



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 026**

51 Int. Cl.:

C08J 11/00 (2006.01)

C08J 11/06 (2006.01)

C08J 11/08 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07801947 .8**

96 Fecha de presentación : **29.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2087030**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.08.2009**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para el aprovechamiento de polímeros que contienen oxígeno.**

30 Prioridad: **30.08.2006 DE 10 2006 040 662**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2011

73 Titular/es: **PAC HOLDING S.A.**
4-6, rue des Trois Cantons
3980 Wickrange, LU

72 Inventor/es: **Rollinger, Guy y**
Kempf, Armin

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 359 026 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

Procedimiento y dispositivo para el aprovechamiento de polímeros que contienen oxígeno

La invención se refiere a un procedimiento para la transformación de polímeros que contienen oxígeno según la reivindicación 1, y a un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento según la reivindicación 22.

5 La invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para el aprovechamiento de polímeros que contienen oxígeno mediante la transformación de polímeros que contienen oxígeno con hidróxidos alcalinos con formación de hidrógeno y carbonatos alcalinos, siendo adecuada esta transformación para la eliminación y el procesamiento de los polímeros, como también para la obtención de materias primas importantes. Los polímeros que contienen oxígeno que se hacen reaccionar pueden haberse fabricado sintéticamente. También pueden ser polímeros naturales.

Los polímeros que contienen átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y, dado el caso, otros átomos más, existen en la naturaleza y también se presentan como productos sintéticos en formas variadas.

15 Por lo tanto, se fabrican una pluralidad de artículos de uso a partir, en gran parte, de plásticos que están constituidos por dichos polímeros o contienen éstos al menos en una medida considerable. Se fabrican textiles a partir de fibras sintéticas, naturales o regeneradas, es decir, a partir de dichos polímeros. Los polímeros de este tipo se encuentran también en materias primas renovables.

Muy frecuentemente, surge el problema de la eliminación de estos polímeros, o del procesamiento de estos polímeros para obtener los materiales de partida a partir de los que se han producido estos polímeros.

20 La forma más sencilla de eliminación es la incineración de estos polímeros o el almacenamiento en vertedero. A este respecto, ciertamente, se puede aprovechar la energía obtenida en la incineración, pero los gases de escape representan una carga para el medio ambiente y, por lo tanto, deben hacerse inocuos de un modo en parte complicado y costoso. A este respecto, sin embargo, no puede evitarse totalmente con ello que una parte de los gases, en particular CO₂ perjudicial para el clima, alcance la atmósfera.

25 Los procedimientos que se refieren a la descomposición de los polímeros en sus componentes individuales, a partir de los cuales están contruidos, conducen ciertamente a las materias primas correspondientes, que, no obstante, generalmente no poseen la calidad que tenían las materias primas originales, es decir, al fabricar de nuevo los polímeros correspondientes se obtienen productos de menor calidad. Además, un procesamiento correspondiente, por ejemplo, glucólisis o hidrólisis según el procedimiento, es muy costoso.

30 Se conocen ya, también, procedimientos en los que se eliminan productos de desecho que contienen carbono y/o halogenados, en particular también plásticos como polietilenos, polipropilenos, etc, mediante reacción en una masa fundida de hidróxidos. Este procedimiento, que se describe en el documento EP 0 991 734 B1, debe realizarse a una temperatura de 580 °C a 900 °C. A este respecto, se forman sustancias gaseosas primarias como hidrógeno y metano.

35 En la reacción descrita en dicho documento pueden generarse también hidruros metálicos, lo que complica la aplicación del procedimiento. Además, a temperaturas bajas la cantidad de hidrógeno se encuentra por debajo del máximo alcanzable.

40 En el documento US PS 6 607 707 B2 se describe un procedimiento en el que se genera gas hidrógeno mediante la reacción de hidrocarburos o compuestos hidrocarburo oxidados con un hidróxido alcalino. Según el procedimiento descrito en dicho documento se transforman sustancias de bajo peso molecular. A partir de la descripción resulta evidente que se usan sólo sustancias monoméricas tales como metanol, etanol, formaldehído y similares. El procedimiento se lleva a cabo, por lo demás, preferentemente en presencia de agua y catalizadores.

No se deducen de esta publicación indicaciones sobre la manera de usar los polímeros como hace la invención. El experto tampoco encuentra en esta publicación ninguna sugerencia para realizar un procedimiento industrial, en particular a escala continua.

45 En el documento US PS 3 252 773 se describe la gasificación de materiales que contiene carbono mediante la acción de vapor y oxígeno. A la reacción también pueden añadirse hidróxidos alcalinos.

50 En la solicitud de patente de Estados Unidos US 2005/0163704 A1 se describe la transformación de distintos compuestos que contienen carbono, hidrógeno y oxígeno, entre otros, de carbohidratos. En esta reacción se produce la fabricación de gas hidrógeno en el punto medio, no obstante, en la reacción también se usa agua. De esta publicación no se deduce ningún procedimiento como el que divulga la invención.

Aunque ya se conocen procedimientos de preparación de gases que contienen hidrógeno a partir de polímeros que contiene átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, existe todavía la necesidad de un procedimiento mejorado que se realice de un modo económico, con el que se pueda procesar un abanico amplio de polímeros y, en particular, que

puede llevarse a cabo de un modo continuo y que se lleve a cabo de un modo que genere pocos residuos, inocuo para el medio ambiente y con eficacia energética.

El procedimiento para la transformación de polímeros que contienen oxígeno se define en la reivindicación 1, y el dispositivo para la realización del procedimiento se define en la reivindicación 22.

- 5 Por lo tanto, un objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para obtener hidrógeno y carbonatos alcalinos mediante la transformación de polímeros que contienen átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, así como, dado el caso, otros átomos más, con hidróxidos alcalinos, que sea inocuo para el medio ambiente y que ahorre energía que, a ser posible, posibilite una transformación cuantitativa del polímero en hidrógeno y carbonato alcalino y en el que el gas generado esté constituido esencialmente únicamente por hidrógeno, que pueda usarse directamente de una pluralidad de formas, por ejemplo, en reacciones químicas o para la obtención de energía, y en el que el carbonato alcalino obtenido se use como materia prima industrial, o también se reutilice dentro del procedimiento, por ejemplo mediante reacción con Ca(OH)_2 dando el hidróxido alcalino original.

- 15 Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento que, por una parte, no genere gases perjudiciales para el medio ambiente y que el carbono presente en el polímero, que normalmente en los procedimientos conocidos se libera a la atmósfera en forma de CO_2 , se una y, por lo tanto, contribuya a la reducción del contenido de CO_2 en la atmósfera, y que consuma menos energía, proporcionándola el mismo, y que, por lo tanto, también se pueda aprovechar la recuperación de calor.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento que sea flexible con respecto a las condiciones de reacción y en el que puedan ajustarse las condiciones de temperatura a los polímeros que se usan.

- 20 Otro objetivo es proporcionar un procedimiento que sea flexible con relación a las condiciones de reacción, en particular con respecto a la temperatura de reacción, de tal modo que la reacción con un polímero pueda llevarse a cabo a diferentes velocidades y, por lo tanto, por ejemplo, puedan ajustarse los procesos de eliminación de residuos de forma continua. Esto es importante, particularmente, en el caso de modos de operación continuos, cuando, por ejemplo, debe procesarse el material recibido, a veces mucho, a veces poco, al momento.

- 25 Otro objetivo de la invención es proporcionar un dispositivo con el que pueda llevarse a cabo el procedimiento que se describe más adelante.

- Estos objetivos se consiguen mediante un procedimiento para transformar polímeros que contienen oxígeno con formación de hidrógeno y carbonatos alcalinos, que está caracterizado porque los polímeros que contienen átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno y, dado el caso, otros átomos, se ponen en contacto íntimo con una mezcla de fusión de hidróxido alcalino y carbonato alcalino, la transformación se lleva a cabo evitando un contacto directo del espacio interior del reactor usado situado por encima de la mezcla de fusión con el oxígeno atmosférico, separando el hidrógeno generado en la misma, cristalizando el carbonato alcalino generado en la misma y separándolo y proporcionando en la mezcla de reacción durante la reacción al menos una cantidad de hidróxido alcalino y conservando una concentración de hidróxido alcalino necesaria para iniciar y mantener la reacción.

- 35 Puede proporcionarse la cantidad de hidróxido alcalino necesaria de modo que se disponga para la reacción de una cantidad de mezcla de fusión, que contenga al menos una cantidad de hidróxido alcalino, para transformar la cantidad total de polímero. Es ventajoso, usar aquí un exceso, es decir, más de lo necesario para una reacción estequiométrica, por ejemplo al menos un 10 % en moles de hidróxido alcalino. No obstante, es preferente usar un múltiplo, por ejemplo 2, 3, 4 o incluso 10 veces o más, de la cantidad necesaria.

- 40 Otra posibilidad consiste en dosificar posteriormente hidróxido de sodio durante la reacción.

Preferentemente, la reacción se lleva a cabo en una masa fundida a una temperatura constante y con una composición constante, encontrándose la temperatura y la composición en un punto de la línea de líquidus del sistema del material.

Es ventajoso que esta temperatura varíe en un intervalo de 1 a 10 °C a lo largo de la línea de líquidus.

- 45 Preferentemente, los polímeros se usan en forma triturada.

Es ventajoso, trabajar en un sistema que esté cerrado respecto al aire ambiental.

Preferentemente, la mezcla de fusión se usa en forma de una solución saturada de carbonato alcalino en hidróxido alcalino.

Preferentemente, se usa hidróxido de sodio como hidróxido alcalino y carbonato de sodio como carbonato alcalino.

- 50 En otra forma de realización ventajosa, se usa una mezcla de fusión con composición eutéctica.

Puede usarse también una composición de masa fundida que se encuentre cerca del eutéctico.

Preferentemente, uno u otro componente de la masa fundida se encuentra en una concentración que es de hasta el 0,5 % en moles superior a la que corresponde al eutéctico.

En otra forma de realización ventajosa, se usa una mezcla de fusión en la que la proporción de carbonato de sodio en la mezcla de fusión es del 6 al 40, preferentemente del 6 al 20, en particular del 6 al 10 % en moles.

- 5 Es ventajoso establecer un gradiente de temperatura en el recipiente de reacción.

En otra forma de realización ventajosa del procedimiento según la invención, la adición del polímero que contiene oxígeno se realiza a veces en una composición de masa fundida que se encuentra por encima de la línea de líquidos, y la dosificación posterior del hidróxido alcalino empieza sólo cuando la composición de masa fundida, debido al carbonato generado, alcanza la línea de líquidos.

- 10 También es posible, durante la reacción, desplazar la composición de la mezcla de fusión aumentando la adición de hidróxido alcalino de nuevo al intervalo situado por encima de la línea de líquidos y después interrumpir la adición de hidróxido alcalino, hasta que se alcanza la línea de líquidos.

El procedimiento según la invención puede aplicarse a la transformación de polímeros y mezclas de polímeros del grupo de los poliestéres, policarbonatos, poliéteres, poliacetales, resinas epoxi, polilactonas, polilacturos, poliglicólicos, poliácridatos, polivinilacetatos, biopolímeros, madera, celulosa, lignina, cutina y pectina.

- 15 En otra forma de realización del procedimiento de la invención se usan polímeros que contienen además otros componentes tales como fibras de refuerzo, cargas, aditivos habituales o que están presentes como materiales compuestos.

- 20 En otra forma de realización del procedimiento según la invención se introduce, en particular en el uso de polímeros en los que la proporción de átomos de oxígeno y átomos de carbono es inferior a 1, el oxígeno necesario para la oxidación total de los átomos de carbono en forma libre o enlazada en la masa fundida, por debajo de la superficie de la masa fundida. En forma enlazada, el oxígeno puede añadirse también aparte o junto con los materiales de entrada por encima de la masa fundida.

- 25 El oxígeno puede introducirse en forma enlazada ventajosamente, por ejemplo, como ácido fórmico, ácido oxálico, dióxido de carbono, agua.

El procedimiento se lleva a cabo preferentemente en modo continuo.

- 30 Otro objeto de la invención es un aparato para llevar a cabo el procedimiento descrito anteriormente, que está caracterizado por un reactor (1) para alojar los reactantes y para llevar a cabo la reacción; un dispositivo (2) para mezclar la mezcla de fusión y los polímeros, el hidróxido alcalino dosificado posteriormente, así como, dado el caso, otros aditivos, un recipiente de almacenamiento (5) para alojar el hidróxido alcalino y una conducción de alimentación (4) para el reactor, un recipiente de almacenamiento (7) para alojar los polímeros y una conducción de alimentación (6) para el reactor, una conducción de descarga (8) para descargar el hidrógeno generado, un dispositivo (9) para transportar el carbonato alcalino cristalizado a través de una conducción de descarga (10) a un recipiente de almacenamiento (11) para alojar el carbonato alcalino generado, así como un dispositivo (12) para introducir gas inerte en los recipientes de almacenamiento (5) y (7), en la conducción (4) y (6), así como en el espacio del reactor (3) situado por encima de la mezcla de fusión.

Entre los recipientes de almacenamiento 5 y 7 y las conducciones 4 y 6 pueden instalarse los dispositivos de transporte tales como tornillos sin fin, ruedas celulares o guías deslizantes. El aparato presenta una conducción 13 para, dado el caso, introducir oxígeno en forma enlazada o libre por debajo de la superficie de la mezcla de fusión.

- 40 Para introducir gas inerte en las conducciones y en el espacio del reactor pueden estar previstas otras conducciones (14a - e).

La realización del procedimiento según la invención puede llevarse a cabo en un recipiente de reacción (reactor) que es estable en las condiciones de reacción con respecto a la mezcla de reacción; aquí son adecuados como materiales, en particular, aceros finos como Inconel.

- 45 El reactor puede calentarse o también enfriarse, para lo que es adecuada, por ejemplo, una camisa, a través de la que se conduce el agente de calefacción o refrigerante correspondiente. No obstante, también es posible, regular la temperatura de otro modo, por ejemplo, mediante calefacción eléctrica o mediante un sistema de recuperación del calor, con el que el calor de la reacción exotérmica se transporta como energía útil.

- 50 Es particularmente ventajoso que el sistema de calefacción o de refrigeración estén instalados de modo que en el reactor se genere un gradiente de temperatura en la mezcla de reacción de forma continua o por lotes.

Los materiales de partida necesarios para la reacción, es decir, los polímeros, el hidróxido alcalino y si es necesario también el carbonato alcalino, dado el caso, aditivos o también porcentajes de masa fundida reciclados pueden dosificarse al reactor por separado, pero también conjuntamente con una relación de mezcla apropiada. Esto puede

- llevarse a cabo a partir de los recipientes de almacenamiento correspondientes, para lo que es preciso preocuparse de que en la cámara del reactor no se produzca oxígeno al comienzo de la reacción en el espacio por encima de la superficie de la mezcla de reacción. Esto puede suceder, por ejemplo, de modo que antes del comienzo de la reacción la cámara del reactor se limpie de oxígeno mediante la introducción de gas inerte y los recipientes de almacenamiento y las conducciones se limpien con gas inerte. Los recipientes de almacenamiento se cierran a continuación conveniente respecto a la atmósfera o se desplaza de nuevo el aire que eventualmente afluye con gas inerte.
- En la reacción debe tenerse en cuenta que el polímero se pone en contacto íntimo con la mezcla de fusión. Es ventajoso que el polímero ofrezca una superficie de contacto lo más grande posible, lo que se puede conseguir triturando el artículo polimérico adecuadamente.
- Es conveniente agitar durante la reacción de un modo suficiente. No obstante, también es posible, asegurar un contacto íntimo, por ejemplo mediante la recirculación de la masa fundida. Para lograr una buena mezcla se pueden usar también mezcladores estáticos.
- Los polímeros pueden alimentarse en formas diferentes, por ejemplo, como gránulos, pellas, como material triturado, como por ejemplo paja cortada, también es posible la alimentación en forma de polvo.
- También es posible introducir el polímero en recipientes en la masa fundida, presentando los recipientes aberturas para que la masa fundida pueda alcanzar el interior del recipiente, por ejemplo, en jaulas de alambre. Con ello es posible mantener en el recipiente componentes tales como, por ejemplo, metales u otro material que no participe en la reacción, de tal modo que no se alcance con la masa fundida el carbonato alcalino depositado. Esto también es ventajoso en polímeros con densidades superiores a la de la masa fundida, con lo que éstos no se hundan rápidamente, sino que se mantienen hasta completar la reacción en la zona de reacción superior.
- Está indicado que los recipientes de almacenamiento y del espacio de la cámara del reactor situado por encima de la superficie de la masa fundida se mantengan libres de oxígeno para evitar la formación de gas fulminante y para obtener hidrógeno lo más puro posible como producto.
- En caso de que para asegurar la transformación total del carbono de los polímeros en dióxido de carbono y, por lo tanto, en carbonato de sodio, el mismo polímero no presente suficiente oxígeno, puede ser necesario, en particular para polímeros en los que la proporción entre oxígeno y carbono es inferior a 1, introducir oxígeno al sistema. Esto puede realizarse en forma de oxígeno libre o también en forma de oxígeno en forma enlazada, es decir, dosificando compuestos que proporcionen el oxígeno correspondiente para la oxidación.
- La dosificación de oxígeno libre se realiza por debajo de la superficie de la masa fundida y la dosificación del oxígeno enlazado se realiza por debajo o por encima de la superficie de la masa fundida.
- El reactor está provisto, además, de conducciones de alimentación correspondientes (4), (6), mediante las cuales se pueden dosificar el polímero y otros componentes individuales del sistema de reacción. Son adecuadas otras conducciones (14a - e) para introducir gas inerte.
- El reactor está provisto además de detectores para todos los parámetros de operación, en particular la temperatura, y contiene conducciones de alimentación para alimentar los componentes por debajo de la superficie de la masa fundida.
- Además, existe una salida para descargar el hidrógeno generado, así como conducciones para descargar el carbonato de sodio generado durante la reacción y separarlo.
- En un modo de operación en el que la densidad de la masa fundida es inferior a la del carbonato de sodio generado, el carbonato de sodio se descarga por la parte inferior del reactor temporalmente o continuamente. En sistemas en los que la densidad de la masa fundida es superior a la del carbonato de sodio generado, el carbonato de sodio se concentra en la superficie de la masa fundida y se retira del sistema mediante la purga correspondiente.
- En la figura 1 se representa un diagrama de fases de carbonato de sodio e hidróxido de sodio como ejemplo para un sistema carbonato alcalino - hidróxido alcalino. Si se opera directamente sobre la línea de líquidus, se trabaja con una solución saturada. Mediante la generación de carbonato de sodio en la línea de líquidus el sistema se empobrece en hidróxido de sodio, es decir, la cantidad de la solución saturada se reduce en caso de una composición constante y puede llevarse de nuevo al estado original mediante una dosificación posterior.
- Aumentando el contenido de hidróxido de sodio del sistema del material a temperatura constante se puede alcanzar un punto sobre la línea de líquidus en el intervalo de la solución saturada. A este respecto, no obstante, con el transcurso de la reacción se alcanza de nuevo en la masa fundida, de derecha a izquierda, debido a la adición de Na_2CO_3 , la línea de líquidus, a partir de donde puede cristalizar el Na_2CO_3 y donde es entonces necesario dosificar posteriormente hidróxido de sodio.

Para sistemas de otros carbonatos alcalinos e hidróxidos alcalinos son adecuadas proporciones similares a las que se muestran para el sistema hidróxido de sodio - carbonato de sodio.

Se sobreentiende que, por ejemplo, mediante el uso de mezclas de hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos o también coadyuvantes como sales u óxidos pueden obtenerse de modo análogo relaciones similares con las líneas de líquidos o superficies de líquidos correspondientes en sistemas ternarios o de más sustancias.

En el procesamiento, por ejemplo, de materiales compuestos reforzados con fibras de vidrio aparece con el transcurso de la reacción también una modificación, es decir, tiene lugar un desplazamiento en el diagrama de fases. Las condiciones correspondientes, es decir, la existencia de una línea de líquidos correspondiente y puntos adecuados, en los que tiene lugar la eliminación del carbonato alcalino, pueden determinarse mediante algunos ensayos previos, que se encuentran dentro de la facultad del experto.

Es posible, que por ejemplo en el procesamiento de polímeros reforzados con fibras se modifique el comportamiento de la densidad introduciendo óxido de aluminio, óxido de silicio y óxido de boro, de modo que la masa fundida presente una densidad superior a la del carbonato alcalino generado. En tal caso, lógicamente, el carbonato alcalino se retira de la superficie de la masa fundida.

Como puede deducirse del diagrama de fases hidróxido de sodio/carbonato de sodio, es posible, en el procedimiento según la invención, por ejemplo, operar de forma correspondiente a la línea de líquidos a temperaturas distintas y composiciones de masa fundida distintas. De este modo, se obtiene, aumentando la cantidad de carbonato de sodio en la masa fundida en intervalos de temperatura superiores, por ello, un medio para aumentar la velocidad de reacción para un polímero determinado durante la reacción.

También se obtiene de este modo un medio para operar a temperaturas más elevadas con un plástico especial, que es difícil de usar a temperaturas bajas.

Para la realización del procedimiento según la invención puede ser adecuado un aparato como el que se representa en la figura 2.

La invención se explicará con más detalle por medio de los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

En un reactor con agitación calentable y fabricado de acero fino se añaden carbonato de sodio (Na_2CO_3) sólido e hidróxido de sodio (NaOH) en una relación molar de 1 : 8 y se calienta durante el mezclado, hasta que se obtiene una masa fundida homogénea.

A continuación, la masa fundida se ajusta a una temperatura de 352 °C, que corresponde a la temperatura de líquidos hallada experimentalmente para esta proporción de mezcla, y se mantiene lo más cerca posible de esta temperatura, es decir, a lo sumo sólo ligeramente por encima de esta temperatura.

De la cámara de almacenamiento se añaden por porciones a la parte superior del reactor partículas trituradas de tereftalato de polietileno sólidas, obtenidas de botellas residuales, y con agitación rápida a la masa fundida. Con ello se asegura un contacto bueno de las partículas con la masa fundida.

El aire de los recipientes de almacenamiento usados se desplaza previamente con gas inerte, para procurar de este modo la mayor exclusión posible de oxígeno. También el espacio del reactor por encima de la masa fundida se mantiene ampliamente libre de oxígeno con una atmósfera de gas inerte.

La adición de gas inerte se detiene después, tras el comienzo de la verdadera reacción y de la liberación de hidrógeno.

El hidrógeno liberado durante la reacción se descarga mediante un tubo aparte. Para la formación de carbonato de sodio se consume mientras tanto hidróxido de sodio, hasta que la reacción se detiene. Ya que la masa fundida está saturada con Na_2CO_3 , el carbonato de sodio formado durante la reacción cae a la parte inferior del reactor, donde no sufre agitación, en forma de precipitado cristalino. La composición de la masa fundida permanece constante, mientras que la cantidad de la masa fundida disminuye. Después de finalizar la transformación, se separan uno de otro el carbonato de sodio cristalizado y la masa fundida de hidróxido de sodio/carbonato de sodio restante que permanece sobre el mismo.

Ejemplo 2

En un reactor con agitación, como el que se usa en el ejemplo 1, se mezclan carbonato de sodio sólido e hidróxido de sodio sólido en una relación en moles de 1 : 4 y se calienta hasta que se obtiene una masa fundida homogénea.

La mezcla se ajusta a una temperatura de 432 °C, correspondiendo esta temperatura al punto de líquidos de esta composición hallado experimentalmente. Durante la reacción, la masa fundida se mantiene en lo posible justo por encima de esta temperatura.

Desde una cámara de almacenamiento, que se mantiene en atmósfera de gas inerte se añade a la masa fundida una mezcla de tereftalato de polietileno triturado obtenido a partir de botellas de desecho y NaOH sólido en granos con una relación en peso de 1 : 4 por porciones y con agitación rápida.

5 Durante el comienzo de la reacción se mantiene sobre la masa fundida una atmósfera de gas inerte; la conducción de gas inerte se detiene, no obstante, tan pronto como la reacción se ponga en marcha. Como consecuencia de la dosificación posterior continua de granos de NaOH sólido junto con el PET sólido triturado, la composición de la masa fundida y el volumen de la masa fundida permanecen constantes, mientras que el volumen de Na_2CO_3 disminuye.

10 El carbonato de sodio formado durante la reacción se retira a intervalos temporales, coordinándose la cantidad de descarga de carbonato de sodio y la cantidad de adición de PET triturado y NaOH entre ellas de modo que el nivel de carga en el reactor permanece prácticamente constante.

Una comparación de las velocidades de reacción del ejemplo 1 y 2 muestra que ésta, en el ejemplo 2, es aproximadamente siete veces superior a la del ejemplo 1.

Ejemplo 3

15 En un reactor como el usado para los ejemplos 1 y 2, se realiza la alimentación de los materiales de partida tereftalato de polietileno triturado e hidróxido de sodio desde cámaras de almacenamiento separadas. A este respecto, ambas corrientes de material se calientan en cada caso previamente. El NaOH se calienta hasta su punto de fusión, de modo que se puede dosificar en forma líquida.

20 En una variante, los materiales de partida se alimentan al reactor por encima de la superficie de la mezcla de reacción, de tal modo que llegan a caer libremente en la mezcla de reacción.

En otra variante, ambas corrientes se alimentan por debajo de la superficie de la mezcla de fusión directamente a la masa fundida. La cristalización y precipitación del carbonato de sodio formado se aceleran aplicando un gradiente de temperatura en el reactor. A este respecto, la parte inferior de la masa fundida se mantiene a una temperatura de 320 °C y la parte superior a una temperatura de 500 °C.

25 La retirada del carbonato de sodio formado se realiza usando un tornillo sin fin.

Ejemplo 4

30 Se mezclan conjuntamente carbonato de sodio en polvo e hidróxido de sodio en granos pequeños con una relación en moles de 6 : 94, correspondiente a la composición eutéctica y, con ello, con el punto de fusión más bajo del sistema de material. Se añade a la mezcla material de desecho finamente triturado, obtenido a partir de materiales compuestos de procedentes de la construcción y que consta de hasta un 95 % de polímeros reforzados con fibra de vidrio con un porcentaje de polímeros de aproximadamente el 75 %.

La parte restante está constituida en su mayor parte por madera y pintura.

35 Los materiales se mezclan bien y se calientan lentamente en un reactor precalentado con una tasa de calentamiento de aproximadamente 100 °C por hora hasta 580 °C de temperatura final. En cuanto se forme en el reactor una masa fundida (temperatura medida 285 °C), comienza la reacción con generación de gas.

El gas formado se descarga mediante un tubo de escape; está constituido por hidrógeno .

Durante la fase de puesta en marcha, el reactor se mantiene en atmósfera de gas inerte.

40 Con el progreso de la reacción, se forma, debido a los componentes de fibra de vidrio disueltos, tales como Al_2O_3 , SiO_2 , MgO y B_2O_3 , un sistema de varios componentes complejo con una composición variable. Los puntos de fusión, la línea de líquidus y otras propiedades físicas, por ello, se desplazan con relación al punto de fusión y las otras propiedades físicas del sistema binario Na_2CO_3 -NaOH.

45 En esta reacción, el carbonato de sodio formado se retira de la superficie de la masa fundida, ya que la masa fundida, debido a los componentes inorgánicos más pesados específicos del material compuesto, presenta una densidad más alta que la del carbonato de sodio. El carbonato de sodio reunido por encima de la masa fundida se retira a intervalos de tiempo.

Por lo demás, son objeto de la invención las enseñanzas que se divulgan en las reivindicaciones de patente 1 a 24.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para hacer reaccionar polímeros que contienen oxígeno con formación de hidrógeno y carbonatos alcalinos, caracterizado porque,
 5 se ponen en contacto íntimo polímeros que contienen átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno y, dado el caso, otros átomos,
 con una mezcla de fusión de hidróxido alcalino y carbonato alcalino, llevándose a cabo la reacción evitando un contacto directo del espacio interior del reactor usado situado por encima de la mezcla de fusión con el oxígeno atmosférico,
 10 separando el hidrógeno generado en la misma y cristalizando y separando el carbonato alcalino generado en la misma, y proporcionando en la mezcla de reacción durante la reacción al menos una cantidad de hidróxido alcalino y manteniendo una concentración de hidróxido alcalino necesaria para el comienzo y el mantenimiento de la reacción exotérmica de hidróxido alcalino con los polímeros que contienen oxígeno.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se dispone un exceso de masa fundida, de tal modo que esté presente un exceso de hidróxido alcalino con relación al polímero.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se dosifica posteriormente hidróxido alcalino.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en una masa fundida a una temperatura constante y a una composición constante, encontrándose la temperatura y la composición en un punto de la línea de líquidos del sistema del material.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura de reacción varía en un intervalo de 1 a 10 °C a lo largo de la línea de líquidos.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque los polímeros se usan en forma triturada.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque se opera en un sistema que está cerrado con relación al aire ambiental.
- 25 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque se usa una mezcla de fusión en forma de una solución saturada de carbonato alcalino en hidróxido alcalino.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque se usa hidróxido de sodio como hidróxido alcalino y carbonato de sodio como carbonato alcalino.
- 30 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque se usa una mezcla de fusión con composición eutéctica.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque se usa una composición de masa fundida que se encuentra cerca del eutéctico.
- 35 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque uno u otro componente de la masa fundida se encuentra en una concentración que es de hasta el 0,5 % en moles superior a la que corresponde al eutéctico.
13. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se usa una mezcla de fusión en la que la proporción de carbonato de sodio es del 6 al 40, preferentemente del 6 al 20, en particular del 6 al 10 % en moles.
14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-13, caracterizado porque se establece en el recipiente de reacción un gradiente de temperatura.
- 40 15. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la adición de los polímeros se realiza temporalmente a una composición de masa fundida que se encuentra por encima de la línea de líquidos y la dosificación posterior de hidróxido alcalino comienza de nuevo sólo cuando la masa fundida, debido al carbonato generado, alcanza la línea de líquidos.
- 45 16. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque durante la reacción la composición de la mezcla de fusión se desplaza, debido a la adición aumentada de hidróxido alcalino, al intervalo situado por encima de la línea de líquidos y/o se mantiene temporalmente en dicho intervalo y porque la adición de hidróxido alcalino se interrumpe hasta que se alcanza de nuevo la línea sólidos/líquidos.
17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-16, caracterizado porque para la reacción se usan polímeros o mezclas de polímeros del grupo de los poliésteres, policarbonatos, poliéteres, poliacetales, resinas

epoxi, polilactonas, polilacturos, poliglicoluros, poliacrilatos, polivinilacetato, biopolímeros, madera, celulosa, lignina, cutina y pectina.

5 18. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-17, caracterizado porque se usan polímeros que contienen además otros componentes, tales como fibras de refuerzo, cargas, aditivos habituales o están presentes como materiales compuestos.

10 19. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-18, caracterizado porque el oxígeno se añade a la masa fundida en forma libre o enlazada, en particular mediante polímeros, en los que la relación entre átomos de oxígeno y átomos de carbono es inferior a 1 y necesitan oxígeno para la oxidación total de los átomos de carbono, alimentándose el oxígeno en forma libre por debajo de la superficie de la masa fundida y alimentándose el oxígeno en forma enlazada por encima o por debajo de la superficie de la masa fundida.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el oxígeno enlazado se introduce en forma de ácido fórmico, ácido oxálico, agua o dióxido de carbono.

21. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1-20, caracterizado porque el procedimiento se realiza en modo continuo.

15 22. Dispositivo para llevar a cabo un procedimiento según una de las reivindicaciones 1-21, caracterizado porque el dispositivo comprende un reactor (1) para alojar los componentes de reacción y para llevar a cabo la reacción, así como un dispositivo (2) para mezclar o trabar el producto de reacción, un recipiente de almacenamiento (5) para alojar hidróxido alcalino, así como una conducción de alimentación (4) con el fin de alimentar el hidróxido alcalino al reactor, un recipiente de almacenamiento (7) para alojar los polímeros y una conducción de alimentación (6) para
20 alimentar los polímeros al reactor, una conducción de descarga (8) para descargar el hidrógeno generado, un dispositivo (9) para transportar el carbonato alcalino generado por medio de una conducción de descarga (10) a un recipiente de almacenamiento (11), un dispositivo (12), así como conducciones de alimentación (14a – e) para suministrar el gas inerte con el fin de desplazar el oxígeno del espacio (3) situado por encima de la superficie de la masa fundida en el reactor y de los recipientes de almacenamiento 5 y 7, así como de las conducciones
25 correspondientes 4 y 6.

23. Dispositivo según la reivindicación 22, caracterizado porque el reactor está provisto de un sistema de calefacción-refrigeración combinado, que se opera con ayuda de medios de transferencia de calor o dispositivos eléctricos y es adecuado para la recuperación del calor.

30 24. Dispositivo según la reivindicación 22 ó 23, caracterizado porque el reactor presenta una conducción de alimentación 13 con el fin de alimentar oxígeno libre o enlazado por debajo de la superficie de la masa fundida (3).

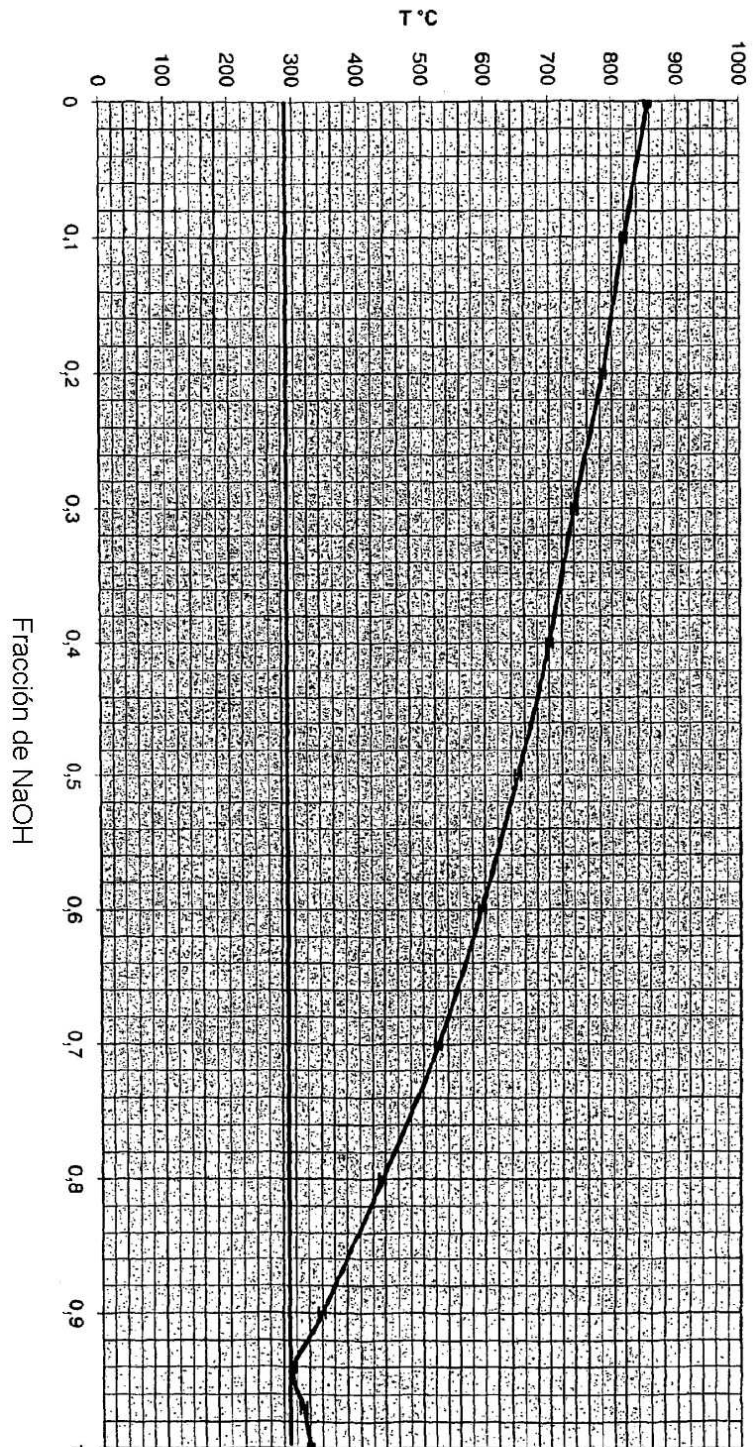
Diagrama de fases $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ 

Fig. 1

Fig. 2

