



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0038447

(51)⁷ C08G 63/82; C08G 63/183; B65D 1/00; (13) B
B65D 1/02

(21) 1-2018-06049

(22) 31/05/2017

(86) PCT/JP2017/020371 31/05/2017

(87) WO 2017/209223 07/12/2017

(30) 2016-109510 31/05/2016 JP

(45) 25/01/2024 430

(43) 25/03/2019 372A

(73) SUNTORY HOLDINGS LIMITED (JP)

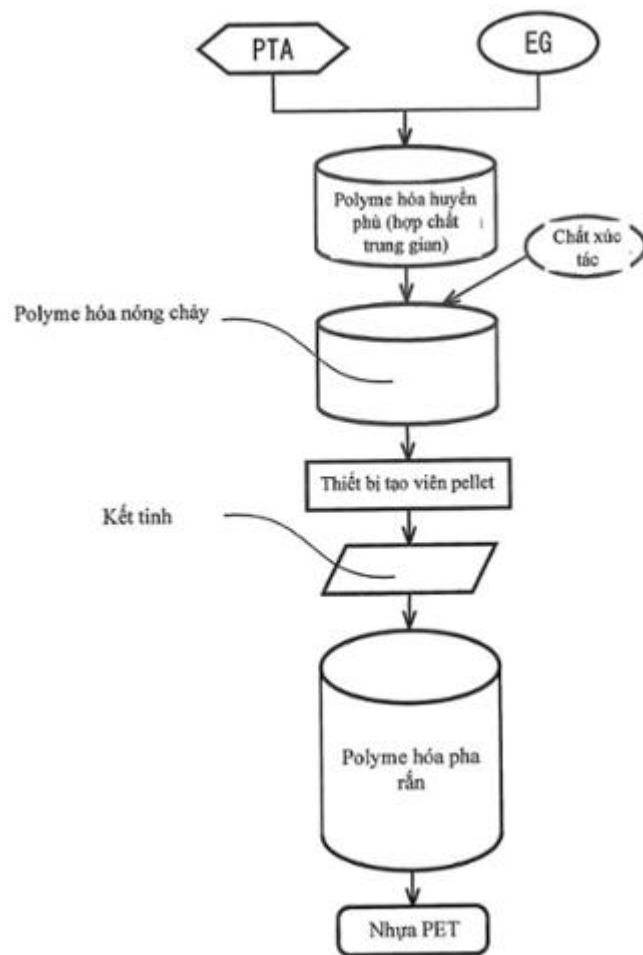
1-40, Dojimahama 2-chome, Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8203, Japan

(72) AKANUMA, Yasuhiko (JP); SUZUKI, Hideyuki (JP); KISHI, Shigenobu (JP).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT NHỰA PET SINH HỌC

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất nhựa PET sinh học thu được từ gần như 100% nguồn sinh khối, sử dụng nguyên liệu thô thu được từ nguồn sinh khối cacbon trung tính nhiều nhất có thể thay cho nguyên liệu thô thu được từ tài nguyên dầu mỏ. Etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối được polyme hóa với axit terephthalic thu được từ nguồn sinh khối khi có mặt chất xúc tác chứa hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sánag chế đề cập đến phương pháp sản xuất nhựa polyetylen terephtalat thu được từ nguồn sinh khối sử dụng hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani làm chất xúc tác, và đến phương pháp sản xuất sản phẩm PET (ví dụ, chai PET) bao gồm bước xử lý nhựa PET.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhựa polyetylen terephtalat (PET) là nhựa kết tinh gồm chủ yếu là etylen glycol và axit terephtalic và thu được bằng phản ứng trùng ngưng của chúng, và do có khả năng gia công đúc, tính chịu nhiệt, tính chịu hóa chất, độ trong suốt, độ bền cơ học và tính chất cản khí rất tốt, chúng được sử dụng ở lượng lớn làm nguyên liệu cho các vật dụng đồ uống, thực phẩm, mỹ phẩm, thuốc, chất tẩy và sản phẩm tương tự (và đặc biệt là chai PET đựng nước ngọt có ga); tuy nhiên, chúng phần lớn là thu được từ tài nguyên dầu mỏ. Trong những năm gần đây, khi chú ý đến các vấn đề về môi trường như sự ấm lên toàn cầu gây ra do sự thải ra cacbon dioxit, và sự cạn kiệt tài nguyên dầu mỏ, các giới hạn trong hoạt động công nghiệp liên quan đến môi trường đang dần trở nên nghiêm ngặt hơn và nhu cầu của thế giới đối với nhựa PET thu được từ nguồn sinh khối cacbon trung tính (sau đây được gọi là “nhựa PET sinh học”) thay cho tài nguyên dầu mỏ đang ngày một tăng.

Đã có báo cáo về phương pháp sản xuất axit polyterephtalic/sợi polyeste copolyme hóa glycol nhiều thành phần sử dụng etylen glycol thu được từ ngô (PTL 1). Tuy nhiên, nguồn sinh khối chứa các tạp chất lượng vết từ các sinh vật, như protein, cation kim loại và tương tự, trong khi tính phản ứng polyme hóa kém của chúng và độ trong suốt làm cho khó có thể làm ra các sản phẩm nhựa PET, và chưa có ví dụ thành công nào về việc sản xuất nhựa PET sinh học từ gần như 100% nguồn sinh khối đã

được biết. Trên thực tế, nhựa PET sinh học hiện có bán trên thị trường bị giới hạn ở loại trong đó khoảng 30% trọng lượng etylen glycol làm thành phần chính được sản xuất từ nguyên liệu ban đầu thu được từ mía (được biết là “nhựa PET sinh học 30”), và có nhu cầu phát triển nhựa PET sinh học với tỷ lệ các nguyên liệu ban đầu tăng thêm thu được từ nguồn sinh khối.

PTL 2 bộc lộ phương pháp sản xuất sản phẩm PET gồm bước tạo thành hoặc một trong hai hoặc cả hai thành phần etylen glycol và/hoặc axit terephthalic từ nguyên liệu gốc sinh học. Tuy nhiên, không có gì tuyệt đối được nhắc đến trong tài liệu viện dẫn về các vấn đề về tính phản ứng polyme hóa hoặc độ trong suốt, hoặc cách giải quyết các vấn đề này, để sản xuất nhựa PET thu được từ nguồn sinh khối. Ngay cả khi sản phẩm PET được bộc lộ trong tài liệu viện dẫn được sản xuất sử dụng nguyên liệu ban đầu thu được từ nguồn sinh khối với cả hai etylen glycol và axit terephthalic, vì axit isophthalic, xyclohexandimetanol, dietylen glycol, hoặc chất tương tự cũng thường được sử dụng làm thành phần copolyme hóa ngoài các thành phần chính của monoetylen glycol hoặc axit terephthalic để đem lại các tính chất chịu nhiệt cho sản phẩm PET như chai PET để đóng gói vô trùng, không thể nói rằng nhựa PET sinh học thu được từ gần như 100% nguồn sinh khối. Ví dụ, axit isophthalic, xyclohexandimetanol, dietylen glycol, hoặc tương tự trong nhựa PET chỉ bằng vài % trọng lượng (khoảng 0,1 đến 3% trọng lượng), nhưng xem đến lượng lớn của nhựa PET tiêu thụ trên toàn thế giới, ngay cả các thành phần với lượng vết trong nhựa PET cũng không thể bỏ qua. Giải pháp khả thi là sản xuất các thành phần copolyme hóa, như axit isophthalic, từ nguyên liệu ban đầu thu được từ nguồn sinh khối, nhưng điều này dẫn đến giá thành sản xuất cực cao và không có tính thực tế.

Tài liệu viện dẫn

Tài liệu sáng chế

[PTL 1] Công bố đơn sáng chế Trung Quốc số 101046007

[PTL 2] Patent Nhật số công bố 5784510

[PTL 3] Công bố đơn patent Nhật chưa xét nghiệm (Kokai) số 2002-249466

[PTL 4] Công bố đơn patent Nhật chưa xét nghiệm (Kokai) số 2004-323676

[PTL 5] Công bố đơn patent Nhật chưa xét nghiệm (Kokai) số 2006-52393

[PTL 6] Công bố đơn patent Nhật chưa xét nghiệm (Kokai) số 2007-2239

[PTL 7] Công bố đơn patent Nhật chưa xét nghiệm (Kokai) số 2008-266359

[PTL 8] Công bố đơn patent Nhật chưa xét nghiệm (Kokai) số 2008-266360

[PTL 9] Công bố đơn patent Nhật chưa xét nghiệm (Kokai) số 2010-235941

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần giải quyết

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp sản xuất nhựa PET sinh học thu được từ gần như 100% nguồn sinh khối, gồm bước sử dụng, tối đa có thể, nguyên liệu ban đầu thu được từ nguồn sinh khối cacbon trung tính thay cho nguyên liệu ban đầu thu được từ tài nguyên dầu mỏ.

Giải quyết vấn đề

Kết quả từ nghiên cứu chuyên sâu và nhiều thử nghiệm nhằm mục đích giải quyết vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã thực hiện sáng chế dựa trên việc bất ngờ thu được hiểu biết rằng bằng cách sử dụng hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani làm chất xúc tác trong bước polyme hóa giữa etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối và axit terephthalic thu được từ nguồn sinh khối, có thể tạo ra nhựa PET sinh học mà có thể sử dụng làm sản phẩm PET (đặc biệt là chai PET), mà không cần bổ sung axit isophthalic, xyclohexandimetanol, dietylen glycol, hoặc chất tương tự làm thành phần copolyme hóa.

Sáng chế là như sau.

[1] Phương pháp sản xuất nhựa PET sinh học, gồm bước polyme hóa etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối với axit terephthalic thu được từ nguồn sinh khối, khi có mặt chất xúc tác chứa hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani.

[2] Phương pháp theo mục [1], trong đó thành phần copolyme hóa không được bổ sung.

[3] Phương pháp theo mục [2], trong đó thành phần copolyme hóa là axit isophthalic, cyclohexandimetanol, hoặc dietylen glycol.

[4] Phương pháp theo mục [1], trong đó hợp chất nhôm là hợp chất nhôm hữu cơ được chọn từ nhôm axetat, nhôm lactat, nhôm clorua, nhôm hydroxit, nhôm hydroxycolorua, nhôm axetylaxetonat, axetylaxeton nhôm, nhôm oxalat, nhôm oxit hoặc alkylnhôm, hoặc sản phẩm thủy phân một phần của hợp chất nhôm hữu cơ, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

[5] Phương pháp theo mục [1], trong đó hợp chất germani là germani tetroxit, germani tetraethoxit, germani tetra-n-butoxit, germani dioxit dạng tinh thể, germani dioxit vô định hình, germani hydroxit, germani oxalat, germani clorua hoặc germani phosphit, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

[6] Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [5], trong đó nguồn sinh khối là nguyên liệu sacarit được chọn từ mía, ri đường hoặc củ cải đường, nguyên liệu tinh bột được chọn từ ngô, lúa miến, khoai tây, khoai lang, lúa mạch và sắn, nguyên liệu thu được từ loại thực vật xenluloza được chọn từ dịch sử dụng bột giấy, bã mía, gỗ vụn, dăm gỗ, vỏ khô, rơm rạ, chất xơ trái cây, vỏ hạt trái cây hoặc chùm quả rỗng, sản phẩm xơ tự nhiên hoặc sản phẩm phế thải của chúng, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

[7] Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [6], trong đó bước polyme hóa etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối và axit terephthalic thu được từ

nguồn sinh khối gồm bước tạo ra bis(β -hydroxyetyl)terephthalat (BHET) và/hoặc oligome của nó dưới dạng hợp chất trung gian bằng sự polyme hóa huyền phù của etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối và axit terephthalic thu được từ nguồn sinh khối, và trùng ngưng nóng chảy BHET thu được và/hoặc oligome của nó khi có mặt chất xúc tác.

[8] Phương pháp theo mục [7] còn gồm bước xử lý nhựa PET sinh học thu được bằng sự trùng ngưng nóng chảy thành các viên pellet và đưa chúng qua bước polyme hóa pha rắn.

[9] Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [8], trong đó độ nhớt thực (IV) của nhựa PET sinh học nằm trong khoảng từ 0,7 đến 0,85 dl/g.

[10] Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [9], trong đó nhiều hơn 97% trọng lượng các thành phần của nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.

[11] Phương pháp theo [10], trong đó nhiều hơn 99% trọng lượng các thành phần của nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.

[12] Phương pháp theo [11], trong đó nhiều hơn 99,9% trọng lượng các thành phần của nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.

[13] Phương pháp sản xuất sản phẩm PET, gồm bước cung cấp nhựa PET sinh học bằng phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ [1] đến [12], và xử lý nhựa PET sinh học thành sản phẩm PET.

[14] Phương pháp theo mục [13], trong đó sản phẩm PET là chai PET.

[15] Sử dụng chất xúc tác chứa hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani trong quá trình sản xuất nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.

[16] Sử dụng theo mục [15], trong đó thành phần copolyme hóa không được thêm vào trong quá trình sản xuất nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.

[17] Sử dụng theo mục [16], trong đó thành phần copolyme hóa là axit isophtalic, cyclohexandimetanol hoặc dietylen glycol.

[18] Sử dụng theo mục [15], trong đó hợp chất nhôm là hợp chất nhôm hữu cơ được chọn từ nhôm axetat, nhôm lactat, nhôm clorua, nhôm hydroxit, nhôm hydroxycolorua, nhôm axetylaxetonat, axetylaxeton nhôm, nhôm oxalat, nhôm oxit hoặc alkylnhôm, hoặc các sản phẩm thủy phân một phần của hợp chất nhôm hữu cơ, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

[19] Sử dụng theo mục [15], trong đó hợp chất germani là germani tetroxit, germani tetraethoxit, germani tetra-n-butoxit, germani dioxit dạng tinh thể, germani dioxit vô định hình, germani hydroxit, germani oxalat, germani clorua hoặc germani phosphit, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

[20] Sử dụng theo mục bất kỳ trong số các mục từ [15] đến [19], trong đó nguồn sinh khối là nguyên liệu sacarit được chọn từ mía, rỉ đường hoặc củ cải đường, nguyên liệu tinh bột được chọn từ ngô, lúa miến, khoai tây, khoai lang, lúa mạch và sắn, nguyên liệu thu được từ loại thực vật xenluloza được chọn từ dịch sử dụng bột giấy, bã mía, gỗ vụn, dăm gỗ, vỏ khô, rơm rạ, chất xơ trái cây, vỏ hạt quả hoặc chùm quả rỗng, sản phẩm xơ tự nhiên hoặc sản phẩm phế thải của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.

[21] Sử dụng theo mục bất kỳ trong số các mục từ [15] đến [20], trong đó việc sản xuất nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối gồm bước polyme hóa etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối và axit terephtalic thu được từ nguồn sinh khối, và bước polyme hóa etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối và axit terephtalic thu được từ nguồn sinh khối gồm việc polyme hóa huyền phù etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối và axit terephtalic thu được từ nguồn sinh khối để tạo ra bis(β -hydroxyetyl)terephtalat (BHET) và/hoặc oligome của nó ở dạng hợp chất trung gian và trùng ngưng nóng chảy bis(β -hydroxyetyl)terephtalat (BHET) thu được và/hoặc oligome của nó khi có mặt chất xúc tác.

[22] Sử dụng theo [21], trong đó việc sản xuất nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối còn gồm bước xử lý nhựa PET sinh học thu được bằng cách trùng ngưng nóng chảy thành viên pellet và đưa chúng qua bước polyme hóa pha rắn.

[23] Sử dụng theo mục bất kỳ trong số các mục từ [15] đến [22], trong đó độ nhớt thực (IV) của nhựa PET sinh học nằm trong khoảng từ 0,7 đến 0,85 dl/g.

[24] Sử dụng theo mục bất kỳ trong số các mục từ [15] đến [23], trong đó nhiều hơn 97% trọng lượng các thành phần của nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.

[25] Phương pháp theo [24], trong đó nhiều hơn 99% trọng lượng các thành phần của nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.

[26] Phương pháp theo [25], trong đó nhiều hơn 99,9% trọng lượng các thành phần của nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.

Hiệu quả của sáng chế

Theo sáng chế, được đề xuất là nhựa PET sử dụng, tối đa có thể, nguyên liệu ban đầu thu được từ nguồn sinh khối cacbon trung tính thay cho nguyên liệu ban đầu thu được từ tài nguyên dầu mỏ. Vì nhựa PET sinh học thu được theo sáng chế có các tính chất tương tự với nhựa PET thông thường thu được từ tài nguyên dầu mỏ, nó có thể được làm thành sản phẩm PET như chai PET sử dụng thiết bị hiện có, và nó có thể được đưa vào bước xử lý tái chế cùng với nhựa PET thông thường.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

FIG.1 thể hiện sơ đồ sản xuất cụ thể đối với nhựa PET sinh học theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nguồn sinh khối thường được định nghĩa là nguồn hữu cơ thu được từ sinh vật có thể làm mới, không bao gồm tài nguyên dầu mỏ. Vì nguồn sinh khối là nguyên liệu

hữu cơ, việc đốt cháy nó thải ra cacbon dioxit, nhưng cacbon thu được từ cacbon dioxit được hấp thụ từ khí quyển bởi quá trình quang hợp và quá trình tương tự trong giai đoạn phát triển của sinh vật mà là nguồn sinh khối, và do đó ngay cả khi nguồn sinh khối được sử dụng, nó được xem là “cacbon trung tính”, nghĩa là không làm tăng lượng cacbon dioxit trong khí quyển theo nghĩa chung. Trên quan điểm này, nó không phải là nguyên nhân của sự ấm lên toàn cầu do nó không làm tăng nồng độ cacbon dioxit tổng trong khí quyển. Ngoài ra, với việc quản lý phù hợp, nguồn sinh khối có thể được sử dụng mà không bị cạn kiệt, không giống như các tài nguyên hóa thạch như dầu mỏ.

Nguồn sinh khối không bị giới hạn cụ thể miễn là nó có thể tạo ra etylen glycol và/hoặc axit terephthalic, và nó có thể là nguồn sinh khối phế thải (ví dụ, giấy, phân hoặc nước tiểu của vật nuôi, nguyên liệu từ thức ăn bỏ đi, phế liệu xây dựng, dịch đen, bùn nước thải hoặc chất thải thực phẩm), hoặc nguồn sinh khối đã qua sử dụng (ví dụ, rơm rạ, rơm rạ lúa mỳ, trấu, phần còn lại của đất rừng, cây tài nguyên, cây làm thức ăn hoặc cây gốc tinh bột). Cụ thể, có thể nêu ra sản phẩm xơ tự nhiên và sản phẩm phế thải của nó (gồm cả sản phẩm đã qua sử dụng dư thừa), ví dụ về chúng bao gồm nguyên liệu sacarit (mía, ri đường, củ cải đường và tương tự), nguyên liệu tinh bột (ngô, lúa miến, khoai tây, khoai lang, lúa mạch, sắn và tương tự), và nguyên liệu có nguồn gốc từ loại thực vật xenluloza (dịch sử dụng bột giấy, bã mía, gỗ vụn, dăm gỗ, vỏ khô, rơm rạ, chất xơ hoa quả, vỏ hạt quả và chùm quả rỗng), cũng như sản phẩm xơ tự nhiên hoặc phế thải của nó (bao gồm sản phẩm chưa qua sử dụng, như sản phẩm nguyên vật liệu dư thừa) được lấy ví dụ làm hàng tạp hóa hoặc hàng hóa hàng ngày bao gồm bông và gai dầu (như khăn tắm, khăn tay, quần áo, búp bê nhồi bông và rèm cửa).

Etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối và axit terephthalic thu được từ nguồn sinh khối, có vai trò làm nguyên liệu ban đầu cho nhựa PET sinh học, có thể được tạo ra bằng phương pháp đã biết như phân hủy bằng nhiệt nhanh chóng, có xúc tác, điều chỉnh pha lỏng, biến đổi hóa học dựa vào chất xúc tác, thủy phân bằng axit, thủy phân

bằng enzym, phân hủy vi sinh, chuyển hóa bằng lên men, phân hủy bằng vi khuẩn hoặc xử lý hydro. Ví dụ, etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối có thể thu được, ví dụ, bằng cách lên men nguồn sinh khối để chiết etanol sinh học, chuyển hóa etanol sinh học thu được thành etylen, và chuyển hóa tiếp nó thành etylen glycol thông qua etylen oxit. Axit terephthalic thu được từ nguồn sinh khối có thể thu được, ví dụ, bằng sự phân hủy sinh khối bằng nhiệt, nhanh chóng, có xúc tác để tạo ra xylen, sau đó tách và tinh sạch và đồng phân hóa để tạo thành para-xylen, và phản ứng oxy hóa pha lỏng đối với para-xylen.

Etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối và axit terephthalic thu được từ nguồn sinh khối được polyme hóa khi có mặt chất xúc tác chứa hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani, để tạo ra nhựa PET sinh học.

Trong phương pháp sản xuất nhựa PET thông thường, chất xúc tác được sử dụng là hợp chất antimon như antimon trioxit, không đắt và có hoạt tính xúc tác rất tốt, hoặc hợp chất titan có độ an toàn và tính phản ứng cao. Tuy nhiên, khi hợp chất antimon hoặc hợp chất titan được sử dụng, chúng phải được bổ sung ở lượng lớn trong quá trình polyme hóa, và do đó hàm lượng còn lại của chúng trong nhựa PET tăng và tốc độ kết tinh cao hơn. Kết quả là, độ trong suốt bị giảm và tính chất vật lý để sử dụng làm chai (ví dụ, tính chịu nhiệt và tính chịu áp) không còn thích hợp. Do đó, trở nên cần phải bổ sung thành phần copolyme hóa, như axit isophthalic, xyclohexandimetanol, hoặc dietylen glycol, làm thành phần ức chế sự kết tinh thừa, ngoài các thành phần polyme hóa chính monoetylen glycol và axit terephthalic. Trong khi thành phần copolyme hóa, như axit isophthalic, xyclohexandimetanol, hoặc dietylen glycol, trong nhựa PET có mặt ở chỉ vài % trọng lượng (khoảng từ 0,1 đến 3% trọng lượng), xét đến lượng lớn của nhựa PET được tiêu thụ trên toàn thế giới, sẽ là rõ ràng là sự đóng góp chính đối với việc cải thiện môi trường trái đất nếu có thể tránh sử dụng nguyên liệu ban đầu thu được từ tài nguyên dầu mỏ ngay cả với các thành phần ở lượng vết. Ở đây, các tác giả

sáng chế đã đạt được hiểu biết bất ngờ là việc bổ sung thành phần copolyme hóa, như axit isophtalic, xyclohexandimetanol, hoặc dietylen glycol, trong quá trình sản xuất nhựa PET sinh học có thể được tránh bằng cách sử dụng hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani làm chất xúc tác, các chất xúc tác này có hoạt tính xúc tác tương đối cao. Thông thường, trong quá trình sản xuất nhựa PET sử dụng nguyên liệu ban đầu thu được từ tài nguyên dầu mỏ, việc sử dụng hợp chất nhôm và hợp chất germani làm chất xúc tác polyme hóa polyeste đã được biết (PTL 3 đến 9). Tuy nhiên, việc sản xuất nhựa PET sinh học thu được từ gần như 100% nguồn sinh khối bởi việc sử dụng chất xúc tác này để tránh việc phải bổ sung thành phần copolyme hóa, như axit isophtalic, xyclohexandimetanol, hoặc dietylen glycol, không được thử. Ngoài ra, được chứng minh là khi hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani được sử dụng làm chất xúc tác, sự giữ lại độ trong suốt hoặc độ nhớt thực (IV) của nhựa PET tăng lên, so với khi chất xúc tác khác như hợp chất antimon hoặc hợp chất titan được sử dụng. Các tính chất này cũng có lợi để xử lý hoặc tái chế thành sản phẩm PET.

Ví dụ về hợp chất nhôm được sử dụng trong sáng chế gồm hợp chất nhôm hữu cơ như nhôm axetat, nhôm lactat, nhôm clorua, nhôm hydroxit, nhôm hydroxyclorea, nhôm axetylaxetonat, axetylaxeton nhôm, nhôm oxalat, nhôm oxit, hoặc alkylnhôm, và sản phẩm thủy phân một phần của các chất này, không giới hạn ở các hợp chất này. Hợp chất nhôm có thể được sử dụng ở lượng sao cho hàm lượng dưới dạng nguyên tử nhôm trong nhựa thường nằm trong khoảng từ 1 đến 50ppm, tốt hơn là trong khoảng từ 3 đến 40ppm, và tối ưu nhất là trong khoảng từ 10 đến 20ppm.

Hợp chất germani được sử dụng trong sáng chế có thể là hợp chất như germani tetroxit, germani tetraethoxit, germani tetra-n-butoxit, germani dioxit dạng tinh thể, germani dioxit vô định hình, germani hydroxit, germani oxalat, germani clorua hoặc germani phosphit, không giới hạn ở các hợp chất này. Hợp chất germani có thể được sử dụng ở lượng sao cho hàm lượng dưới dạng nguyên tử germani trong nhựa thường

nằm trong khoảng từ 1ppm đến 100ppm.

Bước polyme hóa nhựa PET sinh học có thể là bước đã biết bất kỳ, nhưng gồm, như được thể hiện trên Fig.1 ví dụ, polyme hóa huyền phù etylen glycol (lỏng) thu được từ nguồn sinh khối và axit terephthalic (bột) thu được từ nguồn sinh khối, để thu được bis(β -hydroxyetyl)terephthalat (BHET) và/hoặc oligome của nó dưới dạng hợp chất trung gian, sau đó là phản ứng tách nước trong môi trường có độ chân không cao ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 270 đến 300°C khi có mặt chất xúc tác chứa hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani, để trùng ngưng nóng chảy BHET thu được. Chất xúc tác chứa hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani có thể được bổ sung vào hệ phản ứng ở giai đoạn bất kỳ của phản ứng polyme hóa. Chất xúc tác như vậy có thể được bổ sung vào hệ phản ứng ở giai đoạn bất kỳ, ví dụ, trước khi bắt đầu phản ứng este hóa hoặc transeste hóa hoặc ở giai đoạn bất kỳ của phản ứng này, hoặc ngay trước khi bắt đầu phản ứng trùng ngưng hoặc ở giai đoạn bất kỳ của phản ứng trùng ngưng. Tuy nhiên, chất xúc tác tốt hơn là được bổ sung ngay trước khi bắt đầu phản ứng trùng ngưng. Phương pháp bổ sung chất xúc tác không bị giới hạn cụ thể. Chất xúc tác có thể được bổ sung ở dạng bột hoặc nguyên chất hoặc ở dạng chất trộn loãng hoặc dung dịch dung môi như etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối. Phản ứng trùng ngưng nóng chảy có thể được tiến hành trong thiết bị phản ứng theo mẻ hoặc thiết bị phản ứng liên tục. Phản ứng trùng ngưng nóng chảy có thể được tiến hành trong một giai đoạn hoặc trong nhiều giai đoạn.

Hợp chất phospho cũng có thể được bổ sung làm chất làm ổn định để ngăn sự tạo thành màu vàng. Ví dụ về hợp chất phospho gồm axit phosphoric, este của axit phosphoric, hợp chất kiểu axit phosphonic, hợp chất kiểu axit phosphinic, hợp chất kiểu phosphin oxit, hợp chất kiểu axit phosphonous, hợp chất kiểu axit hypophosphinic, và hợp chất kiểu phosphin. Hợp chất phospho và chất xúc tác nêu trên có thể được bổ sung đồng thời hoặc riêng rẽ.

Nhựa PET sinh học thu được bằng phản ứng trùng ngưng nóng chảy có thể được ép đùn và gia công thành các viên pellet bằng thiết bị tạo pellet để thu được các pellet trong suốt.

Trong trường hợp hàm lượng axetaldehyt thấp hoặc hàm lượng trime dạng vòng thấp được yêu cầu, như đối với việc sử dụng chai đồ uống, và đặc biệt là các vật đựng được đúc thổi chịu nhiệt cho các đồ uống có hương vị nhẹ hoặc nước khoáng, polyeste thu được bằng phản ứng trùng ngưng nóng chảy theo cách này được đưa qua bước polyme hóa pha rắn. Giống như phản ứng trùng ngưng nóng chảy, phản ứng polyme hóa pha rắn có thể được tiến hành trong thiết bị theo mẻ hoặc thiết bị liên tục. Bước polyme hóa pha rắn và bước trùng ngưng nóng chảy có thể vận hành theo cách liên tục hoặc chia nhỏ. Các viên pellet được gia nhiệt trong khoảng thời gian xác định ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 100 đến 210°C, trong môi trường khí trơ hoặc dưới áp suất giảm, hoặc trong môi trường hơi nước hoặc môi trường khí trơ chứa hơi nước, để kết tinh (viên pellet trắng: để ngăn sự nóng chảy giữa các pellet trong phản ứng polyme hóa pha rắn). Sau đó, bước polyme hóa pha rắn được thực hiện trong thời gian xác định ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 190 đến 230°C, trong môi trường khí trơ hoặc dưới áp suất giảm.

Việc thực hiện polyme hóa pha rắn có thể gây ra phản ứng polyme hóa giữa các phân tử nhựa PET và làm tăng độ bền của nó. Việc thực hiện polyme hóa pha rắn cũng có thể làm giảm các tạp chất như axetaldehyt hoặc oligome dạng vòng có mặt trong nguyên liệu nhựa ban đầu.

Do đó, có thể thu được nhựa PET sinh học thu được từ gần như 100% nguồn sinh khối bằng cách tránh bổ sung thành phần copolyme hóa, như axit isophtalic, xyclohexandimetanol, hoặc dietylen glycol. Cụm từ “thu được từ gần như 100% nguồn sinh khối” nghĩa là nhiều hơn 97% trọng lượng, tốt hơn là nhiều hơn 98% trọng lượng, tốt hơn nữa là nhiều hơn 99% trọng lượng, và tối ưu là 99,9% trọng lượng các thành

phần của nhựa PET sinh học thu được là thu được từ nguồn sinh khối. Ngoài ra, nhựa PET sinh học thu được có sự giữ lại độ trong suốt và độ nhớt thực (IV) rất tốt, và rất hữu ích để làm nguyên liệu cho sản phẩm PET như chai PET.

Bằng cách xử lý nhựa PET sinh học thành sản phẩm PET bằng phương pháp đã biết, có thể tạo ra sản phẩm PET có giá trị bổ sung cao. Sản phẩm PET này bao gồm, nhưng không giới hạn ở, vật dụng đối với đồ uống, thực phẩm, mỹ phẩm, thuốc, chất tẩy và sản phẩm tương tự (và đặc biệt là chai PET đựng nước ngọt có ga), cũng như phim ảnh, băng cat-xet, và sợi quần áo như lông cừu. Ví dụ về chai PET cho nước ngọt có ga gồm chai PET chịu nhiệt, chai PET đóng gói vô trùng, chai PET chịu áp và chai PET chịu nhiệt/chịu áp.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất nhựa PET sinh học được sử dụng trong sản xuất chai PET, phương pháp này bao gồm bước polyme hóa etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối với axit terephthalic thu được từ nguồn sinh khối, khi có mặt chất xúc tác chứa hợp chất nhôm hoặc hợp chất germani, trong đó thành phần copolyme hóa không được bổ sung, và trong đó thành phần copolyme hóa là axit isophthalic, xyclohexandimetanol, hoặc dietylen glycol.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp chất nhôm là hợp chất nhôm hữu cơ được chọn từ nhôm axetat, nhôm lactat, nhôm clorua, nhôm hydroxit, nhôm hydroxycolorua, nhôm axetylaxetonat, axetylaxeton nhôm, nhôm oxalat, nhôm oxit hoặc alkylnhôm, hoặc sản phẩm thủy phân một phần của hợp chất nhôm hữu cơ, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.
3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hợp chất germani là germani tetroxit, germani tetraethoxit, germani tetra-n-butoxit, germani dioxit dạng tinh thể, germani dioxit vô định hình, germani hydroxit, germani oxalat, germani clorua hoặc germani phosphit, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.
4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó nguồn sinh khối là nguyên liệu sacarit được chọn từ mía, rỉ đường hoặc củ cải đường, nguyên liệu tinh bột được chọn từ ngô, lúa miến, khoai tây, khoai lang, lúa mạch và sắn, nguyên liệu thu được từ loại thực vật xenluloza được chọn từ dịch sử dụng bột giấy, bã mía, gỗ vụn, dăm gỗ, vỏ khô, rơm rạ, chất xơ của quả, vỏ hạt quả hoặc chùm quả rỗng, sản phẩm xơ tự nhiên hoặc sản phẩm phế thải của nó, hoặc tổ hợp bất kỳ của chúng.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó bước polyme hóa etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối và axit terephthalic thu được từ nguồn sinh khối gồm việc tạo ra bis(β -hydroxyetyl)terephthalat (BHET) và/hoặc oligome của nó dưới dạng hợp chất trung gian bằng cách polyme hóa huyền phù của

etylen glycol thu được từ nguồn sinh khối và axit terephthalic thu được từ nguồn sinh khối, và trùng ngưng nóng chảy BHET thu được và/hoặc oligome của nó khi có mặt chất xúc tác.

6. Phương pháp theo điểm 5, trong đó phương pháp này còn gồm bước xử lý nhựa PET sinh học thu được bằng cách trùng ngưng nóng chảy thành các viên pellet và đưa chúng qua bước polyme hóa pha rắn.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó độ nhớt thực (IV) của nhựa PET sinh học nằm trong khoảng từ 0,7 đến 0,85dl/g.
8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó nhiều hơn 97% trọng lượng các thành phần của nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.
9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó nhiều hơn 99% trọng lượng các thành phần của nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.
10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó nhiều hơn 99,9% trọng lượng các thành phần của nhựa PET sinh học thu được từ nguồn sinh khối.
11. Phương pháp sản xuất chai PET, phương pháp này bao gồm bước cung cấp nhựa PET sinh học thu được bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, và xử lý nhựa PET sinh học này thành sản phẩm PET.

FIG. 1

