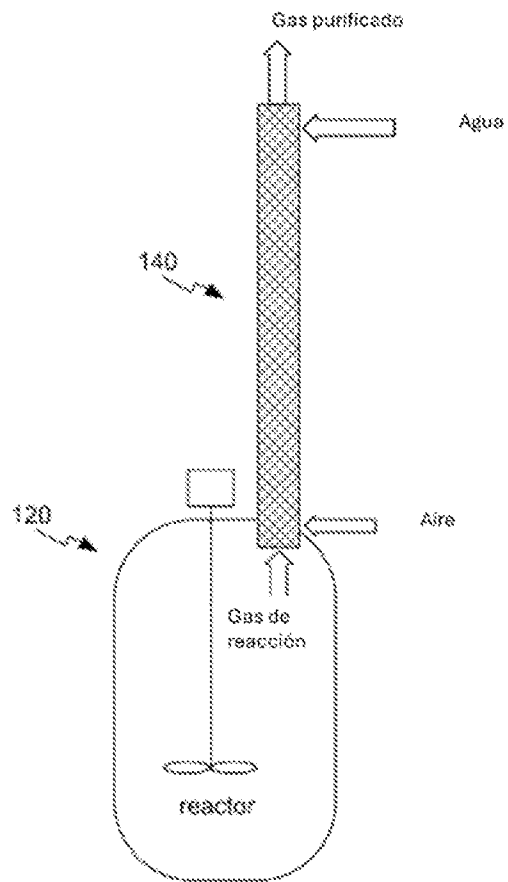


FIG. 19

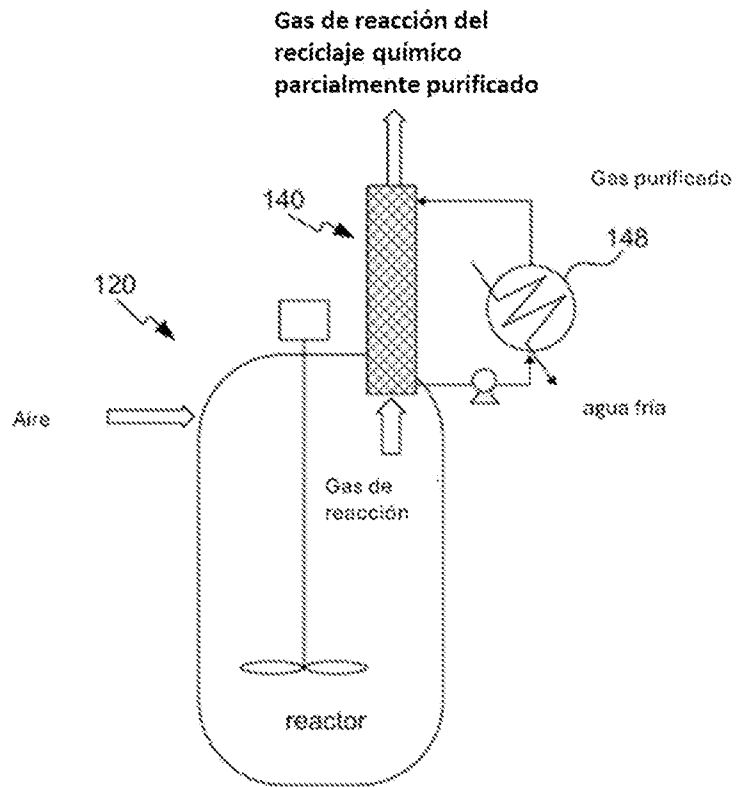


FIG. 20

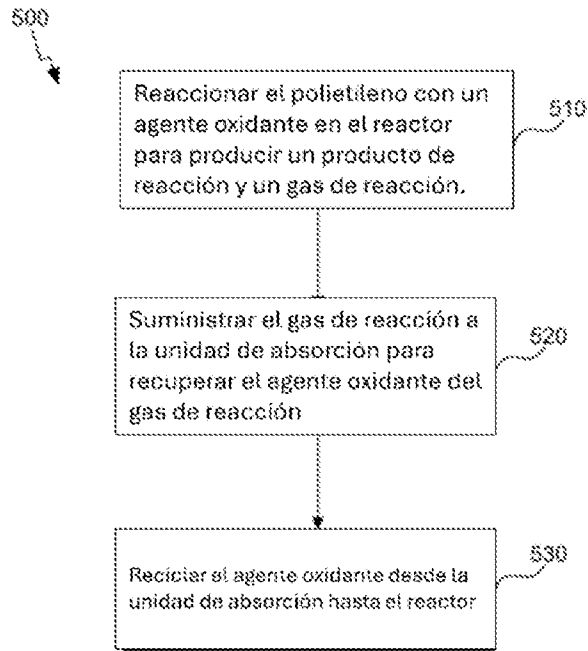


FIG. 21





Resumen de resultados de LC/MS - D1 Crudo							
RT	msz positivo	msz negativo	Peso	Mayor coincidencia	Formación	DB	SI
0.551	133.0494	131.0351	132.0421	C ₇ H ₈ O ₂	95.44	-1.45	 Acido glúcorico
1.093	147.063	145.0506	146.0576	C ₈ H ₁₀ O ₂	99.49	-2.29	 Acido adipico
1.557	190.1067	171.0659	172.0777	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	89.87	-3.28	Acido octenodibico
1.756	249.1074		231.0739	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	92.65	-1.88	Acido nitro azelaico y relacionados
1.97	161.0604	159.066	160.0731	C ₇ H ₁₀ O ₂	98.78	-2.93	 Acido pimelico
2.014	242.083	218.0606	219.0739	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	98.39	-1.54	Acido nitrosalibérico
2.05	157.0962	185.081	156.0885	C ₇ H ₁₀ O ₂	97.61	-4.04	Acido nonenodibico
2.086	263.1233		245.0899	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	95.49	-0.15	Acido nitro sebáclido y relacionados
2.352	251.1237	233.0825	233.0899	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	99.23	-0.34	Acido nitrosalibérico
2.398	201.1119	199.0909	200.1049	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	97.04	0.09	Acido decenodibico
2.42	282.0949		259.106	C ₁₁ H ₁₇ N ₂ O ₂	89.34	1.4	Acido nitro undecenodibico y relacionados
2.42	107.0778	173.0815	174.0885	C ₈ H ₁₀ O ₂	97.66	-4.32	 Acido suberico

FIG. 22A

Resumen de resultados de LC-MS - DI Crudo						
TR	m/z positivo	m/z negativo	Pico	Mayor coincidencia	Abundancia	DI
2.577	265.1394	246.0981	247.1056	C ₁₂ H ₂₃ N O ₆	99.91	0.13
2.749	274.1303		273.122	C ₁₂ H ₂₃ N O ₆	85.56	2.86
2.773	215.1266	213.1124	214.1201	C ₁₁ H ₂₁ O ₄	79.62	-4.7
2.849	189.1118	187.0972	188.1046	C ₉ H ₁₉ O ₄	98.94	-1.39
2.906	279.1551	260.114	261.1213	C ₁₁ H ₂₁ N O ₆	99.84	0.26
2.966	338.1578		318.1685	C ₁₂ H ₂₃ N O ₆	92.82	1.94
2.98	305.1704		287.137	C ₁₂ H ₂₃ N O ₆	77.82	0.55
3.053	352.1716		329.1818	C ₁₂ H ₂₃ N O ₆	76.51	-6.28
3.166	298.1264	274.1206	273.1371	C ₁₁ H ₂₁ N O ₆	99.35	0.76
3.2	366.1872		343.1984	C ₁₂ H ₂₃ N O ₆	85.67	-3.11
3.256	225.1096	201.1128	202.1201	C ₁₀ H ₁₉ O ₄	99.62	-2.24
3.45	307.1865	285.1453	289.1526	C ₁₂ H ₂₃ N O ₆	99.49	0.31
3.524	380.203		357.2133	C ₁₃ H ₂₅ N O ₆	87.19	-4.68
3.609	217.1434	215.1387	216.1362	C ₁₁ H ₂₁ O ₄	98.95	0.2
3.666	394.2188		371.2291	C ₁₃ H ₂₅ N O ₆	86.01	-4.67

FIG. 22B




Resumen de resultados de LC/MS-DI Crudo							
RT	m/z positivo	m/z negativo	Peso	Mejor coincidencia	Porcentaje	DI ₁	DI ₂
3.689	321.2019	302.1812	303.1681	C ₁₅ H ₂₉ N O ₆	99.3	-0.31	Ácido nitrotetradecanoico
3.711	319.1868		301.1535	C ₁₄ H ₂₇ N O ₆	71.9	3.36	Ácido nitrotetradecanoico y relacionados
3.913	231.1586	229.1446	230.1513	C ₁₂ H ₂₃ O ₄	96.59	-2.11	 Ácido dodecanoico
3.943	335.2182	316.1767	317.1843	C ₁₅ H ₂₉ N O ₆	98.97	1.52	Ácido nitropentadecanoico
3.995	408.2342		365.2441	C ₂₀ H ₃₉ N O ₆	79.04	-3.97	Ácido nitroicosanoico y relacionados
4.159	349.2338	330.1921	331.1999	C ₁₅ H ₂₉ N O ₆	98.64	1.13	Ácido nitrododecanoico
4.17	245.1743	243.16	244.1673	C ₁₂ H ₂₅ O ₄	96.04	-0.48	 Ácido dodecanoico
4.343	363.2491	344.2073	345.2153	C ₁₇ H ₃₁ N O ₆	96.83	0.48	Ácido nitroheptadecanoico
4.405	281.1729	257.1755	258.1839	C ₁₄ H ₂₇ O ₄	97.92	-0.98	 Ácido tetradecanoico
4.532	382.22	358.2233	359.2306	C ₁₆ H ₃₁ N O ₆	97.4	-0.69	Ácido nitrohexadecanoico

FIG. 22C

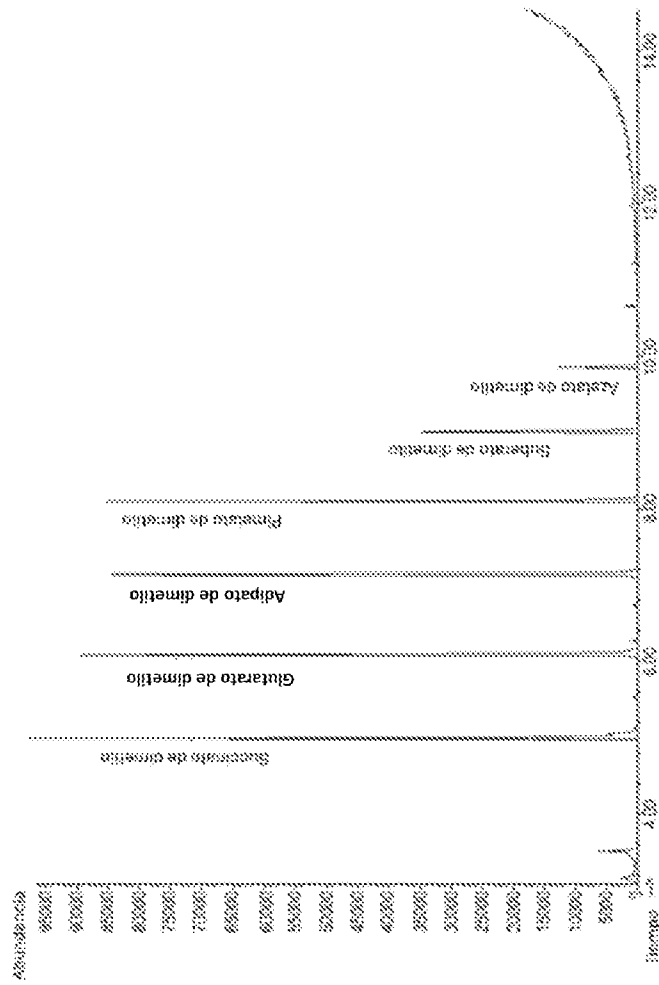


FIG. 23

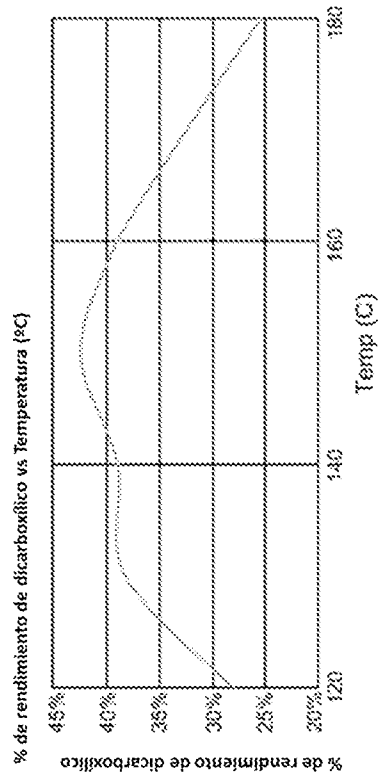


FIG. 24