(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112513155 A
(43)申请公布日 2021.03.16

(21)申请号 201980041746.8

(22)申请日 2019.04.19

(30)优先权数据
62/660,156 2018.04.19 US
15/958,745 2018.04.20 US
62/793,295 2019.01.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.12.21

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/028258 2019.04.19

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/204687 EN 2019.10.24

(71)申请人 博澳克股份有限公司
地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 姚佳韵 汪郁雯 T·木帕内尼 R·舍斯塔 J·乐罗伊 G·D·菲古里 E·弗雷

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 王颖 蔡文清

(51)Int.Cl.
C08J 11/14(2006.01)
C07C 51/16(2006.01)
C07C 51/27(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)
C07C 55/21(2006.01)
C07C 67/00(2006.01)
C07C 69/34(2006.01)

权利要求书6页 说明书44页 附图26页

(54)发明名称

受污染塑料废弃物的分解方法

(57)摘要

该发明涉及受污染塑料废弃物分解领域。更具体地说,本发明包括用于分解受污染塑料废弃物并将其转化成增值产品的方法和系统。

CN 112513155 A

1.一种组合物,其包含:

a.琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸,或它们的盐或酯,以及

b.如下化合物中的至少一种:草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸、或它们的盐或酯。

2.如权利要求1所述的组合物,其中,

a.琥珀酸的存在量为约5至约18重量%,戊二酸的存在量为约8至约28重量%,己二酸的存在量为约10至约29重量%,庚二酸的存在量为约10至约20重量%,壬二酸的存在量为约8至约13重量%,或其等量的盐或酯,并且

b.如存在草酸,则其存在量最高为10重量%,如存在辛二酸,则其存在量为约9至约20重量%,如存在癸二酸,则其存在量为约1至约10重量%,如存在十一烷二酸,则其存在量为约1至约8重量%,如存在十二烷二酸,则其存在量最高为约5重量%,如存在十三烷二酸,则其存在量最高为约4重量%,如存在十四烷二酸,则其存在量最高为约2重量%,如存在十五烷二酸,则其存在量最高为约0.4重量%,或者其等量的盐或酯。

3.如权利要求1所述的组合物,其中,

a.琥珀酸的存在量为约10至约11重量%,戊二酸的存在量为约15至约18重量%,己二酸的存在量为约16至约18重量%,庚二酸的存在量为约15至约17重量%,壬二酸的存在量为约10至约12重量%,或其等量的盐或酯,并且

b.如存在草酸,则其存在量最高为10重量%,如存在辛二酸,则其存在量为约13至约15重量%,如存在癸二酸,则其存在量为约5至约9重量%,如存在十一烷二酸,则其存在量为约3至约6重量%,如存在十二烷二酸,则其存在量为约1至约3重量%,如存在十三烷二酸,则其存在量为约0.5至约1.5重量%,如存在十四烷二酸,则其存在量最高为约0.2重量%,如存在十五烷二酸,则其存在量最高为约0.2重量%,或者其等量的盐或酯。

4.如权利要求1所述的组合物,其中,

a.琥珀酸的存在量为约5至约40重量%,戊二酸的存在量为约8至约27重量%,己二酸的存在量为约10至约29重量%,庚二酸的存在量为约10至约20重量%,壬二酸的存在量为约1至约13重量%,或其等量的盐或酯,并且

b.如存在草酸,则其存在量最高为10重量%,如存在辛二酸,则其存在量为约4至约20重量%,如存在癸二酸,则其存在量最高为约10重量%,如存在十一烷二酸,则其存在量最高为约8重量%,如存在十二烷二酸,则其存在量最高为约5重量%,如存在十三烷二酸,则其存在量最高为约4重量%,如存在十四烷二酸,则其存在量最高为约2重量%,如存在十五烷二酸,则其存在量最高为约0.4重量%,或者其等量的盐或酯。

5.如权利要求1-4中任一项所述的组合物,其中,所述组合物还包含:

c.如下化合物中的至少一种:2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸和2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

6.一种组合物,其包含:

a.琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸,或它们的盐或酯,以及

b.被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸、或其盐或酯。

7.如权利要求6所述的组合物，其中，被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸为：(1)硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸或硝基二十烷二酸、或其盐或酯；或(2)2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

8.如权利要求6或7所述的组合物，其中，被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸在组合物中最多占1重量%。

9.如权利要求6-8中任一项所述的组合物，所述组合物还包含：

c.如下化合物中的至少一种：草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸、或它们的盐或酯。

10.如权利要求9所述的组合物，其中，

a.琥珀酸的存在量为约5至约18重量%，戊二酸的存在量为约8至约28重量%，己二酸的存在量为约10至约29重量%，庚二酸的存在量为约10至约20重量%，壬二酸的存在量为约8至约13重量%，或其等量的盐或酯，并且

c.如存在草酸，则其存在量最高为10重量%，如存在辛二酸，则其存在量为约9至约20重量%，如存在癸二酸，则其存在量为约1至约10重量%，如存在十一烷二酸，则其存在量为约1至约8重量%，如存在十二烷二酸，则其存在量最高为约5重量%，如存在十三烷二酸，则其存在量最高为约4重量%，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约2重量%，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.4重量%，或者其等量的盐或酯。

11.如权利要求9所述的组合物，其中，

a.琥珀酸的存在量为约10至约11重量%，戊二酸的存在量为约15至约18重量%，己二酸的存在量为约16至约18重量%，庚二酸的存在量为约15至约17重量%，壬二酸的存在量为约10至约12重量%，或其等量的盐或酯，并且

c.如存在草酸，则其存在量最高为10重量%，如存在辛二酸，则其存在量为约13至约15重量%，如存在癸二酸，则其存在量为约5至约9重量%，如存在十一烷二酸，则其存在量为约3至约6重量%，如存在十二烷二酸，则其存在量为约1至约3重量%，如存在十三烷二酸，则其存在量为约0.5至约1.5重量%，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约0.2重量%，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.2重量%，或者其等量的盐或酯。

12.如权利要求9所述的组合物，其中，

a.琥珀酸的存在量为约5至约40重量%，戊二酸的存在量为约8至约27重量%，己二酸的存在量为约10至约29重量%，庚二酸的存在量为约10至约20重量%，壬二酸的存在量为约1至约13重量%，或其等量的盐或酯，并且

c.如存在草酸，则其存在量最高为10重量%，如存在辛二酸，则其存在量为约4至约20重量%，如存在癸二酸，则其存在量最高为约10重量%，如存在十一烷二酸，则其存在量最高为约8重量%，如存在十二烷二酸，则其存在量最高为约5重量%，如存在十三烷二酸，则

其存在量最高为约4重量%，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约2重量%，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.4重量%，或者其等量的盐或酯。

13.如权利要求1-12中任一项所述的组合物，其中，酸至少部分是碱金属盐形式的。

14.如权利要求1-12中任一项所述的组合物，其中，酸至少部分是酯形式的。

15.如权利要求14所述的组合物，其中，酯是C_{1-4}烷基酯。

16.如权利要求1-12中任一项所述的组合物，其中，酸是游离酸形式的。

17.一种用于分解塑料废弃物的方法，所述方法包括：

a.将塑料废弃物添加到反应容器中，

b.将硝酸水溶液(HNO_3)添加到反应容器中，以提供混合物，其中，塑料废弃物与硝酸水溶液的重量比大于1:3，

c.使步骤b中获得的混合物处于分解塑料废弃物以产生分解产物的有效条件下，其中，分解产物包括：

i.琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸，以及

ii.如下化合物中的至少一种：草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸。

18.一种用于分解塑料废弃物的方法，所述方法包括：

a.将塑料废弃物添加到反应容器中，

b.将硝酸水溶液(HNO_3)添加到反应容器中，以提供混合物，其中，塑料废弃物与硝酸水溶液的重量比大于1:3，

c.使步骤b中获得的混合物处于分解塑料废弃物以产生分解产物的有效条件下，其中，分解产物包括：

i.琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸，以及

ii.至少一种被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸、或其盐或酯。

19.如权利要求18所述的方法，其中，被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸为：(1)硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸或硝基二十烷二酸、或其盐或酯；或(2)2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

20.如权利要求18或19所述的方法，其中，被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸在组合物中最多占1重量%。

21.如权利要求17-20中任一项所述的方法，其中，塑料废弃物包含聚乙烯。

22.如权利要求17-21中任一项所述的方法，其中，塑料废弃物还包含至少一种非塑料废弃物。

23.如权利要求17-22中任一项所述的方法，其中，硝酸浓度为10-90重量%。

24.如权利要求17-22中任一项所述的方法，其中，硝酸浓度为约67至约70重量%。

25.如权利要求17-24中任一项所述的方法，其中，塑料废弃物与硝酸的重量比为1:10至1:100。

26.如权利要求17-25中任一项所述的方法，所述方法还包括：将至少一种固态催化剂添加到反应容器中。

27.如权利要求26所述的方法，其中，至少一种固态催化剂是：沸石、氧化铝、硅铝磷酸盐、硫酸化氧化锆、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铌、铁碳酸盐、碳化钙、或它们的组合。

28.如权利要求17-27中任一项所述的方法，其中，有效条件包括约60℃至约200℃的温度范围。

29.如权利要求17-28中任一项所述的方法，其中，有效条件包括0至1000psi的初始压力。

30.如权利要求17-29中任一项所述的方法，其中，有效条件包括在反应容器中的停留时间为约1小时至约10小时的间歇过程。

31.如权利要求17-29中任一项所述的方法，其中，有效条件包括在反应容器中的停留时间为约3小时至约6小时的间歇过程。

32.如权利要求17-29中任一项所述的方法，其中，有效条件包括连续过程。

33.如权利要求32所述的方法，其中，连续过程包括将塑料废弃物和硝酸水溶液连续添加至反应容器中，以及连续去除分解产物。

34.如权利要求17-33中任一项所述的方法，其中，分解产物包括：

a.琥珀酸的存在量为约5至约18重量％，戊二酸的存在量为约8至约28重量％，己二酸的存在量为约10至约29重量％，庚二酸的存在量为约10至约20重量％，壬二酸的存在量为约8至约13重量％，并且

b.如存在草酸，则其存在量最高为10重量％，如存在辛二酸，则其存在量为约9至约20重量％，如存在癸二酸，则其存在量为约1至约10重量％，如存在十一烷二酸，则其存在量为约1至约8重量％，如存在十二烷二酸，则其存在量最高为约5重量％，如存在十三烷二酸，则其存在量最高为约4重量％，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约2重量％，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.4重量％。

35.如权利要求17-33中任一项所述的方法，其中，分解产物包括：

a.琥珀酸的存在量为约10至约11重量％，戊二酸的存在量为约15至约18重量％，己二酸的存在量为约16至约18重量％，庚二酸的存在量为约15至约17重量％，壬二酸的存在量为约10至约12重量％，并且

b.如存在草酸，则其存在量最高为10重量％，如存在辛二酸，则其存在量为约13至约15重量％，如存在癸二酸，则其存在量为约5至约9重量％，如存在十一烷二酸，则其存在量为约3至约6重量％，如存在十二烷二酸，则其存在量为1至3重量％，如存在十三烷二酸，则其存在量为约0.5至约1.5重量％，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约0.2重量％，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.2重量％。

36.如权利要求17-33中任一项所述的方法，其中，

a.琥珀酸的存在量为约5至约40重量％，戊二酸的存在量为约8至约27重量％，己二酸的存在量为约10至约29重量％，庚二酸的存在量为约10至约20重量％，并且壬二酸的存在量为约1至约13重量％，或其等量的盐或酯，并且

b.如存在草酸，则其存在量最高为10重量％，如存在辛二酸，则其存在量为约4至约20重量％，如存在癸二酸，则其存在量最高为约10重量％，如存在十一烷二酸，则其存在量最

高为约8重量%，如存在十二烷二酸，则其存在量最高为约5重量%，如存在十三烷二酸，则其存在量最高为约4重量%，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约2重量%，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.4重量%，或者其等量的盐或酯。

37.如权利要求17-36中任一项所述的方法，其中，有效条件还包括沸石催化剂的存在。

38.如权利要求17-37中任一项所述的方法，所述方法还包括：对分解产物进行分离。

39.如权利要求38所述的方法，其中，分解产物通过去除不溶产物进行分离。

40.如权利要求39所述的方法，其中，通过过滤来去除不溶产物。

41.如权利要求37-40中任一项所述的方法，所述方法还包括：溶剂的蒸发。

42.如权利要求41所述的方法，其中，溶剂包括硝酸。

43.一种用于分解聚乙烯的方法，所述方法包括：

使聚乙烯与氧化剂在反应器中反应，以形成反应产物和反应气体；

将反应气体供应至吸收单元，以从反应气体回收氧化剂；以及

使来自吸收单元的氧化剂循环至反应器。

44.如权利要求43所述的方法，其中，氧化剂是硝酸。

45.如权利要求43或44所述的方法，其中，反应产物包括二羧酸。

46.如权利要求43-45中任一项所述的方法，其中，反应产物包括：

a.琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸，或它们的盐或酯，以及

b.如下化合物中的至少一种：草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸、或它们的盐或酯。

47.如权利要求43-46中任一项所述的方法，其中，反应产物还包括：

c.如下化合物中的至少一种：2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸和2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

48.如权利要求43-47中任一项所述的方法，其中，反应产物包括：

a.琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸，以及

b.至少一种被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸、或其盐或酯。

49.如权利要求48所述的方法，其中，被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸为：(1)硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸或硝基二十烷二酸、或其盐或酯；或(2)2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

50.如权利要求43-49中任一项所述的方法，所述方法还包括：使聚乙烯和氧化剂与选自下组的催化剂一起进行反应：盐酸、氢溴酸、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铌、沸石、氧化铝、硅铝磷酸盐、铁碳酸盐、碳化钙、硫酸化氧化锆及它们的组合。

51.如权利要求43-50中任一项所述的方法，所述方法还包括：在分离单元中分离反应

产物与氧化剂。

52.如权利要求51所述的方法，所述方法还包括：使从分离单元回收的氧化剂循环至反应器。

53.如权利要求52所述的方法，所述方法还包括：对从分离单元回收的氧化剂进行浓缩，然后使氧化剂循环至反应器。

54.如权利要求43-53中任一项所述的方法，所述方法还包括：使反应气体与空气、富氧空气、或氧气混合，然后，将反应气体供应至吸收单元。

55.如权利要求43-54中任一项所述的方法，其中，在约60℃至约200℃的温度、0-1000psi的初始压力下，聚乙烯和氧化剂在反应器中进行反应。

56.如权利要求43-55中任一项所述的方法，其中，反应器中的聚乙烯质量与氧化剂质量的比值为1:3至1:100。

57.如权利要求43-56中任一项所述的方法，其中，反应器中的聚乙烯质量与氧化剂质量的比值为1:10至1:100。

58.一种用于分解聚乙烯的系统，所述系统包括：

反应器，其构造成使聚乙烯与氧化剂进行反应，以产生反应产物和反应气体；

吸收单元，其构造成从反应气体回收氧化剂，并且使氧化剂返回至反应器；以及

分离单元，其构造成分离反应产物与氧化剂。

59.如权利要求58所述的系统，其中，分离单元包括蒸发器。

60.如权利要求59所述的系统，其中，蒸发器是擦膜式蒸发器、降膜式蒸发器、强制循环蒸发器或闪蒸蒸发器。

61.如权利要求58-60中任一项所述的系统，其中，分离单元还包括氧化剂收获器。

62.如权利要求61所述的系统，其中，氧化剂收获器选自下组：色谱柱、结晶器、液-液萃取器和纽氏过滤干燥器。

63.如权利要求58-62中任一项所述的系统，其中，分离单元还包括干燥器。

64.如权利要求58-63中任一项所述的系统，其中，反应器包括搅拌釜式反应器。

65.如权利要求58-64中任一项所述的系统，其中，反应器包括构造为混合并破坏聚乙烯的切割刀片。

66.如权利要求58-65中任一项所述的系统，其中，反应器包括构造为将聚乙烯输送至反应器中或通过反应器的螺旋输送器。

67.如权利要求58-66中任一项所述的系统，其中，分离单元构造成使得分离的氧化剂循环至反应器。

68.如权利要求58-67中任一项所述的系统，所述系统还包括：蒸馏单元，其构造成在氧化剂从吸收单元循环至反应器之前对氧化剂进行浓缩。

69.如权利要求58-68中任一项所述的系统，所述系统还包括：用于对来自反应器的反应气体进行冷凝的冷凝器。

受污染塑料废弃物的分解方法

发明领域

[0001] 本发明涉及受污染塑料废弃物分解领域。更具体地说，本发明包括用于分解受污染塑料废弃物并将其转化成增值产品的方法和系统。

背景技术

[0002] 本文的所有出版物均通过引用纳入本文，就好像将各篇单独出版物或专利申请具体和单独地通过引用纳入本文那样。以下说明包括可用于理解本发明的信息。这并不是承认：此处所提供的任何信息是现有技术或与目前要求保护的发明有关，或者具体或含蓄引用的任何出版物是现有技术。

[0003] 塑料污染是由于许多原因造成的全球环境危机。塑料被制备得更为耐用，而不是可降解。可生物降解塑料表现出如高生产成本和功能性问题等缺点，这导致其在大规模生产或使用方面存在挑战。此外，各种塑料聚合物类型的存在导致公众对可回收材料的困惑增加。塑料消费是不可避免的，并且会继续增长。塑料污染不仅现在普遍存在，而且以惊人的速度产生新的塑料废弃物。全球范围内过量的塑料废弃物破坏了环境并污染了食物链。

[0004] 市政废弃物流和海洋垃圾的常见成分是受污染塑料或受污染塑料废弃物。当前用于处理受污染塑料或受污染塑料废弃物的方法包括：热解、焚烧、垃圾掩埋以及彻底清洁后的机械回收。塑料热解需要消耗大量能源，会产生低级燃料，所述低级燃料需要昂贵的精炼步骤才能制成有用的化学物质。这不能经济地实现。塑料焚烧需要大量的前期资金来建立，需要大量的电力和维护，并且还会导致不利的环境影响，就像垃圾填埋中的塑料处理一样。这些昂贵的方法污染了环境，并且并未利用本可以用作新产品原料的受污染塑料废弃物材料。消费后和工业后的几乎所有受污染塑料废弃物都集中至材料回收设施，在此其可能会进一步受污染。机械回收不是经济可行的，因为对受污染塑料或受污染塑料废弃物进行清洁需要大量资源和劳力。

[0005] 由于工艺不经济，全球所生产塑料的回收低于15％。在美国，多达50％的回收站内容物被认为是污染物，并且通常通过传统回收过程丢弃。尽管塑料是废弃物回收流中最丰富的材料，但其却是最不受欢迎的回收材料，因为除了水瓶和牛奶罐之外，大多数塑料几乎没有或没有可行的下游市场。在2014年，EPA估算出未回收的塑料膜量为360万吨。此后，由于食品配送和在线购物的广泛采用，废弃物处理厂中包装塑料的量增加。

[0006] 尽管已经对塑料污染物的生物降解进行了大量研究，但单独的生物方法是昂贵、效率低下且难以扩大规模的。这样的技术(包括涉及体外细胞降解(ex vivo cellular degradation)或昆虫幼虫消化的那些技术)也并未结合塑料废弃物处理与增值经济产品的生产。

[0007] 因此，在本领域中，需要提供能克服已知方法局限性的用于受污染塑料废弃物的分解方法和系统。

[0008] 发明概述

[0009] 以下实施方式及其方面结合系统、组合物、方法和制造制品进行描述和说明，这些

描述和说明旨在是示例性和说明性的而对范围没有限制。

[0010] 在多个实施方式中，本发明提供了一种用于分解受污染塑料废弃物的方法，所述方法包括：将受污染塑料废弃物添加到反应容器中；将至少一种氧化剂添加至反应容器中；以及使受污染塑料废弃物处于有效条件以对受污染塑料废弃物进行分解，以产生分解混合物。

[0011] 在一些实施方式中，所述方法还包括：将至少一种固态催化剂添加到反应容器中。

[0012] 在一些实施方式中，所述条件包括温度范围；气体的初始压力范围；以及反应容器中的停留时间。

[0013] 在一些实施方式中，受污染塑料废弃物包括至少一种塑料材料；和至少一种非塑料材料。

[0014] 在一些实施方式中，塑料材料包括选自下组的至少一种塑料材料：塑料膜、塑料泡沫、塑料包装、塑料袋、保鲜膜(plastic wrap)以及它们的组合。

[0015] 在一些实施方式中，塑料材料包括聚乙烯。

[0016] 在一些实施方式中，塑料材料包括选自下组的至少一种塑料材料：极低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、交联聚乙烯、高密度聚乙烯、高密度交联聚乙烯、高分子量聚乙烯、超低分子量聚乙烯、超高分子量聚乙烯以及它们的组合。

[0017] 在一些实施方式中，非塑料材料包括选自下组的至少一种非塑料材料：非塑料有机材料、无机材料、流体以及它们的组合。

[0018] 在一些实施方式中，所述方法还包括：将分解混合物分离为固相和液相。

[0019] 在一些实施方式中，固相包括选自下组的至少一种：低聚物、聚合物以及它们的组合。

[0020] 在一些实施方式中，固相还包括至少一种固态催化剂。

[0021] 在一些实施方式中，液相包括至少一种含至少一个羧基的化合物。

[0022] 在一些实施方式中，至少一种含至少一个羧基的化合物是至少一种有机酸。

[0023] 在一些实施方式中，所述方法还包括将至少一种有机酸转化成至少一种相应的酯。

[0024] 在一些实施方式中，至少一种有机酸是选自下组的至少一种有机酸：一元羧酸、二羧酸、多羧酸以及它们的组合。

[0025] 在一些实施方式中，至少一种有机酸是α,ω-二羧酸。

[0026] 在一些实施方式中，至少一种有机酸选自下组：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸以及它们的组合。

[0027] 在一些实施方式中，所述方法还包括：分离至少一种有机酸。

[0028] 在一些实施方式中，所述方法还包括：分离至少一种相应的酯。

[0029] 在一些实施方式中，至少一种固态催化剂选自下组：沸石、氧化铝、硅铝磷酸盐、硫酸化氧化锆、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铌、铁碳酸盐、碳化钙、和它们的组合。

[0030] 在一些实施方式中，至少一种氧化剂选自下组：氧气(O_2)、一氧化氮(NO)、一氧化二氮(N_2O)、二氧化氮(NO_2)、硝酸(HNO_3)、硝酸水溶液(HNO_3)以及它们的组合。

[0031] 在一些实施方式中，温度范围为60℃至200℃。

[0032] 在一些实施方式中，气体是选自下组的至少一种气体：空气、氮气(N_2)、氧气(O_2)以

及它们的组合。

[0033] 在一些实施方式中,气体的初始压力为0psi至1000psi。

[0034] 在一些实施方式中,反应容器中的停留时间选自下组:30分钟至30小时,低于30分钟或超过30小时。

[0035] 在一些实施方式中,所述方法还包括:将低聚物、聚合物以及它们的组合进料回反应器中。

[0036] 在一些实施方式中,液相还包括至少一种氧化剂。

[0037] 在一些实施方式中,所述方法还包括:收集至少一种氧化剂并使之再生。

[0038] 在一些实施方式中,至少一种相应的酯选自下组:琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、庚二酸二甲酯、辛二酸二甲酯、壬二酸二甲酯、癸二酸二甲酯、十一烷二酸二甲酯、十二烷二酸二甲酯以及它们的组合。

[0039] 本文所述的一些实施方式涉及一种组合物,其包含:琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸或它们的盐或酯,以及如下化合物中的至少一种:草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸或它们的盐或酯。

[0040] 在一些实施方式中,琥珀酸的存在量为约5至约18重量%,戊二酸的存在量为约8至约28重量%,己二酸的存在量为约10至约29重量%,庚二酸的存在量为约10至约20重量%,壬二酸的存在量为约8至约13重量%,或其等量的盐或酯,并且如存在草酸,则其存在量最高为10重量%,如存在辛二酸,则其存在量为约9至约20重量%,如存在癸二酸,则其存在量为约1至约10重量%,如存在十一烷二酸,则其存在量为约1至约8重量%,如存在十二烷二酸,则其存在量最高为约5重量%,如存在十三烷二酸,则其存在量最高为约4重量%,如存在十四烷二酸,则其存在量最高为约2重量%,如存在十五烷二酸,则其存在量最高为约0.4重量%,或者其等量的盐或酯。

[0041] 在一些实施方式中,琥珀酸的存在量为约10至约11重量%,戊二酸的存在量为约15至约18重量%,己二酸的存在量为约16至约18重量%,庚二酸的存在量为约15至约17重量%,壬二酸的存在量为约10至约12重量%,或其等量的盐或酯,并且如存在草酸,则其存在量最高为10重量%,如存在辛二酸,则其存在量为约13至约15重量%,如存在癸二酸,则其存在量为约5至约9重量%,如存在十一烷二酸,则其存在量为约3至约6重量%,如存在十二烷二酸,则其存在量为约1至约3重量%,如存在十三烷二酸,则其存在量为约0.5至约1.5重量%,如存在十四烷二酸,则其存在量最高为约0.2重量%,如存在十五烷二酸,则其存在量最高为约0.2重量%,或者其等量的盐或酯。

[0042] 在一些实施方式中,琥珀酸的存在量为约5至约40重量%,戊二酸的存在量为约8至约27重量%,己二酸的存在量为约10至约29重量%,庚二酸的存在量为约10至约20重量%,壬二酸的存在量为约1至约13重量%,或其等量的盐或酯,并且如存在草酸,则其存在量最高为10重量%,如存在辛二酸,则其存在量为约4至约20重量%,如存在癸二酸,则其存在量最高为约10重量%,如存在十一烷二酸,则其存在量最高为约8重量%,如存在十二烷二酸,则其存在量最高为约5重量%,如存在十三烷二酸,则其存在量最高为约4重量%,如存在十四烷二酸,则其存在量最高为约2重量%,如存在十五烷二酸,则其存在量最高为约0.4重量%,或者其等量的盐或酯。

[0043] 在一些实施方式中，组合物还可以包含如下化合物中的至少一种：硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸或硝基二十烷二酸、或其盐或酯。在一些实施方式中，二羧酸是：2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

[0044] 本文所述的一些实施方式涉及一种组合物，其包含：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸或它们的盐或酯，以及至少一种被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸或其盐或酯。

[0045] 在一些实施方式中，被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸可以是硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸和硝基二十烷二酸、或其盐或酯。在一些实施方式中，C_8-C_{20}二羧酸是：2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

[0046] 在一些实施方式中，被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸在组合物中可以最多占1重量％。

[0047] 在一些实施方式中，组合物还可以包含如下化合物中的至少一种：草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸、或它们的盐或酯。

[0048] 在一些实施方式中，琥珀酸的存在量可以为约5至约18重量％，戊二酸的存在量为约8至约28重量％，己二酸的存在量为约10至约29重量％，庚二酸的存在量为约10至约20重量％，壬二酸的存在量为约8至约13重量％，或其等量的盐或酯，并且如存在草酸，则其存在量最高为10重量％，如存在辛二酸，则其存在量为约9至约20重量％，如存在癸二酸，则其存在量为约1至约10重量％，如存在十一烷二酸，则其存在量为约1至约8重量％，如存在十二烷二酸，则其存在量最高为约5重量％，如存在十三烷二酸，则其存在量最高为约4重量％，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约2重量％，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.4重量％，或者其等量的盐或酯。

[0049] 在一些实施方式中，琥珀酸的存在量为约10至约11重量％，戊二酸的存在量为约15至约18重量％，己二酸的存在量为约16至约18重量％，庚二酸的存在量为约15至约17重量％，壬二酸的存在量为约10至约12重量％，或其等量的盐或酯，并且如存在草酸，则其存在量最高为10重量％，如存在辛二酸，则其存在量为约13至约15重量％，如存在癸二酸，则其存在量为约5至约9重量％，如存在十一烷二酸，则其存在量为约3至约6重量％，如存在十二烷二酸，则其存在量为约1至约3重量％，如存在十三烷二酸，则其存在量为约0.5至约1.5重量％，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约0.2重量％，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.2重量％，或者其等量的盐或酯。

[0050] 在一些实施方式中，琥珀酸的存在量为约5至约40重量％，戊二酸的存在量为约8至约27重量％，己二酸的存在量为约10至约29重量％，庚二酸的存在量为约10至约20重

量%，壬二酸的存在量为约1至约13重量%，或其等量的盐或酯，并且如存在草酸，则其存在量最高为10重量%，如存在辛二酸，则其存在量为约4至约20重量%，如存在癸二酸，则其存在量最高为约10重量%，如存在十一烷二酸，则其存在量最高为约8重量%，如存在十二烷二酸，则其存在量最高为约5重量%，如存在十三烷二酸，则其存在量最高为约4重量%，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约2重量%，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.4重量%，或者其等量的盐或酯。

[0051] 在一些实施方式中，酸可以至少部分是碱金属盐形式。

[0052] 在一些实施方式中，酸可以至少部分是酯形式。

[0053] 在一些实施方式中，酯可以是C_{1-4}烷基酯。

[0054] 在一些实施方式中，酸可以是游离酸形式。

[0055] 本文所述的一些实施方式涉及一种分解塑料废弃物的方法，所述方法包括：a.将塑料废弃物添加到反应容器中，b.将硝酸水溶液(HNO_3)添加到反应容器中，以提供混合物，其中，塑料废弃物与硝酸水溶液的重量比大于1:3，c.使步骤b中获得的混合物处于分解塑料废弃物以产生分解产物的有效条件下，其中，分解产物包括：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸，以及如下化合物中的至少一种：草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸。

[0056] 本文所述的一些实施方式涉及一种分解塑料废弃物的方法，所述方法包括：a.将塑料废弃物添加到反应容器中，b.将硝酸水溶液(HNO_3)添加到反应容器中，以提供混合物，其中，塑料废弃物与硝酸水溶液的重量比大于1:3，c.使步骤b中获得的混合物处于分解塑料废弃物以产生分解产物的有效条件下，其中，分解产物包括：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸，以及至少一种被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸、或其盐或酯。

[0057] 在一些实施方式中，被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸可以是硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸或硝基二十烷二酸、或其盐或酯。在一些实施方式中，C_8-C_{20}二羧酸是：2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

[0058] 在一些实施方式中，被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸在组合物中可以最多占1重量%。

[0059] 在一些实施方式中，塑料废弃物可以包括聚乙烯。

[0060] 在一些实施方式中，塑料废弃物还包括至少一种非塑料废弃物。

[0061] 在一些实施方式中，硝酸的浓度可以为10-90重量%。

[0062] 在一些实施方式中，硝酸的浓度可以为约67至约70重量%。

[0063] 在一些实施方式中，塑料废弃物与硝酸的重量比可以为1:10至1:100。

[0064] 在一些实施方式中，用于分解塑料废弃物的方法还可以包括：将至少一种固态催化剂添加到反应容器中。

[0065] 在一些实施方式中，至少一种固态催化剂可以是：沸石、氧化铝、硅铝磷酸盐、硫酸

化氧化锆、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铌、铁碳酸盐、碳化钙、和它们的组合。

[0066] 在一些实施方式中，有效条件可以包括约60℃至约200℃的温度范围。

[0067] 在一些实施方式中，有效条件可以包括在反应容器中的停留时间为约1小时至约10小时的间歇过程。

[0068] 在一些实施方式中，有效条件可以包括在反应容器中的停留时间为约3小时至约6小时的间歇过程。

[0069] 在一些实施方式中，有效条件可以包括连续过程。

[0070] 在一些实施方式中，连续过程可以包括将塑料废弃物和硝酸水溶液连续添加至反应容器中，以及连续去除分解产物。在一些实施方式中，通过螺旋输送器将塑料废弃物和硝酸水溶液连续添加至反应容器中。在一些实施方式中，通过螺旋输送器从反应容器中连续去除分解产物。

[0071] 在一些实施方式中，分解产物包括：琥珀酸，其存在量为约5至约18重量％；戊二酸，其存在量为约8至约28重量％；己二酸，其存在量为约10至约29重量％；庚二酸，其存在量为约10至约20重量％；壬二酸，其存在量为约8至约13重量％，并且如存在草酸，则其存在量最高为10重量％，如存在辛二酸，则其存在量为约9至约20重量％，如存在癸二酸，则其存在量为约1至约10重量％，如存在十一烷二酸，则其存在量为约1至约8重量％，如存在十二烷二酸，则其存在量最高为约5重量％，如存在十三烷二酸，则其存在量最高为约4重量％，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约2重量％，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.4重量％。

[0072] 在一些实施方式中，分解产物可以包括：琥珀酸，其存在量为约10至约11重量％；戊二酸，其存在量为约15至约18重量％；己二酸，其存在量为约16至约18重量％；庚二酸，其存在量为约15至约17重量％；壬二酸，其存在量为约10至约12重量％，并且如存在草酸，则其存在量最高为10重量％，如存在辛二酸，则其存在量为约13至约15重量％，如存在癸二酸，则其存在量为约5至约9重量％，如存在十一烷二酸，则其存在量为约3至约6重量％，如存在十二烷二酸，则其存在量为1至3重量％，如存在十三烷二酸，则其存在量为约0.5至约1.5重量％，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约0.2重量％，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.2重量％。

[0073] 在一些实施方式中，琥珀酸的存在量为约5至约40重量％，戊二酸的存在量为约8至约27重量％，己二酸的存在量为约10至约29重量％，庚二酸的存在量为约10至约20重量％，壬二酸的存在量为约1至约13重量％，或其等量的盐或酯，并且如存在草酸，则其存在量最高为10重量％，如存在辛二酸，则其存在量为约4至约20重量％，如存在癸二酸，则其存在量最高为约10重量％，如存在十一烷二酸，则其存在量最高为约8重量％，如存在十二烷二酸，则其存在量最高为约5重量％，如存在十三烷二酸，则其存在量最高为约4重量％，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约2重量％，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.4重量％，或者其等量的盐或酯。

[0074] 在一些实施方式中，有效条件还包括沸石催化剂的存在。

[0075] 在一些实施方式中，所述方法还包括：对分解产物进行分离。在一些实施方式中，分解产物可以通过去除不溶产物进行分离。在一些实施方式中，通过过滤去除不溶产物。

[0076] 在一些实施方式中，所述方法还可以包括：溶剂的蒸发。在一些实施方式中，溶剂

可以包括硝酸。

[0077] 本文所述的一些实施方式涉及聚乙烯分解方法，所述方法包括：使聚乙烯与氧化剂在反应器中进行反应，以产生反应产物和反应气体；将反应气体供应至吸收单元用于从反应气体回收氧化剂；以及使氧化剂从吸收单元循环至反应器中。

[0078] 在一些实施方式中，氧化剂可以是硝酸。

[0079] 在一些实施方式中，反应产物可以包括二羧酸。

[0080] 在一些实施方式中，反应产物可以包括：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸或它们的盐或酯，以及如下化合物中的至少一种：草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸或它们的盐或酯。

[0081] 在一些实施方式中，反应产物可以包括如下化合物中的至少一种：2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸和2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

[0082] 在一些实施方式中，反应产物可以包括：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸以及至少一种被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸或其盐或酯。

[0083] 在一些实施方式中，被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸可以是硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸或硝基二十烷二酸、或其盐或酯。在一些实施方式中，C_8-C_{20}二羧酸是：2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

[0084] 在一些实施方式中，所述方法还可以包括：使聚乙烯和氧化剂与选自下组的催化剂反应：盐酸、氢溴酸、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铌、沸石、氧化铝、硅铝磷酸盐、铁碳酸盐、碳化钙、硫酸化氧化锆及它们的组合。

[0085] 在一些实施方式中，所述方法还可以包括：在分离单元中分离反应产物与氧化剂。在一些实施方式中，所述方法还可以包括：使由分离单元回收的氧化剂循环至反应器。在一些实施方式中，所述方法还可以包括：对由分离单元回收的氧化剂进行浓缩，然后使氧化剂循环至反应器。

[0086] 在一些实施方式中，所述方法还可以包括：使反应气体与空气、富氧空气(enriched air)、或氧气混合，然后，将反应气体供应至吸收单元。

[0087] 在一些实施方式中，聚乙烯和氧化剂可以在约60℃至约200℃的温度下在反应器中进行反应。

[0088] 在一些实施方式中，反应器中的聚乙烯质量与氧化剂质量的比率为1:3至1:100。在一些实施方式中，反应器中的聚乙烯质量与氧化剂质量的比率为1:10至1:100。

[0089] 本文所述的一些实施方式涉及聚乙烯分解系统，所述系统包括：反应器，其构造成进行聚乙烯与氧化剂的反应以产生反应产物和反应气体；吸收单元，其构造成从反应气体回收氧化剂并且使氧化剂返回至反应器中；以及分离单元，其构造成分离反应产物与氧化

剂。

[0090] 在一些实施方式中,分离单元可以包括蒸发器。在一些实施方式中,蒸发器可以是擦膜式蒸发器、降膜式蒸发器、强制循环蒸发器或闪蒸蒸发器。

[0091] 在一些实施方式中,分离单元还可以包括氧化剂收获器。

[0092] 在一些实施方式中,氧化剂收获器可以选自下组:色谱柱、结晶器、液-液萃取器和纽氏过滤干燥器(Nutsche filter dryer)。

[0093] 在一些实施方式中,分离单元还可以包括干燥器。

[0094] 在一些实施方式中,反应器可以包括搅拌釜式反应器。

[0095] 在一些实施方式中,反应器可以包括构造为混合并破坏聚乙烯的切割刀片。

[0096] 在一些实施方式中,反应器可以包括构造为将聚乙烯输送至反应器中或通过反应器的螺旋输送器。

[0097] 在一些实施方式中,分离单元可以构造成使得分离的氧化剂循环至反应器。

[0098] 在一些实施方式中,所述系统还可以包括:蒸馏单元,其构造成在使氧化剂从吸收单元循环至反应器之前对氧化剂进行浓缩。

[0099] 在一些实施方式中,所述系统还可以包括:冷凝器,用于对来自反应器的反应气体进行冷凝。

[0100] 附图简要说明

[0101] 示例性实施方式显示于附图中。旨在将本文公开的实施方式和附图视为说明性的,而非限制性的。

[0102] 图1描绘了根据本发明多个实施方式的用于分解受污染塑料废弃物的本发明反应器系统的示意图。

[0103] 图2描绘了根据本发明多个实施方式的PE膜氧化产物的色谱图,其显示了酯形式的二元酸。

[0104] 图3A-图3B描绘了根据本发明多个实施方式的TGA曲线,该曲线比较了树脂样品(图3A)与纯LDPE和废PE膜(图3B)的热分解模式。

[0105] 图4描绘了根据本发明多个实施方式的DSC曲线,该曲线比较了废PE膜和树脂产物的结晶行为。

[0106] 图5描绘了根据本发明多个实施方式的化学循环过程流程图。

[0107] 图6描绘了根据本发明多个实施方式的连续搅拌釜式反应器(CSTR)化学循环反应器。

[0108] 图7描绘了根据本发明多个实施方式的用于化学循环的连续搅拌釜式反应器系列。

[0109] 图8描绘了根据本发明多个实施方式的用于化学循环的重力分离反应器。

[0110] 图9描绘了根据本发明多个实施方式的用于化学循环的长停留时间塞流式反应器。

[0111] 图10描绘了根据本发明多个实施方式的用于化学循环的螺杆反应器。

[0112] 图11描绘了根据本发明多个实施方式的基本分离单元,用于分离固体产物和含水氧化剂。

[0113] 图12描绘了根据本发明多个实施方式的分离单元,用于分离固体产物和含水氧化

剂。

[0114] 图13描绘了根据本发明多个实施方式的具有离心和过滤以及将氧化剂重新引入反应器的分离单元。

[0115] 图14描绘了根据本发明多个实施方式的具有离心以及将氧化剂重新引入反应器的分离单元。

[0116] 图15描绘了根据本发明多个实施方式的没有蒸发或浓缩的分离单元。

[0117] 图16描绘了根据本发明多个实施方式的分离单元,用于进行直接分离以产生氧化剂。

[0118] 图17描绘了根据本发明多个实施方式的过滤和干燥组合在单个步骤中的分离单元。

[0119] 图18描绘了根据本发明多个实施方式的基本吸收单元,用于捕获反应气体并将其转化回氧化剂。

[0120] 图19描绘了根据本发明多个实施方式的混合反应器-吸收单元。

[0121] 图20描绘了根据本发明多个实施方式的催化剂气体洗涤回流冷凝器。

[0122] 图21描绘了根据本发明多个实施方式的将聚乙烯转化为反应产物的方法的流程图。

[0123] 图22A、22B和22C描绘了根据本发明多个实施方式的表格,所述表格显示了通过液相色谱质谱法(LCMS)在反应产物中检测到的各种二羧酸。

[0124] 图23描绘了根据本发明多个实施方式的图表,所述图表显示了反应产物中二羧酸甲酯的分析。

[0125] 图24描绘了根据本发明多个实施方式的图表,所述图表显示了不同温度下二羧酸的产率。

[0126] 发明详述

[0127] 本文引用的所有参考文献通过引用全文纳入本文。除非另外定义,本文使用的所有技术和科学术语的意义与本发明所属领域普通技术人员通常所理解的相同。

[0128] 本领域的技术人员将会认识到,可以在本发明的实践中使用的与本文描述的那些相似或等同的许多方法和材料。通过以下结合附图的详细描述,本发明的其他特征和优点将变得显而易见,附图以示例性方式示出了本发明实施方式的各种特征。实际上,本发明不限于所述方法和材料。为了方便起见,此处收集了说明书、实施例和所附权利要求书中本文所用的某些术语。

[0129] 除非另有说明或由上下文隐含,否则以下术语和短语包括下文提供的含义。除非另有明确说明或从上下文显而易见,否则以下术语和短语不排除该术语或短语在其所属领域中获得的含义。除非另外定义,本文使用的所有技术和科学术语的意义与本发明所属领域普通技术人员通常所理解的相同。应该理解的是,本发明不限于本文所述的特定的方法、方案和试剂等,并且它们都可以变化。提供本文中使用的定义和术语以帮助描述特定实施方式,并且无意于限制所要求保护的发明,因为本发明的范围仅通过权利要求书进行限制。

[0130] 如本文中所使用的,术语“包括”或“包含”是指实施方式可用的组合物、方法、系统、制造制品及其各自的成分,但仍可以包含未指定的要素,无论该要素有用与否。本领域技术人员将理解,通常,本文中使用的术语通常旨在作为“开放式”术语(例如,术语“包括”

应解释为“包括但不限于”，术语“具有”应该解释为“至少具有”，术语“包含”应解释为“包含但不限于”等)。如本文所使用的，术语“包括”或“包含”是指除了所呈现的限定要素之外还可以存在其它要素。使用“包括”是指包含而不是限制。尽管本文中使用作为如包括、包含或具有等术语同义词的开放式术语“包括”来描述和要求保护本发明，但是可替代地可以使用替代性术语如“由……组成”或“基本由……组成”来描述本发明或其实施方式。

[0131] 除非另有说明，在描述本申请的具体实施方式的上下文中使用的术语“一个”和“一种”和“该”以及类似表达(尤其是在权利要求的上下文中)可以被解释为涵盖单数和复数。本文中对数值范围的描述仅旨在用作单独提及落入该范围内的每个单独值的简写方法。除非本文另有说明，否则每个单独的值被并入说明书中，如同其在本文中单独引用一样。本文所述的所有方法可以任何合适的顺序进行，除非另有说明或者清楚指出相反。关于本文某些实施方式提供的任何和所有实施例、或者示例性语言(例如，“如”)的使用仅仅是为了更好地阐述本申请，而并不构成对以其他方式要求保护的本申请范围的限制。缩写“举个例子(e.g.)”源自拉丁文示例性词，并且在本文中用于指示非限制性示例。因此，缩写“举个例子”是术语“例如”的同义词。说明书中的所有语言都不应解释为指示对本申请实践所必需的未要求保护的要素。

[0132] 本文所公开的本发明替代性要素或实施方式的分组不应解释为限制性的。各组成员都可被单独提及并要求保护，或与该组的其它成员或本文公开的其它成员的任意组合。由于便利和/或专利性的原因，组中的一个或多个成员可以包括在组中，或者从组中删除。在发生任何这种包括或者删除时，本文中认为说明书包括经改变的组，因而满足所附权利要求书中使用的所有马库什组(Markush group)的书写描述。

[0133] “任选的”或“任选地”表示随后描述的情形可能发生或可能不发生，因此该描述包括情形发生的实例和情形不发生的实例。

[0134] 如本文所用，术语“取代”是指用取代基对取代部分上的一个或多个(典型地为1、2、3、4或5个)氢原子进行独立取代，所述取代基独立地选自下文中在“取代基”定义中列出或以其它方式指定的取代基组。通常，非氢取代基可以是能够与指定被取代的给定部分的原子结合的任意取代基。取代基的示例包括但不限于：酰基、酰氨基、酰氧基、醛、脂环族、脂族、烷磺酰氨基、烷磺酰基、烷芳基、烯基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基、烷基氨基、烷基氨基甲酰基(alkylcarbanoyl)、亚烷基、烷叉基(alkylidene)、烷硫基、炔基、酰胺、酰氨基、氨基、脒、氨基烷基、芳烷基、芳烷基磺酰氨基、芳烃磺酰氨基、芳烃磺酰基、芳族基团、芳基、芳基氨基、芳基氨基甲酰基、芳氧基、叠氮基、氨基甲酰基、羰基、包括酮的羰基、羧基、羧酸根、CF_3、氰基(CN)、环烷基、环亚烷基、酯、醚、卤代烷基、卤素、卤素、杂芳基、杂环基、羟基、羟烷基、亚氨基、亚氨酮、酮、巯基、硝基、氧杂烷基、氧代、氧代烷基、磷酰基(包括膦酸根和亚膦酸根)、甲硅烷基、磺酰氨基、磺酰基(包括硫酸根、氨磺酰基和磺酸根)、硫醇和脲基部分，其各自也可以任选被取代或未被取代。在一些情况下，两个取代基以及其所连接的碳原子可以形成环。在一些情况下，两个或更多个取代基以及其所连接的碳原子可以形成一个或多个环。

[0135] 可以按需要对取代基进行保护，并且可以采用本领域中通常使用的任意保护基团。保护基团的非限制性示例可参见例如Greene和Wuts的Protective Groups in Organic Synthesis(《有机合成中的保护基团》)，第44版，威利父子公司(Wiley&Sons)(2006)。

[0136] 术语“羧基”表示基团—C(O)O—。注意，本文所述的含有羧基部分的化合物可包括其被保护的衍生物，即，其中氧被保护基团取代的化合物。羧基部分的合适保护基团包括苄基、叔丁基、甲基、乙基等。术语“羧基”是指-COOH。

[0137] 术语“聚合物”是指具有主要或全部由结合在一起的大量相似单元(例如，单体单元)组成的分子结构的物质、化合物或化合物的混合物。其中，线性聚合物也称为直链，因为其由一长串碳-碳键组成；支化聚合物沿聚合物链以不规则间隔具有支链；交联聚合物包含通过共价键、离子键或氢键连接聚合物链的支链；任选取代的聚合物是在沿着烃链骨架的随机点处含有官能团的聚合物，连接至链骨架的一个或多个氢原子可以(但不是必须)被独立地选自本文中“取代基”的定义中提供或以其他方式指定的取代基组的取代基取代。据说这样的聚合物是任选取代的，因为其通常并未呈现沿链骨架的规则取代模式；加成聚合物通过将单体添加到正在增长的聚合物链中而形成；缩合聚合物是在聚合反应期间小分子进行缩合而形成的；均聚物通过单一单体进行聚合而形成；共聚物通过超过一种单体进行聚合而形成；合成聚合物通过化学反应合成；天然聚合物源自于自然界，并且可以进行提取；生物聚合物由修饰的或天然的活生物体所产生；有机聚合物是聚合物链骨架中包含碳原子的聚合物。

[0138] 术语“低聚物”是指具有主要或全部由结合在一起的一些相似单元(例如，单体单元)组成的分子结构的物质、化合物或化合物的混合物。

[0139] 术语“塑料”是指包含多种有机聚合物(例如聚烯烃、聚酯、聚酰胺等)的合成材料，其可以模制成柔软的形状，然后成形为刚性、半弹性或弹性形式。

[0140] 术语“约”是指所述数值的±10％。例如，“约100”是指90-110(包括端点)。本发明的各种非限制性实施方式

[0141] 本发明的目的在于提供用于受污染塑料废弃物的分解的方法和系统，所述方法和系统克服了已知方法和系统的局限性。

[0142] 参见图1，显示了根据本发明实施方式的用于分解受污染废弃物塑料的反应器系统，其中，相似的数字表示相似的部件。

[0143] 参见图1，使至少一种氧化剂(1)和受污染塑料废弃物(2)进入反应器1中，随后加热至所需温度。在反应期间，对内含物进行搅动或搅拌，并且使蒸气冷凝成液体。将通过冷凝器逸出的气体(3)引导至减排系统(8)中以使氧化剂(5)再生。对其它废气(4)进行洗涤。带有二元酸的含水产物流(6)进入蒸馏1，在蒸馏1中对氧化剂进行蒸馏并收集在浓缩器中。氧化剂(5)和氧化剂(7)合并到富集器中，将氧化剂(9)调节至所需开始浓度。接近蒸馏结束时，将二元酸和残留氧化剂的浆料(10)转移到反应器2中，在反应器2中加入甲醇(11)以进行酯化。带有二元酯、过量甲醇和残留氧化剂的产物流(12)进入蒸馏2，在蒸馏2中分离三种类型的输出物(13、14、15)。在一些实施方式中，如图1所示的反应器系统可以进行修改以适应间歇、连续、基本连续和/或半连续工艺。

[0144] 经由本发明的各种实施方式可以预期其他可用的流程图。

[0145] 在各种实施方式中，在本文所述方法(工艺)和/或系统中可用的设备包括常见反应器、管道系统等。该设备适用于大型工厂或小型工厂，并且经济实惠。

[0146] 在多个实施方式中，本发明提供了一种用于分解受污染塑料废弃物的方法，所述方法包括：将受污染塑料废弃物添加到第一反应容器中；将至少一种氧化剂添加至第一反

应容器中;在第一反应容器中,使受污染塑料废弃物处于有效条件以对受污染塑料废弃物进行分解,以产生分解混合物。在一些实施方式中,所述方法还包括:产生至少一种第一废气。在一些实施方式中,所述方法还包括:收集氧化剂并使之再生。在一些实施方式中,所述方法还包括:将分解混合物转移至第一蒸馏单元。在一些实施方式中,所述方法还包括:从分解混合物中取出至少部分氧化剂,以形成分解浆料。在一些实施方式中,分解浆料包含:至少一种含至少一个羧基的化合物以及至少一种残留氧化剂。在一些实施方式中,至少一种含至少一个羧基的化合物是至少一种有机酸。在一些实施方式中,所述方法还包括:将分解浆料转移至第二反应容器。在一些实施方式中,所述方法还包括:将至少一种醇添加到第二反应容器中以形成酯化反应混合物;以及使酯化反应混合物处于有效条件以形成酯化产物混合物。在一些实施方式中,酯化产物混合物包含至少一种残留氧化剂、至少一种醇和至少一种酯。在一些实施方式中,所述方法还包括:将酯化产物混合物转移至第二蒸馏单元。在一些实施方式中,所述方法还包括:将第二蒸馏单元中的酯化产物混合物分离成残留氧化剂废弃物流、酯流和醇流。在一些实施方式中,酯流包括:至少一种酯形式的至少一种有机酸。在一些实施方式中,所述方法还包括:将至少一种固态催化剂添加到第一反应容器中。在一些实施方式中,所述方法包括:将至少一种固态催化剂任选地添加到第一反应容器中。在一些实施方式中,所述方法可以包括:将至少一种固态催化剂添加到第一反应容器中。

[0147] 在多个实施方式中,本发明提供了一种用于分解受污染塑料废弃物的方法,所述方法包括:将受污染塑料废弃物添加到反应容器中;将至少一种氧化剂添加至反应容器中;以及使受污染塑料废弃物处于有效条件以对受污染塑料废弃物进行分解,以产生分解混合物。在一些实施方式中,所述方法还包括:将至少一种固态催化剂添加到反应容器中。在一些实施方式中,所述方法包括:将至少一种固态催化剂任选地添加到反应容器中。在一些实施方式中,所述方法可以包括:将至少一种固态催化剂添加到反应容器中。在一些实施方式中,所述条件包括温度范围;气体的初始压力范围;以及反应容器中的停留时间。

[0148] 在多个实施方式中,本发明提供了一种用于分解受污染塑料废弃物的方法,所述方法包括:将受污染塑料废弃物添加到反应容器中;将至少一种氧化剂添加至反应容器中;将至少一种固态催化剂任选地添加到反应容器中;以及使受污染塑料废弃物处于有效条件以对受污染塑料废弃物进行分解,以产生分解混合物。在一些实施方式中,所述条件包括温度范围;气体的初始压力范围;以及反应容器中的停留时间。

[0149] 在多个实施方式中,本发明提供了一种用于分解受污染塑料废弃物的方法,所述方法包括:将受污染塑料废弃物添加到反应容器中;将至少一种氧化剂添加至反应容器中;将至少一种固态催化剂任选地添加到反应容器中;以及使受污染塑料废弃物处于有效条件以对受污染塑料废弃物进行分解,以产生分解混合物,其中,所述条件包括:温度范围;气体的初始压力范围;以及反应容器中的停留时间。

[0150] 在一些实施方式中,所述方法选自下组:间歇工艺、连续工艺、基本连续的工艺和半连续工艺。

[0151] 在一些实施方式中,本发明提供了一种用于分解受污染塑料废弃物的系统,所述系统包括:第一反应容器;冷凝器;减排单元(abatement unit);富集器单元;第一蒸馏单元;第二反应容器;以及第二蒸馏单元;其中,第一反应容器连接至冷凝器和第一蒸馏单元;

冷凝器连接至减排单元和第一反应容器;减排单元连接至富集器单元;富集器单元连接至减排单元;第一蒸馏单元连接至富集器单元和第二反应容器;第二反应容器连接至第二蒸馏单元;并且第二蒸馏单元连接至第二反应容器。

[0152] 反应容器

[0153] 适用于本发明工艺和/或方法的反应容器(例如,在其中进行本发明的方法和/或工艺的反应器、搪玻璃反应器、玻璃烧瓶、容器等)的非限制性示例通常是封闭的(未对周围气氛敞开)且任选地可加压的反应器;特别是适用于本发明间歇工艺、连续工艺、基本连续工艺或半连续工艺的封闭的且可加压的反应器的非限制性类型包括:来自帕尔仪器公司(Parr Instrument Company)、阿玛尔设备公司(Amar Equipments)、布启仪器设备公司(Buchiglas)和贝格霍夫公司(Berghof)的反应器和高压釜。在一些实施方式中,反应容器是经增压的。在一些实施方式中,反应容器是未增压的。

[0154] 在一些实施方式中,反应容器选自下组中的至少一种:反应器、玻璃烧瓶、搪玻璃反应器、以及它们的组合。

[0155] 在一些实施方式中,用于进行间歇工艺、连续工艺、基本连续工艺或半连续工艺的相关类型的反应容器包括:基本垂直放置的反应容器,其中受污染塑料废弃物和任意其它相关的试剂/材料(例如气体、液体、固体)可包含于所述反应容器中,并且可以通过位于反应容器底部或其附近和/或沿反应容器长度的其它位置的一个或多个入口、端口、阀等在压力或环境压力下连续或以一定间隔将气体引入所述反应容器中;该反应容器可以适当地但任选地具有上部顶部空间或自由体积,可以基本是圆柱形的、管状的或任意其他合适形式。在一些实施方式中,用于进行间歇工艺或连续工艺、基本连续工艺、或半连续工艺的反应容器包括基本水平放置的反应器。

[0156] 在间歇工艺、连续工艺、基本连续工艺、或半连续工艺中,通常希望在可能的情况下使受污染塑料废弃物与可存在于反应容器中的任何其他试剂/材料(例如气体、液体、固体)以及任意固相、任意液相和任意气相混合。在一些实施方式中,混合可以适当地通过机械搅拌来实现,但是反应容器的搅拌可以应用整体搅拌,或者可以采用引起混合的其它方式。在一些实施方式中,混合可以适当地通过借助泵、叶轮、旋转清管器(rotating scraper)等的循环来实现。

[0157] 可以通过任何合适的方法将热量提供给反应混合物和/或反应系统(例如,受污染塑料废弃物和反应器中可能存在的任意其它试剂/材料(例如,气体、液体、固体)和任意固相、任意液相和任意气相)。非限制性示例包括:将反应容器浸入适当的加热浴(包括:例如,油、熔融盐或熔融盐混合物,过热蒸汽等)中;利用导热管道(通常是金属管道),该导热管道缠绕在反应容器外部和/或浸入反应介质本身中,并且使热油、过热蒸汽等适当通过该导热管道;或类似地利用缠绕在反应容器外部和/或浸入反应介质中的一个或多个电阻加热元件;利用加热罩;或利用本领域已知的夹套反应器。加热的其它适用方法包括:感应加热(例如金属反应器壳体的感应加热)和微波加热。

[0158] 在一些实施方式中,反应以间歇工艺进行。在另一些实施方式中,反应以连续工艺进行。

[0159] 在间歇工艺中,在一些实施方式中,在开始加热和搅拌之前,将氧化剂(例如,硝酸)添加到反应器中。在反应器达到所需温度时,加入塑料(例如,聚乙烯),并且使反应在进

行搅拌的情况下进行所需时间。在一些实施方式中，在该工艺期间，使用冷凝器使氧化剂(例如，一氧化氮)在反应容器中进行回流。在反应完成后，使反应器冷却，并对反应混合物(包括液体流和固体流)进行过滤，例如通过滤纸、筛、布氏漏斗等进行。固体流包括未反应或不完全反应的塑料。液体流包括稀硝酸、溶解的二羧酸和其它化合物，例如，硝基取代的二羧酸。在一些实施方式中，随后对液体流进行加热，并且通过蒸馏将氧化剂(例如硝酸)和水与二羧酸分离。

[0160] 在连续工艺中，在一些实施方式中，在开始加热和搅拌之前，将初始所需量的氧化剂(例如，硝酸)添加到反应器中。在反应器达到所需温度时，加入塑料(例如，聚乙烯)。然后，打开反应容器出口阀并进行调节，以使离开反应容器的产物量处于恒定流速，该流速约等于添加到反应容器中的塑料和氧化剂的流速，由此使该过程期间在反应容器中保持约恒定量的反应物和产物。在一些实施方式中，在该工艺期间，使用冷凝器使氧化剂(例如，硝酸)在反应容器中进行回流。在一些实施方式中，以一定时间间隔进行取样、冷却、并过滤，例如通过滤纸、用筛、布氏漏斗等进行过滤。液体流包括稀硝酸、溶解的二羧酸和其它化合物，例如，硝基取代的二羧酸。在一些实施方式中，随后对液体流进行加热，并且通过蒸馏将氧化剂(例如硝酸)和水与二羧酸分离。

[0161] 温度范围

[0162] 在一些实施方式中，温度范围为60℃至200℃。在一些实施方式中，反应容器中的温度范围为60℃至200℃。在一些实施方式中，反应容器是第一反应容器。

[0163] 在一些实施方式中，温度范围为60℃至200℃、60℃至175℃、60℃至150℃、60℃至125℃、60℃至100℃、60℃至90℃、60℃至80℃、或60℃至70℃。

[0164] 在一些实施方式中，温度范围为60℃至200℃、70℃至200℃、80℃至200℃、90℃至200℃、100℃至200℃、100℃至200℃、120℃至200℃、130℃至200℃、140℃至200℃、150℃至200℃、160℃至200℃、170℃至200℃、180℃至200℃、或190℃至200℃。

[0165] 气体的初始压力范围

[0166] 在一些实施方式中，气体的初始压力为0psi至1000psi。在一些实施方式中，反应容器中气体的初始压力为0psi至1000psi。在一些实施方式中，反应容器是第一反应容器。

[0167] 在一些实施方式中，气体的初始压力为0psi至900psi、0psi至800psi、0psi至700psi、0psi至600psi、0psi至500psi、0psi至400psi、0psi至300psi、0psi至200psi、或0psi至100psi。

[0168] 反应容器中的停留时间

[0169] 在一些实施方式中，反应容器中的停留时间是选自下组之一：30分钟至30小时，低于30分钟或超过30小时。在一些实施方式中，反应容器是第一反应容器。

[0170] 在一些实施方式中，反应容器中的停留时间为30分钟至30小时、30分钟至29小时、30分钟至28小时、30分钟至27小时、30分钟至26小时、30分钟至25小时、30分钟至24小时、30分钟至23小时、30分钟至22小时、30分钟至21小时、30分钟至20小时、30分钟至19小时、30分钟至18小时、30分钟至17小时、30分钟至16小时、30分钟至15小时、30分钟至14小时、30分钟至13小时、30分钟至12小时、30分钟至11小时、30分钟至10小时、30分钟至9小时、30分钟至8小时、30分钟至7小时、30分钟至6小时、30分钟至5小时、30分钟至4小时、30分钟至3小时、30分钟至2小时、或30分钟至1小时。

[0171] 在一些实施方式中，反应容器中的停留时间为30分钟、25分钟、20分钟、15分钟、10分钟或5分钟。

[0172] 在一些实施方式中，反应容器中的停留时间为30小时、35小时、40小时、45小时、50小时、55小时、60小时、65小时、70小时、或75小时。在一些实施方式中，反应容器中的停留时间为约1小时至约10小时。在一些实施方式中，反应容器中的停留时间为约3小时至约6小时。

[0173] 在一些实施方式中，用于间歇工艺的反应容器是反应器1(例如，图1中所示的反应器1)。在一些实施方式中，反应容器是第一反应容器。在一些实施方式中，反应容器是反应器2(例如，图1中所示的反应器2)。在一些实施方式中，反应容器是第二反应容器。

[0174] 时间、温度、压力和浓度的作用

[0175] 取决于反应的时间、温度和压力来获得不同产物和产物的量。通常，在较短的反应时间获得更多的较长链二羧酸，而在较长的反应时间下获得更少的较长链二羧酸。在较短的反应时间和较低的反应温度下(例如，在100℃与110℃与120℃下)，获得了较高的草酸量。温和的反应条件使草酸成为主要反应产物。草酸是在100℃下、小于6小时反应时间的主要产物。即使在升高的温度下，草酸也可以在较短的反应时间内大量产生。参见实施例。

[0176] 取决于硝酸的浓度和聚乙烯与硝酸的比率也可获得不同产物和产物的量。例如，当70重量％硝酸水溶液用作溶剂时，产物富含C_4-C_9二羧酸。在50重量％和60重量％硝酸水溶液的情况下，反应明显更慢，并且产物包含更多的草酸和明显更高量的C_{10}-C_{15}二羧酸。硝酸与聚乙烯的比值越高，C_4-C_9二羧酸的量越高，草酸和更长链二羧酸的量越低。硝酸的浓度越高，反应越快。反应越快，越多的长链二羧酸断裂成C_4-C_9二羧酸。草酸的量随着更长的反应时间和更严苛的条件而降低。参见实施例。

[0177] 取决于反应压力也能获得不同产物和产物的量。与在大气压和较高硝酸浓度下进行的反应相比，在较低的硝酸浓度和较高的压力下，可获得较高的二羧酸产率。例如，70重量％硝酸水溶液、1:10的聚乙烯与硝酸重量比、6小时反应时间、150℃和大气压提供了29％的二羧酸产率，而25重量％硝酸水溶液、1:10的聚乙烯与硝酸重量比、6小时反应时间、150℃和500psi压力提供了42％的二羧酸产率，以及显著更高量的较短链二羧酸。参见实施例。

[0178] 氧化剂

[0179] 在一些实施方式中，至少一种氧化剂选自下组：氧气(O_2)、一氧化氮(NO)、一氧化二氮(N_2O)、二氧化氮(NO_2)、硝酸(HNO_3)、硝酸水溶液(HNO_3)以及它们的组合。

[0180] 在一些实施方式中，硝酸水溶液的浓度为10重量％-100重量％、10重量％-90重量％、10重量％-80重量％、10重量％-70重量％、10重量％-60重量％、10重量％-50重量％、10重量％-40重量％、10重量％-30重量％、或10重量％-20重量％。

[0181] 在一些实施方式中，硝酸水溶液的浓度为10重量％-100重量％、20重量％-100重量％、30重量％-100重量％、40重量％-100重量％、50重量％-100重量％、60重量％-100重量％、70重量％-100重量％、80重量％-100重量％、或90重量％-100重量％。在一些实施方式中，硝酸水溶液的浓度为约67至约70重量％。

[0182] 固态催化剂

[0183] 在一些实施方式中，至少一种固态催化剂选自下组：沸石、氧化铝、硅铝磷酸盐、硫酸化氧化锆、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铌、铁碳酸盐、碳化钙、和它们的组合。

[0184] 受污染塑料废弃物

[0185] 在各种实施方式中，非限制性地，塑料废弃物可以被非塑料废弃物污染，并且可以从至少一种以下来源获得：市政废弃物或海洋垃圾。

[0186] 术语“市政废弃物”通常称为垃圾、废物、废品或破烂，是指由公众丢弃的各种物品组成的废弃物类型。市政固体废弃物的组成可以包括各种废弃物类型，并且可能因城市而异，也可能随时间而变化。在一些实施方式中，市政固体废弃物还可以包括至少一种其它废弃物类型，例如，可生物降解废弃物、可回收材料、惰性废弃物、电气和电子废弃物、复合废弃物、受污染塑料废弃物及它们的组合。

[0187] 术语“海洋垃圾”是指有意或无意释放到湖泊、河流、大海、大洋、运河或水路中的人类创造的废弃物类型。在一些情况下，海洋垃圾可能与天然存在的材料(例如浮木、海藻、微生物等)混合在一起。在一些实施方式中，海洋垃圾包括至少一种受污染塑料废弃物。

[0188] 术语“受污染塑料废弃物”是指使用和/或生产并随后丢弃的任意塑料和/或塑料材料，其中，塑料和/或塑料材料与至少一种非塑料材料混合或被其污染。在各种实施方式中，受污染塑料废弃物包括至少一种塑料材料；和至少一种非塑料材料。在各种实施方式中，受污染塑料废弃物由至少一种塑料材料；和至少一种非塑料材料组成。在各种实施方式中，受污染塑料废弃物基本由至少一种塑料材料；和至少一种非塑料材料组成。

[0189] 可生物降解废弃物的非限制性示例包括：食物和厨房废弃物、园林废弃物、纸张等。可回收材料的非限制性示例包括：纸、纸板、玻璃、瓶子、广口瓶、锡罐、铝罐、铝箔、金属、某些塑料、织物、衣服、轮胎、电池等。惰性废弃物的非限制性示例包括：建筑和拆除废弃物、尘土、岩石、碎屑、沙子、混凝土。电气和电子废弃物的非限制性示例包括：电气用具、灯泡、洗衣机、电视、计算机、屏幕、移动电话、闹钟、手表等。复合废弃物的非限制性示例包括：废旧服装、玩具等。

[0190] 塑料材料

[0191] 在各种实施方式中，塑料材料包括选自下组的至少一种塑料材料：塑料膜、塑料泡沫、塑料包装、塑料袋、保鲜膜以及它们的组合。在一些实施方式中，塑料材料是选自下组的至少一种塑料材料：塑料膜、塑料泡沫、塑料包装、塑料袋、保鲜膜以及它们的组合。

[0192] 在各种实施方式中，塑料材料包括聚乙烯。

[0193] 在各种实施方式中，塑料材料包括选自下组的至少一种塑料材料：聚乙烯(PE)、极低密度聚乙烯、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、交联聚乙烯、高密度聚乙烯(HDPE)、高密度交联聚乙烯、高分子量聚乙烯、超低分子量聚乙烯、超高分子量聚乙烯以及它们的组合。在一些实施方式中，塑料材料是选自下组的至少一种塑料材料：聚乙烯、极低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、交联聚乙烯、高密度聚乙烯、高密度交联聚乙烯、高分子量聚乙烯、超低分子量聚乙烯、超高分子量聚乙烯以及它们的组合。

[0194] 非塑料材料

[0195] 在最广泛的意义上，非塑料材料是不是塑料或塑料材料的任意材料。非塑料材料的非限制性示例包括：非塑料有机材料、无机材料、流体(非塑料流体)等。在各种实施方式中，非塑料材料包括选自下组的至少一种非塑料材料：非塑料有机材料、无机材料、流体以及它们的组合。

[0196] 非塑料有机材料

[0197] 在一些实施方式中，非塑料有机材料是选自下组的至少一种非塑料有机材料：植物材料、动物材料、藻类材料、细菌材料、真菌材料、病毒材料、生物材料、纤维素材料、纤维素基材料、含纤维素材料以及它们的组合。

[0198] 如本文所用，术语“生物材料”是指源自、获取自、分离自、衍生自和/或获自生物有机体的材料。

[0199] 在一些实施方式中，非塑料有机材料是选自下组的至少一种非塑料有机材料：植物衍生材料、动物衍生材料、藻类衍生材料、细菌衍生材料、真菌衍生材料、病毒基材料、生物衍生材料以及它们的组合。

[0200] 在一些实施方式中，非塑料有机材料是至少一种纤维素基材料。在一些实施方式中，至少一种纤维素基材料是选自下组的至少一种：纸基材料、纸、纸板、木材、工程木材、植物纤维、纺织品、织物以及它们的组合。

[0201] 无机材料

[0202] 在最广泛的意义上，术语“无机材料”通常是指不是有机化合物或有机材料的材料。无机材料的非限制性示例包括：岩石、矿物、玻璃、陶瓷、金属等。

[0203] 流体

[0204] 流体的非限制性实例包括水、烃、合成流体、天然衍生的流体、酸、碱或生物流体、或其任意混合物或组合。

[0205] 在一些实施方式中，流体是选自下组中的至少一种流体：水、烃、合成流体、天然衍生的流体、酸、碱、生物流体及其组合。

[0206] 水的非限制示例包括：盐水、海水、淡水、再生水、循环水或废水、或其任意混合物或组合。

[0207] 在一些实施方式中，水是选自下组中的至少一种：盐水、海水、淡水、再生水、循环水、废水以及其组合。

[0208] 分解混合物

[0209] 在各种实施方式中，分解混合物包括固相和液相。

[0210] 在各种实施方式中，固相包括选自下组的至少一种：低聚物、聚合物以及它们的组合。

[0211] 在各种实施方式中，固相还包括至少一种固态催化剂。在一些实施方式中，固相任选地包括至少一种固态催化剂。在一些实施方式中，固相可以包括至少一种固态催化剂。

[0212] 在各种实施方式中，液相包括至少一种含至少一个羧基的化合物。在各种实施方式中，液相包括至少一种含至少一个羧基的化合物。

[0213] 在各种实施方式中，至少一种含至少一个羧基的化合物是至少一种有机酸。在各种实施方式中，至少一种包含至少一个羧基的化合物是至少一种有机酸。

[0214] 在一些实施方式中，至少一种有机酸是选自下组的至少一种：任选取代的有机酸、经取代的有机酸、和未取代的有机酸。

[0215] 在一些实施方式中，至少一种有机酸是选自下组的至少一种：一元羧酸、二羧酸、多羧酸以及它们的组合。

[0216] 在一些实施方式中，至少一种一元羧酸是选自下组的至少一种：任选取代的一元

羧酸、经取代的一元羧酸、未取代的一元羧酸以及它们的组合。

[0217] 在一些实施方式中，至少一种二羧酸是选自下组的至少一种：任选取代的二羧酸、经取代的二羧酸、未取代的二羧酸以及它们的组合。

[0218] 在一些实施方式中，至少一种多羧酸是选自下组的至少一种：任选取代的多羧酸、经取代的多羧酸、未取代的多羧酸以及它们的组合。

[0219] 在一些实施方式中，至少一种有机酸是至少一种α，ω-二羧酸。

[0220] 在一些实施方式中，至少一种α，ω-二羧酸是选自下组的至少一种：任选取代的α，ω-二羧酸、经取代的α，ω-二羧酸、未取代的α，ω-二羧酸以及它们的组合。

[0221] 在一些实施方式中，至少一种有机酸是选自下组的至少一种：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸以及它们的组合。

[0222] 在一些实施方式中，至少一种有机酸选自下组：5-50％琥珀酸、5-50％戊二酸、5-50％己二酸、5-50％庚二酸、0-30％辛二酸、0-30％壬二酸、0-20％癸二酸、0-10％十一烷二酸、0-10％十二烷二酸以及它们的组合。

[0223] 在一些实施方式中，分解混合物包括组合物，所述组合物含有选自下组的至少一种：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸以及它们的组合。

[0224] 在一些实施方式中，分解混合物包括组合物，所述组合物包含选自下组的至少一种：5-50％琥珀酸、5-50％戊二酸、5-50％己二酸、5-50％庚二酸、0-30％辛二酸、0-30％壬二酸、0-20％癸二酸、0-10％十一烷二酸、0-10％十二烷二酸以及它们的组合。

[0225] 在一些实施方式中，分解混合物包含：

[0226] a.琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸，或它们的盐或酯，以及

[0227] b.如下化合物中的至少一种：草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸、或它们的盐或酯。

[0228] 在一些实施方式中，

[0229] a.琥珀酸的存在量为约5至约18重量％，戊二酸的存在量为约8至约28重量％，己二酸的存在量为约10至约29重量％，庚二酸的存在量为约10至约20重量％，壬二酸的存在量为约8至约13重量％，或其等量的盐或酯，并且

[0230] b.如存在草酸，则其存在量最高为10重量％，如存在辛二酸，则其存在量为约9至约20重量％，如存在癸二酸，则其存在量为约1至约10重量％，如存在十一烷二酸，则其存在量为约1至约8重量％，如存在十二烷二酸，则其存在量最高为约5重量％，如存在十三烷二酸，则其存在量最高为约4重量％，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约2重量％，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.4重量％，或者其等量的盐或酯。

[0231] 在一些实施方式中，

[0232] a.琥珀酸的存在量为约10至约11重量％，戊二酸的存在量为约15至约18重量％，己二酸的存在量为约16至约18重量％，庚二酸的存在量为约15至约17重量％，壬二酸的存在量为约10至约12重量％，或其等量的盐或酯，并且

[0233] b.如存在草酸，则其存在量最高为10重量％，如存在辛二酸，则其存在量为约13至约15重量％，如存在癸二酸，则其存在量为约5至约9重量％，如存在十一烷二酸，则其存在

量为约3至约6重量%，如存在十二烷二酸，则其存在量为约1至约3重量%，如存在十三烷二酸，则其存在量为约0.5至约1.5重量%，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约0.2重量%，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.2重量%，或者其等量的盐或酯。

[0234] 在一些实施方式中，

[0235] a.琥珀酸的存在量为约5至约40重量%，戊二酸的存在量为约8至约27重量%，己二酸的存在量为约10至约29重量%，庚二酸的存在量为约10至约20重量%，并且壬二酸的存在量为约1至约13重量%，或其等量的盐或酯，并且

[0236] b.如存在草酸，则其存在量最高为10重量%，如存在辛二酸，则其存在量为约4至约20重量%，如存在癸二酸，则其存在量最高为约10重量%，如存在十一烷二酸，则其存在量最高为约8重量%，如存在十二烷二酸，则其存在量最高为约5重量%，如存在十三烷二酸，则其存在量最高为约4重量%，如存在十四烷二酸，则其存在量最高为约2重量%，如存在十五烷二酸，则其存在量最高为约0.4重量%，或者其等量的盐或酯。

[0237] 在一些实施方式中，分解混合物还包含：

[0238] c.如下化合物中的至少一种：2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸和2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

[0239] 在一些实施方式中，分解混合物包含：

[0240] a.琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸，或它们的盐或酯，以及

[0241] b.被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸、或其盐或酯。

[0242] 在一些实施方式中，被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸是硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸或硝基二十烷二酸、或其盐或酯。在一些实施方式中，C_8-C_{20}二羧酸是：2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。在一些实施方式中，被单个硝基取代的至少一种C_8-C_{20}二羧酸在分解混合物中最多占1重量%。

[0243] 在一些实施方式中，液相包括组合物，所述组合物含有选自下组的至少一种：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸以及它们的组合。

[0244] 在一些实施方式中，液相包括组合物，所述组合物含有选自下组的至少一种：5-50％琥珀酸、5-50％戊二酸、5-50％己二酸、5-50％庚二酸、0-30％辛二酸、0-30％壬二酸、0-20％癸二酸、0-10％十一烷二酸、0-10％十二烷二酸以及它们的组合。

[0245] 在一些实施方式中，所述方法还包括：分离至少一种有机酸。

[0246] 分离技术的非限制性示例包括：简单蒸馏、分馏、共沸蒸馏、共蒸馏、分步结晶、标准结晶、冻干、超临界流体萃取、溶剂萃取、沉淀及它们的组合。在一些实施方式中，分离通过选自下组的至少一种来进行：简单蒸馏、分馏、共沸蒸馏、共蒸馏、分步结晶、标准结晶、冻干、超临界流体萃取、溶剂萃取、沉淀及它们的组合。

[0247] 酯化

[0248] 不囿于理论，推测至少一种含至少一个羧基的化合物(例如有机酸)从酸形式向酯形式的转化是通过本领域通常称为酯化的方法进行的。在一些实施方式中，在酯化条件下进行至少一种含至少一个羧基的化合物从酸形式到酯形式的转化。在一些实施方式中，二羧酸至少部分为酯形式。

[0249] 在一些实施方式中，所述方法还包括将至少一种有机酸转化成至少一种相应的酯。在一些实施方式中，至少一种相应的酯是选自下组的至少一种：甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯、异丁酯、仲丁酯、叔丁酯、戊酯和己酯、及其组合。在一些实施方式中，至少一种相应的酯是甲酯。在一些实施方式中，转化通过酯化或使之酯化来进行。

[0250] 在一些实施方式中，所述方法还包括：使至少一种有机酸与至少一种醇混合以形成酯化混合物；以及使酯化混合物处于有效条件以形成至少一种酯。本领域已知的任何合适的酯化条件都可以用于形成至少一种酯。例如，至少一种有机酸可以与至少一种醇掺混，并且对掺混物进行加热以导致酯化。可以添加无机酸作为催化剂。

[0251] 在一些实施方式中，至少一种醇是选自下组的至少一种：直链醇、支链醇、环醇以及它们的组合。在一些实施方式中，至少一种醇是选自下组的至少一种：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、己醇和它们的组合。在一些实施方式中，至少一种醇是C_1-C_{10}醇。在一些实施方式中，至少一种醇是C_1-C_4醇。在一些实施方式中，至少一种醇是甲醇。

[0252] 在一些实施方式中，至少一种有机酸独立地是至少一种酯形式。在一些实施方式中，至少一种酯或酯形式是选自下组的至少一种：甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、丁酯、异丁酯、仲丁酯、叔丁酯、戊酯和己酯、及其组合。在一些实施方式中，至少一种酯形式或酯是甲酯。

[0253] 在一些实施方式中，至少一种有机酸是酯形式的。在一些实施方式中，α，ω-二羧酸是酯形式的。在一些实施方式中，琥珀酸是酯形式的。在一些实施方式中，戊二酸是酯形式的。在一些实施方式中，己二酸是酯形式的。在一些实施方式中，庚二酸是酯形式的。在一些实施方式中，辛二酸是酯形式的。在一些实施方式中，壬二酸是酯形式的。在一些实施方式中，癸二酸是酯形式的。在一些实施方式中，十一烷二酸是酯形式的。在一些实施方式中，十二烷二酸是酯形式的。

[0254] 在一些实施方式中，琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸和壬二酸各自独立地是酯形式的。

[0255] 在一些实施方式中，草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸独立地是酯形式的。

[0256] 在一些实施方式中，2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸和2-硝基二十烷二酸独立地是酯形式的。

[0257] 在一些实施方式中，被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸是酯形式的。在一些实施方式中，酯形式的被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸是硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十

六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸或硝基二十烷二酸。在一些实施方式中，C_8-C_{20}二羧酸是：2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。在一些实施方式中，酯形式选自下组：单酯、二酯、多酯、混合二酯、混合多酯以及它们的组合。

[0258] 本文所用的术语“多酯”是指通过在酯化条件下将超过一个羧基从酸形式转化为酯形式而形成的酯。

[0259] 在一些实施方式中，酯形式包括：α，ω-二酯、任选取代的α，ω-二羧酸、或经取代的α，ω-二羧酸、未取代的α，ω-二羧酸以及它们的组合。

[0260] 在一些实施方式中，至少一种酯包括：琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、庚二酸二甲酯、辛二酸二甲酯、壬二酸二甲酯、癸二酸二甲酯、十一烷二酸二甲酯、十二烷二酸二甲酯、草酸二甲酯、十三烷二酸二甲酯、十四烷二酸二甲酯、十五烷二酸二甲酯、2-辛烯二酸二甲酯、2-壬烯二酸二甲酯、2-癸烯二酸二甲酯、2-十一碳烯二酸二甲酯、2-硝基辛二酸二甲酯、2-硝基壬二酸二甲酯、2-硝基癸二酸二甲酯、2-硝基十一烷二酸二甲酯、2-硝基十二烷二酸二甲酯、2-硝基十三烷二酸二甲酯、2-硝基十七烷二酸二甲酯、2-硝基十八烷二酸二甲酯、2-硝基十四烷二酸二甲酯、2-硝基十五烷二酸二甲酯、2-硝基十六烷二酸二甲酯、2-硝基十七烷二酸酯、2-硝基辛二酸二甲酯、2-硝基癸二酸二甲酯、2-硝基十一烷二酸二甲酯、2-硝基十二烷二酸二甲酯、2-硝基十四烷二酸二甲酯和2-硝基十五烷二酸二甲酯及它们的组合。

[0261] 在一些实施方式中，至少一种相应的酯包括：琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、庚二酸二甲酯、辛二酸二甲酯、壬二酸二甲酯、癸二酸二甲酯、十一烷二酸二甲酯、十二烷二酸二甲酯以及它们的组合。

[0262] 在一些实施方式中，至少一种酯包括：5-50％琥珀酸二甲酯、5-50％戊二酸二甲酯、5-50％己二酸二甲酯、5-50％庚二酸二甲酯、0-30％辛二酸二甲酯、0-30％壬二酸二甲酯、0-20％癸二酸二甲酯、0-10％十一烷二酸二甲酯、0-10％十二烷二酸二甲酯以及它们的组合。

[0263] 在一些实施方式中，至少一种相应的酯包括：5-50％琥珀酸二甲酯、5-50％戊二酸二甲酯、5-50％己二酸二甲酯、5-50％庚二酸二甲酯、0-30％辛二酸二甲酯、0-30％壬二酸二甲酯、0-20％癸二酸二甲酯、0-10％十一烷二酸二甲酯、0-10％十二烷二酸二甲酯以及它们的组合。

[0264] 在一些实施方式中，酯化混合物包括组合物，所述组合物包含如下至少一种：琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、庚二酸二甲酯、辛二酸二甲酯、壬二酸二甲酯、癸二酸二甲酯、十一烷二酸二甲酯、十二烷二酸二甲酯以及它们的组合。

[0265] 在一些实施方式中，酯化混合物包括组合物，所述组合物包含如下至少一种：5-50％琥珀酸二甲酯、5-50％戊二酸二甲酯、5-50％己二酸二甲酯、5-50％庚二酸二甲酯、0-30％辛二酸二甲酯、0-30％壬二酸二甲酯、0-20％癸二酸二甲酯、0-10％十一烷二酸二甲酯、0-10％十二烷二酸二甲酯以及它们的组合。

[0266] 在一些实施方式中，酯化混合物包括如下至少一种：量为约5至约18重量％的琥珀

酸二甲酯、量为约8至约28重量%的戊二酸二甲酯、量为约10至约29重量%的己二酸二甲酯、量为约10至约20重量%的庚二酸二甲酯和量为约8至约13重量%的壬二酸二甲酯以及它们的组合。

[0267] 在一些实施方式中，酯化混合物包括如下至少一种：量为至多10重量%的草酸二甲酯、量为约9至约20重量%的辛二酸二甲酯、量为约1至约10重量%的癸二酸二甲酯、量为约1至约8重量%的十一烷二酸二甲酯、量为至多约5重量%的十二烷二酸二甲酯、量为至多约4重量%的十三烷二酸二甲酯、至多约2重量%的十四烷二酸二甲酯和至多约0.4重量%的十五烷二酸二甲酯以及它们的组合。

[0268] 在一些实施方式中，酯化混合物包括如下至少一种：量为约5至约40重量%的琥珀酸二甲酯、量为约8至约27重量%的戊二酸二甲酯、量为约10至约29重量%的己二酸二甲酯、量为约10至约20重量%的庚二酸二甲酯和量为约1至约13重量%的壬二酸二甲酯以及它们的组合。

[0269] 在一些实施方式中，酯化混合物包括如下至少一种：量为至多10重量%的草酸二甲酯、量为约4至约20重量%的辛二酸二甲酯、至多约10重量%的癸二酸二甲酯、至多约8重量%的十一烷二酸二甲酯、至多约5重量%的十二烷二酸二甲酯、至多约4重量%的十三烷二酸二甲酯、至多约2重量%的十四烷二酸二甲酯和至多约0.4重量%的十五烷二酸二甲酯以及它们的组合。

[0270] 在一些实施方式中，所述方法还包括：分离至少一种相应的酯。在一些实施方式中，分离通过蒸馏进行。在一些实施方式中，至少一种相应的酯的分离通过蒸馏进行。在一些实施方式中，蒸馏是选自下组中的至少一种：简单蒸馏、分馏、真空蒸馏、共沸蒸馏、共蒸馏、以及它们的组合。

[0271] 在一些实施方式中，所述方法还包括：将至少一种含至少一个羧基的化合物从酯形式转化为酸形式(例如，使酯形式转化回酸形式)。在一些实施方式中，酯形式转化为酸形式在酯水解条件下进行。

[0272] 盐

[0273] 在一些实施方式中，所述方法还包括将至少一种二羧酸转化成至少一种相应的盐。在一些实施方式中，通过与碱反应以形成至少一种二羧酸的离子盐来制备至少一种相应的盐。碱包括但不限于：碱金属盐、碱土金属盐和其它金属离子。示例性离子包括：其通常化合价的铝、钙、锂、镁、钾、钠和锌。有机离子包括质子化叔胺和季铵阳离子，其部分包括三甲胺、二乙胺、N,N'-二苄基乙二胺、氯普鲁卡因、胆碱、二乙醇胺、乙二胺，葡甲胺(N-甲基葡糖胺)和普鲁卡因。

[0274] 在一些实施方式中，二羧酸转化为碱金属盐。在一些实施方式中，二羧酸至少部分是碱金属盐形式的。碱金属盐可以通过二羧酸与碱金属氢氧化物反应来制备。示例性碱金属氢氧化物包括：氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂。示例性的二羧酸碱金属盐包括：钠盐、钾盐和锂盐。

[0275] 在一些实施方式中，草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一烯二酸独立地是碱金属盐形式的。

[0276] 在一些实施方式中，2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷

二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸和2-硝基二十烷二酸是碱金属盐形式的。

[0277] 在一些实施方式中，被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸是碱金属盐形式的。在一些实施方式中，被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸是碱金属盐形式的硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸和硝基二十烷二酸。在一些实施方式中，C_8-C_{20}二羧酸是2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

[0278] 本发明的一些实施方式可以按以下任意编号段落进行限定：

[0279] 1.一种用于分解受污染塑料废弃物的方法，所述方法包括：将受污染塑料废弃物添加到反应容器中；将至少一种氧化剂添加至反应容器中；以及使受污染塑料废弃物处于有效条件以使受污染塑料废弃物分解，以产生分解混合物。

[0280] 2.如段落1所述的方法，所述方法还包括：将至少一种固态催化剂添加到反应容器中。

[0281] 3.如段落1所述的方法，其中，所述条件包括温度范围；气体的初始压力范围；以及反应容器中的停留时间。

[0282] 4.如段落1所述的方法，其中，受污染塑料废弃物包括至少一种塑料材料；和至少一种非塑料材料。

[0283] 5.如段落4所述的方法，其中，塑料材料包括选自下组的至少一种塑料材料：塑料膜、塑料泡沫、塑料包装、塑料袋、保鲜膜以及它们的组合。

[0284] 6.如段落4所述的方法，其中，塑料材料包括聚乙烯。

[0285] 7.如段落4所述的方法，其中，塑料材料包括选自下组的至少一种塑料材料：极低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、交联聚乙烯、高密度聚乙烯、高密度交联聚乙烯、高分子量聚乙烯、超低分子量聚乙烯、超高分子量聚乙烯以及它们的组合。

[0286] 8.如段落4所述的方法，其中，非塑料材料包括选自下组的至少一种非塑料材料：非塑料有机材料、无机材料、流体以及它们的组合。

[0287] 9.如段落1所述的方法，所述方法还包括：将分解混合物分离为固相和液相。

[0288] 10.如段落9所述的方法，其中，固相包括选自下组的至少一种：低聚物、聚合物以及它们的组合。

[0289] 11.如段落10所述的方法，其中，固相还包括至少一种固态催化剂。

[0290] 12.如段落9所述的方法，其中，液相包括至少一种含至少一个羧基的化合物。

[0291] 13.如段落12所述的方法，其中，至少一种包含至少一个羧基的化合物是至少一种有机酸。

[0292] 14.如段落13所述的方法，所述方法还包括将至少一种有机酸转化成至少一种相应的酯。

[0293] 15.如段落13所述的方法，其中，至少一种有机酸选自下组：一元羧酸、二羧酸、多羧酸以及它们的组合。

[0294] 16.如段落13所述的方法，其中，至少一种有机酸是α，ω-二羧酸。

[0295] 17.如段落13所述的方法，其中，至少一种有机酸选自下组：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸以及它们的组合。

[0296] 18.如段落13所述的方法，所述方法还包括：分离至少一种有机酸。

[0297] 19.如段落14所述的方法，所述方法还包括：分离至少一种相应的酯。

[0298] 20.如段落2所述的方法，其中，至少一种固态催化剂选自下组：沸石、氧化铝、硅铝磷酸盐、硫酸化氧化锆、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铌、铁碳酸盐、碳化钙、和它们的组合。

[0299] 21.如段落1所述的方法，其中，至少一种氧化剂选自下组：氧气(O_2)、一氧化氮(NO)、一氧化二氮(N_2O)、二氧化氮(NO_2)、硝酸(HNO_3)、硝酸水溶液(HNO_3)以及它们的组合。

[0300] 22.如段落3所述的方法，其中，温度范围为60℃至200℃。

[0301] 23.如段落3所述的方法，其中，气体是选自下组的至少一种气体：空气、氮气(N_2)、氧气(O_2)以及它们的组合。

[0302] 24.如段落3所述的方法，其中，气体的初始压力为0psi至1000psi。

[0303] 25.如段落3所述的方法，其中，反应容器中的停留时间是选自下组之一：30分钟至30小时，低于30分钟或超过30小时。

[0304] 26.如段落10所述的方法，所述方法还包括：将低聚物、聚合物以及它们的组合进料回反应器中。

[0305] 27.如段落9所述的方法，其中，液相还包括至少一种氧化剂。

[0306] 28.如段落27所述的方法，所述方法还包括：收集至少一种氧化剂并使其再生。

[0307] 29.如段落11所述的方法，其中，至少一种固态催化剂选自下组：沸石、氧化铝、硅铝磷酸盐、硫酸化氧化锆、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铌、铁碳酸盐、碳化钙、和它们的组合。

[0308] 30.如段落14所述的方法，其中，至少一种相应的酯选自下组：琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、庚二酸二甲酯、辛二酸二甲酯、壬二酸二甲酯、癸二酸二甲酯、十一烷二酸二甲酯、十二烷二酸二甲酯以及它们的组合。

[0309] 本文所述的一些实施方式涉及一种系统，所述系统使聚乙烯(如文件末尾所提供的定义)与氧化剂(如文件末尾所提供的定义)在反应器中结合在一起，从而将聚乙烯分解为产物(如文件末尾所提供的定义)并使氧化剂循环。该系统包括多个单元，并且实现了聚乙烯的高转化率、低废弃物产生，并使氧化剂补充最小化。除了氧化剂之外，在该过程中可以使用催化剂(如文件末尾所提供的定义)，以提高反应速率或产物产率。系统的主要部件包括：反应器、反应气体(如文件末尾所提供的定义)回收和再生单元、产物回收单元和氧化剂浓缩单元。该过程可以以多种操作模式运行：间歇、半间歇和连续。该过程的布局将根据操作模式而有所不同。

[0310] 本公开限定了目前商业上不存在的完整的聚乙烯化学回收系统。本文公开的化学回收方法是独特的，并且通过从垃圾填埋场转移聚乙烯而解决了庞大的塑料废弃物问题。该过程将聚乙烯转变为可用于增值工业应用的产品(例如功能材料、聚合物、纤维、可堆肥塑料、油漆和涂料、润滑剂、粘合剂、香料、护肤产品等)，用作现有化学中间体的直接替代、

或用作新的化学中间体。

[0311] 在现有文献中，已经尝试将聚乙烯转化为化合物，例如二羧酸。皮弗等人(“通过氧化降解将塑料化学回收成可用有机化合物(Chemical Recycling of Plastics to Useful Organic Compounds by Oxidative Degradation)”德国应用化学国际版(Angewandte Chemie International Edition)，第37卷，第23期；第3306-3308页，1998年)以及Remias等人(“聚乙烯的氧化化学循环(Oxidative Chemical Recycling of Polyethene)”，科学学术报告-IIC系列-化学(Comptes Rendus de lAcadémie des Sciences-Series IIC-Chemistry)，，第3卷，第7期；第627-629页，2000年)已将低密度聚乙烯和高密度聚乙烯转化为有价值的化学品，包括琥珀酸、戊二酸、己二酸和庚二酸。然而，该方法涉及在加压高压釜中使用反应性气体(即，一氧化氮)，并且暗示了由于高操作和资本花费导致的扩大规模问题。本文公开的系统和方法能够用工业上常用的氧化剂(例如硝酸)使用回流方法由聚乙烯生产有价值的化学品，例如上述二羧酸。虽然Garaeva等人(“用硝酸进行的聚乙烯氧化中形成的产物的组成、性质和应用(Composition,Properties,and Application of Products Formed in Oxidation of Polyethylene by Nitric Acid)”，俄罗斯应用化学杂志(Russian Journal of Applied Chemistry)，第83卷，第1期；第97-101页，2010年)已尝试了聚乙烯的硝酸回流，但该研究小组生产了大部分的硝基羧酸，与未硝化的二羧酸(如本文所述能够生产的那些)相比，其价值较低，并且工业应用较少。

[0312] 在本公开中，聚乙烯是具有许多重复碳单元的聚合物，其连续分解成较短链段并官能化(例如，碳链可以氧化形成二羧酸或一元羧酸)。随着长链聚合物被氧化剂解聚为逐渐变短的链物质，断裂事件(scission event)继续，直到链长达到末端长度范围并且不再分解(例如，C_2-C_9二元羧酸)。或者，可以控制反应过程，从而提前停止断裂事件，以获得比末端长度范围更长的链长。这些不同链长统称为产物。为使聚乙烯反应产生产物，可添加适量的氧化剂以使聚合物分解为所需的链长，并且氧化剂应具有合适的浓度以及聚乙烯与氧化剂比率，从而产生足以用于商业用途的产物量。本公开中所述的方法和设备允许控制该过程，从而能够将聚乙烯转化为产物，包括末端反应物质和/或所需链长的其他物质。

[0313] 整个过程和单个单元均进行优化，以经济地将聚乙烯转化为产物，并尽可能减少氧化剂和催化剂的使用。用于聚乙烯化学回收的设备设计成优化单元内的工艺性能指标(例如，将反应器设计为使聚乙烯的转化最大化，将分离单元设计为回收氧化剂并循环回反应器，并将吸收单元设计成回收反应气体并使氧化剂再生)。将这些单元设计成尽可能减少能源使用，并组合至工艺系统中，该工艺系统可以回收并重新使用氧化剂和催化剂，以尽可能减少该过程中的补充量。该过程还设计成尽可能减少气相和液相中的浪费。总体而言，该过程可以显著改善生产产物的经济性，同时转移来自废弃物流(例如垃圾填埋场和海洋)的聚乙烯，延长碳的使用寿命。另外，将聚乙烯用于产品减少了通常用于制造产品的石化原料的使用。

[0314] 将聚乙烯转化为反应产物的方法

[0315] 本文公开了一种使用氧化剂和特定运行条件(例如，60℃至200℃的温度)将聚乙烯转化为反应产物或“产物”的方法/工艺。这是在反应器中受控的化学反应。问题在于，氧化剂部分转化为反应气体，该反应气体以气相离开反应器。为了方法经济性，该反应气体转变回氧化剂并循环至反应器。将保留在液相中的产物和氧化剂从反应器中移出，并且对产

物进行分离。本公开详细描述了氧化剂分离、回收和循环以及回收产物的解决方案。

[0316] 在如图21所示的聚乙烯分解的方法的实施方式(500)中，将聚乙烯与氧化剂供应至反应器中并在反应器中进行反应，以产生反应气体和反应产物(510)。将反应气体供应至吸收单元以从反应气体回收氧化剂(520)。随后使从吸收单元回收的氧化剂循环至反应器(530)，以改进分解方法的经济性。可以将反应产物供应至分离单元，用于分离产物与氧化剂。从分离单元回收的氧化剂还可以循环至反应器。

[0317] 使用氧化剂将聚乙烯分解为产物并使氧化剂循环的系统

[0318] 用于化学循环过程的方法流程100的简要说明显示于图5中。生产产物的主要过程由四个重要单元组成：反应器(React.)120、在吸收单元(Abs.)140中氧化剂再生、将氧化剂和产物分离为两个单独流的产物/氧化剂分离单元160(Evap)、以及随后的使得氧化剂浓缩回反应器120所需浓度的单元170，从而实现循环。化学反应器120使聚乙烯分解为产物。该反应的关键指标是进料至反应器120中的聚乙烯与氧化剂的相对量、水相中氧化剂的浓度以及其他过程变量，例如压力、温度、混合和停留时间。此外，催化剂可以进料至反应器120中，从而对聚乙烯转化为产物进行加速。添加到反应器120中的以质量计的聚乙烯与以质量计的氧化剂的相对量以及氧化剂浓度决定了反应速率和聚乙烯向产物的转化率以及所用化学反应器的类型。对于搅拌釜式反应器，以质量计，聚乙烯与氧化剂的量可以在一定范围内(例如，1:3至1:100，例如，1:10至1:100，例如，1:3至1:50，例如，1:3至1:25，例如，1:3至10，例如，1:3至1:5)。

[0319] 在图5中，所述方法的反应器区段121高亮，并且在虚线框中。标记为1和2的两个进料流分别含有聚乙烯和氧化剂。可以是许多不同的反应器类型、几何结构和构造，并且进料流添加到反应器中的方式也可以不同。一旦在反应器120中，聚乙烯和氧化剂在升高的温度(例如，60℃至200℃，例如，75℃至150℃，例如，100℃至125℃)下反应，从而产生反应气体。反应气体以及挥发的氧化剂和夹带的液体/固体小滴将会在反应器120的顶部离开[流3]，并且可以进入冷凝单元(Cond.)150或者直接进入吸收单元140。冷凝单元150的目的是：如果该过程在氧化剂的沸点附近进行，使任意挥发的液体冷凝(例如，任意蒸发掉的液体蒸气将在冷凝器中冷却并送回反应器)[流7]。不可凝气体将继续进料至吸收单元140[流8]。将吸收单元140设计成使任意反应气体转变回氧化剂。中间步骤将使用空气、富氧或纯氧使反应气体完全氧化(例如，将NO转化为NO_2)。空气、富氧或纯氧流将进料至吸收单元140或与反应气体[流8]混合，然后进料至吸收单元140。还可以将空气或富氧直接添加到反应器120中。可以直接再生回氧化剂的反应气体向上流过填装有不同内部结构化材料或塔板的吸收塔，并与进料至吸收塔顶部的液相[流15]接触。反应气体吸收到液相中(例如，NO、NO_2、N_2O_3、N_2O_4吸收到水中)，进行反应并且转变回氧化剂(例如HNO_3)。流9中的该回收并再生的氧化剂可以直接送回反应器120或者送至单元170用于使氧化剂浓缩(例如，与流18混合)。离开吸收单元的气体[流12]将含有极少量反应气体，并且可以排放到大气中或者送至其它单元以去除任意VOC或进一步降低反应气体浓度。

[0320] 在反应器120的底部处，液体离开[流4]并且可以直接送至分离区段(Evap.)160以将产物(例如，1重量％至20重量％的二羧酸)与氧化剂分离，或者送至其它单元然后分离(如，液-液分离器130或其它反应器)。图5中显示了在分离单元160之前具有中间液-液分离单元(L/L Sep.)130的情况。液-液分离单元130的目的是使得能够回收固体或液体的未反

应或部分反应的聚乙烯的分离相。液-液分离单元130可以具有设计成使两个或更多个不同密度的相分离并且随后单独取出各相(例如,从容器顶部取出低密度相,并且从容器底部取出高密度相)的容器。未反应或部分反应的聚乙烯[流5]将循环回到反应器[流13]或以流14送至另一单元或从系统净化,以防止任何不反应的惰性物或物质堆积。液-液分离单元130可以是分离容器、离心型装置(旋风式或水力旋流式)、机械装置(如,连续流离心机),等等。液-液分离单元130还可以包括过滤以去除任意固体或其它改良,从而应对可能以聚乙烯上污染物形式进入工艺的固体(例如,分离容器可以设计为用于三个或更多个相(气体、低密度液体、高密度液体和高密度固体))。

[0321] 来自反应器120和液-液分离单元的产物流[流6]主要包含产物和氧化剂。将该流送至分离单元(Evap.)160,以分离产物和氧化剂。这可以在单一或多个步骤中使用不同物理原理完成。例如,流6可以送至蒸发器,利用物质的不同沸点,蒸发器中氧化剂汽化[流18],产物[流19]保持为液体。蒸发器的类型可以是例如,擦膜式蒸发器、降膜式蒸发器、强制循环蒸发器或闪蒸蒸发器。分离程度可以变化。在一种情况下,去除所有低沸点物质,使产物形成固体(例如,去除所有氧化剂),回收几乎所有氧化剂。这将改进总体经济性,并可以简化产品的存储和运输。允许从流6完全去除所有固体形式产物的设备类型示例:

[0322] 1.混合擦膜式蒸发器,其具有内部构件以防止固体堆积并将固体输送出设备,例如螺旋输送机,以及

[0323] 2.喷雾干燥器,其中,使得所有挥发性液体和活性氧化剂蒸发。这还可以包括以下选项:在上述设备中去除流6中的部分挥发性液体,浓缩产物流(例如,去除流6中25-90%的挥发性液体),然后将浓缩的产物流送至喷雾干燥器、或流化床干燥器、或转鼓干燥器),去除剩余液体。

[0324] 分离单元160也可以是结晶器,其中,产物固化并通过过滤或一些其它技术去除。分离单元160也可以是萃取单元,其中,流18与另一种液体接触,在另一种液体中产物可溶但氧化剂不可溶。

[0325] 离开分离单元160的汽化或分离的氧化剂流[流18]可以直接循环到反应器120中(例如,与流21或10连接并混合),或者氧化剂可能需要在单独单元中进行浓缩。该单元可以是蒸馏单元(Dist.)170,其中,水相与氧化剂部分分离并除去[流17],将氧化剂浓缩到循环至反应器120所需的浓度(例如45重量%至95重量%,例如50重量%至75重量%)[流16]。该浓缩区段可以是具有不同内部构件或填充物的蒸馏塔、或者是附接蒸发单元顶部(此处蒸气流18将是进料)的精馏塔。进入蒸馏单元170的进料可以是过程中任意数量的流的混合物,其中混合流中氧化剂浓度低于反应器120所需浓度。从蒸馏塔170或氧化剂浓缩器离开的流16可以以将所有氧化剂供应至反应器120所需的速率(例如,聚乙烯进料速率的1至50倍)流动或以将氧化剂部分供应至反应器120所需的速率流动,在该情况下,在该工艺中添加额外的氧化剂[流2]。另外,可以将稀释的补充氧化剂流发送到蒸馏单元170以提供更多的工艺进料选择,并潜在地降低成本(例如,[流2]是与[流18]混合而不是直接进料至反应器的稀氧化剂)。在该方案中,蒸馏塔170或浓缩单元将所有的氧化剂供应至反应器120。

[0326] 整个过程的一个示例考虑了工艺构造,这是许多工艺构造之一。此示例说明了各步骤的重要性以及如何结合起来创造高效的完整过程。该示例考虑的基础是1000千克/小时的进料聚乙烯和1:20进料至反应器120的聚乙烯与氧化剂的量的比率(进料到反应器的

氧化剂的量包括循环和补充的，可以是20,000千克/小时)。对于单个搅拌釜式反应器，将聚乙烯以及氧化剂添加到系统中。聚乙烯和氧化剂反应形成产物和反应气体。在该示例中，聚乙烯按质量计以100％转化为产物(二元羧酸与其它物质的相对分数为80％)氧化剂与聚乙烯反应，并且15重量％的氧化剂转化为反应气体和产物(或者，每摩尔氧化剂发生反应，产生一摩尔反应气体)。产物和未反应的氧化剂流离开反应器120的底部，并且进料至第一单元(例如，蒸发器)，以分离氧化剂和产物。在该单元中，92重量％的流蒸发，并且所有产物和一些氧化剂离开该单元底部(例如，该流的约5重量％至20重量％是氧化剂)，并且可以继续进行进一步加工以使产物纯化，并且去除任何剩余氧化剂(例如，将二羧酸与其他物质分离或将二羧酸分离为单独物质)。从第一单元(例如，蒸发器)离开的蒸气流主要是氧化剂，其浓度(例如，55重量％至63重量％)低于规定的进料氧化剂浓度(例如，65重量％至70重量％)，因为一部分氧化剂已经反应并转化为反应气体和产物。将蒸气送至另一分离单元(例如，蒸馏塔或加料罐)以使氧化剂浓缩(例如，从含水氧化剂中去除水，或加入更高浓度的氧化剂)至所需的起始浓度。该回收的氧化剂循环回反应器120，并且构成作为氧化剂进料添加至反应器120中的氧化剂的约85％。在反应器120的顶部，反应气体与空气混合以使一些反应气体氧化(例如，将NO转化为NO_2)。然后将反应气体流送至吸收塔140以使反应气体与水反应并转化为氧化剂(例如，使反应气体与水接触以产生氧化剂)。再生的氧化剂循环回反应器120，并且离开吸收塔140的尾气大部分为N_2(例如，约95％)。从反应器底部回收并循环与产物分离并浓缩的氧化剂以及由反应气体再生的氧化剂，产生了>97.5重量％的氧化剂回收，仅需少量补充氧化剂流即可。该全部过程的示例强调了不同的加工单元如何进行整合以使聚乙烯高效转化为产物，最大程度地减少浪费和消耗氧化剂的需求，降低工艺的运行成本。

[0327] 该工艺可以具有多个反应器单元120，不同类型的反应器单元和不同尺寸的反应器单元。反应器单元120可以是串联或并联构造的，并且在反应器单元之间具有加热、冷却或不同类型的设备(例如液-液分离器，以从未完全反应的产物中分离任意聚乙烯)。该工艺可以以间歇、半间歇、或连续模式运行。不同的区段可以不同模式运行。例如，并联连接的多个反应器可以以间歇模式单独运行。该反应器工艺流程是交错的，因此一个反应器常常排空，并提供工艺流程的其他部分。在排空后，反应器再次填满，然后排空另一个已完成该过程的反应器。

[0328] 连接工艺设备的管道布局以及使流混合并将之添加到各单元中的方式可以改变。管道中流体的流速、压力、温度和雷诺数可以变化，还可以改变管道和管线的尺寸、材料。

[0329] 系统的布局和构造可以是一个全新的工厂(新设投资)、建在现有工厂场地(棕色地带)上、对具有一些适用的现有工艺设备的方法进行改进、拼装式工厂(a stick-build plant)、单模块式工厂(a single modular plant)、进料单元(eat unit)是独立模块的模块式工厂。

[0330] 使聚乙烯转化为产物的反应器

[0331] 反应器120用于将聚乙烯转化为产物。该转化所涉及的化学反应发生于本公开提及的化学反应器中。

[0332] 一个实施方式包括反应器120作为整个工艺的部件，并使用氧化剂使聚乙烯转化成化学产物并产生反应气体。反应器120可以是连续搅拌釜式反应器、半连续反应器或间歇

反应器，其采用受控加热搅拌以使反应器内容物混合、采用回流以使蒸气冷凝、采用控制阀以控制产物流从反应器流动到分离单元，以及采用进料单元以使得输入物以均匀速率进料。还具有多个反应容器，以实现分段式反应。

[0333] 通常，经预处理或未经处理的聚乙烯与氧化剂(例如，45重量％至95重量％的硝酸)一起进入反应器120。该预处理涉及一个或多个单元操作，包括切碎、清洁、磨粉、熔化、洗涤和干燥。反应器120设计为处理不同形式的聚乙烯，并且可以在可变温度、搅拌和混合物流速下运行。在反应器120达到所需温度(例如，60℃至200℃之间的温度，例如，80℃至150℃)时，转化反应开始。在接近反应开始时，氧化剂可使聚乙烯解聚为短链物质，并且随着反应进行，这些短链物质将进一步分解为产物。产生反应气体。任意未反应的聚乙烯或短链物质可以进一步反应为产物。

[0334] 图6显示了搅拌釜式反应器，其可以间歇、半间歇、连续模式运行(在一个实施方式中，以连续模式运行)。该反应器120具有多个端口以添加和从反应器120移除材料(例如，进料、循环、排出等)。通过循环流122和/或补充进料流将氧化剂以规定浓度添加到反应器120中。将聚乙烯单独添加到反应器120中，但可以使补充氧化剂与聚乙烯混合以形成分散体，然后将该分散体进料至反应器120中。反应器120可以包括系统124以将聚乙烯添加到反应器120中，例如螺旋输送机，或使聚乙烯熔化并将液体聚乙烯挤出至反应器中。聚乙烯的形状因子和尺寸对该方法也很重要。聚乙烯尺寸越小，则对于每单位体积暴露于氧化剂的聚乙烯，分散或乳化的聚乙烯的暴露表面积越大，导致反应更快。该反应釜可以是搅拌的，并且能够产生高湍流和剪切速率以使聚乙烯和氧化剂分散，并且还能混合氧化剂和聚乙烯。可以使用不同类型的叶轮126(例如，桨叶、锚、螺旋体、推进器、斜叶桨等)。在反应器底部可能有其它功能，其中，电动机驱动反应器120内的切碎刀片128。切碎刀片128进一步使用非常高的旋转速率、产生非常高的剪切来混合并分解聚乙烯，如同在搅拌机中(例如，以500至10,000rpm旋转)。该切碎刀片128可以代替进料经预处理的聚乙烯或与其组合使用。反应器120还可以具有不同的几何结构和特征。这可以包括在底部的保护套(boot)，以使氧化剂相与新鲜的或未完全反应的聚乙烯相分离，以使产物流完全或主要是氧化剂和产物。反应容器可以具有不同尺寸和几何结构，但是尺寸主要由反应器中的所需停留时间(例如，30分钟至12小时，例如，1小时至9小时，例如，1小时至5小时，例如，3小时至9小时，例如3小时至5小时)决定。停留时间可以取决于加工条件而改变(例如，较高的温度可能需要较短的停留时间)。停留时间与规模无关，并且由反应器中的材料质量除以混合的进料流进入反应器的流速来确定。

[0335] 例如，以每小时一公吨将聚乙烯添加到反应器120中。聚乙烯与氧化剂的比率为1:100，使得混合的氧化剂循环和补充质量流量为100公吨/小时。对于3小时的停留时间，所需的反应器容量为3小时x 101公吨/小时或303公吨。为了实现相同聚乙烯进料速率，1:10的浓缩进料比将需要使得进料流流量为每小时1公吨聚乙烯，而混合的氧化剂循环和补充质量流量为每小时10公吨。3小时停留时间的反应器容量仅为33公吨。1:3的更高浓缩进料比将需要使得进料流流量为每小时1公吨聚乙烯，而混合的氧化剂循环和补充质量流量为每小时3公吨。3小时停留时间的反应器容量仅为12公吨。为了降低反应器的尺寸和体积，优选较高的聚乙烯与氧化剂比率。但是较高的聚乙烯与氧化剂比率可能需要不同的停留时间(例如，3-12小时，例如3-9小时，例如3-5小时)，并且氧化剂在单个反应器或多个反应器中

的浓度允许补充氧化剂以提高氧化剂浓度并加速聚乙烯分解。

[0336] 图7显示了用于促进聚乙烯完全转化为产物的反应器方案。该方案显示了串联的多个搅拌釜式反应器120，其中，来自一个反应器120的流出物进料至下一反应器120中。能够将规定浓度的新鲜氧化剂添加到下一反应器120的进料中，一旦混合，则该氧化剂将使得釜中氧化剂浓度提高。搅拌釜的数量可受第一反应器中聚乙烯与氧化剂相的相对量影响。添加到系统中的聚乙烯越多，可能需要的反应器越多，以及对于添加更多氧化剂来维持高反应速率的需求越高。在该多反应器方案中，可以使搅拌釜和塞流式反应器交替(例如，在塞流式反应器之后是搅拌釜，反之亦然)。

[0337] 图8显示了重力流反应器220，其是保持在规定温度和压力下的高容器。将氧化剂相添加到反应容器顶部，并且在反应器220中向下流动。通过添加固体聚乙烯或熔化聚乙烯并以液体形式将聚乙烯挤出至容器中，将聚乙烯添加至反应容器的底部。因为聚乙烯的密度低于氧化剂相，如果固体颗粒或液滴的速度大于含水流体的向下速度，则聚乙烯(固态或液态)将在反应器220中上升。随着颗粒或液滴在反应器220中上升，其会与氧化剂反应。氧化剂的浓度在反应器220的底部处最低，并向着添加新鲜“高浓度”氧化剂的顶部而升高。随着固体颗粒或液滴在反应器220中上升，其会反应并且直径会下降。此外，随着其上升，氧化剂浓度增加，速率提高，消耗更多的聚乙烯并进一步减小直径。该逆流反应器使整个反应器中的反应驱动力最大化。从反应器220的底部去除产物，并且单独分离并移除任意未反应的聚乙烯和反应气体。可以移除未反应的聚乙烯或部分反应的聚乙烯，或使之循环回到反应器220。另外，可以在反应器220内的不同位置处添加规定浓度的氧化剂，以提高氧化剂浓度。

[0338] 图9显示了塞流式反应器320。将聚乙烯和氧化剂泵入温度和压力受控的管322中。随着对混合物进行加热并通过湍流混合，聚乙烯和氧化剂发生反应。可以通过使用静态混合器或其他在线混合器324来增强混合。选择反应器管322的直径和长度以满足特定的停留时间以及流体流动方案。随着流体混合物在反应器320中向下移动，聚乙烯和氧化剂持续反应。可以定期添加泵和分离器，以使流体移动并去除任意反应气体。另外，可以在反应器内的不同位置处添加规定浓度的氧化剂，以提高氧化剂浓度。

[0339] 图10显示了反应器420，其可用于非常粘稠的混合物(例如，以质量为基础，聚乙烯与氧化剂的进料比为5:1至1:2)或用于未经预处理的聚乙烯。此处，将聚乙烯和氧化剂添加到料斗422中。用螺纹螺旋钻(单或双)将该混合物牵引至反应器管424的入口。螺旋叶片设计成既进行混合又将混合物在反应器420中向下输送。反应器壁进行加热，随着流体混合物在反应器中向下移动，聚乙烯和氧化剂持续反应。螺旋钻可以用于混合并分解聚乙烯。该反应器系统可以具有多个区段，其具有中断部428，以允许分离任意反应物气体并重新引入新鲜氧化剂。还可以通过在沿反应器管长度的指定位置处的反应器壁中的孔加入新鲜氧化剂。

[0340] 可以使用各种材料来构造反应器、叶轮、管道和阀(某些选项包括要由特氟龙、哈氏合金C、玻璃增强钢、钛、钽、玻璃纤维增强塑料、玻璃、搪玻璃钢制成的潮湿部件)。其他要考虑的变量包括：

[0341] • 反应器的大小(长度和直径)和管道尺寸。

[0342] • 反应器温度：50℃至300℃。

[0343] • 反应器压力:10托(torr)至10巴(bar)。

[0344] • 反应器类型(搅拌釜、塞流式、浆料)。

[0345] • 运行模式(间歇、半间歇和连续)。

[0346] • 可以有多个并联或串联反应器的反应器列(reactor train)。这些反应器可以具有相同或不同的尺寸和类型。

[0347] • 加热源(感应加热、用油夹套等)。

[0348] • 反应器可以是隔热或具有夹套的。

[0349] • 可以调节反应器或其加热元件的温度;较高的温度范围可能会提供更苛刻的条件来分解聚乙烯。

[0350] • 可以调节反应器系统的压力;较高的压力范围可以提高反应速率,还可以允许较高的温度。

[0351] • 停留时间决定了反应物离开之前在反应器中停留的时间。停留时间范围为30分钟至30小时。

[0352] • 原料的类型和进料的物理形式。

[0353] • 回流容量。

[0354] • 以质量为基础,进入反应器的进料中聚乙烯相对于氧化剂的量。

[0355] ○5:1至1:2的聚乙烯[质量]:氧化剂[质量]。

[0356] ○1:3至1:10的聚乙烯[质量]:氧化剂[质量]。

[0357] ○1:10至1:20的聚乙烯[质量]:氧化剂[质量]。

[0358] ○1:20至1:50的聚乙烯[质量]:氧化剂[质量]。

[0359] ○1:50至1:100的聚乙烯[质量]:氧化剂[质量]。

[0360] ○1:100至1:500的聚乙烯[质量]:氧化剂[质量]。

[0361] 以质量为基础,聚乙烯相对于氧化剂的量将影响工艺和反应器的类型。对于1:1至1:20的进料比,优选相对于聚乙烯的高浓度氧化剂,以保持高反应速率,并且还使聚乙烯一路解聚至最终状态。对于这些情况,反应混合物可能是粘性的,需要螺旋或螺杆状的混合和输送部件以使混合物移动通过反应器(例如,图10中用于化学循环的螺杆反应器),并且可以将新鲜氧化剂添加至反应器的不同位置处,以保持高浓度并提升聚乙烯分解和产物形成的速率。另外,如图7所示,可以串联使用多个反应器。

[0362] 搅拌釜反应器和塞流式反应器可作为控制化学反应的单元购得。

[0363] 将氧化剂与工艺产生的产物分离以使聚乙烯化学循环

[0364] 在该过程的实施方式中,聚乙烯与反应器中的氧化剂混合,聚乙烯分解并且氧化(相继或同时)成产物(例如,1重量%至20重量%的二羧酸),水(例如,10重量%至90重量%的含水反应内含物),和反应气体(例如,10重量%至60重量%的NO和40重量%至90重量%的NO_2)。一个挑战是,在反应温度及以下的温度下,该产物与氧化剂的混溶性很高;这会使产物与氧化剂难以分离。此外,由于水和反应气体的形成,氧化剂浓度随聚乙烯转化率的增加而降低。为了方法经济性,将产物与氧化剂分离,并且应将氧化剂循环回反应器中。本公开详细描述了分离产物和氧化剂并且使氧化剂循环回反应器的解决方案。

[0365] 该分离单元是用于将聚乙烯转化成高价值化学品的系统的部件。在该系统中,在反应器中使聚乙烯与氧化剂混合,以形成液相的产物和反应气体。聚乙烯分解为可用于增

值产品(例如功能材料、油漆和涂料、润滑剂、粘合剂、香料、护肤产品等),用作现有化学中间体的直接替代、或用作新的化学中间体的产物。通过结合该分离步骤与聚乙烯循环工艺,可以分离高价值化学品并回收大部分氧化剂。本公开使得氧化剂能够循环,并且还限制了氧化剂废料产生。

[0366] 图11显示了用于将聚乙烯转化为产物的基本分离单元160。聚乙烯转化产物和氧化剂在此过程中离开系统的反应器,并且通过蒸发器161或浓缩器(例如薄膜蒸发器),以从产物中去除氧化剂(例如,反应器流的10重量%至80重量%)。然后将产物和氧化剂的浓缩混合物通过氧化剂汽提器/收获器162(例如,纽氏过滤干燥器),以分离固态产物和剩余氧化剂。然后所分离的产物通过干燥器(例如喷雾干燥器)164,以去除残留氧化剂。混合由分离过程产生的所有氧化剂流,并根据需要使之通过氧化剂浓缩器(例如,蒸馏塔),然后,循环回聚乙烯转化系统的反应器区段中以重复使用。该系统部件设计成回收多达>90%的产物和>90%的氧化剂,同时最大限度地减少了向系统添加更多氧化剂的需求。

[0367] • 蒸发器/浓缩器161可以是薄膜蒸发器、离心蒸发器、排出蒸发器(blow-down evaporator)、涡流式蒸发器和/或其组合,作为串联或并联的多个单元中的单个单元。

[0368] • 氧化剂汽提器/收获器162可以是色谱柱、结晶器、液-液萃取器、纽氏过滤干燥器和/或它们的组合,作为单个单元或顺序连接的多个单元。

[0369] • 干燥器164可以是冷冻干燥器、喷雾干燥器、旋转干燥器、离心干燥器、真空干燥器和/或它们的组合,作为单个单元或顺序连接的多个单元。

[0370] • 氧化剂浓缩器可以是蒸馏塔、吸收塔和/或其组合,作为单个单元或顺序连接的多个单元。

[0371] 分离单元160可具有许多独特的工艺特定特征,这些特征定制用于处理由聚乙烯转化得到的产物。其可以连续运行,并处理从反应器流出的特定液体流和化学组合物。如果与产物分离后的氧化剂未达到所需浓度,则可以将其送入氧化剂浓缩器(例如,蒸馏塔)以进一步纯化,从而直接引入反应器中。

[0372] 另一独特应用是将分离单元与吸收塔结合在一起。可以将分离单元中排出的反应气体与反应气体吸收单元组合以使氧化剂再生,从而直接引入反应器中。

[0373] 图12显示了分离单元160的变型。浓缩产物(例如15重量%至80重量%的二羧酸)和氧化剂(例如5重量%至85重量%的硝酸)可以通过过滤器163(例如,纽氏过滤器)以收集氧化剂,并将氧化剂直接引入反应器中用于聚乙烯转化。另外,如果来自聚乙烯不完全转化的反应物质离开反应器,则过滤步骤有助于回收此类物质和滤液中的氧化剂,然后将其重新引入反应器中以进一步转化为产物。过滤器163可以是重力过滤器、真空过滤器、涡轮过滤器、离心过滤器、膜过滤器和/或它们的组合。

[0374] 图13显示了其它变型。浓缩产物(例如15重量%至80重量%的二羧酸)和氧化剂(例如45重量%至95重量%的硝酸)首先进行离心169,然后通过过滤器163。离心会使浓缩产物和氧化剂混合物中的固体颗粒沉淀,最大程度地减少过滤器孔的堵塞并加速过滤过程。

[0375] 或者,可在离心后直接收集氧化剂并将其直接引入反应器中,而无需如图14所示的额外过滤步骤。也可以根据浓缩产物和氧化剂混合物的粘度进行离心。高粘度混合物难以过滤,增加的离心步骤对于从氧化剂中分离产物是非常有效的。

[0376] 图14显示了图13中的过程，但是在离心后没有过滤步骤。

[0377] 图15显示了图11的其它变型。该系统省去了蒸发器/浓缩器的步骤，因为在某些情况下，其可以与氧化剂汽提器/收获器结合。如果氧化剂的分离损失很低，则可能不需要用于氧化剂和产物回收的额外设备，并且可以完全省去或将其合并在一个步骤中。

[0378] 图16显示了具有干燥器164(例如，喷雾干燥器)的分离单元160，从而在单个步骤中直接获得干燥产物(例如90重量％至99.9重量％的二羧酸)和氧化剂(例如45重量％至95重量％的硝酸)。通过将热空气吹入流中以去除大部分氧化剂，可以实现离开反应器的液体流快速干燥。该方法可用于低粘度液体流，该液体流容易分散成受控尺寸的小液滴。

[0379] 图17显示了分离单元160，其在单个步骤中具有组合的过滤和干燥。这可以通过在所需温度下用过滤干燥器167(例如，纽氏过滤器)来完成，并且可以在真空或压力下运行。根据所需的干燥速率，可以在有或没有搅拌的情况下使用该方法。通过搅拌和改变搅拌速度可以更快地进行干燥。也可以使用真空过滤以加速干燥。其它变量包括：

[0380] • 进入蒸发器/浓缩器的聚乙烯加工液体流的流速。

[0381] • 蒸发器中的液体流停留时间。可以对其进行修改以改变氧化剂的去除量，并且还可以根据离开反应器的液体流的流速进行改变。

[0382] • 可以调节蒸发器/浓缩器(例如，薄膜蒸发器)的温度，从而基于离开反应器和进入分离单元的流速来调节所需的蒸发速率。离开反应器的流速越快，需要的温度越高；流出反应器的流速越慢，需要的温度越低。

[0383] • 蒸发器/浓缩器的压力。较低的温度和较低的压力，以及较高的温度和较高的压力，可以实现较快的蒸发。蒸发器/浓缩器在降低或升高的压力下运行可能会增加额外成本和潜在的其他设备件。

[0384] • 蒸发器/浓缩器可以是单一单元，用于累积去除氧化剂，也可以是多个单元，用于依次去除氧化剂

[0385] • 氧化剂汽提器/收获器可处于环境压力或减压下。减压可以提高过滤速率，但这会增加成本以及潜在的其他设备件，如真空泵。

[0386] • 干燥器的温度和压力。

[0387] • 冷凝器的温度。

[0388] • 离心的速度。

[0389] • 氧化剂浓缩器的温度和压力。较低的温度和较低的压力，以及较高的温度和较高的压力，可以实现较快的蒸发。

[0390] • 过滤器的孔径。

[0391] • 用于蒸发器/浓缩器、过滤器、干燥器、蒸馏器、氧化剂汽提器/收获器、离心器的构建材料(某些选项包括由特氟龙、哈氏合金C、玻璃增强钢、钛、钽、玻璃纤维增强塑料、玻璃、搪玻璃钢制成的潮湿部件)。

[0392] • 用于蒸发器/浓缩器、蒸馏/干燥器、氧化剂汽提器/收获器的加热源(感应加热、用油夹套)。

[0393] 聚乙烯化学循环的氧化剂回收和再生

[0394] 在该过程的实施方式中，在氧化剂使聚乙烯氧化后形成了反应气体。在商业上，使用连续操作模式的吸收塔将由氨产生的NO_x吸收至水中，以产生硝酸。这些工厂通常被设计

为产生大量硝酸，因此，吸收塔适合该应用。我们目前尚不知道该技术已应用于聚乙烯回收。此外，化学循环过程的许多特征都是独特的。除了氧化剂回收外，反应气体降低至国家或地区法规规定的阈值以下，以释放到环境中。吸收塔能够将反应气体的组成降低至这些水平。

[0395] 该吸收/反应单元是化学循环系统的部件。在该系统中，在反应器中使聚乙烯与氧化剂混合，以产生液相产物和反应气体。可以使反应气体吸收到水中，并进行反应，转化回氧化剂。通过将该吸收步骤组合到化学循环过程中，可以回收大部分产生的反应气体，从而实现氧化剂的循环，还可以限制从该过程中离开的反应气体排放。该过程排出的尾气是洗涤后的气体(例如<1重量％NO和<1重量％NO_2)。

[0396] 图18显示了用于聚乙烯化学循环的基础吸收单元140。反应气体(例如10-60重量％NO和40-90重量％NO_2)离开反应器和其他加工单元，并且混合，然后与空气、富氧空气或氧气混合，以将反应气体转化为氧化态(例如，将NO转化为NO_2)。然后，气体流入并分布在吸收塔140底部处。反应气体向上流过具有内部构件142(塔板或其它填料)的塔，以增加接触面积，并将反应气体输送至水相中以在系统内所有位置达到平衡。在吸收塔140的顶部添加纯水，并吸收反应气体，反应气体发生反应并转化为氧化剂(例如，NO、NO_2、N_2O_3和N_2O_4与水反应形成HNO_3)，随着氧化剂流向塔底，氧化剂的浓度不断增加。在塔140的底部，氧化剂可达到高浓度(例如40重量％至70重量％的HNO_3)。然后氧化剂循环回化学循环系统的反应器区段中，以重复使用。该系统部件设计成回收多达99.9％的反应气体，并且转化回氧化剂，以最大限度地减少了向系统中添加更多氧化剂的需求。如果反应气体的浓度足够低，则高回收率还可以允许将经洗涤气体排放到大气中。

[0397] 例如，反应器气体可以50摩尔％NO和50摩尔％NO_2的组成离开反应器。如果以每小时1千摩尔流动，则可以将0.5千摩尔的NO氧化为NO_2。流速大于或等于每小时1.7千摩尔的空气与该反应气体流混合，以提供足够的氧气来氧化NO。在NO氧化为NO_2后，混合流将包含N_2和大部分NO_2(以及空气中发现的其它低浓度物质)。该流具有约1千摩尔/小时的NO_2和约1.35千摩尔/小时的N_2。将混合流输送通过吸收塔140，NO_2将被吸收至塔中的水中，最终大部分NO_2会转化回氧化剂(例如，使HNO_3转化为1千摩尔/小时的流速)。选择水的流速以使水相中HNO_3的浓度最大化。

[0398] 吸收塔140可具有许多独特的工艺特定特征，这些特征定制用于聚乙烯循环工艺。其可以连续运行并处理离开反应器的特定反应气体组合物(例如60重量％至99重量％的NO_2和10重量％到60重量％的NO)。另外，可以在中间阶段将来自该过程其他部分的较低浓度的氧化剂添加到该塔中。如果对于该过程而言(即，对于反应器所需的浓度而言)，离开吸收塔140的氧化剂的浓度不够高，则可以将其送至另外的分离单元(例如蒸馏塔)以进一步纯化。

[0399] 图19显示了另一独特应用，其结合了吸收塔140与反应器120。在该系统中，吸收塔140将起到多种功能。由于反应器120中的流体处于沸点，并且反应气体和氧化剂都以气相离开反应器120，因此需要回流成分使汽化的氧化剂重新冷凝。通过在吸收塔140的顶部添加冷水，吸收塔140可以实施两个功能：吸收反应气体和使汽化的氧化剂直接冷凝。

[0400] 图20显示了另一种变型，其是在反应器的回流区段中进行部分吸收。此处将填充塔140设置在反应器120的顶部上。在塔140的底部附近有塔板或一些内部构件，以部分地除

去塔的冷凝液体。将该液体泵送通过冷却器148以进一步降低温度(例如,90℃至150℃),然后从塔140的顶部喷至塔140内的填充材料上。离开反应器120的反应气体进行冷却,并且汽化的氧化剂重新冷凝并排放回反应器120中。因为氧化剂被消耗,所以反应器120和蒸汽中的浓度小于进料中的氧化剂浓度,因此会吸收一些反应气体。这将减少进入下一区段的反应气体的量,并还有助于使氧化剂浓度保持高浓度。

[0401] 其它变量包括:

[0402] • 水和反应气体的温度可以在进入吸收塔之前进行调节,或者在塔内进行冷却(例如5℃至50℃)。通常,流体越冷,氧化剂的回收和转化就越好。

[0403] • 还可以调节压力。高压可以改进回收和分离,但这会增加成本以及潜在的其他设备件,如压缩机。

[0404] • 反应气体与水的相对流速。这些流速将影响经洗涤的气体和含水氧化剂的组成。

[0405] • 塔的长度和直径。

[0406] • 塔的内部构件和填充物。

[0407] • 塔的数量。

[0408] • 塔中添加流的位置。

[0409] 定义和实施方式

[0410] 氧化剂:用于能够进行反应的化学成分

[0411] 氧化剂包括选自下组中的至少一种:硝酸、硫酸、过氧化氢、分子氧、臭氧以及它们的组合。

[0412] 在一些实施方式中,氧化剂包括选自下组中的至少一种:硝酸水溶液、硫酸水溶液、过氧化氢水溶液、分子氧、臭氧以及它们的组合。

[0413] 在一些实施方式中,氧化剂包括硝酸水溶液。

[0414] 在一些实施方式中,氧化剂包括45-95重量%的硝酸水溶液。

[0415] 在一些实施方式中,氧化剂包括50-75重量%的硝酸水溶液。

[0416] 在一些实施方式中,氧化剂包括60-70重量%的硝酸水溶液。

[0417] 在一些实施方式中,氧化剂包括70-80重量%的硝酸水溶液。

[0418] 催化剂:用于提高反应的化学成分。

[0419] 催化剂包括选自下组中的至少一种:盐酸、氢溴酸、氧化锌、氧化钛、氧化锆、氧化铌、沸石、氧化铝、硅铝磷酸盐、铁碳酸盐、碳化钙、硫酸化氧化锆及它们的组合。

[0420] 在一些实施方式中,催化剂包括沸石。

[0421] 在一些实施方式中,催化剂包括ZSM-5沸石。

[0422] 在一些实施方式中,催化剂包括氧化铝。

[0423] 在一些实施方式中,催化剂包括盐酸。

[0424] 聚乙烯:用于反应的原料。

[0425] 聚乙烯包括选自下组的至少一种:极低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、交联聚乙烯、高密度聚乙烯、高密度交联聚乙烯、高分子量聚乙烯、超低分子量聚乙烯、超高分子量聚乙烯以及它们的组合。

[0426] 在一些实施方式中,聚乙烯包括选自下组的至少一种:低密度聚乙烯、线性低密度

聚乙烯、高密度聚乙烯以及它们的组合。

[0427] 在一些实施方式中，聚乙烯来自废弃物来源。

[0428] 在一些实施方式中，聚乙烯具有选自下组的至少一种污染物：颜料、添加剂、灰尘、油脂、碎屑、玻璃、纸张、流体以及它们的组合。

[0429] 在一些实施方式中，聚乙烯可以是选自下组的至少一种的形式：膜、薄片、碎片、粉末、刚性物(rigids)、树脂、熔体以及它们的组合。

[0430] 反应气体：反应期间所产生的气体

[0431] 反应气体包括选自下组的至少一种：N_2、O_2、Ar、CO_2、H_2O、CO、NO、NO_2、N_2O、N_2O_3、N_2O_4、N_2O_5、HNO_3、SO_2、SO_3、Cl_2、Br_2、VOC以及它们的组合。

[0432] 在一些实施方式中，反应气体包括：NO_2、NO、HNO_3、CO、CO_2和H_2O。

[0433] 在一些实施方式中，反应气体包括：10至60重量％NO和40至90重量％NO_2。

[0434] 在一些实施方式中，反应气体包括：10至60重量％NO和60至99重量％NO_2。

[0435] 在一些实施方式中，反应气体包括：10至40重量％NO、40至99重量％NO_2、0至10重量％CO、0至5重量％CO_2、0至10重量％HNO_3、和0至10重量％H_2O。在一些实施方式中，反应气体包括：10至40重量％NO、40至99重量％NO_2、0至10重量％CO、0至5重量％CO_2、0至10重量％HNO_3、0至10重量％H_2O和0至10重量％VOC。

[0436] 产物：可由反应获得的化学输出物

[0437] 产物包括选自下组的至少一种：C2二羧酸、C3二羧酸、C4二羧酸、C5二羧酸、C6二羧酸、C7二羧酸、C8二羧酸、C9二羧酸、C10二羧酸、C11二羧酸、C12二羧酸、C13二羧酸、C14二羧酸、C15二羧酸、C16二羧酸、C17二羧酸、C18二羧酸、C19二羧酸、C20二羧酸、C20+二羧酸、C2一元羧酸、C3一元羧酸、C4一元羧酸、C5一元羧酸、C6一元羧酸、C7一元羧酸、C8一元羧酸、C9一元羧酸、C10一元羧酸、C11一元羧酸、C12一元羧酸、C13一元羧酸、C14一元羧酸、C15一元羧酸、C16一元羧酸、C17一元羧酸、C18一元羧酸、C19一元羧酸、C20一元羧酸、C20+一元羧酸以及它们的组合。

[0438] 在一些实施方式中，产物包括选自琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸或它们的盐或酯中的至少一种，以及如下化合物中的至少一种：草酸、辛二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十四烷二酸、十五烷二酸、2-辛烯二酸、2-壬烯二酸、2-癸烯二酸和2-十一碳烯二酸以及它们的盐、酯和组合。

[0439] 在一些实施方式中，产物包含选自下组的至少一种：5-50％琥珀酸、5-50％戊二酸、5-50％己二酸、5-50％庚二酸、0-30％辛二酸、0-30％壬二酸、0-20％癸二酸、0-10％十一烷二酸、0-10％十二烷二酸以及它们的组合。

[0440] 在一些实施方式中，产物包含选自下组的至少一种：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和壬二酸、癸二酸以及它们的组合。

[0441] 在一些实施方式中，产物还包含至少一种被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸、或其盐或酯。在一些实施方式中，被单个硝基取代的C_8-C_{20}二羧酸可以是硝基辛二酸、硝基壬二酸、硝基癸二酸、硝基十一烷二酸、硝基十二烷二酸、硝基十三烷二酸、硝基十四烷二酸、硝基十五烷二酸、硝基十六烷二酸、硝基十七烷二酸、硝基十八烷二酸、硝基十九烷二酸和硝基二十烷二酸、或其盐或酯。在一些实施方式中，C_8-C_{20}二羧酸是2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷

二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸或2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

[0442] 在一些实施方式中，产物包括硝化羧酸。产物可以包括如下至少一种：2-硝基辛二酸、2-硝基壬二酸、2-硝基癸二酸、2-硝基十一烷二酸、2-硝基十二烷二酸、2-硝基十三烷二酸、2-硝基十四烷二酸、2-硝基十五烷二酸、2-硝基十六烷二酸、2-硝基十七烷二酸、2-硝基十八烷二酸、2-硝基十九烷二酸和2-硝基二十烷二酸、或其盐或酯。

[0443] 在一些实施方式中，产物中的至少一种物质可以是用于工业应用的化学中间体。

[0444] 应该理解的是，本发明不限于本文所述的特定的方法、方案和试剂等，并且其可以由此变化。在此使用的术语仅仅是为了描述具体实施方式的目的，而不是用来限制本发明的范围，本发明的范围仅由权利要求书限定。

实施例

[0445] 通过以下实施例进一步说明本发明，这些实施例仅是本发明的示例，而不应以任何方式解释为对本发明的限制。以下实施例仅提供用于说明目的，并非旨在以任何方式限制本文所述的任意方面。提供以下实施例以对所要求保护的发明进行更好地说明，并且不应将其解释为限制本发明的范围。就提及特定材料的范围而言，其仅出于说明的目的，并不旨在限制本发明。本领域技术人员可以开发等同的方法或反应物，而无需发挥本发明的能力并且不背离本发明的范围。

[0446] 实施例1

[0447] 实施例1的原料是来自材料回收设施的受污染塑料膜。这些膜的成分包括LDPE、HDPE、以及未确定的混杂类别。将受污染塑料膜切成2英寸大小的正方形和条带。

[0448] 将5克原料放入搪玻璃反应器中。将75mL用水稀释的20％硝酸添加到反应器中，并将塑料浸入液体溶液中。密封反应器，用空气加压(600psi)并加热，同时以500rpm搅拌内容物。一旦达到所需温度(120℃)，将反应定时2小时。然后，在继续搅拌的同时使反应器冷却至室温。

[0449] 释放压力后，向反应器中加入30mL丙酮，另外搅拌10分钟，以帮助从搅拌器中分离剩余固体片。通过滤纸过滤反应器内容物，以去除固体，所述固体为低聚树脂。将50mL 5M NaOH添加到液体中，达到pH 12-13。形成沉淀物，并通过滤纸收集；这是NaOH产物。向剩余液体中加入4mL的10M HCl，达到pH2。形成沉淀物。将该溶液在4C放置30分钟以获得更多沉淀物。该沉淀物也通过滤纸收集。这是HCl产物。剩余滤液通过在热板上煮沸而完全蒸发。将20mL丙酮加入干燥的晶体中。通过涡流来混合介质。经由滤纸去除未溶解的晶体。将剩余澄清滤液置于50℃过夜，以使其缓慢蒸发。最后，收集干燥的固体；这是丙酮产物。

[0450] 表1：根据实施例1的数据

[0451]

低聚物(重量%产率)	NaOH产物(重量%产率)	HCl产物(重量%产率)	丙酮产物(重量%产率)	琥珀酸(ppm)	戊二酸(ppm)	己二酸(ppm)	庚二酸(ppm)	粗制酸(重量%产率)
28	43	16	16	14	19	13	19	48

[0452] 实施例2a-2d

[0453] 实施例2a-2d的原料是来自材料回收设施的受污染塑料膜。这些膜的成分包括LDPE、HDPE、以及未确定的混杂类别。将受污染塑料膜切成2英寸大小的正方形和条带。

[0454] 将X克原料放入搪玻璃反应器中。将Y mL的20％或25％硝酸添加到反应器中，并将塑料浸入液体溶液中。密封反应器，用空气加压(600psi)并加热。一旦达到所需温度(120℃)，将反应定时2小时。一小时后，进行搅拌(500rpm)，并继续进行其余的反应。然后，在继续搅拌的同时使反应器冷却至室温。(有关实施例2a-2d中使用的X和Y的具体数值，请参见下面的表2)。

[0455] 释放压力后，通过过滤来分离固相与液相。对固相进行风干，而液相在热板上进行加热。固相含有低聚物。为了避免液相残留物燃烧或烧成炭，将溶液从热源中移出并风干，直至所有液体消失。该剩余产物包含粗制二羧酸。

[0456] 表2:根据实施例2a-2d的数据

[0457]

实施例号	原料质量(g)	硝酸(体积，浓度)	低聚物(重量%产率)	粗制酸(重量%产率)
2a	5	75mL, 20%	87	24
2b	9	135mL, 25%	66	41
2c	8	120mL, 25%	83	27
2d	12	180mL, 25%	70	50

[0458] 实施例3

[0459] 实施例3的原料是LDPE气泡包装膜。将LDPE气泡包装膜被切成2英寸大小的正方形和条带。

[0460] 将5克原料放入搪玻璃反应器中。将75mL用水稀释的20％硝酸添加到反应器中，并将塑料浸入液体溶液中。密封反应器，用空气加压(600psi)并加热;不使用搅拌器。一旦达到所需温度(120℃)，将反应定时2小时。然后，使反应器冷却至室温。

[0461] 该实施例(即，实施例3)遵循与实施例2中所述相同的产物收集方法。

[0462] 表3:根据实施例3的数据

[0463]

低聚物(重量%产率)	粗制酸(重量%产率)
67	26

[0464] 实施例4

[0465] 实施例4的原料是HDPE粒料，各粒料具有0.5cm的直径。反应和产物收集过程如实施例3所述。

[0466] 表4:根据实施例4的数据

[0467]

低聚物 (重量%产率)	粗制酸 (重量%产率)
88	32

[0468] 实施例5a-5c

[0469] 实施例5a-5c的原料是来自材料回收设施的受污染塑料膜。这些膜的成分包括LDPE、HDPE、以及未确定的混杂类别。表面污染包括灰尘、碎屑，食物残渣和油脂。将这些膜切成平均尺寸为20cm x 20cm的不均匀碎片。

[0470] 将X克原料放入圆底烧瓶中。将Y mL的69％硝酸添加到烧瓶中，并将塑料浸入液体溶液中。烧瓶的底部在加热罩中加热；将烧瓶的开口连接到冷凝器。使用搅拌棒搅拌内容物。一旦达到所需温度(120℃)，将反应定时Z小时。然后，在继续搅拌的同时使烧瓶冷却至室温。(有关实施例5a-5c中使用的X、Y和Z的具体数值，请参见下面的表5)。

[0471] 随后，通过滤纸进行过滤以从液体溶液中分离低聚树脂。将该液体溶液加热到130℃保持60分钟以去除硝酸。剩余结晶固体包含二羧酸产物。

[0472] 表5：根据实施例5a-5c的数据

[0473]

实施例号	原料质量(g)	硝酸体积(mL)	反应时间(小时)	低聚物(重量%产率)	粗制酸(重量%产率)
5a	15	60	6	76	31

[0474]

5b	30	105	12	79	34
5c	30	150	24	51	70

[0475] 实施例6a-6d

[0476] 实施例6a-6d的原料是来自材料回收设施的受污染塑料膜。这些膜的成分包括LDPE、HDPE、以及未确定的混杂类别。表面污染包括灰尘、碎屑，食物残渣和油脂。将这些膜切成平均尺寸为20cm x 20cm的不均匀碎片。

[0477] 将X克原料放入圆底烧瓶中。将Y mL的69％硝酸和Z克的固态催化剂添加到烧瓶中，并将塑料浸入液体溶液中。烧瓶的底部在加热罩中加热；将烧瓶的开口连接到冷凝器。使用搅拌棒搅拌内容物。一旦达到所需温度，将反应定时K小时。然后，在继续搅拌的同时使烧瓶冷却至室温。(有关实施例6a-6d中使用的X、Y、Z和K的具体数值，请参见下面的表6)。

[0478] 随后，通过滤纸进行过滤以从液体中分离固体(低聚树脂和固态催化剂)。对该液体溶液进行1小时蒸馏，以回收硝酸。然后将剩余结晶固体置于干燥器中过夜。干燥晶体的重量为膜初始重量的40％。该固体包含C4-C10二元酸的混合物。

[0479] 表6：根据实施例6a-6d的数据

[0480]

实施例号	原料质量(g)	硝酸含量(mL)	固态催化剂 (g)	反应时间 (小时)	低聚物(重量%产率)	粗制酸(重量%产率)
6a	30	105	3 (沸石)	3	138	58
6b	30	150	1 (沸石)	24	36	80
6c	40	150	3 (沸石)	24	75	36
6d	30	150	1 (氧化铝)	5	87	55

[0481] 实施例7

[0482] 将200mg LDPE(从空气/气泡包装中切出)添加到密封的100mL搪玻璃不锈钢压力反应器中。用N_2吹扫反应器,然后用NO加压至40psi,用N_2加压至460psi,用O_2加压至100psi。将反应器加热至110℃保持1小时,然后使其冷却并释放压力。移出所得的粗制产物混合物(分解混合物),并用甲醇萃取。甲醇可溶的产物混合物的回收率为69重量%,并且由二元酸组成。

[0483] 实施例8

[0484] 将200mg LDPE(从空气/气泡包装中切出)和200mg HDPE(从塑料食品袋中切出)添加到密封的100mL搪玻璃不锈钢压力反应器中。用N_2吹扫反应器,然后用NO加压至40psi,用N_2加压至460psi,用O_2加压至100psi。将反应器加热至120℃保持2小时,然后使其冷却并释放压力。移出所得的粗制产物混合物(分解混合物),并用甲醇萃取。甲醇可溶的产物混合物的回收率为49重量%。去除甲醇后,剩余粗制产物包含检测为其相应二甲酯的二羧酸。

[0485] 分析

[0486] 酸性产物的定性和定量分析是通过GC-MS在DB-1柱上进行的。上述实施例中提及的粗制产物在乙酰氯存在下用甲醇酯化过夜。对衍生的产物进行过滤,然后在甲醇中稀释25倍-100倍。

[0487] 建立了四种主要化合物的校准曲线:琥珀酸二甲酯(C4)、戊二酸二甲酯(C5)、己二酸二甲酯(C6)和庚二酸二甲酯(C7)。定量基于TIC,百分值是基于各样品质量计算的。GC-MS还确定了更长链的二甲酯,例如辛二酸二甲酯(C8)、壬二酸二甲酯(C9)、癸二酸二甲酯(C10)、以及偶尔的十一烷二酸二甲酯(C11)和十二烷二酸二甲酯(C12),但这些化合物尚未量化。该色谱图可见于图2。

[0488] 低聚树脂通过热重分析(TGA)或差示扫描量热法(DSC)进行初步表征。这些低聚树脂具有不同于原始PE原料的化学性质。图3A-3B对比了低聚树脂(图3A)与PE(图3B)的分解模式。

[0489] 图4显示出,虽然废弃PE膜的结晶度为约120℃,但树脂产物却失去了结晶度。

[0490] 实施例9

[0491] 该实施例的原料是10g聚乙烯和100g 70重量%的硝酸水溶液。该间歇反应在120℃和大气压下进行9小时。产物是二羧酸(50-65重量%)和含有其他成分的单独馏分(35-50重量%),所述其他成分包括硝基取代的二羧酸。通过反应滤液进行蒸馏,然后进行蒸发以

去除大部分硝酸水溶液，从而分离二羧酸。表7提供了在该馏分中发现的各种二羧酸范围。

[0492] 表7

[0493]

二羧酸	重量%
草酸(C2)	0-10%
丙二酸(C3)	0%
琥珀酸(C4)	5-18%
戊二酸(C5)	8-28%
己二酸(C6)	10-29%
庚二酸(C7)	10-20%
辛二酸(C8)	9-20%
壬二酸(C9)	8-13%
癸二酸(C10)	1-10%
十一烷二酸(C11)	1-8%
十二烷二酸(C12)	0-5%
十三烷二酸(C13)	0-4%
十四烷二酸(C14)	0-2%
十五烷二酸(C15)	0-0.4%

[0494] 实施例10

[0495] 在装有磁力搅拌棒的250mL圆底烧瓶中装入10g聚乙烯和100g 67重量%的HNO_3。反应烧瓶装有玻璃温度计，将其置于温度受控的IKA加热板上，并连接至水冷凝器。以最大搅拌速率(2000RPM设定)对反应烧瓶进行搅拌，并加热至所需反应温度。一旦达到所需温度(约15至20分钟)，标记反应时间的开始。反应时间之后，关闭加热器，将反应烧瓶从加热器中取出，并在搅拌的同时迅速冷却(约15至20分钟)。将最终混合物(含水产物流)通过滤纸在Hirsch漏斗上过滤至250mL烧杯中。收集在250mL烧杯中的滤液在75℃的热板上蒸发，以获得粗制二羧酸产物。对粗制二羧酸进行GC分析以得到二羧酸组成，并进行LC分析以得到另外的产物组成。结果如表8所示。

[0496] 表8

[0497]

二羧酸	重量%
草酸(C2)	0%
丙二酸(C3)	0%
琥珀酸(C4)	10-11%
戊二酸(C5)	15-18%
己二酸(C6)	16-18%
庚二酸(C7)	15-17%
辛二酸(C8)	13-15%
壬二酸(C9)	10-12%
癸二酸(C10)	5-9%
十一烷二酸(C11)	3-6%
十二烷二酸(C12)	1-3%

十三烷二酸(C13)	0.5-1.5%
十四烷二酸(C14)	0-0.2%
十五烷二酸(C15)	0-0.2%

[0498] 实施例11

[0499] 将粉状纯聚乙烯添加到烧杯中,并以10:1的硝酸水溶液与聚乙烯的质量比添加67重量%的硝酸水溶液。该混合物在120℃下加热6小时,并通过四极飞行时间液相色谱质谱法(QTOF-LCMS)对样品进行分析。检测到的主要化合物是二羧酸及其硝化产物。图22A-22C提供了样品的LCMS结果概述。

[0500] 实施例12

[0501] 在20mL闪烁瓶中,将约60mg的样品溶于约6g的MeOH中,制成用于分析的二羧酸甲酯。然后加入约200uL的AcCl。(添加AcCl是放热的,因此,添加以小规模滴加和在冰浴中大规模滴加来进行。)上述溶液的目标浓度的目标是约10000ppm。如果>10000ppm,则需要进行稀释。将约1mL溶液(具有约10000ppm样品)转移至8mL小瓶中。并添加175mg无水Na_2SO_4。该混合物在40℃的烘箱中或热板上放置1小时。1小时后,将混合物冷却至RT(室温),并进行40倍稀释。对于各稀释液和溶液制备,记录质量和密度,从而可以计算其相应体积。结果显示于图23。

[0502] 实施例13

[0503] 该实施例显示了压力和温度对反应产物的影响。

[0504] 将2克聚乙烯(PE)粉末和20克25%的硝酸(1:10的PE与硝酸比率)添加到100mL玻璃瓶胆中。瓶胆装入由耐腐蚀木工(carpenter)20材料制成的100mL帕尔(Parr)反应容器中,并固定在反应器顶部。帕尔反应器装有用于添加气体的气体管线、压力表、数字压力传感器、磁力搅拌器、热电偶和陶瓷加热器。使用控制器来控制反应器中的加热和搅拌。

[0505] 用氮气吹扫三遍以去除容器内的任何氧气/空气。然后,对容器进行加压并进行泄漏测试以检测任何泄漏,所述泄漏由随时间的压力下降指示。修复泄漏并重复进行泄漏测试,直到未检测到泄漏,然后使反应器减压。

[0506] 通过控制器打开加热器(设置为120℃至180℃)和搅拌器(设置为300RPM)。随着反应容器内的温度达到所需温度(约15-20分钟),记录开始时间,进行6小时反应。(由于这是一个封闭的系统,因此随着温度的升高,由于液体体积增加和气体产生,反应容器内部的压力也会增加。)

[0507] 反应完全后,通过外部风扇使反应容器冷却至室温(约20-30分钟)。然后,在打开反应器之前,使气体排出并吹扫氮气以去除任意残留气体。

[0508] 通过重力过滤来分离产物混合物,所述产物混合物包含固体流(未反应或未完全反应的PE)和液体流(溶解在硝酸中的二羧酸)。通过蒸馏去除液体流中的稀硝酸,并使用GC-MS分析剩余固体(其含有二羧酸)。结果显示于图24和下表9。

[0509] 表9

[0510]

温度(℃)	二羧酸产率%
120	28%
130	38%
140	39%
150	42%
160	39%
180	25%

[0511] 如图24和表9所示，二羧酸产率％(每克PE进料产生的二羧酸克数)随着温度从120℃升高到150℃而增加。认为这是因为较高的温度有助于使PE分解为二羧酸产物。温度从160℃进一步升高到180℃降低了二羧酸产率％，因为这些更高温度可能会使二羧酸进一步转化为气体和其他不希望的物质。

[0512] 在较低的硝酸浓度下，加压反应比在较高硝酸浓度下于大气压下进行反应能产生更多的二羧酸。相比之下，在大气压(70％硝酸，1:10PE与硝酸比率，6小时，120℃，0Psi)下进行回流实验可得到29％的二羧酸产率，而加压反应(25％的硝酸，1:10PE与硝酸比率，6小时，150℃，500Psi)得到的二羧酸产率为42％，其中，较短链二羧酸的浓度明显更高(请参见下表10中的数据)。

[0513] 表10

[0514]

	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
回流实验	13%	17%	19%	18%	15%	11%	4%	2%	0.7%	0.3%	0.04%	0.00%
150℃压力测试	40%	27%	19%	10%	4%	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%

[0515] 上述各种方法和技术提供了许多方式来进行应用。当然，应理解，根据本文所述的任意特定实施方式，不一定能够实现所述的所有目标或优点。因此，例如，本领域技术人员将认识到，可以以实现或优化本文所教导的一个优点或一组优点的方式执行所述方法，而不必实现本文所教导或建议的其他目的或优点。本文提到了各种替代方案。应理解，一些实施方式具体包括一个、另一个或多个特征，而其它实施方式特定排除一个、另一个或多个特征，而另外其它实施方式通过包含一个、另一个或多个有利特征来缓和特定特征。

[0516] 此外，技术人员将认识到来自不同实施方式的各种特征的适用性。类似地，本领域普通技术人员可以以各种组合采用上面讨论的各种元件、特征和步骤，以及各此类元件、特征或步骤的其它已知等同物，以根据所述的原理来实施方法。在各种元件、特征和步骤中，在不同实施方式中将特别包括一些，并且特别排除其他元件、特征和步骤。

[0517] 尽管已经在某些实施方式和示例的上下文中公开了本申请，但是本领域技术人员将理解，本申请的实施方式延伸出具体公开的实施方式，延伸到其它替代性实施方式和/或用途和变型及其等同物。

[0518] 本文描述了本申请的各种实施方式，包括本发明人已知的实施本申请所需的最佳模式。在阅读前述说明之后，那些实施方式的变化对本领域普通技术人员将变得显而易见。预期技术人员可以酌情采用这些变化，并且可以以不同于本文具体描述的其它方式实施本申请。因此，根据申请原则，本发明的许多实施方式包括所附权利要求书所涉及主题的所有

变型和等同形式。而且，除非另有说明或者清楚的相反指出，否则其所有可能变型中上述要素的任意组合包括在本发明范围内。

[0519] 本文引用的所有专利、专利申请、专利申请出版物和其他材料(例如文章、书籍、说明书、出版物、文件、物品和/或类似物)在此通过引用全文纳入本文用于所有目的，但不包括与之相关的任意起诉文件历史、与本文件不一致或冲突的任意文件，或者对现在或以后与本文件有关的权利要求的最广泛范围可能产生限制性影响的任意文件。例如，如果与任何所结合的材料相关联的术语的描述、定义和/或使用与本文件相关的术语的描述、定义和/或使用之间存在任何不一致或冲突，则以本文件中的术语为准。

[0520] 应理解，本文所公开申请的实施方式说明了本申请实施方式的原理。可以采用的其他变型可在本申请的范围内。因此，作为示例而非限制，可以根据本文的教导利用本申请实施方式的替代构造。因此，本申请的实施方式不限于如精确所示和精确所述的那些。

[0521] 上述详细说明中描述了本发明的各种实施方式。尽管这些说明直接描述了上述实施方式，但是应理解，本领域技术人员可以想到对本文所示和描述的具体实施方式的修改和/或变化。落入本说明书范围内的任意这类修改或变化也意图包括在其中。除非特别指出，否则发明人的意图是将说明书和权利要求书中的词语和短语赋予适用领域的普通技术人员普通和惯用的含义。

[0522] 已经提出了在提交申请时申请人所知的本发明的各种实施方式的前述描述，并且其旨在用于说明和描述的目的。本说明书并未意图详尽的，也未意图将本发明限制为所公开的精确形式，并且根据上述教导，可以有许多修改和变化。所述实施方式用于解释本发明的原理及其实际应用，并且使本领域其它技术人员能够在各种实施方式中以适于预期特定用途的各种修改来利用本发明。因此，本发明旨在不限于为实施本发明而公开的特定实施方式。

[0523] 尽管已经显示并描述了本发明的特定实施方式，但是对于本领域技术人员而言显而易见的是，基于本文的教导，可以在不背离本发明及其更广泛的方面的情况下进行改变和修改，因此，所附权利要求书将在本发明真实精神和范围内的所有这些改变和修改都包含在其范围内。

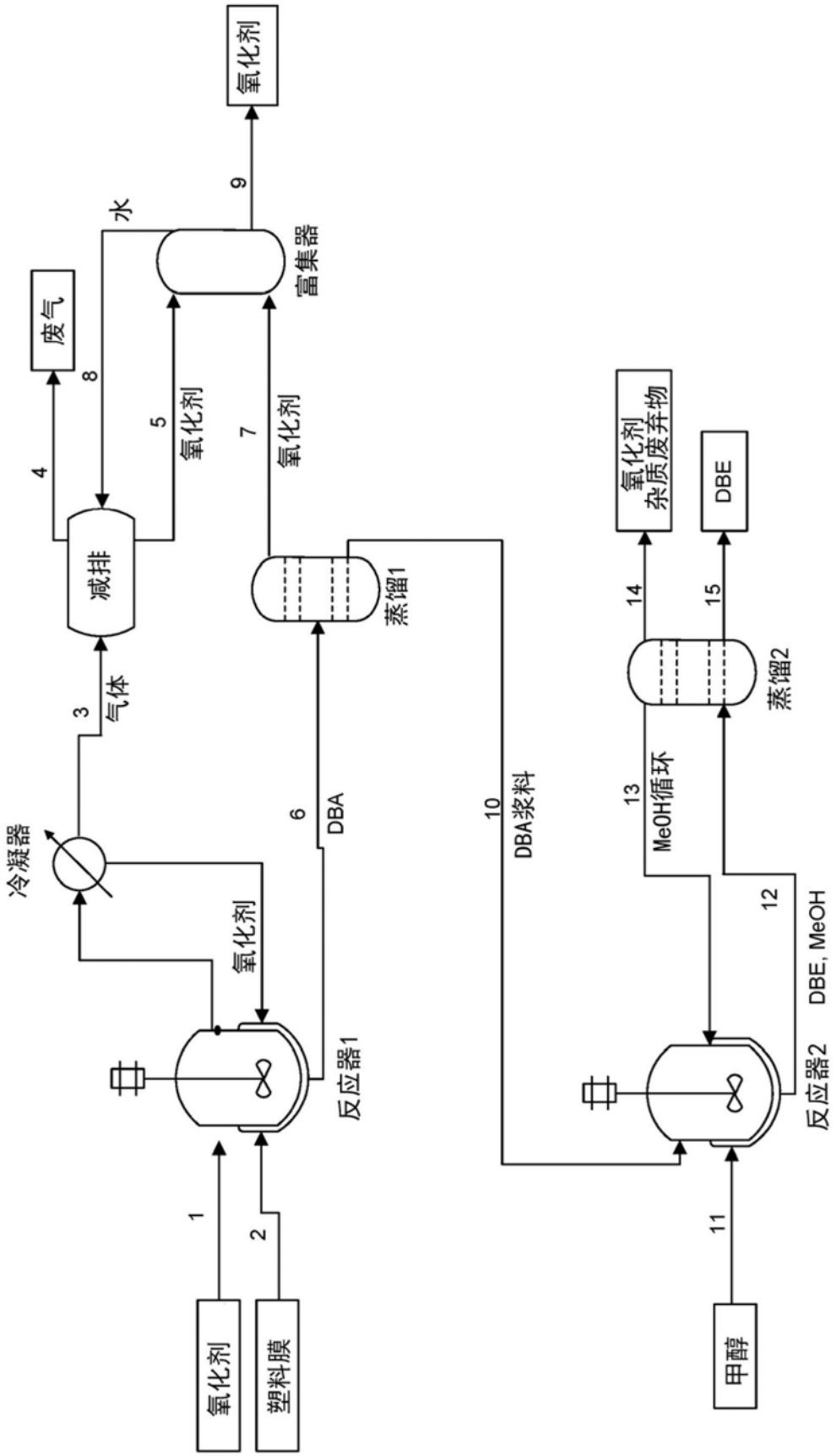

氧化剂
塑料膜
甲醇
1
2
11
反应器1
反应器2
冷凝器
减排
富集器
蒸馏1
蒸馏2
废气
水
气体
氧化剂
DBA
DBA浆料
MeOH循环
DBE, MeOH
氧化剂
杂质废弃物
DBE
3
4
5
6
7
8
9
10
12
13
14
15

图1

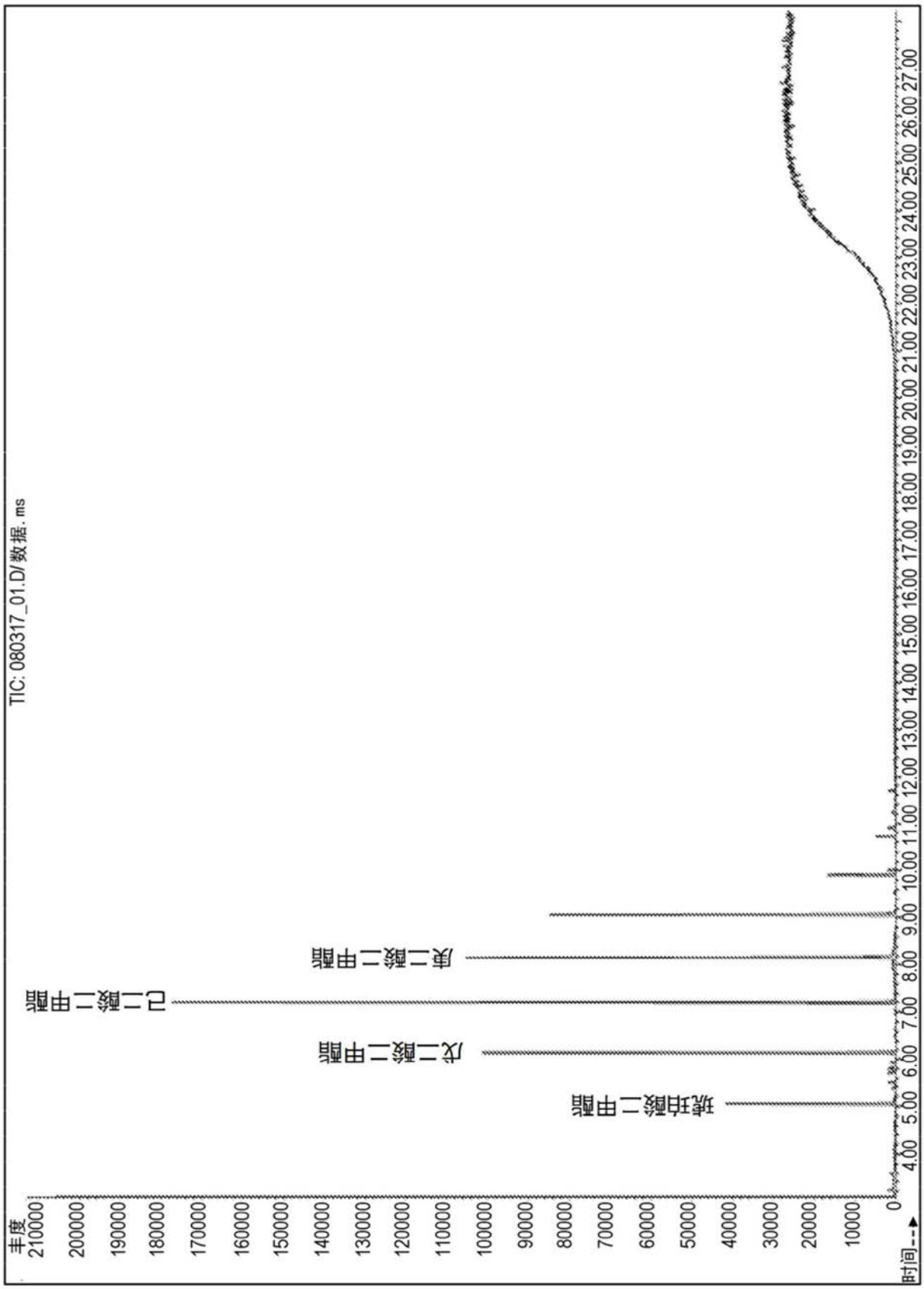


图2

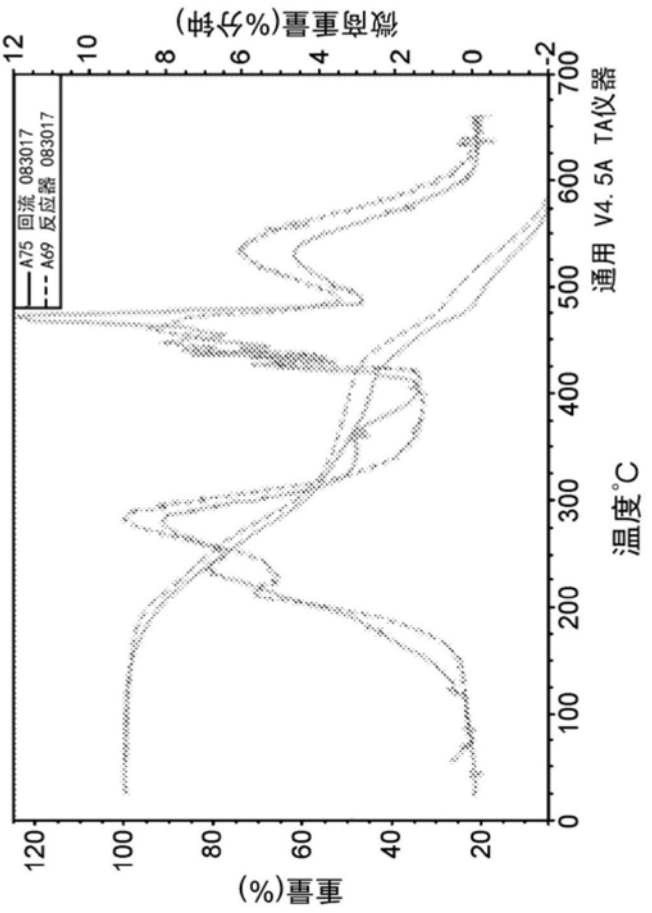

微商重量(%分钟)
12
10
8
6
4
2
0
-2
A75 回流 083017
A69 反应器 083017
通用 V4.5A TA仪器
0
100
200
300
400
500
600
700
温度°C
重量(%)
120
100
80
60
40
20

图3A

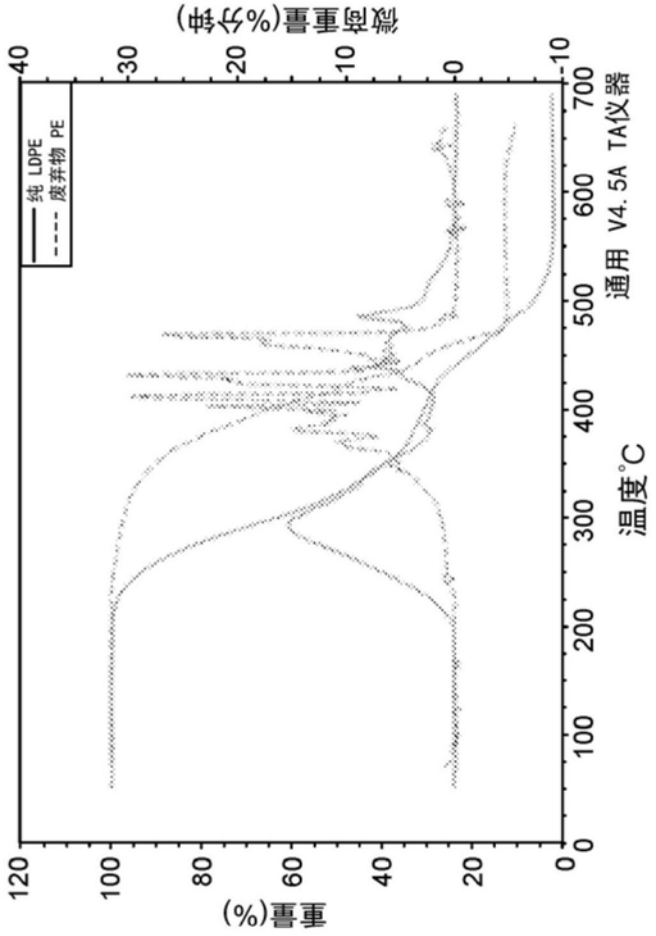

微商重量(%分钟)
40
30
20
10
0
-10
纯 LDPE
废弃物 PE
700
600
500
400
300
200
100
0
通用 V4.5A TA仪器
温度°C
120
100
80
60
40
20
0
重量(%)

图3B

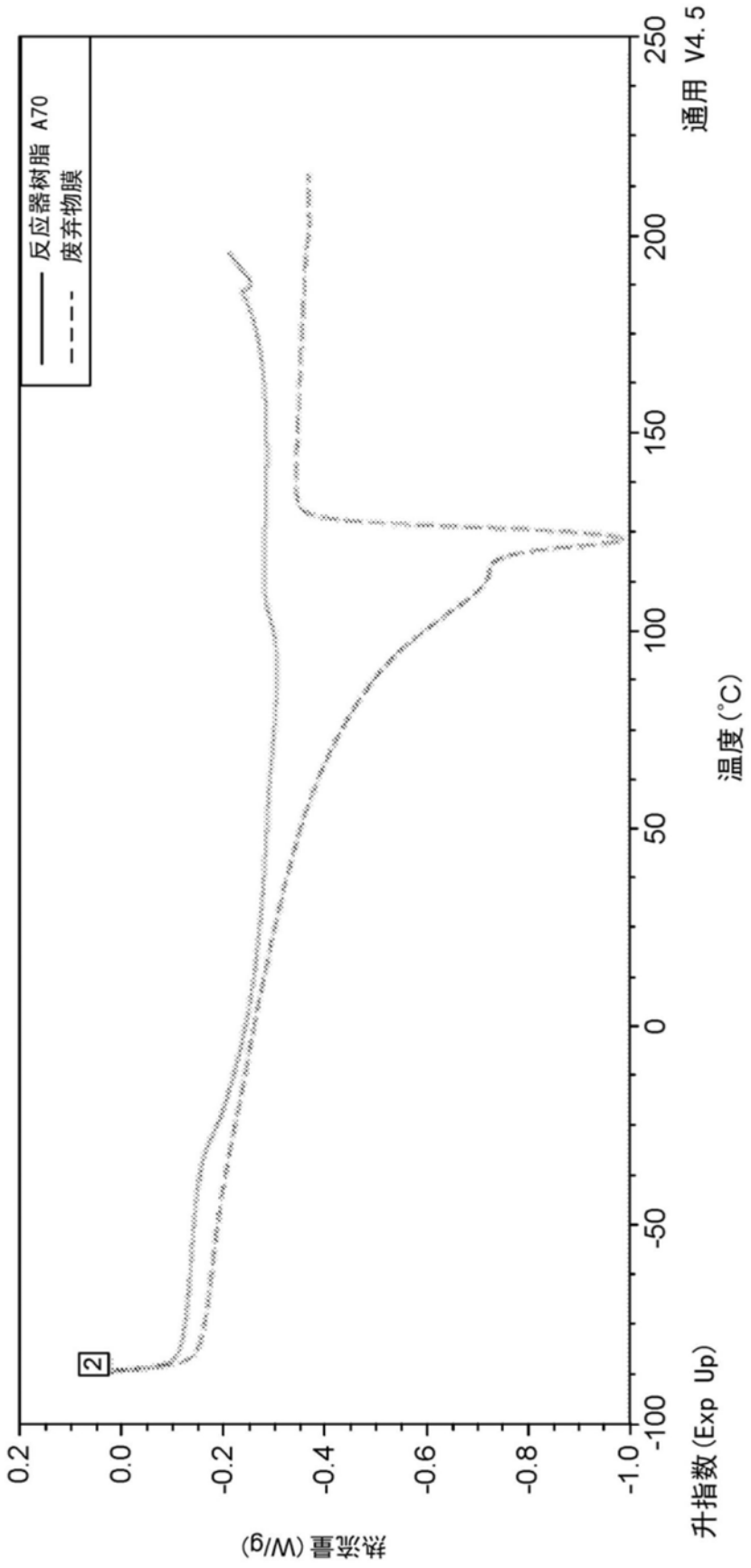

反应器树脂 A70
废弃物膜
2
热流量 (W/g)
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
升指数 (Exp Up)
-100
-50
0
50
100
150
200
250
温度 (°C)
通用 V4.5

图4

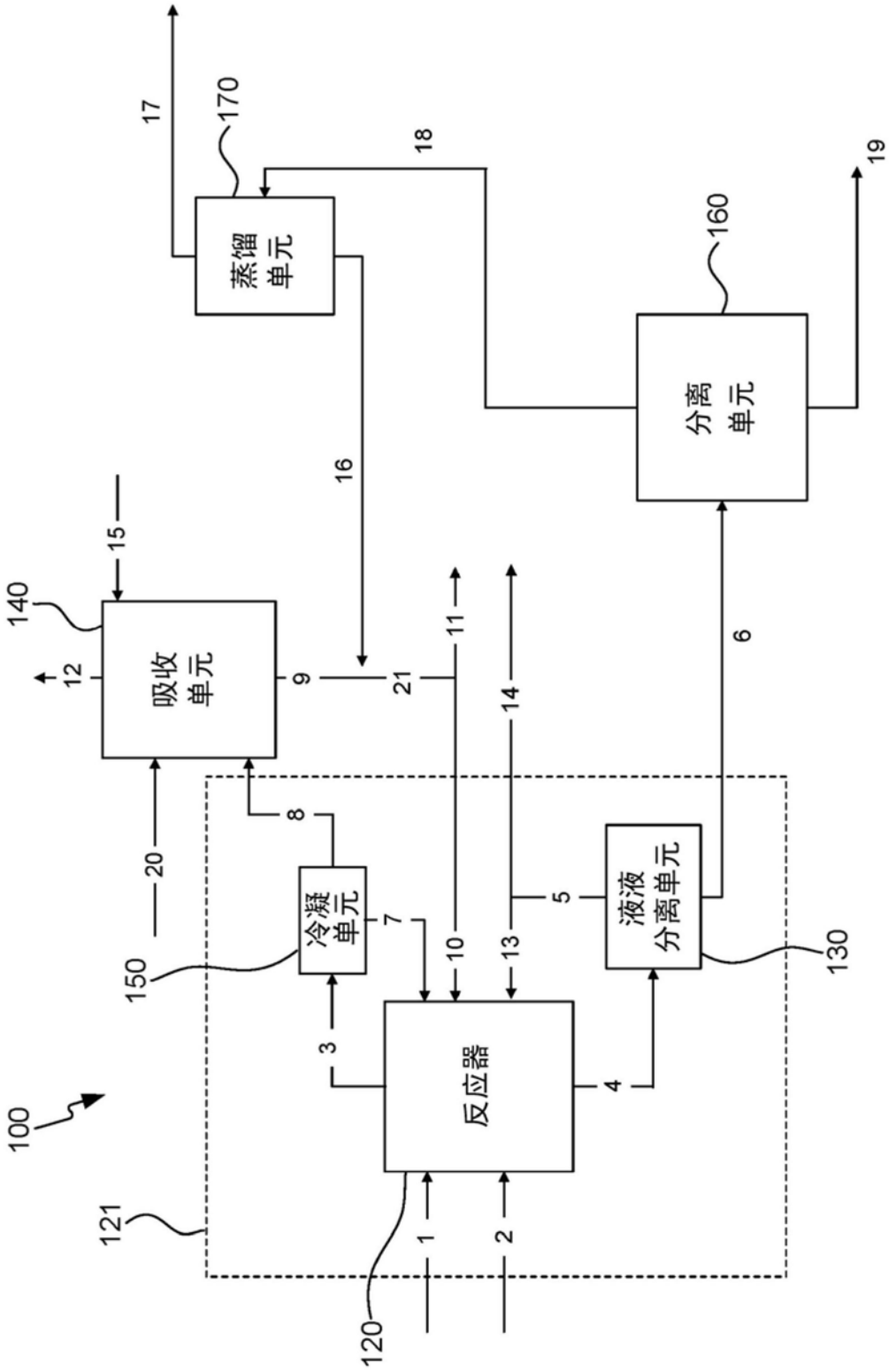

蒸馏单元
分离单元
吸收单元
冷凝单元
液液分离单元
反应器
100
120
121
130
140
150
160
170
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21

图5

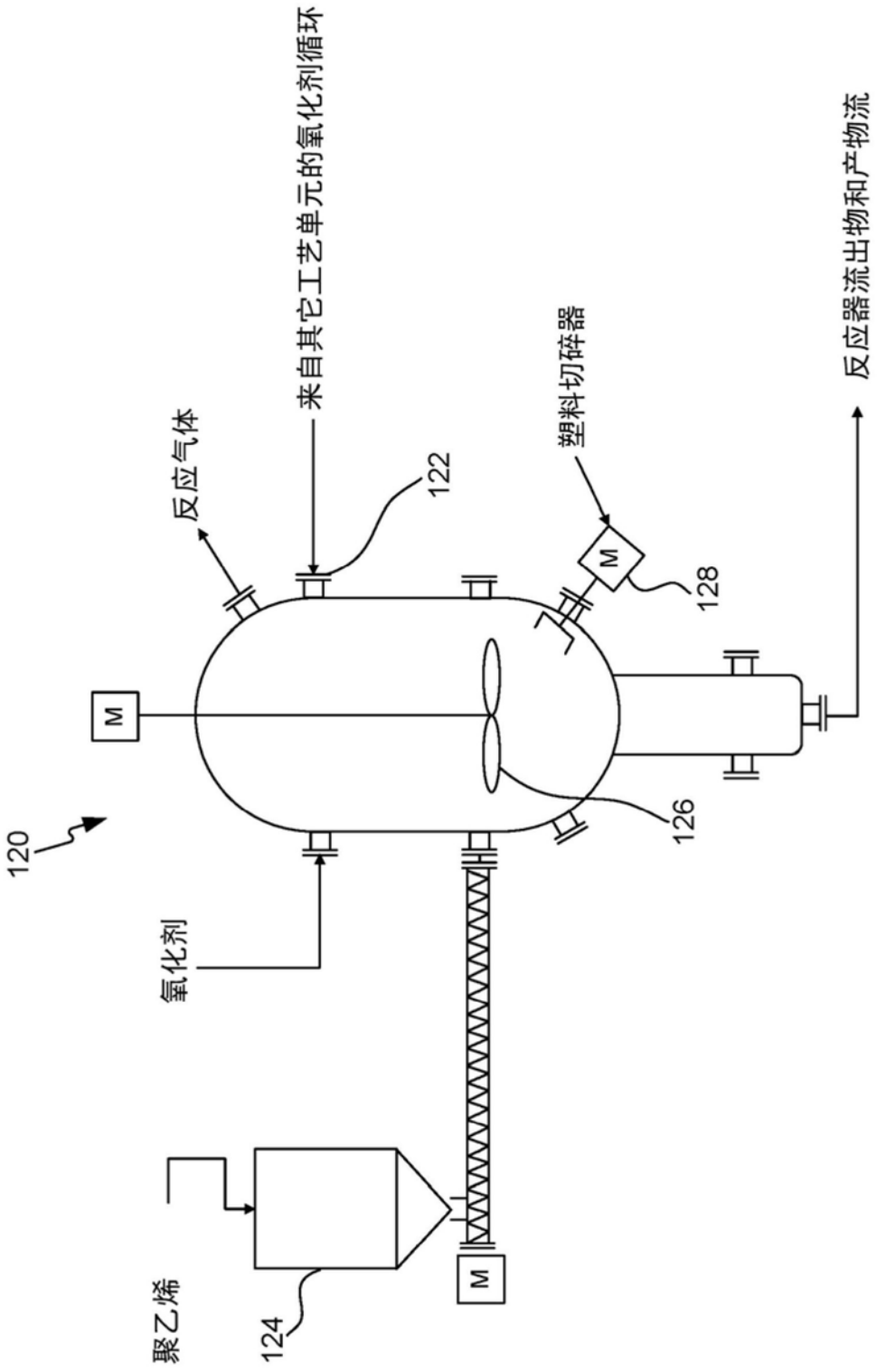

来自其它工艺单元的氧化剂循环
反应气体
122
塑料切碎器
M
128
反应器流出物和产物流
M
120
126
氧化剂
聚乙烯
124
M

图6

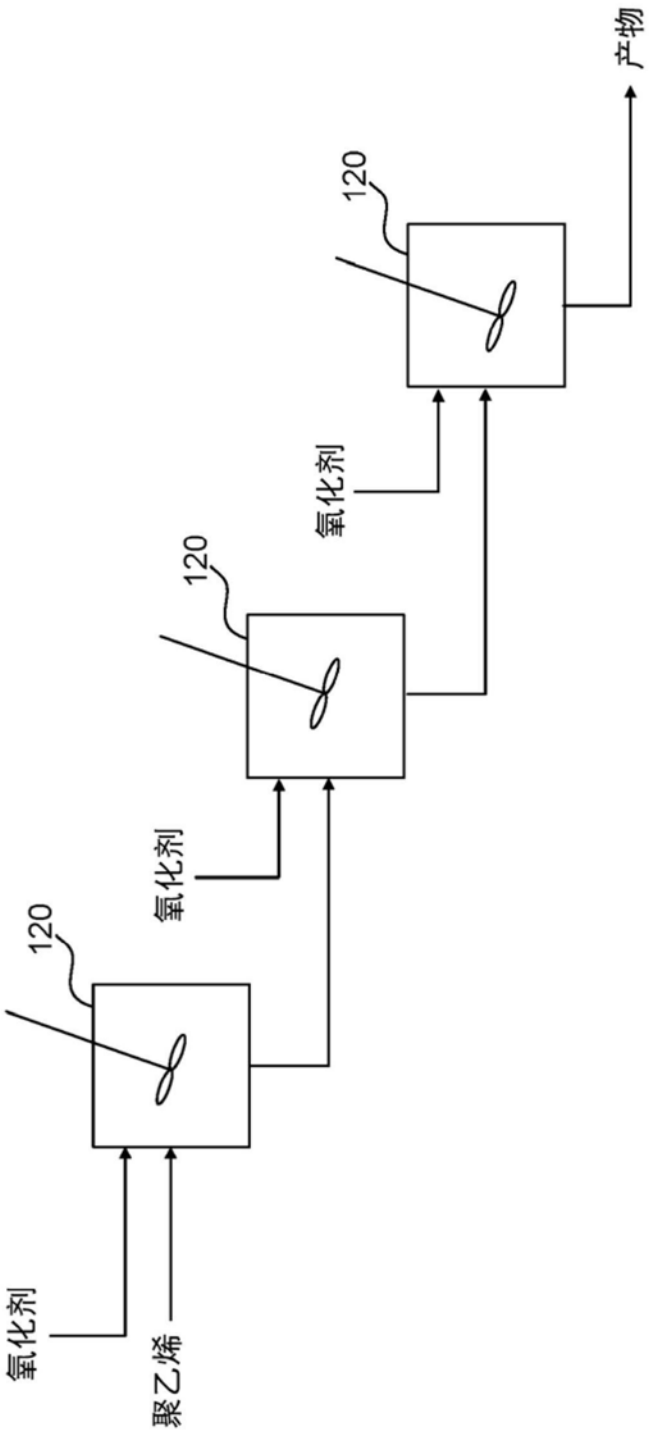


图7

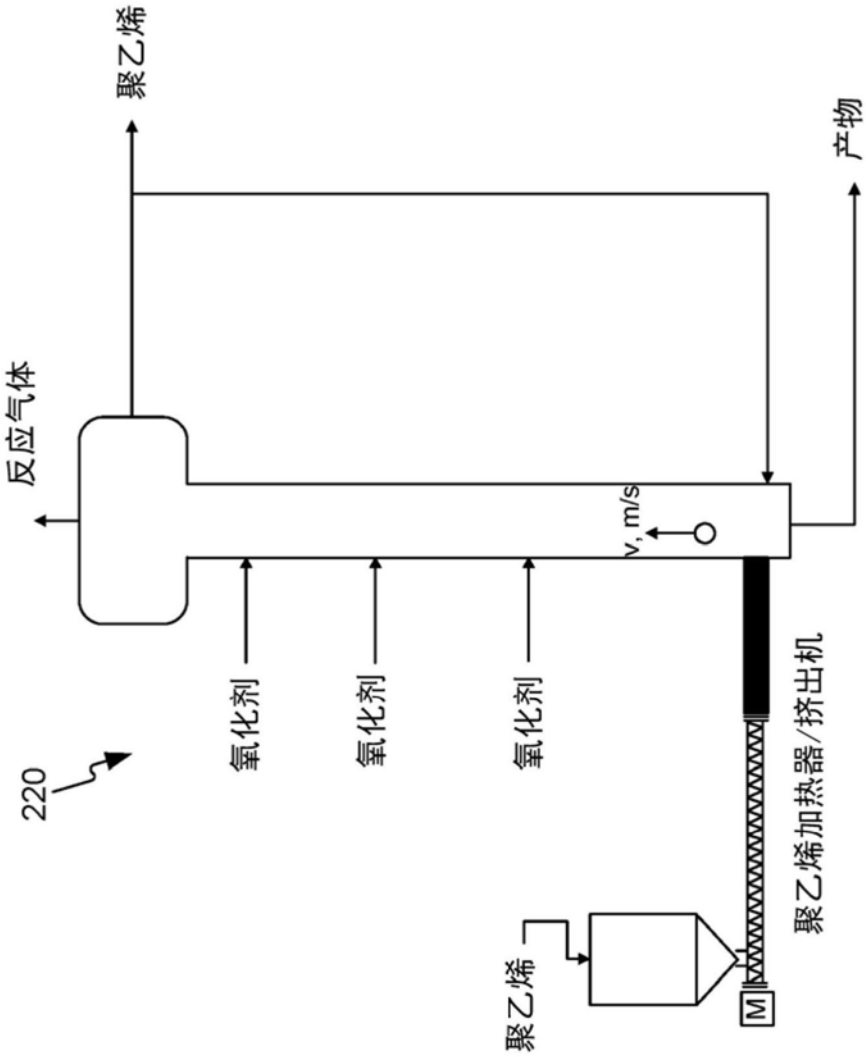


图8

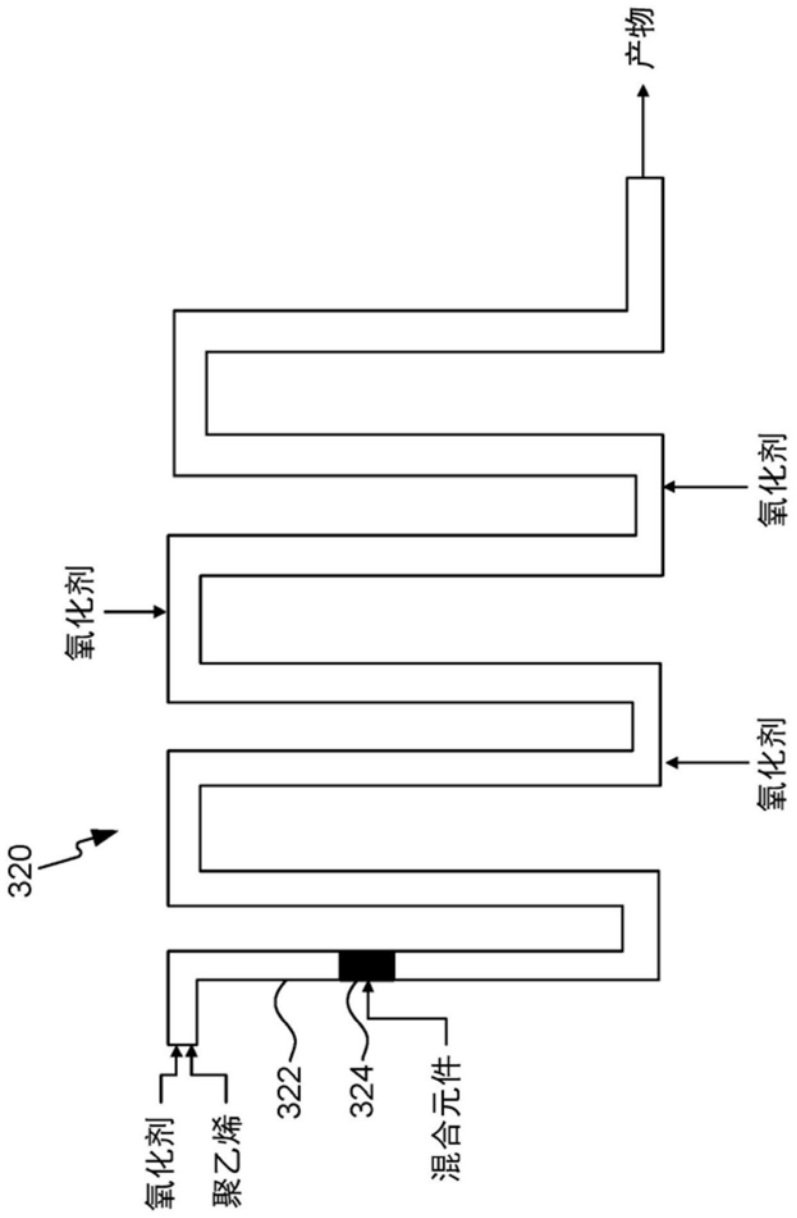


图9

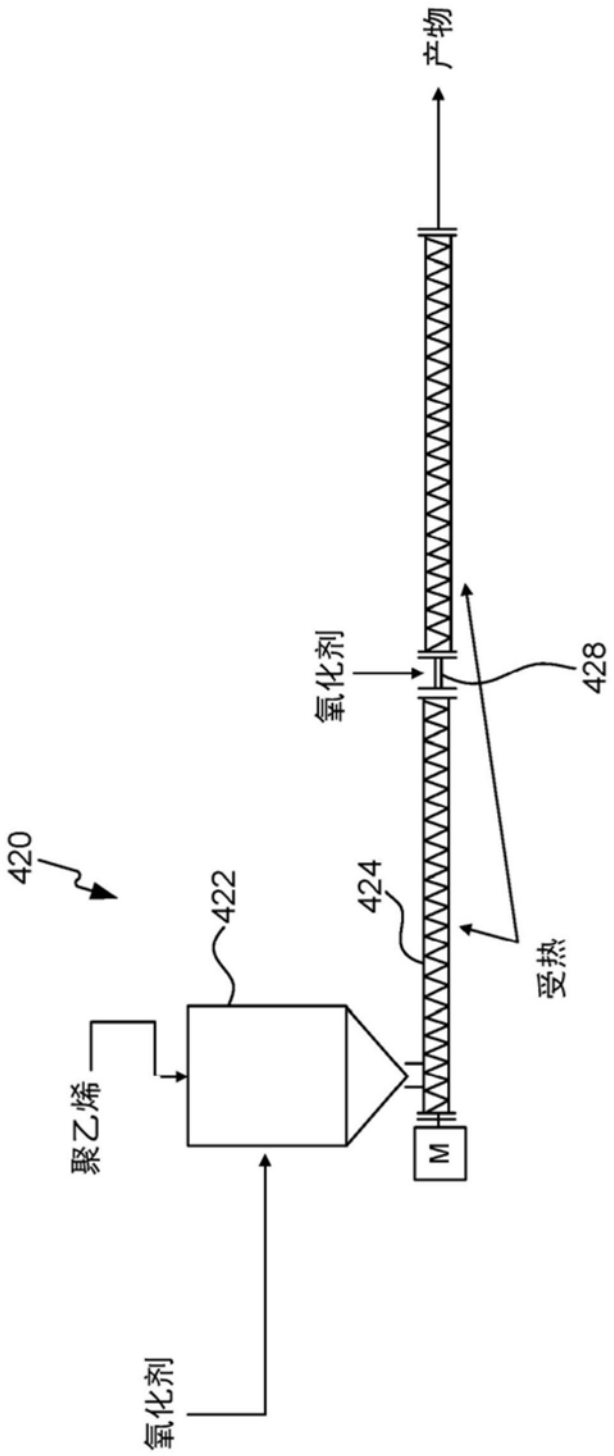


图10

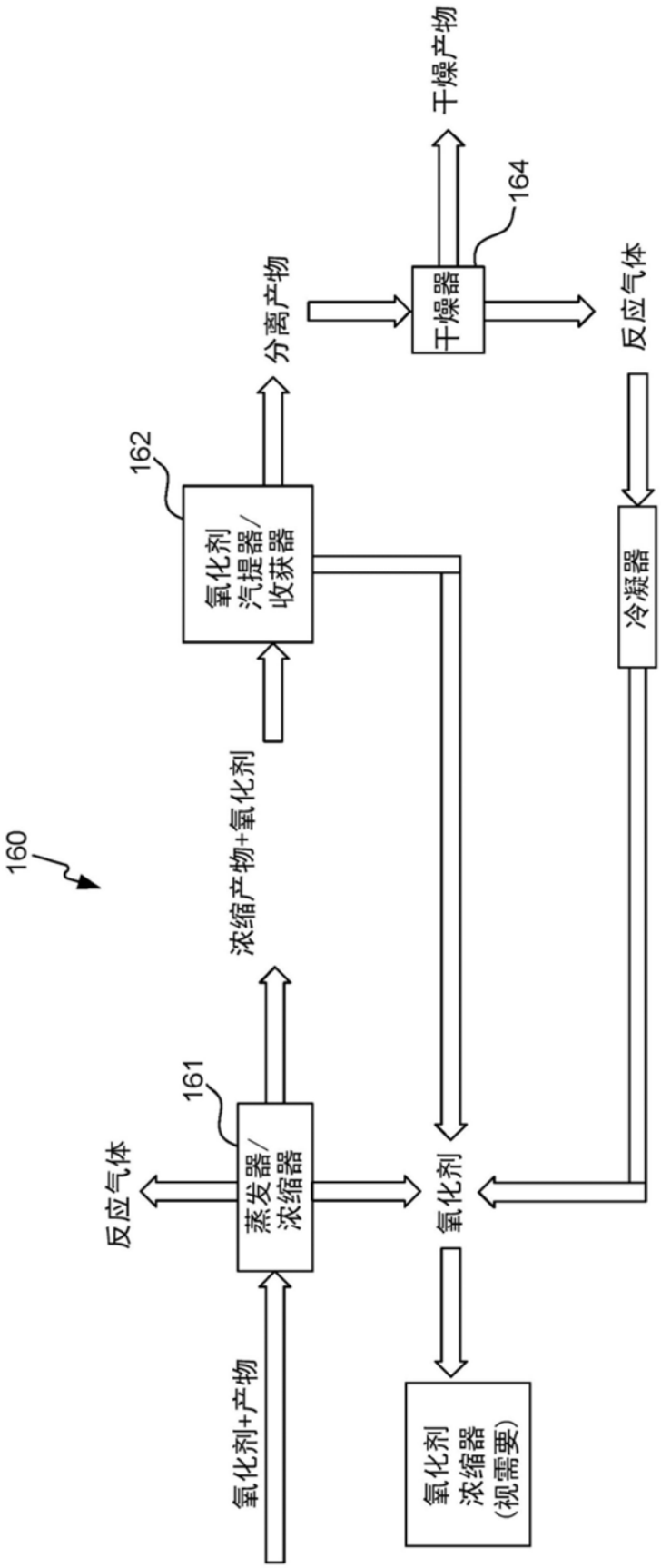

160
161
蒸发器/浓缩器
反应气体
氧化剂+产物
浓缩产物+氧化剂
162
氧化剂汽提器/收获器
分离产物
干燥器
164
干燥产物
反应气体
冷凝器
氧化剂
氧化剂浓缩器(视需要)

图11

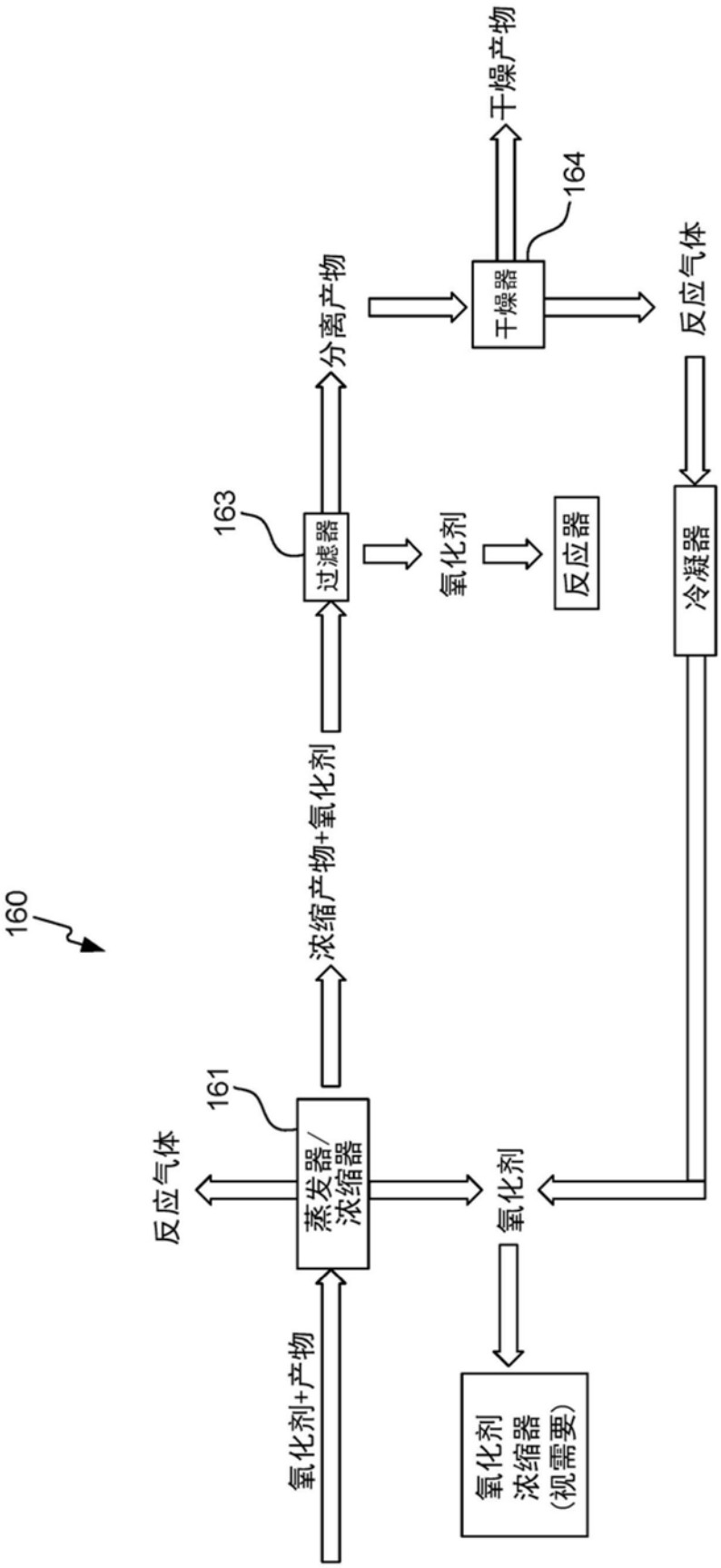

160
161
蒸发器/浓缩器
反应气体
氧化剂+产物
浓缩产物+氧化剂
163
过滤器
分离产物
氧化剂
反应器
干燥器
164
干燥产物
反应气体
冷凝器
氧化剂
氧化剂浓缩器(视需要)

图12

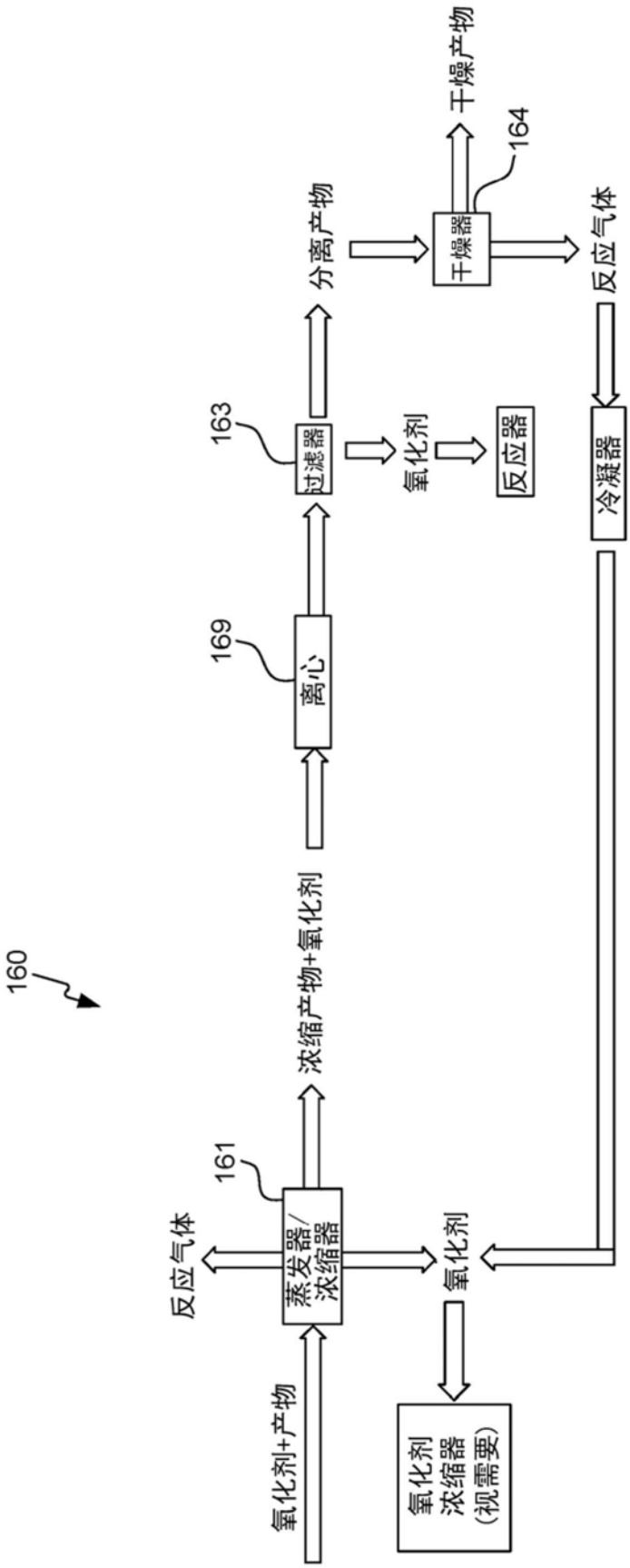

160
氧化剂+产物
蒸发器/浓缩器
161
反应气体
浓缩产物+氧化剂
离心
169
过滤器
163
分离产物
干燥器
164
干燥产物
氧化剂
反应器
反应气体
冷凝器
氧化剂
浓缩器
(视需要)

图13

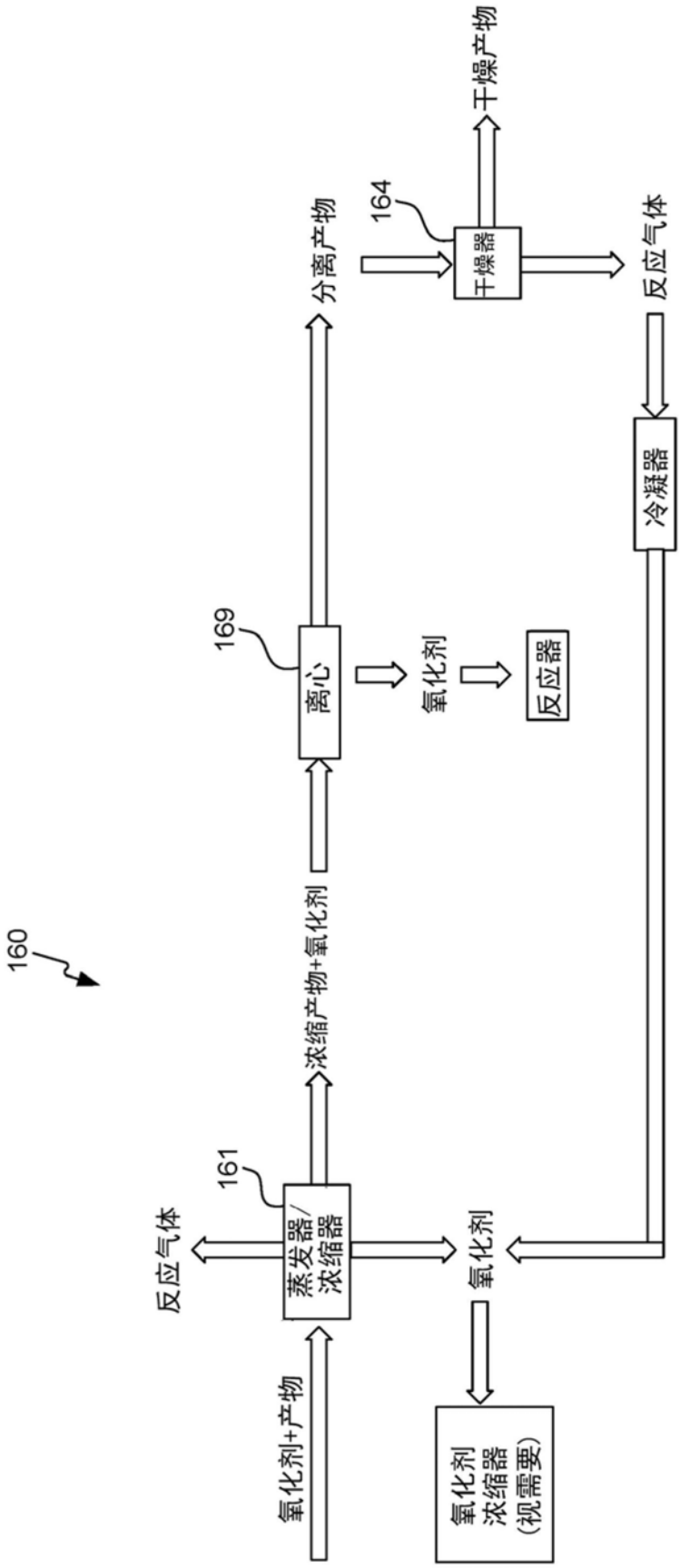

160
161
蒸发器/浓缩器
反应气体
氧化剂+产物
浓缩产物+氧化剂
169
离心
分离产物
氧化剂
反应器
164
干燥器
干燥产物
反应气体
冷凝器
氧化剂
氧化剂浓缩器(视需要)

图14

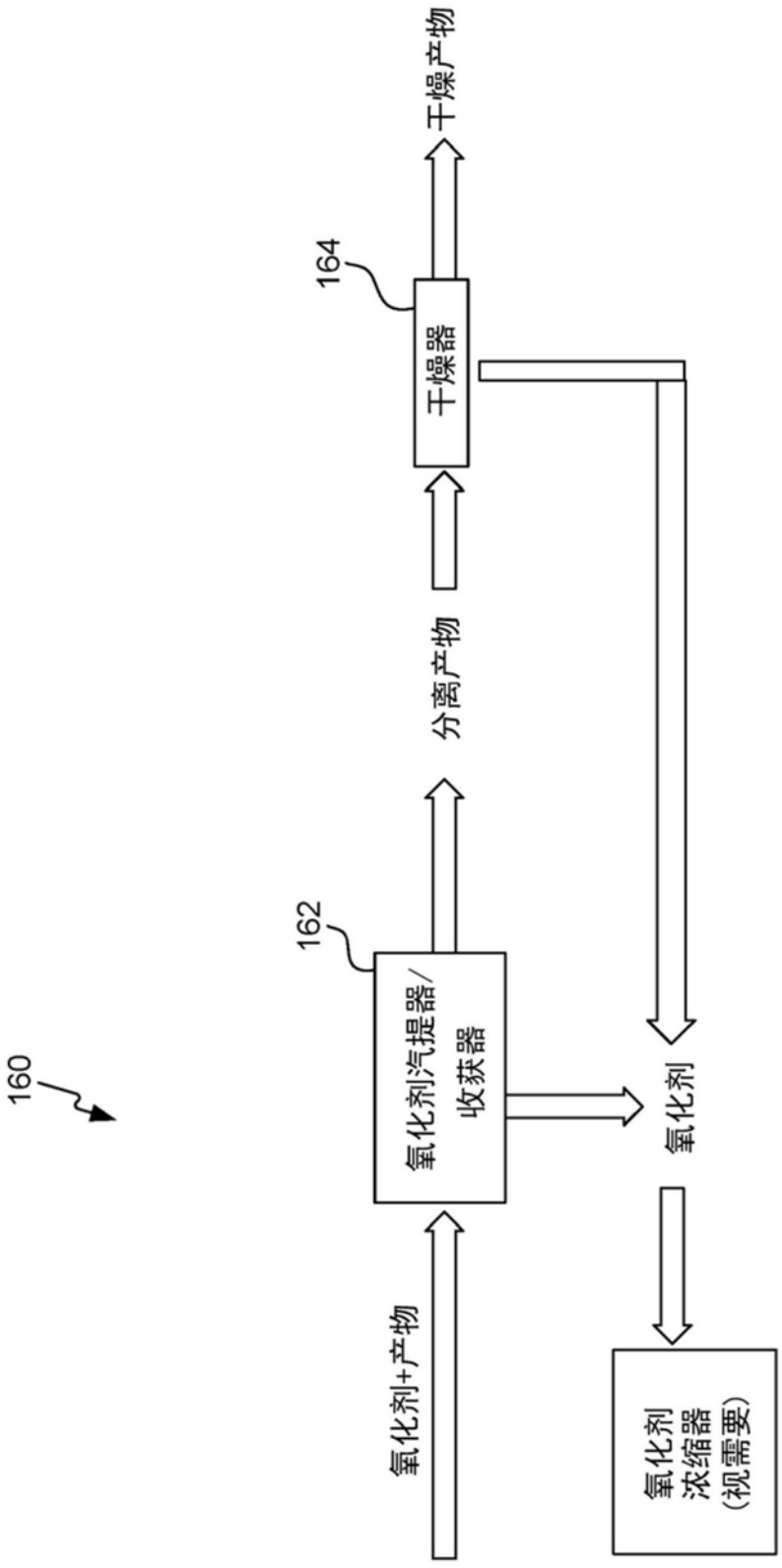


图15

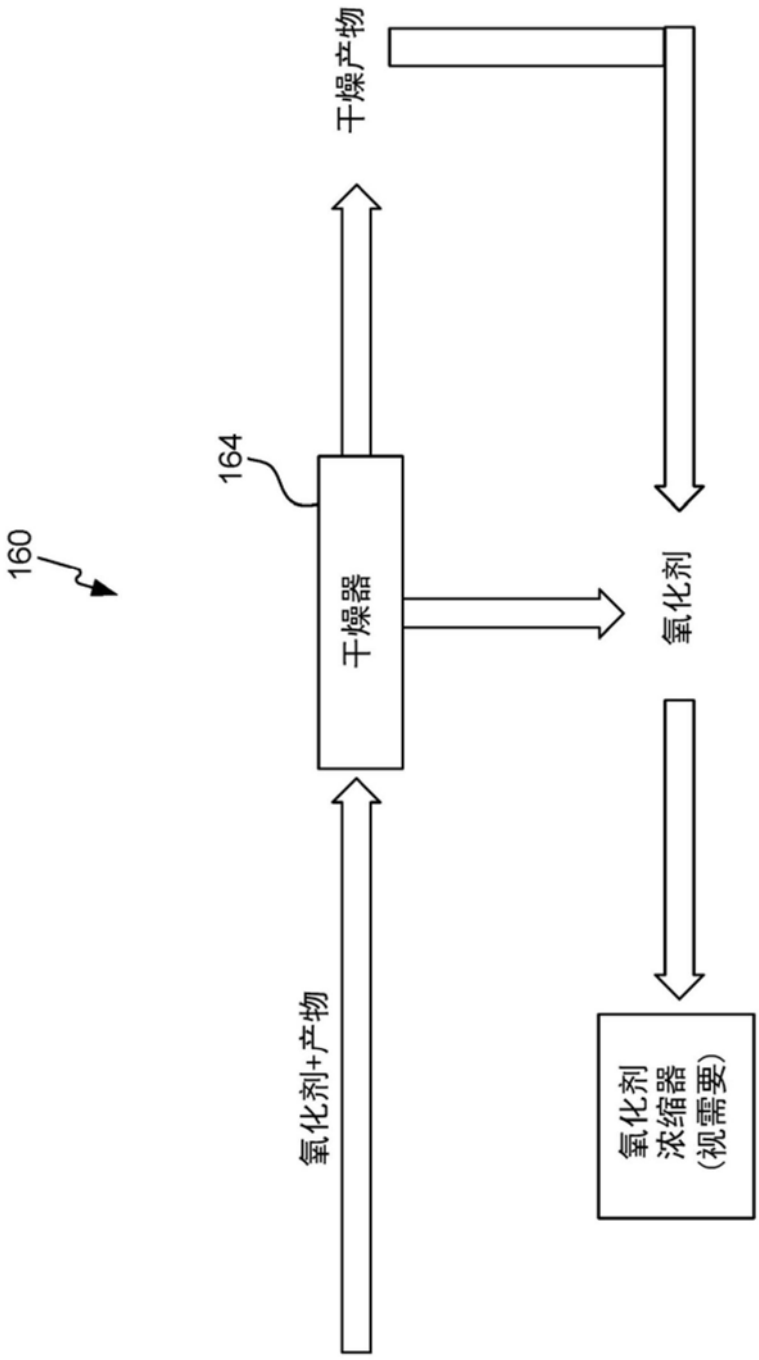


图16

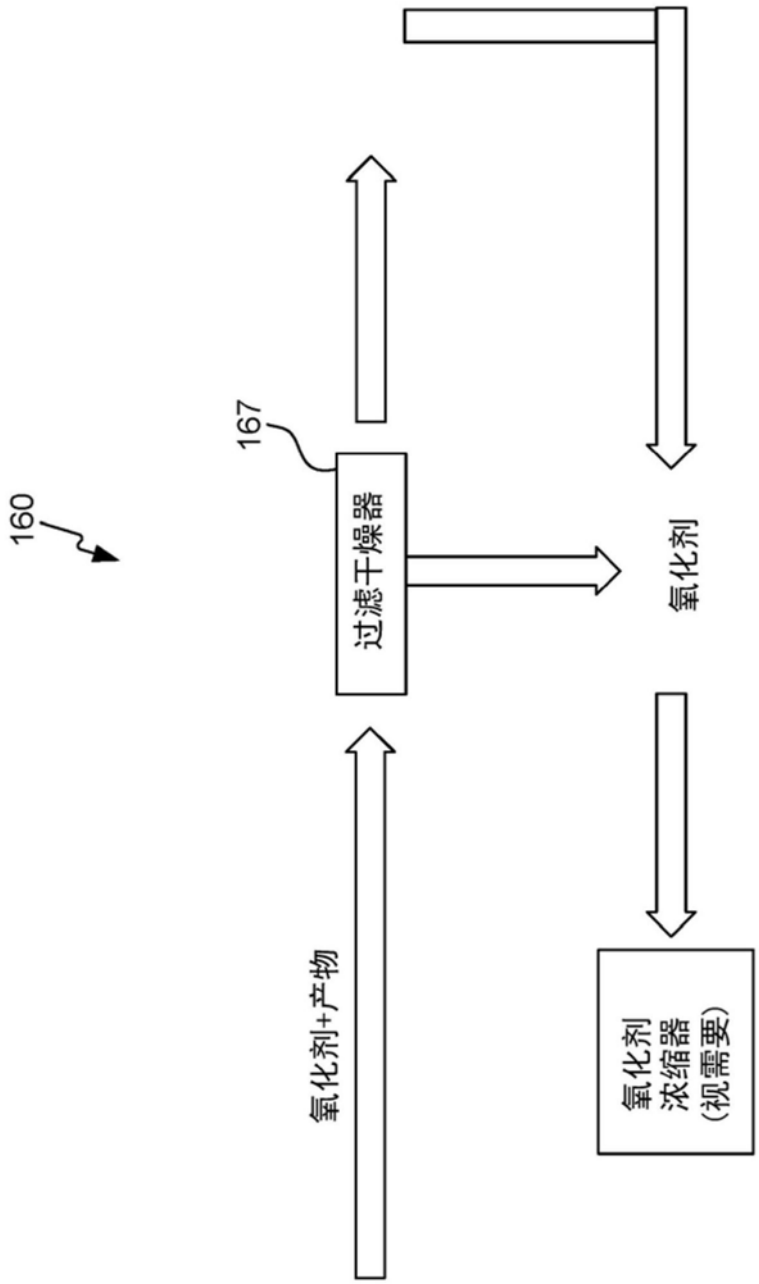


图17

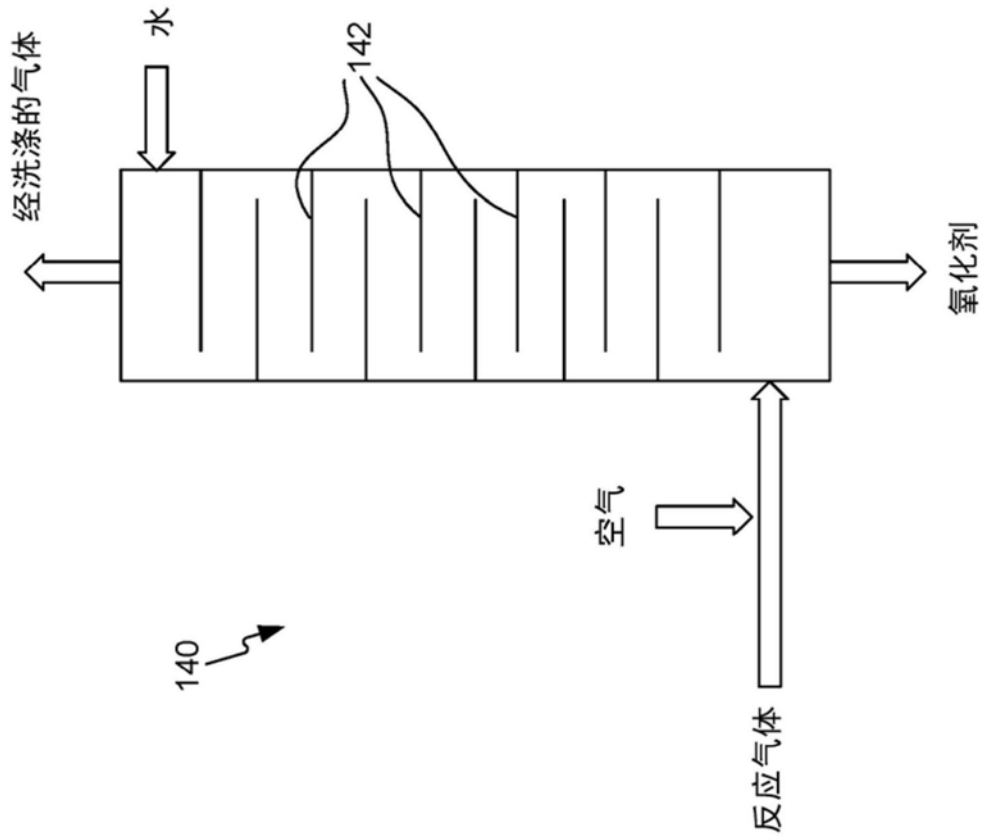


图18

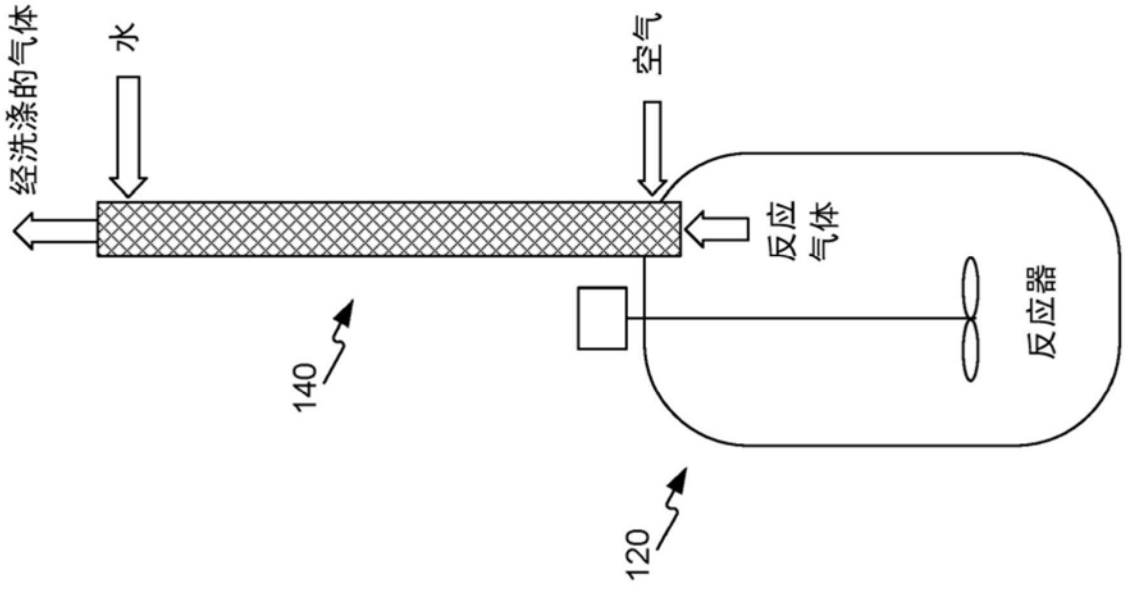


图19

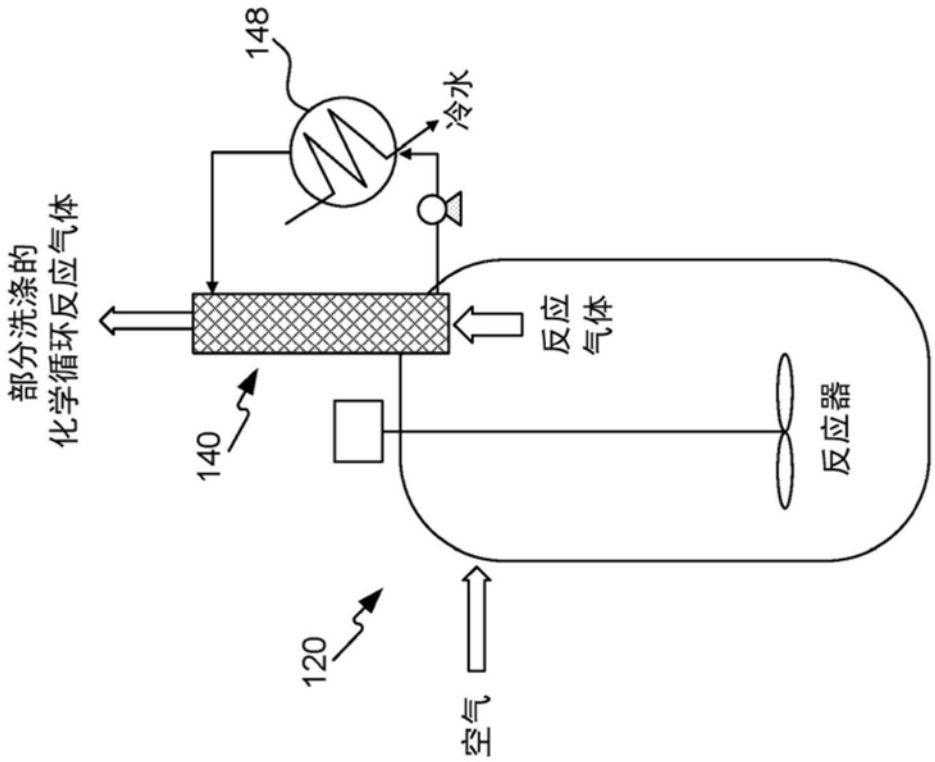


图20

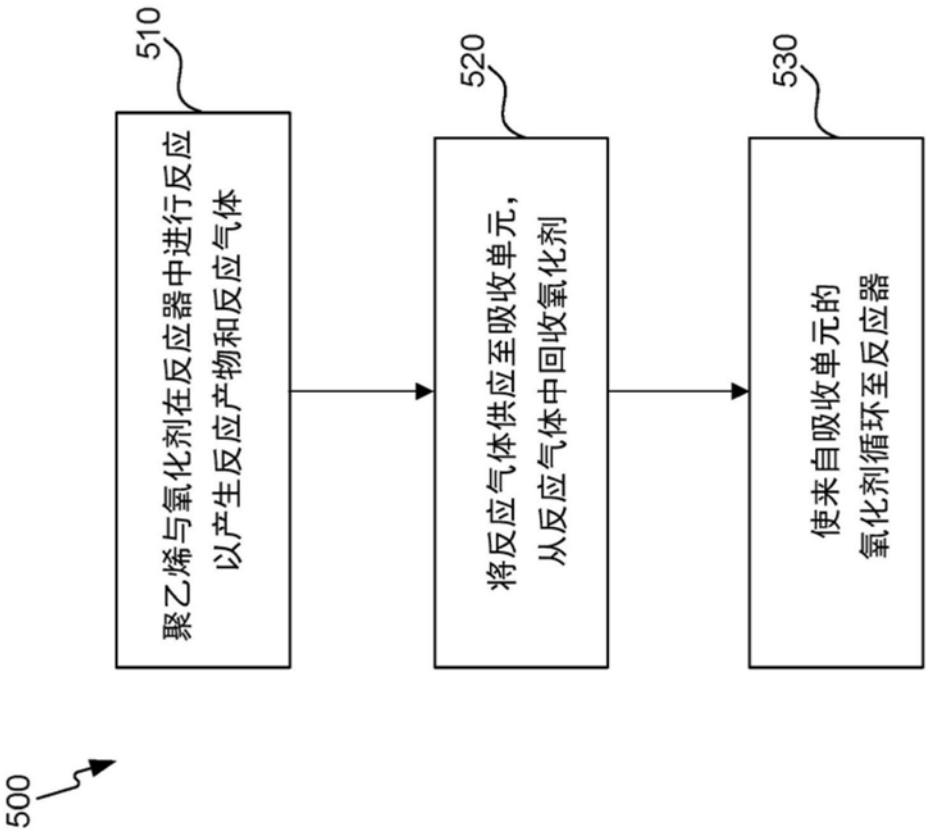

510
聚乙烯与氧化剂在反应器中进行反应
以产生反应产物和反应气体
520
将反应气体供应至吸收单元，
从反应气体中回收氧化剂
530
使来自吸收单元的
氧化剂循环至反应器
500

图21

LCMS结果概述--D1 粗产物

RT	正 m/z	负 m/z	质量	最佳匹配	分数	差异	ID
0.551	133.0494	131.0351	132.0421	$C_5H_8O_4$	95.44	-1.45	戊二酸
1.093	147.065	145.0506	146.0576	$C_6H_{10}O_4$	99.49	-2.29	己二酸
1.557	190.1067	171.0659	172.0727	$C_8H_{12}O_4$	89.87	-5.28	辛烯二酸
1.756	249.1074		231.0739	$C_9H_{13}NO_6$	92.65	-1.88	硝基壬二酸相关
1.97	161.0804	159.066	160.0731	$C_7H_{12}O_4$	98.78	-2.93	庚二酸
2.014	242.063	218.0666	219.0739	$C_8H_{13}NO_6$	98.59	-1.54	硝基辛二酸
2.05	187.0962	185.081	186.0885	$C_9H_{14}O_4$	97.61	-4.04	壬烯二酸
2.086	263.1235		245.0899	$C_{10}H_{15}NO_6$	95.49	-0.15	硝基癸二酸相关
2.352	251.1237	232.0825	233.0899	$C_9H_{15}NO_6$	99.23	-0.34	硝基壬二酸
2.398	201.1119	199.0969	200.1049	$C_{10}H_{16}O_4$	97.04	0.09	癸烯二酸
2.42	282.0949		259.106	$C_{11}H_{17}NO_6$	89.34	1.4	硝基十一碳烯二酸相关
2.42	197.0778	173.0815	174.0885	$C_8H_{14}O_4$	97.66	-4.32	辛二酸

图22A

LCMS结果概述--D1 粗产物

RT	正 m/z	负 m/z	质量	最佳匹配	分数	差异	ID
2.577	265.1394	246.0981	247.1056	$C_{10}H_{17}NO_6$	99.91	0.13	硝基癸二酸
2.749	274.1303		273.122	$C_{12}H_{19}NO_6$	85.56	2.86	硝基十二烷二酸相关
2.773	215.1266	213.1124	214.1201	$C_{11}H_{18}O_4$	79.62	-1.7	十一碳烯二酸
2.849	189.1118	187.0972	188.1046	$C_9H_{16}O_4$	98.94	-1.39	壬二酸
2.906	279.1551	260.114	261.1213	$C_{11}H_{19}NO_6$	99.84	0.26	硝基十一烷二酸
2.966	338.1578		315.1685	$C_{15}H_{25}NO_6$	92.82	1.04	硝基十五烷二酸相关
2.98	305.1704		287.137	$C_{13}H_{21}NO_6$	77.82	0.55	硝基十三烷二酸相关
3.053	352.1716		329.1818	$C_{16}H_{27}NO_6$	76.53	-6.28	硝基十六烷二酸相关
3.166	298.1264	274.1296	275.1371	$C_{12}H_{21}NO_6$	99.35	0.76	硝基十二烷二酸
3.2	366.1872		343.1984	$C_{17}H_{29}NO_6$	85.67	-3.11	硝基十七烷二酸相关
3.256	225.1096	201.1128	202.1201	$C_{10}H_{18}O_4$	99.63	-2.24	癸二酸
3.45	307.1865	288.1455	289.1526	$C_{13}H_{23}NO_6$	99.49	0.31	硝基十三烷二酸
3.554	380.203		357.2135	$C_{18}H_{31}NO_6$	87.19	-4.68	硝基十八烷二酸相关
3.609	217.1434	215.1287	216.1362	$C_{11}H_{20}O_4$	98.95	0.3	十一烷二酸
3.666	394.2188		371.2291	$C_{19}H_{33}NO_6$	86.01	-4.67	硝基十九烷二酸相关

图22B

LCMS结果概述—D1 粗产物

RT	正 m/z	负 m/z	质量	最佳匹配	分数	差异	ID
3.689	321.2019	302.1612	303.1681	$C_{14}H_{25}NO_6$	99.3	-0.31	硝基十四烷二酸
3.711	319.1868		301.1535	$C_{14}H_{23}NO_6$	71.9	3.36	硝基十四烷二酸相关
3.913	231.1586	229.1446	230.1513	$C_{12}H_{22}O_4$	96.59	-2.11	十二烷二酸
3.943	335.2182	316.1767	317.1843	$C_{15}H_{27}NO_6$	98.97	1.52	硝基十五烷二酸
3.995	408.2342		385.2441	$C_{20}H_{35}NO_6$	79.04	-5.97	硝基二十烷二酸相关
4.159	349.2338	330.1921	331.1999	$C_{16}H_{29}NO_6$	98.64	1.13	硝基十六烷二酸
4.17	245.1743	243.16	244.1673	$C_{13}H_{24}O_4$	96.04	-0.48	十三烷二酸
4.343	363.2491	344.2073	345.2153	$C_{17}H_{31}NO_6$	96.83	0.48	硝基十七烷二酸
4.405	281.1729	257.1755	258.1829	$C_{14}H_{26}O_4$	97.92	-0.98	十四烷二酸
4.532	382.22	358.2233	359.2305	$C_{18}H_{33}NO_6$	97.4	-0.69	硝基十八烷二酸

图22C

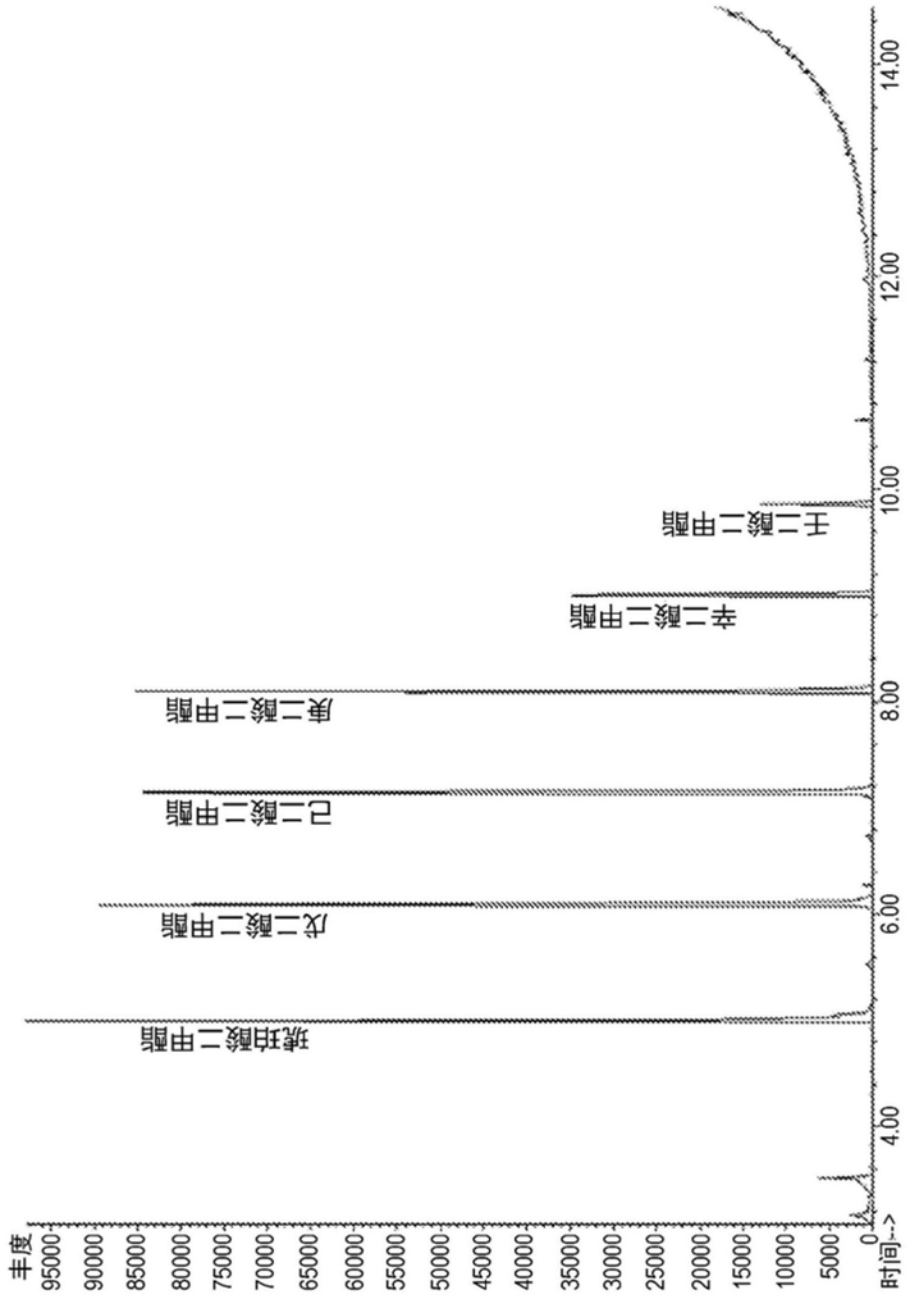

丰度
95000
90000
85000
80000
75000
70000
65000
60000
55000
50000
45000
40000
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
时间-->
4.00
6.00
8.00
10.00
12.00
14.00
琥珀酸二甲酯
戊二酸二甲酯
己二酸二甲酯
庚二酸二甲酯
辛二酸二甲酯
壬二酸二甲酯

图23

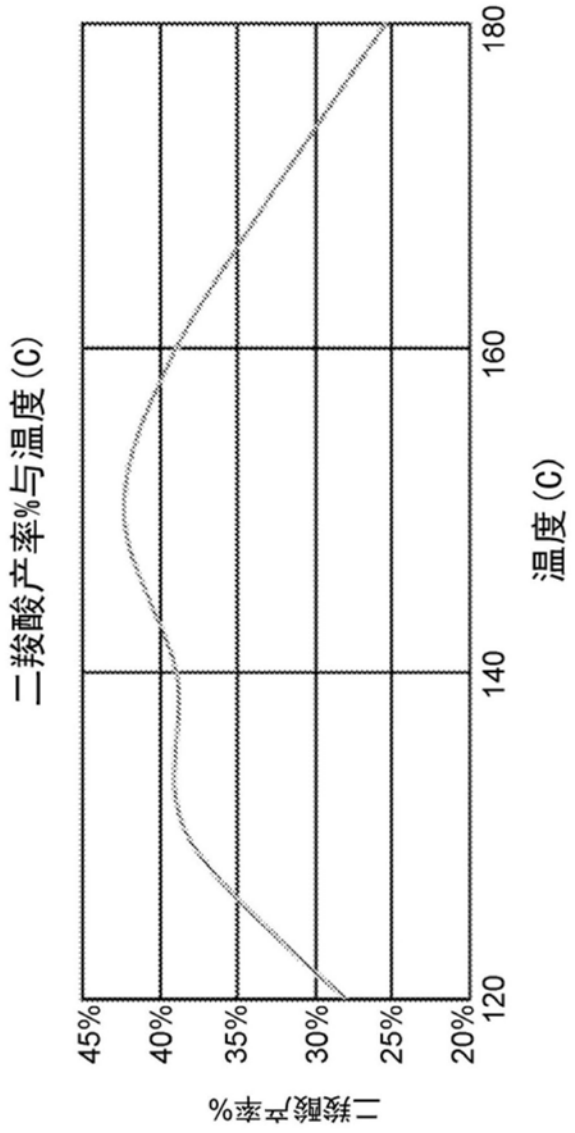


图24