



- (12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) 
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ 1-0048579
(51)^{2022.01} C08J 11/10; C07C 67/56; C08J 11/24; (13) B
C08J 11/16; C07C 67/40; C07C 69/82
-

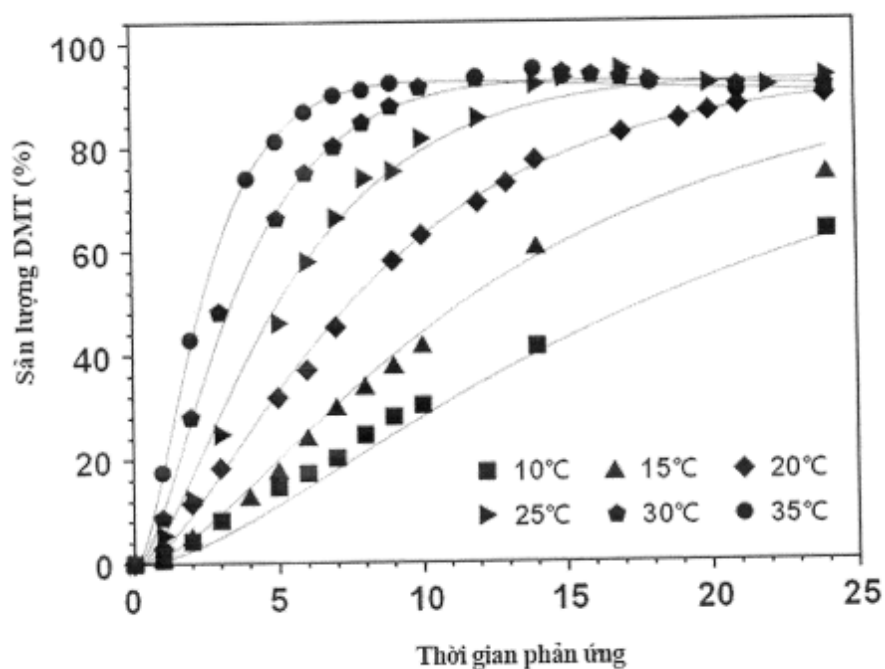
- (21) 1-2023-01358 (22) 17/09/2021
(86) PCT/KR2021/012774 17/09/2021 (87) WO2022/060153 24/03/2022
(30) 10-2020-0120240 18/09/2020 KR
(45) 25/07/2025 448 (43) 26/06/2023 423A
(73) KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY (KR)
141, Gajeong-ro Yuseong-gu Daejeon 34114, Republic of Korea
(72) CHO, Joungmo (KR); PHAM, Dinh Duong (VN); LE, Thi Hong Ngan (VN).
(74) Công ty TNHH Tư vấn Phạm Anh Nguyên (ANPHAMCO CO.,LTD.)
-

- (54) PHƯƠNG PHÁP VÀ CHẾ PHẨM KHỬ TRÙNG HỢP POLYME CHỨA NHÓM
CHỨC ESTE VÀ PHƯƠNG PHÁP TÍNH CHẾ MONOME

(21) 1-2023-01358

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp khử trùng hợp polyme có nhóm chức este, chất xúc tác để sử dụng trong phương pháp này, và chế phẩm để sử dụng trong phương pháp này. Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất phương pháp khử trùng hợp polyme có nhóm chức este bằng cách sử dụng kali cacbonat (K_2CO_3) làm chất xúc tác khử trùng hợp và rượu và dung môi phân cực không proton làm dung môi. Ngoài ra, sáng chế còn đề xuất chế phẩm dùng để khử trùng hợp polyme có nhóm chức este.

Hình 2



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp thu monome có độ tinh khiết cao bằng cách phân hủy polyme chứa nhóm chức este thành monome với sự tham gia của rượu làm chất phản ứng bằng cách thêm dung môi phân cực không proton và kali cacbonat làm chất xúc tác không đồng nhất.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất dẻo là vật liệu rẻ và bền, có ưu điểm là dễ tạo khuôn và gia công. Do đó, chất dẻo được sử dụng để sản xuất nhiều loại sản phẩm. Những ưu điểm này đã khiến mức tiêu thụ vật liệu chất dẻo trong công nghiệp và gia dụng tăng mạnh trong nhiều thập kỷ qua. Tuy nhiên, hiện nay rác thải nhựa được quản lý kém bị thải ra môi trường gây ô nhiễm môi trường. Đặc biệt, vi nhựa, là những mảnh nhỏ vỡ ra từ rác thải nhựa, di chuyển trong toàn bộ hệ sinh thái, tích tụ trong các sinh vật và cuối cùng xâm nhập vào cơ thể con người qua bụi, nước uống, thực phẩm, v.v. Hơn nữa, hơn 50% số nhựa này được sử dụng làm các sản phẩm dùng một lần như bao bì, màng nông nghiệp, đồ dùng một lần, v.v. hoặc được sử dụng làm các sản phẩm ngắn hạn bị thải bỏ trong vòng một năm kể từ khi sản xuất.

Hầu hết các loại nhựa thải bỏ đều bị ném bừa bãi vào các bãi rác thải được quy định hoặc môi trường sống tự nhiên mà khó để làm sạch một cách tự nhiên, do đó làm gia tăng mức độ ô nhiễm môi trường. Ngay cả nhựa có thể phân hủy tự nhiên hoặc có thể phân hủy sinh học cũng có thể tồn tại trong nhiều thập kỷ, tùy thuộc vào các yếu tố môi trường địa phương như mức độ tiếp xúc với tia cực tím, nhiệt độ, sự tham gia của các vi sinh vật phân hủy, v.v.

Để giải quyết vấn đề này, một số nghiên cứu đang được tiến hành để phát triển các loại nhựa mới có khả năng phân hủy trong thời gian ngắn ở điều kiện tự nhiên, để phân hủy hóa học các loại nhựa có nguồn gốc từ dầu mỏ hiện có và để tái tạo hoặc tái chế vật lý các

loại nhựa đã qua sử dụng. Những nỗ lực này nhằm giảm thiểu sự tích tụ nhựa trong môi trường hoặc giảm tác động của nhựa đối với môi trường.

Các polyme chứa nhóm chức este có khả năng biến đổi thành các monome bằng quy trình khử trùng hợp, và các cách thức phản ứng hóa học khác nhau để tạo ra các monome từ các polyme đã được tìm thấy. Về mặt lý thuyết, các monome được tạo ra qua quy trình khử trùng hợp có các đặc tính như nguyên liệu thô sạch được đưa vào phản ứng trùng hợp để tổng hợp polyme. Quy trình thủy phân, glycol phân, metanol phân và amoniac phân là những cách thức khử trùng hợp đã được sử dụng rộng rãi để tái chế polyeste trong công nghiệp. Các quy trình khử trùng hợp hóa học phức tạp khác nhau kết hợp các phương pháp đó để tận dụng các ưu điểm của từng phương pháp đã được sử dụng rộng rãi.

Sau đây, các phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este hiện có sẽ được mô tả chi tiết hơn. Trong trường hợp thủy phân, quy trình thoái hóa/phân hủy có thể tiến hành thông qua các cách thức phản ứng khác nhau với sự tham gia của axit, bazơ hoặc chất xúc tác muối kim loại. Trong trường hợp phản ứng sử dụng chất xúc tác axit, cần có nồng độ dung dịch axit sunfuric cực cao để thu được hiệu suất phản ứng cao. Đối với cách tiếp cận này, các vấn đề kinh tế phát sinh do thiết kế, vận hành và hậu xử lý được cho là nhược điểm. Trong trường hợp sử dụng bazơ và chất xúc tác muối kim loại, phản ứng phân hủy cực kỳ chậm, độ tinh khiết của sản phẩm thấp và khó thu hồi chất xúc tác. Vì vậy, phương pháp này là không hiệu quả.

Phản ứng glycol phân là phản ứng trùng hợp thêm glycol làm chất phản ứng. Ví dụ phổ biến nhất của phản ứng glycol phân là quy trình điều chế Bis(2-hydroxyetyl)terephthalat (BHET) bằng cách thêm một lượng dư etylen glycol (EG), là một trong những nguyên liệu thô của monome. Vì EG, một trong những nguyên liệu thô của PET, được sử dụng làm chất phản ứng, nên có độ dễ trộn lẫn nhiệt động học cao với các sản phẩm phản ứng. Ngoài ra, phản ứng này có thể ứng dụng trực tiếp vào dây chuyền sản xuất PET hiện có. Phản ứng glycol phân thường được thực hiện trong điều kiện hồi lưu của glycol đóng vai trò là chất phản ứng. Do quy trình phân hủy từ oligome thành monome diễn ra chậm, nên độ tinh khiết của sản phẩm có thể thấp và khó tách các monome là thành phẩm cuối ra khỏi chất phản ứng. Các chất xúc tác phản ứng được sử dụng chủ yếu là kẽm axetat và liti axetat. Các chất

xúc tác này có thể không được loại bỏ hoàn toàn trong quy trình tinh chế và vẫn còn trong sản phẩm cuối. Một kim loại độc hại, thậm chí ở một lượng nhỏ, đối với cơ thể con người có thể được chứa trong monome được tái tạo. Do đó, rất khó để tái sử dụng monome được tái tạo này cho các sản phẩm được sản xuất bằng cách nhập lại monome thu hồi, đặc biệt là thực phẩm, sản phẩm y tế và các sản phẩm gia dụng khác. Ngoài ra, mặc dù quy trình glycol phân diễn ra ở nhiệt độ cao, vì thông thường quy trình thu hồi và tinh chế được thực hiện bằng phản ứng kết tinh ở nhiệt độ thấp, nên vấn đề hạn chế là việc tiêu thụ năng lượng cao, chi phí cung cấp nhiệt cao và hiệu suất quy trình thấp.

Metanol phân hiện là một trong những ứng dụng thương mại có phạm vi rộng nhất, từ các công ty hóa chất toàn cầu đến ngành công nghiệp nhựa vừa và nhỏ. Dimethyl terephthalat (DMT) là sản phẩm đại diện có thể được sản xuất bằng quy trình metanol phân và có thể được sử dụng làm nguyên liệu thô trung gian cho quy trình khử trùng hợp để tạo các monome khác nhau (ví dụ: glycol phân). DMT có điểm sôi tương đối thấp so với các monome khác, và do đó nó có thể được sử dụng làm chất phản ứng dạng khí để sản xuất các monome diol có giá trị gia tăng cao (ví dụ: 1,4-xyclohexandimetanol). Ngoài ra, DMT dễ tinh chế nên có thể dùng làm nguyên liệu thô để trùng hợp PET đòi hỏi độ tinh khiết cao và chất lượng cao. Tuy nhiên, do sử dụng metanol làm dung môi phản ứng nên đòi hỏi điều kiện phản ứng khắc nghiệt với nhiệt độ cao và áp suất lớn. Do đó, chi phí thiết kế thiết bị là cần thiết và chi phí đầu tư cao do các quy trình hậu xử lý như thu hồi chất phản ứng và tinh chế sản phẩm là bắt buộc. Là chất xúc tác, các chất xúc tác sau đây thường được sử dụng: magie axetat, bao gồm kẽm axetat, là chất xúc tác khử trùng hợp thường được sử dụng trong các phản ứng glycol phân; coban axetat; và chất xúc tác phản ứng este hóa trao đổi có chứa kim loại nặng như chì điôxít. Tuy nhiên, những chất xúc tác này có thể gây ra các vấn đề về sức khỏe con người và các vấn đề về môi trường do lượng kim loại còn lại trong sản phẩm cuối.

Đối với phản ứng khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este, quy trình thủy phân và sự kết hợp giữa phân hủy kiềm và metanol phân đã được sử dụng rộng rãi. Cả hai phản ứng đều có vấn đề hạn chế là thời gian phản ứng kéo dài khi nhựa polyeste bị khử trùng hợp ở nhiệt độ thấp, chất lượng và số lượng sản phẩm được tạo ra bằng phản ứng không đáp ứng được mong đợi. Khi quy trình metanol phân được chọn làm cách thức phản ứng để sản xuất

monome bằng quy trình khử trùng hợp, năng suất và độ tinh khiết của DMT, là monome thành phẩm, bị ảnh hưởng rất nhiều bởi các tạp chất phản ứng như hơi ẩm và khả năng phản ứng của chất xúc tác. Để giảm tải cho quy trình tinh chế sản phẩm, cần phải có các phương pháp ức chế tác dụng phụ của phản ứng và có khả năng phản ứng cao.

Liên quan đến tình trạng kỹ thuật, Công bố đơn sáng chế Nhật Bản số 1998-278841 (tài liệu sáng chế 1) bộc lộ phương pháp thu hồi DMT và alkylen glycol với hiệu suất cao bằng cách xử lý PET thải bỏ bằng metanol. Khi thu hồi tereptalat đimetyl từ polyme polyalkylen tereptalat, metanol liên tục được đưa vào polyme nóng chảy ít nhất một phần để tạo ra tereptalat đimetyl bằng phản ứng thủy phân của polyalkylen tereptalat. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ phản ứng thủy phân trong khoảng 200°C đến 300°C và kali cacbonat được sử dụng làm chất xúc tác. Phương pháp bộc lộ trong tài liệu sáng chế có nhược điểm là tiêu thụ năng lượng cao do nhiệt độ phản ứng thủy phân rất cao.

Công bố đơn sáng chế Hàn Quốc số 10-2020-0093525 (tài liệu sáng chế 2) bộc lộ quy trình polyme hóa polyetylen tereptalat (PET). Phương pháp này bao gồm một quy trình cho PET tiếp xúc với dung môi để trương nở polyeste, dung môi chứa cồn và alkoxit với lượng dưới hệ số tỷ lượng. Tuy nhiên, vì các alkoxit được mô tả trong tài liệu sáng chế 2 là những vật liệu tương đối đắt tiền nên quy trình này không hiệu quả về mặt chi phí. Mặc dù khả năng phản ứng khử trùng hợp cao, nhưng do khả năng phản ứng của các phản ứng phụ cũng cao nên khó kiểm soát tính chọn lọc của sản phẩm cuối và các alkoxit được hòa tan trong dung môi và do đó khó phân tách.

Ngoài ra, Công bố đơn sáng chế Hoa Kỳ số 8309618 (tài liệu sáng chế 3) bộc lộ quy trình khử trùng hợp polyme có liên kết ái điện tử. Phương pháp này được đặc trưng bằng cách cho polyme tiếp xúc với thuốc thử nucleophilic với sự tham gia của hợp chất chứa guanidin. Tuy nhiên, phương pháp này không kinh tế vì chất xúc tác được sử dụng là chất xúc tác hữu cơ đồng nhất và chất xúc tác không dễ phân tách sau khi sử dụng.

Khi thực hiện phản ứng metanol phân được mô tả ở trên, trong trường hợp có thể tăng tốc độ phản ứng khử trùng hợp, sự tiêu thụ năng lượng không cao và có thể sử dụng hệ thống xúc tác thân thiện với môi trường ít độc hại hơn, quy trình này có thể được vận hành

hiệu quả và kinh tế. Ngoài ra, phản ứng metanol phân được mong đợi sẽ được sử dụng hiệu quả để tạo ra nguồn nguyên liệu tái tạo không hạn chế về chất lượng sử dụng nhờ sử dụng polyme chứa nhóm chức este tồn tại với số lượng lớn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este bổ sung metanol, phương pháp này sử dụng kali cacbonat làm chất xúc tác cho quy trình khử trùng hợp bằng phản ứng metanol phân trong khi khắc phục các vấn đề hạn chế của các giải pháp kỹ thuật của tình trạng kỹ thuật, và sử dụng hợp chất phân cực không proton làm dung môi để giảm năng lượng kích hoạt phản ứng.

Sáng chế đề xuất phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este, phương pháp sử dụng chất xúc tác muối cacbon rẻ tiền có mặt ở trạng thái không đồng nhất trong hỗn hợp phản ứng và có thể thu hồi về mặt vật lý sau phản ứng.

Sáng chế đề xuất phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este tiết kiệm năng lượng, phương pháp này có khả năng tạo ra sản phẩm mục tiêu trong điều kiện mức tiêu thụ năng lượng bằng không hoặc thấp ở mỗi giai đoạn phản ứng từ khi bắt đầu phản ứng đến quy trình tinh chế sản phẩm.

Sáng chế đề xuất phương pháp khử trùng hợp để sản xuất monome tái tạo có độc tính thấp làm nguyên liệu thô mà có thể được tái xử lý thành polyme cùng loại, sản phẩm thực phẩm, sản phẩm y tế hoặc sản phẩm gia dụng. Trong phương pháp này, hỗn hợp phản ứng không chứa kim loại nặng nguy hiểm cho cơ thể con người hoặc môi trường, do đó nồng độ các thành phần độc hại còn lại trong sản phẩm monome tinh khiết thấp.

Để đạt được một trong các mục đích trên, theo một khía cạnh của sáng chế, đề xuất phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este bằng cách cho polyme chứa nhóm chức este tiếp xúc với hỗn hợp bao gồm (1) rượu; (2) kali cacbonat (K_2CO_3) làm chất xúc tác; và (3) dung môi phân cực không proton.

Theo một phương án của sáng chế, rượu có thể là rượu mạch thẳng bậc một. Tốt hơn là, rượu là metanol.

Dung môi phân cực không proton có thể là hợp chất hữu cơ mạch thẳng hoặc mạch vòng, hợp chất hữu cơ mà một nguyên tố halogen được liên kết trực tiếp, hoặc hợp chất hữu cơ trong đó các hợp chất hữu cơ được liên kết với nhau bằng chính chúng hoặc bằng oxy. Mạch vòng có thể bao gồm vòng thơm.

Theo một phương án của sáng chế, phản ứng khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este có thể còn bao gồm bước loại bỏ hơi ẩm khỏi một hoặc nhiều nguyên liệu được chọn trong số rượu, kali cacbonat, dung môi phân cực không proton, và polyme chứa nhóm chức este, tất cả đều là nguyên liệu thô để sử dụng trong phản ứng khử trùng hợp.

Ngoài ra, theo một phương án của sáng chế, khi thực hiện phản ứng khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este, nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ 0°C đến 100°C, và phản ứng trùng hợp được thực hiện ở dạng mà không có nhiệt lượng vào từ bên ngoài hoặc nhiệt lượng ra bên ngoài hoặc được thực hiện ở dạng gia nhiệt bên ngoài hoặc làm mát bên ngoài.

Ngoài ra, theo một phương án của sáng chế, phương pháp khử trùng hợp có thể còn bao gồm bước tách nguyên liệu rắn không hòa tan khỏi hỗn hợp phản ứng thu được từ phản ứng trùng hợp bằng cách lọc hỗn hợp phản ứng.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, đề xuất phương pháp tinh chế monome thu được bằng cách khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este, phương pháp này bao gồm: gây khử hoạt tính của chất xúc tác bằng cách thêm axit hoặc nhựa trao đổi ion vào hỗn hợp phản ứng chứa monome thu được bằng phương pháp khử trùng hợp theo sáng chế; và tách hoặc thu hồi một phần hoặc hoàn toàn dung môi được sử dụng cho quy trình khử trùng hợp bằng cách lọc, chưng cất, làm bay hơi, sấy khô, chiết xuất hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của chúng.

Phương pháp tinh chế có thể bao gồm thêm bước thu hồi monome có độ tinh khiết cao bằng cách thực hiện bước làm bay hơi hoặc chưng cất hỗn hợp mà từ đó dung môi đã được loại bỏ một phần hoặc hoàn toàn.

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, đề xuất phương pháp tinh chế monome thu được bằng quy trình khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este, phương pháp này bao

gồm: thực hiện lọc, chưng cất, làm bay hơi, làm khô, chiết xuất, hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của chúng đối với hỗn hợp phản ứng chứa monome thu được bằng phương pháp khử trùng hợp theo sáng chế để tách một phần hoặc hoàn toàn hoặc thu hồi dung môi được sử dụng trong quy trình khử trùng hợp; thêm một lượng dư nước vào dung dịch mục tiêu còn lại sau khi thực hiện tách hoặc thu hồi một phần hoặc toàn bộ dung môi, để kết tinh monome; và thực hiện quy trình lọc, làm bay hơi, làm khô hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của chúng đối với monome đã kết tinh để thu được monome có độ tinh khiết cao.

Theo một khía cạnh khác nữa của sáng chế, đề xuất chế phẩm khử trùng hợp để khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este, chế phẩm bao gồm (1) rượu, (2) kali cacbonat (K_2CO_3) làm chất xúc tác, và (3) dung môi phân cực không proton.

Phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este theo sáng chế không đòi hỏi chi phí đầu tư cao do quy trình đơn giản. Ngoài ra, phương pháp khử trùng hợp có thể giảm đáng kể mức tiêu thụ năng lượng so với các quy trình thông thường vì quy trình khử trùng hợp bổ sung metanol có thể được thực hiện với năng suất cao ngay cả ở nhiệt độ thấp. Bởi các ưu điểm này, có thể thực hiện một quy trình thân thiện với môi trường, trong đó lượng khí thải cacbon đioxit giảm đáng kể.

Ngoài ra, nhiều loại chất xúc tác có thể được áp dụng cho giải pháp kỹ thuật theo sáng chế này. Đặc biệt, do sử dụng chất xúc tác có thể thu hồi, rẻ tiền và tương đối ít độc hại so với các chất xúc tác thương mại hiện có (ví dụ, kẽm axetat), nên có thể sản xuất các sản phẩm không gây nguy hiểm cho cơ thể con người, thân thiện với môi trường và tiết kiệm.

Ngoài ra, các monome có độ tinh khiết cao (nguyên liệu thô của polyme) có thể được thu hồi từ các sản phẩm được tạo ra bằng phương pháp khử trùng hợp theo sáng chế và có thể được tái sử dụng trong công nghiệp.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là phổ 1H NMR của DMT thu được bằng quy trình khử trùng hợp PET theo một ví dụ so sánh của sáng chế.

Hình 2 là sơ đồ minh họa hàm thời gian phản ứng, hiệu suất của monome được điều chế bằng quy trình metanol phân ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau, để quan sát các đặc tính của phản ứng khử trùng hợp PET được thực hiện theo ví dụ của sáng chế.

Hình 3 là biểu đồ minh họa kết quả phân tích XRD của chất xúc tác có thể được sử dụng để thực hiện quy trình metanol phân PET theo ví dụ của sáng chế, sản phẩm phụ được tạo ra bằng phản ứng, và pha rắn được thu hồi sau phản ứng.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trừ khi được định nghĩa khác đi, tất cả các thuật ngữ kỹ thuật và khoa học được sử dụng ở đây đều có nghĩa giống như nghĩa thường được hiểu bởi những người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật mà sáng chế đề cập. Nói chung, các thuật ngữ được sử dụng ở đây đã được biết đến nhiều và thường được sử dụng trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Cần hiểu rõ hơn rằng các thuật ngữ "bao gồm", "chứa" hoặc "có", khi được sử dụng trong phần mô tả này, chỉ rõ sự tham gia của một thành phần, nhưng không loại trừ sự tham gia hoặc bổ sung của một hoặc nhiều thành phần khác trừ khi ngữ cảnh rõ ràng chỉ ra khác.

Theo sáng chế, phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este đặc trưng ở chỗ cho hỗn hợp bao gồm (1) rượu, (2) kali cacbonat (K_2CO_3) làm chất xúc tác, và (3) dung môi phân cực không proton, tiếp xúc với polyme chứa nhóm chức este, bằng cách đó điều chế monome được bổ sung rượu bằng phản ứng trao đổi este. Quy trình này đơn giản và có năng suất cao và khả năng cạnh tranh về giá cao.

Phương pháp theo sáng chế là hữu ích để khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este. Polyme chứa nhóm chức este có thể là nhựa thải bỏ đơn lẻ hoặc hỗn hợp. Cụ thể, nhựa thải bỏ hỗn hợp có thể là dạng mà trong đó polyme chứa nhóm chức este có thể là polyetylen, polyetylen tỷ trọng cao, polyetylen tỷ trọng thấp, polypropylen, hoặc bất kỳ dạng kết hợp nào của chúng được trộn với polyme chứa nhóm chức este. Các polyme nói trên được trộn với polyme chứa nhóm chức este được trình bày chỉ với mục đích minh họa và không giới hạn ở những polyme này.

Ngoài ra, polyme chứa nhóm chức este có thể là polyme được tạo bằng phản ứng trùng hợp ngưng tụ của axit đicacboxylic với rượu điphenyl. Axit đicacboxylic được chọn từ nhóm bao gồm axit tereptalic, axit naphtalen đicacboxylic, axit điphenylđicacboxylic, axit điphenylđicacboxylic, axit điphenyl ete đicacboxylic, axit điphenylsulfonđicacboxylic, axit điphenoxyetandicacboxylic, axit succinic, axit adipic, axit sebacic, axit azelaic, axit decandicacboxylic, axit xyclohexandicacboxylic, axit trimetylic, axit pyromelic và hỗn hợp của chúng. Đialcohol được chọn từ nhóm bao gồm etylen glycol, trimetylen glycol, 1,2-propandirol, tetrametylen glycol, neopentyl glycol, hexametylen glycol, decan glycol, metylen glycol, đodexylen glycol, axit đocacboxylic, axit đocacboxylic, 1,4-xyclohexandimetanol, dietylen glycol, trietylen glycol, tetraetylen glycol, polyetylen glycol, đipropylen glycol, tripropylen glycol, tetrapropylen glycol, polypropylen glycol, di(tetrametylen) glycol, tri(tetra metylen) glycol, polytetrametylen glycol, pentaerythritol, 2,2-bis(4 - β -hydroxyetoxyphenyl)propan và hỗn hợp của chúng.

Ví dụ, polyme chứa nhóm chức este có thể được chọn từ nhóm bao gồm polyetylen tereptalat (PET), polypropylen tereptalat (PPT), polyglycolic hoặc axit polyglycolic (PGA), axit polylactic (PLA), polycaprolacton (PCL), polyhydroxyalkanoat (PHA), polyhydroxybutyrat (PHB), polyetylen adipat (PEA), polybutylen succinat (PBS), poly (3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) (PHBV), polybutylen tereptalat (PBT), polytrimetylen tereptalat (PTT), polyetylen natalat (PEN), vectoran và hỗn hợp của chúng.

Một trong những polyme chứa nhóm chức este phổ biến nhất là polyetylen tereptalat (PET), và nguyên liệu ban đầu để điều chế polyme là axit tereptalic hoặc dẫn xuất monome của chúng, và etylen glycol.

Polyme chứa nhóm chức este được sử dụng trong sáng chế có thể không ở trạng thái tinh khiết mà ở trạng thái không tinh khiết trong đó một vài tạp chất bị trộn lẫn. Ví dụ, ngoài polyme chứa nhóm chức este, các mảnh vụn bao gồm nhưng không giới hạn nắp chai, chất kết dính, giấy, chất lỏng còn sót lại, bụi hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của chúng có thể được sử dụng làm nguyên liệu thô sử dụng cho quy trình khử trùng hợp.

Rượu là rượu mạch thẳng bậc một. Ví dụ, metanol, etanol, propanol, butanol, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng có thể được sử dụng làm rượu.

Tỷ lệ mol của rượu với đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô chứa nhóm chức este nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5.000 và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 500.

Kali cacbonat đóng vai trò làm chất xúc tác. Kali cacbonat, được biểu thị bằng công thức K_2CO_3 , là tinh thể màu trắng có thể hòa tan trong nước. Tốt hơn là, dạng anhydrit của kali cacbonat được ưu tiên sử dụng hơn dạng hydrat. Tốt hơn là, kali cacbonat được làm khô tốt hơn trước khi sử dụng. Tỷ lệ mol của kali cacbonat với đơn vị lặp lại của polyme có thể là 0,001 hoặc hơn. Tốt hơn là tỷ lệ mol nằm trong khoảng từ 0,01 đến 10 và tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1.

Dung môi phân cực không proton là dung môi hữu cơ phân cực. Dung môi có thể có dạng mà chỉ có cấu trúc khung cơ bản của hợp chất hữu cơ, dạng mà nguyên tố halogen được liên kết trực tiếp với cấu trúc khung hoặc dạng (ví dụ: ete) mà các hợp chất hữu cơ liên kết với nhau bằng chính chúng hoặc bằng oxy. Dung môi có thể là dạng bất kỳ hoặc là kết hợp của hai hoặc nhiều dạng của các dạng được mô tả ở trên.

Dung môi phân cực không proton được sử dụng làm hợp chất pha lỏng hữu cơ có thể được sử dụng để giảm năng lượng hoạt hóa cho phản ứng phân hủy hoặc trao đổi este hóa của nhóm chức este. Dung môi phân cực không proton là dung môi không phản ứng hoặc trơ, không tham gia trực tiếp vào phản ứng. Dung môi phân cực không proton gây ra phản ứng xúc tác không đồng nhất bằng cách làm giảm độ hòa tan của chất xúc tác (kali cacbonat) so với chất phản ứng (rượu) và tốt hơn là có thể hòa tan monome được tạo ra theo phương pháp nhiệt động.

Dung môi phân cực không proton có thể là hợp chất hữu cơ ở mạch thẳng hoặc mạch vòng. Ngoài ra, dung môi có dạng mà nguyên tố halogen được liên kết trực tiếp với hợp chất hữu cơ, hoặc dạng mà hợp chất hữu cơ tự liên kết với nhau hoặc tự tác dụng hoặc tác dụng với nhau bằng oxy hoặc nitơ. Cụ thể, với vai trò là dung môi phân cực không proton, có thể sử dụng ít nhất một trong số các chất được chọn sau đây: toluen, xylen, axeton, metyletylaxeton, metylisobutylketon, axetonitril, propionitril, aminopropionitril,

metylaminopropionitril, iminodipropionitril, butylonitril, metylbutenitril, butanentril, metyletyl ete, dietyl ete, metylphenylete, etylphenylete, dimetoxybenzen, trimetoxybenzen, metoxyphenol, tetrahydrofuran, metyltetrahydrofuran, đioxan, clometan, clometan, clometan, đibenzen, và các chất tương tự đều phân cực và thể hiện độ hòa tan thấp đối với chất xúc tác muối kim loại.

Ngoài ra, tỷ lệ mol của dung môi phân cực không proton với các đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô chứa nhóm chức este nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5.000 và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 500.

Phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este theo sáng chế, có thể còn bao gồm bước loại bỏ hơi ẩm khỏi một hoặc nhiều nguyên liệu được chọn trong số rượu, kali cacbonat, dung môi phân cực không proton, và polyme chứa nhóm chức este, tất cả đều là nguyên liệu thô cho phản ứng khử trùng hợp. Ngoài ra, khi có nhiều nguyên liệu thô như phụ gia có thể được đưa vào hệ thống phản ứng khử trùng hợp, thì cũng có thể đưa vào bước loại bỏ hơi ẩm khỏi các nguyên liệu thô này.

Điều này do trong quy trình thương mại điều chế monome từ polyme chứa nhóm chức este thải bỏ, hơi ẩm có thể được đưa vào lò phản ứng thông qua nhiều cách thức khác nhau và có thể ảnh hưởng đến tính chọn lọc của sản phẩm mục tiêu cuối. Đặc biệt, trong quy trình rửa nhựa thải bỏ sau sử dụng, một lượng lớn hơi ẩm bị giữ lại trong thể tích tự do của chuỗi polyme có thể tham gia trực tiếp vào phản ứng. Trong điều kiện nhiệt độ cao, chất xúc tác thúc đẩy tốc độ phản ứng thủy phân, và do đó các sản phẩm phụ không thuận nghịch (sản phẩm thủy phân) chắc chắn được tạo ra. Để thiết kế một quy trình phản ứng hiệu quả, cần giảm lượng hợp chất sử dụng (ví dụ: dung môi và chất xúc tác), để cải thiện tốc độ phân hủy của các polyme chứa nhóm chức este và ức chế hiệu quả phản ứng thủy phân vốn là cách thức phản ứng phụ để cải thiện tính chọn lọc của các sản phẩm monome của quy trình rượu phân. Tuy nhiên, phương pháp áp dụng có chọn lọc dung môi phân cực có tính chọn lọc cao cho phản ứng sơ cấp (ví dụ như quy trình rượu phân) có tác dụng rất hạn chế và có nhiều hạn chế về hiệu quả chi phí, cấu trúc quy trình và điều kiện vận hành.

Tuy nhiên, trong phương pháp khử trùng hợp theo sáng chế, mặc dù có một lượng lớn hơi ẩm trong nguyên liệu thô, do quy trình thủy phân diễn ra chậm hơn về mặt tốc độ phản ứng so với quy trình metanol phân, nên có thể tăng đáng kể tính chọn lọc của phản ứng metanol phân bằng cách loại bỏ sơ bộ hơi ẩm khỏi nguyên liệu thô hoặc bằng cách thêm nguyên liệu hấp phụ hoặc hấp thụ hơi ẩm với tốc độ nhanh hơn nhiều so với tốc độ thủy phân.

Theo đó, việc loại bỏ hơi ẩm khỏi nguyên liệu thô dùng để khử trùng hợp có thể được thực hiện trước phản ứng khử trùng hợp polyme hoặc có thể thực hiện song song với phản ứng khử trùng hợp polyme.

Ví dụ, nguyên liệu thô polyme có thể được làm khô dưới áp suất khí quyển hoặc áp suất chân không. Ngoài ra, hơi ẩm có thể được loại bỏ bằng cách thêm nguyên liệu loại bỏ hơi ẩm vào rượu hoặc dung môi phân cực không proton được sử dụng cho phản ứng. Trong trường hợp này, nguyên liệu loại bỏ hơi ẩm có thể được lọc trước khi sử dụng hoặc có thể được sử dụng trong phản ứng phân hủy polyme mà không cần lọc. Ngoài ra, nguyên liệu loại bỏ hơi ẩm có thể được thêm vào hỗn hợp trong đó tất cả các nguyên liệu thô được trộn lẫn để loại bỏ hơi ẩm có trong nguyên liệu thô.

Trong trường hợp này, nguyên liệu loại bỏ hơi ẩm cần phải có tác dụng hấp phụ hoặc hấp thụ chọn lọc chỉ đối với hơi ẩm trong phạm vi nhiệt độ phản ứng, để ngăn sự giải hấp hơi ẩm hoặc giải phóng hơi ẩm ảnh hưởng lớn đến quy trình, và không có tác động bất lợi đến quy trình rượu phân. Ví dụ về nguyên liệu loại bỏ hơi ẩm bao gồm, nhưng không giới hạn ở rây phân tử, silica gel, vật liệu khung hữu cơ - kim loại (MOF), chất hấp phụ chứa kim loại như Na, Na_2SO_4 , KOH, Ca, CaO, CaC_2 , CaH_2 , Mg, MgSO_4 , BaO, và nhựa polyme hút ẩm. Có thể sử dụng các chất hấp phụ hoặc chất hấp thụ đã được biết đến phổ biến.

Phương pháp khử trùng hợp polyme thải bỏ chứa nhóm chức este theo sáng chế đề xuất phương pháp khử trùng hợp nhanh bằng quy trình khử trùng hợp rượu phân ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 100°C và tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10°C đến 80°C .

Kết quả là, trong phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este đề xuất trong phần mô tả của sáng chế, sự phân hủy hoàn toàn polyme có thể được tạo ra ở gần áp

suất khí quyển và gần nhiệt độ phòng. Bên cạnh đó, hệ thống phản ứng được thiết kế có kết cấu đơn giản nên chi phí đầu tư thấp hơn nhiều so với kỹ thuật truyền thống hay quy trình hiện có. Ngoài ra, có thể quản lý năng lượng hiệu quả và ổn định. Mặt khác, do giải pháp kỹ thuật khử trùng hợp theo sáng chế sử dụng chất xúc tác hòa tan trong nước, không đồng nhất, rẻ tiền, nên dễ dàng thu hồi và tái sử dụng chất xúc tác sau phản ứng. Ngoài ra, do nhiệt độ phản ứng của chính chất phản ứng được hạ thấp dưới nhiệt độ phòng, các monome được tạo bởi phản ứng có thể được thu hồi với tốc độ thu hồi cao. Ngoài ra, vì các dung môi được sử dụng có thể được đưa trở lại quy trình làm nguyên liệu thô cho nguyên liệu thô khử trùng hợp, nên có thể cải thiện tính kinh tế của quy trình tái chế.

Trong phương pháp khử trùng hợp polyme được mô tả ở trên, năng lượng cho quy trình khử trùng hợp chỉ cần từ nhiệt trộn, nhiệt hòa tan, v.v. xảy ra trong quá trình chuẩn bị dung dịch hỗn hợp cho phản ứng trùng hợp là đủ. Do đó, phương pháp này không yêu cầu các nguồn nhiệt bổ sung nạp vào trong quy trình khử trùng hợp. Trong trường hợp này, quy trình khử trùng hợp có thể được thực hiện trong lò phản ứng đoạn nhiệt. Ngoài ra, như với một số ví dụ của sáng chế, quy trình khử trùng hợp có thể được thực hiện khi sử dụng nguồn nhiệt bên ngoài.

Ngoài ra, quy trình khử trùng hợp polyme có thể được thực hiện ở áp suất khí quyển hoặc cao hơn. Cụ thể, nó có thể được thực hiện ở áp suất trong khoảng từ 1 atm đến khoảng 6,5 atm.

Ngoài ra, quy trình khử trùng hợp polyme có thể được thực hiện trong một hệ thống mở tiếp xúc với không khí xung quanh hoặc một hệ thống kín. Ngoài ra, quy trình khử trùng hợp có thể được thực hiện bằng cách hồi lưu dung môi bằng bình ngưng.

Thành phần của từng chất xúc tác và chất phản ứng được mô tả ở đây có ưu điểm là mang lại khả năng phản ứng cao, kiểm soát tạp chất hiệu quả và giảm mức tiêu thụ năng lượng so với các quy trình hiện có. Do đó, đề xuất phương pháp có khả năng cải thiện đáng kể hiệu quả hoạt động của quy trình metanol phân, tăng sản lượng của sản phẩm, giảm đáng kể năng lượng và chi phí vận hành, đồng thời tạo ra các monome có độ tinh khiết cao có giá trị gia tăng cao.

Ngoài ra, bằng các phương pháp được mô tả trong tài liệu này, ít nhất một phần polyme được sử dụng trong phản ứng có thể được chuyển đổi thành monome ở mức chất lượng cao mà có thể được tái sử dụng làm nguyên liệu thô để điều chế vật liệu polyme mới trong quá trình điều chế polyme. Thời gian phản ứng khử trùng hợp có thể khác nhau tùy thuộc vào lượng polyme được sử dụng. Tuy nhiên, trong trường hợp thực hiện phản ứng ở nhiệt độ phòng mà không cần nạp vào bất kỳ nguồn năng lượng bên ngoài nào, thì có thể thu được monome sản lượng đủ cao trong vòng 24 giờ. Ngoài ra, vì các vật liệu ngoại trừ việc chất phản ứng đều không trải qua những thay đổi hóa học nghiêm trọng nên hầu hết các vật liệu có thể được thu hồi và tái sử dụng trong quy trình.

Trong trường hợp phản ứng kết hợp theo một số ví dụ ở đây, phản ứng có thể được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng để rút ngắn thời gian phản ứng khử trùng hợp. Sự phân hủy hoàn toàn do khử trùng hợp polyme có nhóm chức este có thể kết thúc trong vòng 3 giờ phản ứng.

Phương pháp khử trùng hợp theo sáng chế có thể còn bao gồm thêm quy trình tách và loại bỏ polyme không phản ứng, sản phẩm phụ, chất xúc tác không hòa tan, và các chất tương tự khỏi dung dịch hỗn hợp phản ứng thu được từ phản ứng khử trùng hợp bằng cách lọc ra chất rắn không hòa tan trong dung dịch.

Ngoài ra, sáng chế đề xuất phương pháp tinh chế monome thu được bằng quy trình khử trùng hợp polyme có nhóm chức este.

Phương pháp tinh chế bao gồm: thêm axit hoặc nhựa trao đổi ion vào dung dịch hỗn hợp phản ứng bao gồm các monome thu được bằng phương pháp khử trùng hợp để gây bất hoạt chất xúc tác; và tách hoặc thu hồi một phần hoặc toàn bộ dung môi được sử dụng trong quy trình khử trùng hợp bằng một hoặc kết hợp tùy ý của bước lọc, chưng cất, làm bay hơi, sấy khô và chiết xuất.

Trong quá trình tách hoặc thu hồi dung môi, bước tách như lọc, chưng cất, bay hơi, sấy khô và chiết xuất có thể được thực hiện theo một hoặc nhiều bước được phân chia.

Ngoài ra, sau khi tách hoặc thu hồi một phần hoặc toàn bộ dung môi được sử dụng trong quy trình trùng hợp bằng một hoặc kết hợp các bước lọc, chưng cất, bay hơi, sấy khô

và chiết từ dung dịch hỗn hợp phản ứng bao gồm các monome thu được bằng phương pháp khử trùng hợp của sáng chế, có thể thêm một lượng dư nước khử ion vào dung dịch còn lại và dung dịch được giữ nguyên ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phòng trong một thời gian dài. Ở bước này, quá trình kết tinh lại của DMT, là monome, xảy ra. Tiếp theo, quá trình phân tách vật lý như lọc, bay hơi và sấy khô được thực hiện để thu sản phẩm mục tiêu. Trong bước lọc, nước khử ion có thể được thêm vào bánh lọc để làm sạch thêm và các mẫu được làm ẩm thu được có thể được thu thập dưới dạng sản phẩm mục tiêu cuối bằng quá trình làm khô dung môi bằng cách bay hơi hoặc chưng cất.

Axit vô cơ có thể được thêm vào dịch lọc để các thành phần trong dịch lọc được kết tủa dưới dạng muối và các monome như mono-metyl terephthalat (MMT) và axit terephthalic (TPA) có thể được thu hồi dưới dạng sản phẩm phụ. Thay vì lọc hỗn hợp phản ứng, hỗn hợp phản ứng có thể được ly tâm để tách thành pha lỏng và pha rắn.

Sáng chế đề xuất chế phẩm khử trùng hợp polyme có nhóm chức este. Chế phẩm bao gồm (1) rượu, (2) kali cacbonat (K_2CO_3) làm chất xúc tác và (3) dung môi phân cực không proton. Bằng cách cho chế phẩm này tiếp xúc với polyme có nhóm chức este, polyme có thể dễ dàng bị phân hủy ngay cả ở nhiệt độ thấp bằng phản ứng este hóa trao đổi.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết tham chiếu đến các ví dụ và ví dụ so sánh. Cần lưu ý rằng các ví dụ và ví dụ so sánh chỉ được trình bày với mục đích minh họa và không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của sáng chế.

Nguyên liệu thô 1 (Nguyên liệu thô Polyme có nhóm chức Este)

Là nguyên liệu polyme có nhóm chức este, các chai phế thải làm bằng polyetylen terephthalat được nghiền thành các mảnh vụn có diện tích từ 1 cm^2 trở xuống.

Ví dụ 1:

Trên 1g polyme nguyên liệu thô được điều chế theo Nguyên liệu thô 1, có 22,1g (tương đương với số mol, gấp 50 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu) của diclometan (Samchun Chemicals Co., Ltd.; độ tinh khiết 99,5%), 8,32 g (tương đương với

số mol metanol, gấp 50 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu) của metanol (Samchun Chemicals Co., Ltd.; 99,9%) và 0,144 g (tương đương với số mol kali cacbonat, gấp 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu) của K_2CO_3 (kali cacbonat; Sigma-Aldrich, thuốc thử ACS) làm chất xúc tác được thêm vào bình phản ứng 50 ml. Ngoài ra, nước cất 2 lần được thêm vào để điều chỉnh hơi ẩm ban đầu trong chất phản ứng. Hơi ẩm ban đầu là 0,4 mol so với 1 mol đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu. Máy khuấy từ được sử dụng để khuấy hỗn hợp với tốc độ 500 vòng/phút ở $25^\circ C$ ở áp suất khí quyển trong 24 giờ.

Sau phản ứng, hỗn hợp phản ứng được lọc sơ cấp và tách thành dịch lọc sơ cấp và pha rắn không tan. Dịch lọc sơ cấp chứa dung môi hữu cơ, một phần K-MMT, là muối kali của dimethyl terephthalat (DMT), 1-(2-hydroxyethyl)4-methyl terephthalat (HEMT), ethylenglycol, và monomethyl terephthalat (MMT),... Pha rắn không hòa tan bao gồm chủ yếu là PET chưa phản ứng, chất xúc tác K_2CO_3 và muối kali K-MMT và K-TPA của monomethyl terephthalat (MMT) và axit terephthalic (TPA), v.v.

Một lượng nhỏ (50 mg hoặc ít hơn) của dịch lọc sơ cấp được thu và chuẩn bị làm mẫu. Sự phân bố và nồng độ của từng thành phần của mẫu được phân tích bằng sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC, Younglin YL 3000 với cột C18 ($250 \times 4,5$ mm) và máy dò UV ($\lambda = 254$ nm)). Đối với phân tích HPLC, một dung dịch hỗn hợp trong đó metanol và nước được trộn theo tỷ lệ thể tích 70:30 được sử dụng làm pha di động và tổng tốc độ dòng chảy được duy trì ở mức 0,7 ml/phút.

Hầu hết các dung môi (diclometan và metanol) có trong dịch lọc sơ cấp (a) đã được chuẩn bị trước được loại bỏ bằng thiết bị bốc hơi quay. Thành phần của hỗn hợp mà từ đó các dung môi đã được loại bỏ bằng cách bay hơi được pha loãng với dung môi pha di động và được phân tích định lượng bằng HPLC, và đã xác nhận rằng không xảy ra hiện tượng thất thoát monome (DMT).

Nước cất được bổ sung vào dịch lọc sơ cấp (a), và được bảo quản ở nhiệt độ $4^\circ C$ hoặc thấp hơn trong 12 giờ. Kết tủa thu được được thu bằng quá trình lọc và sấy khô. Kết quả là thu được các hạt tinh thể màu trắng 1 (Mẫu 1).

Quy trình mô tả ở trên được lặp lại để chuẩn bị dịch lọc (a). Axit clohydric (35%, Sigma-Aldrich) với lượng tương ứng với đương lượng mol của K_2CO_3 được thêm vào ban đầu cho phản ứng được thêm vào dịch lọc (a), và hỗn hợp này được khuấy ở tốc độ 500 vòng/phút trong 2 giờ bằng máy khuấy từ để lấy mẫu (b).

Quy trình mô tả ở trên được lặp lại để chuẩn bị dịch lọc (a). Tiếp theo, 100 mg nhựa trao đổi cation (Sigma-Aldrich, Amberlyst 15, dạng khô) được thêm vào dịch lọc (a). Hỗn hợp này được khuấy ở tốc độ 500 vòng/phút trong 2 giờ bằng máy khuấy từ và nhựa trao đổi ion được chiết xuất để chuẩn bị mẫu (c) được tinh chế.

Từng mẫu trong số (b) và (c) được gia nhiệt đến 150°C trong điều kiện chân không (≤ 1 torr), và sau đó các sản phẩm có điểm sôi thấp được tách thành sản phẩm chưng cất bằng quá trình chưng cất đơn giản. Sản phẩm chưng cất thu được được rửa bằng nước cất và sấy khô ở 80°C trong 24 giờ bằng máy sấy chân không. Do đó, các hạt tinh thể màu trắng thu được là Mẫu 2 và Mẫu 3.

Các mẫu (hạt tinh thể màu trắng) từ 1 đến 3 được phân tích định lượng bằng HPLC. Kết quả cho tất cả các mẫu cho thấy thu được DMT có độ tinh khiết cao (độ tinh khiết > 99,9%).

Nước được thêm vào pha rắn không hòa tan thu được bằng quá trình lọc sơ cấp, và hỗn hợp thu được được lọc lần thứ hai để thu polyetylen terephthalat chưa phản ứng. Dung dịch nước axit clohydric được thêm vào dịch lọc thứ cấp để lần lượt chuyển đổi K-MMT và K-TPA thành MMT và TPA. Cấu trúc hóa học chính xác của từng TPA và MMT được xác định bằng $^1\text{H-NMR}$, EI-MS, v.v. và độ tinh khiết được xác định bằng HPLC.

Tỷ lệ chuyển đổi của PET, sản lượng DMT, sản lượng HEMT, sản lượng TPA và sản lượng MMT được tính bằng các công thức được mô tả bên dưới.

$$\text{Tỷ lệ chuyển đổi PET} = (M_o - M)/M_o \text{ (Công thức 1)}$$

$$\text{Sản lượng DMT} = (N_{\text{DMT}}/N_o) \times 100\% \text{ (Công thức 2)}$$

$$\text{Sản lượng HEMT} = (N_{\text{HEMT}}/N_o) \times 100\% \text{ (Công thức 3)}$$

$$\text{Sản lượng MMT} = (N_{\text{MMT}}/N_o) \times 100\% \text{ (Công thức 4)}$$

Sản lượng TPA = $(N_{\text{TPA}}/N_0) \times 100\%$ (Công thức 5)

Trong các công thức trên, M_0 là khối lượng polyme nguyên liệu ban đầu, M là khối lượng polyme chưa phản ứng,

N_0 là số mol của các đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu ban đầu (PET) và N_{DMT} , N_{HEMT} , N_{MMT} , và N_{TPA} lần lượt là số mol của DMT, HEMT, MMT và TPA được sản xuất.

Một lượng nhỏ (50 mg hoặc ít hơn) của hỗn hợp phản ứng được lấy mẫu cho từng khoảng thời gian trong quá trình phản ứng, hỗn hợp phản ứng thu được được pha loãng 1000 lần với dung dịch hỗn hợp có cùng thành phần với pha động HPLC để chuẩn bị mẫu phân tích. HPLC được sử dụng để phân tích định lượng nồng độ của từng sản phẩm, đồng thời tính toán tỷ lệ chuyển đổi polyme và sản lượng của từng sản phẩm.

Ví dụ 2:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 15,09g (tương đương với số mol axeton, gấp 50 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) axeton đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì điclotetan được sử dụng trong Ví dụ 1.

Ví dụ 3:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 10,67g (tương đương với số mol axetonitril, gấp 50 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của axetonitril đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì điclotetan được sử dụng trong Ví dụ 1.

Ví dụ 4:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 18,75g (tương đương với số mol của tetrahydrofuran, gấp 50 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu) của tetrahydrofuran đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì điclotetan được sử dụng trong Ví dụ 1.

Ví dụ 5:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 31,03g (tương đương với số mol clorofom, gấp 50 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của clorofom đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì điclotetan được sử dụng trong Ví dụ 1.

Ví dụ 6:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 29,26g (tương đương với số mol của clobenzen, gấp 50 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của clobenzen đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì điclotetan được sử dụng trong Ví dụ 1.

Ví dụ 7:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 6, ngoại trừ việc 43,89g (tương đương với số mol của clobenzen, gấp 75 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của clobenzen đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 8:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 6, ngoại trừ việc 0,216g (tương đương với số mol của K_2CO_3 , là 0,3 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của K_2CO_3 đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 9:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 6, ngoại trừ việc sử dụng 0,5g polyme nguyên liệu thô được điều chế theo Nguyên liệu thô 1. (Trong trường hợp này, số mol của dung môi gấp 100 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô và số mol của chất xúc tác gấp 0,4 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô.)

Ví dụ 10:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 4, ngoại trừ việc sử dụng 0,5g polyme nguyên liệu thô được điều chế theo Nguyên liệu thô 1. (Trong trường hợp này, số mol của dung môi gấp 100 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô và số mol của chất xúc tác gấp 0,4 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô.)

Ví dụ 11:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng 0,5g polyme nguyên liệu thô được điều chế theo Nguyên liệu thô 1 và 28,11g anisole được sử dụng thay cho điclotetan. (Trong trường hợp này, số mol của dung môi gấp 100 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô và số mol của chất xúc tác gấp 0,4 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô.)

Ví dụ 12:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc sử dụng 0,5 g polyme nguyên liệu thô được điều chế theo Nguyên liệu thô 1 và 23,95 g toluen được sử dụng thay cho điclotetan. (Trong trường hợp này, số mol của dung môi gấp 100 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô và số mol của chất xúc tác gấp 0,4 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô.)

Ví dụ 13:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 6,66g (tương đương với số mol metanol, gấp 40 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) metanol đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 14:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 5,00g (tương đương với số mol metanol, gấp 30 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) metanol đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 15:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 3,33g (tương đương với số mol metanol, gấp 20 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) metanol đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 16:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 1,67g (tương đương với số mol metanol, gấp 10 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) metanol đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 17:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 17,68g (tương đương với số mol của điclometan, gấp 40 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của điclometan đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 18:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 13,26g (tương đương với số mol của điclometan, gấp 30 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của điclometan đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 19:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 8,84g (tương đương với số mol của điclometan, gấp 20 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của điclometan đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 20:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 4,42g (tương đương với số mol của diclometan, gấp 10 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của diclometan đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 21:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,072g (tương đương với số mol của K_2CO_3 , là 0,1 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của K_2CO_3 đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 22:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,108g (tương đương với số mol của K_2CO_3 , là 0,15 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của K_2CO_3 đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 23:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,216g (tương đương với số mol của K_2CO_3 , bằng 0,3 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của K_2CO_3 đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 24:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,359g (tương đương với số mol của K_2CO_3 , là 0,5 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của K_2CO_3 đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 25:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,503g (tương đương với số mol của K_2CO_3 , là 0,7 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của K_2CO_3 đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 26:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,719g (tương đương với số mol của K_2CO_3 , là 1,0 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của K_2CO_3 đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 27:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc nhiệt độ phản ứng được đặt ở $10^\circ C$. Trong trường hợp này, thời gian phản ứng là 24 giờ. Sản lượng DMT được đo cho từng đơn vị thời gian trong phản ứng. Các kết quả được hiển thị trong hình 2.

Ví dụ 28:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 27, ngoại trừ việc nhiệt độ phản ứng được đặt ở $15^\circ C$. Trong trường hợp này, thời gian phản ứng là 24 giờ. Các kết quả đánh giá được thể hiện trong hình 2.

Ví dụ 29:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 27, ngoại trừ việc nhiệt độ phản ứng được đặt ở $20^\circ C$. Trong trường hợp này, thời gian phản ứng là 24 giờ. Các kết quả đánh giá được thể hiện trong hình 2.

Ví dụ 30:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 27, ngoại trừ việc nhiệt độ phản ứng được đặt ở $30^\circ C$. Trong trường hợp này, thời gian phản ứng là 24 giờ. Các kết quả đánh giá được thể hiện trong hình 2.

Ví dụ 31:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 27, ngoại trừ việc nhiệt độ phản ứng được đặt ở 35°C. Trong trường hợp này, thời gian phản ứng là 24 giờ. Các kết quả đánh giá được thể hiện trong hình 2.

Ví dụ 32:

Quy trình khử trùng hợp trong 9 giờ và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc nhiệt độ phản ứng được đặt ở 60°C và 29,26g clobenzen được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì diclometan.

Ví dụ 33:

Quy trình khử trùng hợp trong 9 giờ và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 32, ngoại trừ việc 18,75g THF được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì clobenzen.

Ví dụ 34:

Quy trình khử trùng hợp trong 9 giờ và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 32, ngoại trừ việc 22,90g 1,4-dioxan được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thay vì clobenzen.

Ví dụ 35:

Quy trình khử trùng hợp trong 6 giờ, quy trình khử trùng hợp trong 9 giờ và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 32, ngoại trừ việc 28,11g anisole được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì clobenzen.

Ví dụ 36:

Quy trình khử trùng hợp trong 9 giờ và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 32, ngoại trừ việc 23,95g toluen được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì clobenzen.

Ví dụ 37:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện bằng cách thay đổi các điều kiện của Ví dụ 1. Thay vì thêm nước vào chất phản ứng, 33g rây phân tử (Sigma-Aldrich, hạt MS 3Å, lưới 4-8) được thêm vào trên 1g polyme nguyên liệu thô được điều chế theo Nguyên liệu thô 1. Metanol 3g (tương đương với số mol metanol, gấp 18 lần số mol đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô), điclorometan 3g (tương đương với số mol điclorometan, gấp khoảng 6,8 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) và K_2CO_3 0,07g (tương đương với số mol K_2CO_3 , gấp 0,1 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) làm chất xúc tác được thêm vào bình phản ứng áp suất cao 50 ml. Phản ứng được thực hiện bằng cách khuấy ở tốc độ 500 vòng/phút trong 2 giờ ở 60°C.

Ví dụ 38:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 37, ngoại trừ việc 6g (tương đương với số mol của điclorometan, gấp 13,6 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của điclorometan đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 39:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 37, ngoại trừ việc 9g (tương đương với số mol của điclorometan, gấp 20,3 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của điclorometan đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 40:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 37, ngoại trừ việc 12g (tương đương với số mol của điclorometan, gấp 27 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của điclorometan đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô.

Ví dụ 41:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 38, ngoại trừ việc 100mg Na_2SO_4 được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì rây phân tử.

Ví dụ 42:

Trong ví dụ này, thứ tự bổ sung các chất phản ứng đã được thay đổi so với thứ tự trong Ví dụ 38. 3g metanol và khoảng 33mg rây phân tử được thêm vào trên 1g polyme nguyên liệu thô được điều chế theo Nguyên liệu thô 1 và khuấy ở 60°C trong 12 giờ. Sau khi chỉ loại bỏ rây phân tử khỏi hỗn hợp, 12g điclometan và 0,07g K_2CO_3 làm chất xúc tác được thêm vào. Tiếp theo, quá trình trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách tương tự.

Ví dụ 43:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 38, ngoại trừ việc polyme nguyên liệu thô được điều chế theo Nguyên liệu thô 1 được sấy khô ở nhiệt độ 80°C và mức chân không từ 3 torr trở xuống trong 12 giờ để loại bỏ hơi ẩm và rây phân tử không được sử dụng.

Ví dụ so sánh 1:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,073g (tương đương với số mol của CH_3OK , tức là 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của CH_3OK đã được thêm vào thay cho chất xúc tác K_2CO_3 .

Ví dụ so sánh 2:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,145g (tương đương với số mol triazabixyclodec, bằng 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) triazabixyclodec (TBD) được dùng làm chất xúc tác.

Ví dụ so sánh 3:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,110g (tương đương với số mol của Na_2CO_3 , tức là 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của Na_2CO_3 đã được sử dụng.

Ví dụ so sánh 4:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,087g (tương đương với số mol của NaHCO_3 , tức là 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của NaHCO_3 đã được sử dụng.

Ví dụ so sánh 5:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,085g (tương đương với số mol của CH_3COONa , tức là 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của CH_3COONa đã được sử dụng.

Ví dụ so sánh 6:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,104g (tương đương với số mol KHCO_3 , bằng 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) KHCO_3 đã được sử dụng.

Ví dụ so sánh 7:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,103g (tương đương với số mol của CH_3COOK , tức là 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu) của CH_3COOK đã được sử dụng.

Ví dụ so sánh 8:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,088 g (tương đương với số mol của MgCO_3 , tức là 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của MgCO_3 đã được sử dụng.

Ví dụ so sánh 9:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,1040g (tương đương với số mol CaCO_3 , tức là 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) CaCO_3 đã được sử dụng.

Ví dụ so sánh 10:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 0,0583g (tương đương với số mol CaO , bằng 0,2 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) CaO đã được sử dụng.

Ví dụ so sánh 11:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc điclorometan không được sử dụng.

Ví dụ so sánh 12:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 21,88g (tương đương với số mol của n-heptan, gấp 50 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của n-heptan được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì điclorometan.

Ví dụ so sánh 13:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 1, ngoại trừ việc 26,05g (tương đương với số mol của xiclohexan, gấp 50 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của xiclohexan đã được sử dụng trên 1g polyme nguyên liệu thô thay vì điclorometan.

Ví dụ so sánh 14:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ so sánh 1, ngoại trừ việc 0,146g (tương đương với số mol của CH_3OK , tức là 0,4 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô) của CH_3OK đã sử dụng.

Ví dụ so sánh 15:

Quy trình khử trùng hợp và đánh giá được thực hiện theo cách giống như trong Ví dụ 38, ngoại trừ việc không sử dụng rây phân tử.

Đặc điểm phản ứng metanol phân tùy thuộc vào việc lựa chọn chất xúc tác phản ứng.

Ví dụ so sánh 1 nhằm đánh giá hiệu suất của phản ứng metanol phân polyetylen tereptalat có bổ sung metoxit kiềm (CH_3OK), được bộc lộ dưới dạng một ví dụ trong Tài liệu sáng chế 2 (Công bố đơn đăng ký sáng chế của Hàn Quốc số 10-2020-0093525), bằng cách so sánh với hiệu suất của một ví dụ của sáng chế. Ví dụ so sánh 2 nhằm đánh giá hiệu suất của phản ứng metanol phân polyetylen tereptalat sử dụng 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD), là chất xúc tác hữu cơ làm ví dụ được bộc lộ trong Tài liệu sáng chế 3 (Bằng sáng chế Hoa Kỳ số 8.309.618), làm chất xúc tác bằng cách so sánh với hiệu suất của phản ứng metanol phân được thực hiện trong cùng điều kiện như trong một ví dụ của sáng chế ngoại trừ việc không có chất xúc tác.

Ví dụ 1 là ví dụ được trình bày để mô tả hiệu suất và hiệu quả của quá trình metanol phân theo sáng chế. Trong Ví dụ 1, kali cacbonat (K_2CO_3) được thêm vào làm chất xúc tác và DCM, là dung môi phân cực, được thêm vào để xây dựng hệ thống phản ứng. Trong các điều kiện, quá trình khử polyme của polyetylen tereptalat đã được thực hiện.

Trong một hệ thống phản ứng (Ví dụ so sánh 2) trong đó cả metoxy kali (Ví dụ so sánh 1) và TBD được thêm vào làm chất xúc tác, metoxy kali và TBD được hòa tan đồng đều trong hỗn hợp gồm metanol và dung môi, đồng thời có mặt ở pha lỏng cùng với các chất phản ứng khử trùng hợp sau phản ứng.

Mặt khác, khi kali cacbonat (K_2CO_3) được sử dụng làm chất xúc tác theo một ví dụ của sáng chế, vì kali cacbonat có độ hòa tan rất hạn chế trong một số dung môi hữu cơ bao gồm metanol, nó có thể tồn tại ở dạng chủ yếu là pha rắn không đồng nhất.

Bảng 1 cho thấy sự so sánh về hiệu suất phản ứng giữa các trường hợp sử dụng các chất xúc tác khác nhau trong các điều kiện trong đó DCM, một dung môi không phân cực không proton, được thêm vào và quy trình khử trùng hợp metanol phân của polyetylen tereptalat được thực hiện trong 24 giờ ở 25°C . Metoxy kali (Ví dụ so sánh 1) và TBD (Ví dụ so sánh 2) được sử dụng làm chất xúc tác (0,2 mol chất xúc tác trên một đơn vị mol

monome) và quy trình khử trùng hợp metanol phân được thực hiện ở 25°C trong 24 giờ, dẫn đến sự phân hủy hoàn toàn polyme. Quan sát thấy rằng sản lượng DMT cao tương ứng là 85,5% và 89,3%. Mặt khác, nồng độ HEMT, một sản phẩm trung gian, được quan sát là hơn 1% và khối lượng MMT, một sản phẩm phụ MMT sơ cấp, tương ứng cao tới 12,3% và 9,21% đối với cả hai trường hợp.

Mặt khác, trong trường hợp Ví dụ 1 sử dụng kali cacbonat (K_2CO_3) làm chất xúc tác trong cùng điều kiện như trong ví dụ so sánh, DMT thu được với sản lượng tương đối cao là 93,1% so với hai ví dụ so sánh được mô tả ở trên, nhưng sản lượng của MMT, tạp chất chính, được quan sát thấy là tương đối thấp.

Mặt khác, trong các phản ứng glycol phân sử dụng etylen glycol làm chất phản ứng, thường quan sát thấy các dime hoặc oligome ở một số nồng độ. Tuy nhiên, nhưng lượng dime và oligome có thể xác định được không được phát hiện trong tất cả các ví dụ và ví dụ so sánh của sáng chế trong đó quy trình khử trùng hợp được thực hiện bằng phản ứng metanol phân.

Phổ 1H -NMR cho sản phẩm monome (DMT) của quá trình metanol phân thu được qua phản ứng của Ví dụ 1 và quá trình rửa bỏ sung được thể hiện trên hình 1. Các cực đại sau đã được quan sát.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,03 (s, 4H), 3,88 (s, 6H)

Bảng 1. Hiệu suất quá trình metanol phân theo loại xúc tác (nhiệt độ phản ứng: 25°C, thời gian phản ứng: 24 giờ)

Ví dụ #	Loại chất xúc tác	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỷ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng (%)		
		MeOH	DCM	Chất xúc tác		DMT	HEMT	MMT
Ví dụ so sánh 1	CH_3OK	50	50	0,2	100,0	85,52	1,40	12,29

Ví dụ so sánh . 2	TBD	50	50	0,2	100,0	89,34	1,27	9,21
Ví dụ. 1	K ₂ CO ₃	50	50	0,2	100,0	93,12	1,50	4,73
TBD: 1,5,7-Triazabicyclodec-5-en, DCM: Điclometan, DMT: Đimetyl tereptalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyetyl)4-metyl tereptalat, MMT: Mono-Metyl tereptalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại								

Bảng 2 dưới đây cho thấy kết quả thí nghiệm dùng muối kim loại kiềm và muối kim loại kiềm thổ làm xúc tác.

Ví dụ so sánh từ 3 đến 8 là các ví dụ trong đó quy trình khử trùng hợp được thực hiện với việc sử dụng các dạng muối kim loại kiềm, muối kim loại kiềm thổ, v.v. khác nhau làm chất xúc tác thay vì kali cacbonat (K₂CO₃) được sử dụng làm chất xúc tác trong Ví dụ 1. Việc so sánh hiệu suất phản ứng giữa từng Ví dụ trong số các Ví dụ từ 3 đến 8 và Ví dụ 1 đã được thực hiện.

Hầu hết các muối kim loại không có hoạt tính xúc tác hoặc gần như không có phản ứng trong quá trình metanol phân PET ở nhiệt độ thấp (25°C). Tuy nhiên, thật thú vị, trong trường hợp của Ví dụ 1 trong đó kali cacbonat (K₂CO₃) được thêm vào làm chất xúc tác, đã quan sát thấy khả năng phản ứng cao và tính chọn lọc cao của các monome được tạo ra bằng phản ứng metanol phân polyetylen tereptalat.

Do đó, hệ thống phản ứng khử trùng hợp được thiết kế theo sáng chế bao gồm kali cacbonat (K₂CO₃) làm chất xúc tác. Trong hệ thống phản ứng trùng hợp theo sáng chế, phần lớn chất xúc tác còn lại ở dạng pha rắn không đồng nhất sau phản ứng. Do đó, có thể thu hồi chất xúc tác bằng cách tách vật lý và đưa chất xúc tác trở lại phản ứng.

Bảng 2. Tác dụng xúc tác của muối kim loại kiềm và muối kim loại kiềm thổ trong phản ứng metanol phân (nhiệt độ phản ứng: 25°C, thời gian phản ứng: 24 giờ)

Ví dụ .#	Loại chất xúc tác	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỉ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng (%)		
		MeOH	DCM	Chất xúc tác		DMT	HEMT	MMT
Ví dụ so sánh 3	Na ₂ CO ₃	50	50	0,2	5,67	3,15	0,47	1,50
Ví dụ so sánh 4	NaHCO ₃	50	50	0,2	1,61	1,38	0,03	0,20
Ví dụ so sánh 5	Na(OAc)	50	50	0,2	0,00	0,00	0,00	0,00
Ví dụ 1	K ₂ CO ₃	50	50	0,2	100,0	93,12	1,50	4,73
Ví dụ so sánh 6	KHCO ₃	50	50	0,2	4,37	3,51	0,36	0,50
Ví dụ so sánh 7	K(OAc)	50	50	0,2	0,40	0,32	0,01	0,05
Ví dụ so sánh 8	MgCO ₃	50	50	0,2	6,65	3,15	0,69	2,80
Ví dụ so sánh 9	CaCO ₃	50	50	0,2	7,47	4,32	0,18	2,95
Ví dụ so sánh 10	CaO	50	50	0,2	8,69	8,08	0,01	0,23
Na(OAc): CH ₃ COONa, K(OAc): CH ₃ COOK, DCM: Điclorometan, DMT: Dimetyl tereptalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyetyl)4-metyl tereptalat, MMT: Mono-Metyl tereptalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại								

So sánh đặc tính phản ứng khử trùng hợp theo loại dung môi phân cực và không phân cực được thêm vào

Bảng 3 cho thấy kết quả của quá trình metanol phân ở nhiệt độ thấp (25°C) được thực hiện để so sánh khả năng phản ứng của quy trình khử trùng hợp metanol của các polyme có các nhóm chức este khi thêm dung môi phân cực và không phân cực không proton. Ngoại trừ việc bổ sung dung môi, các điều kiện phản ứng tương tự đã được áp dụng và phản ứng được thực hiện bằng lò phản ứng mẻ kiểu thủy tinh trong 24 giờ và thành phần hợp chất được định lượng bằng phương pháp sắc ký lỏng được hiệu chuẩn trước bằng các mẫu chuẩn, sau đó tỷ lệ chuyển đổi và sản lượng của từng sản phẩm đã được tính.

Trong trường hợp quy trình metanol phân được thực hiện trong các điều kiện không thêm dung môi mà chỉ thêm metanol và chất xúc tác (Ví dụ so sánh 11), người ta thấy rằng tỷ lệ chuyển đổi thấp tới 4,5% và 3,6% sản phẩm monome thu được. Trong Ví dụ so sánh 12 và Ví dụ so sánh 13, quy trình metanol phân được thực hiện bằng cách thêm dung môi hydrocacbon mạch thẳng, không phân cực và các dung môi n-Heptan và xyclohexan là các hydrocacbon mạch vòng bão hòa. So với Ví dụ so sánh 11 trong đó không thêm dung môi, có thể thấy rằng tỷ lệ chuyển đổi thấp hơn và phản ứng metanol phân diễn ra rất ít. Điều này là do việc bổ sung dung môi làm tăng tỷ lệ pha loãng của chất phản ứng, dẫn đến giảm khả năng phản ứng.

Trong trường hợp các Ví dụ từ 1 đến 6 trong đó sử dụng dung môi phân cực không proton, quan sát thấy rằng khả năng phản ứng được cải thiện rất nhiều so với trường hợp không sử dụng dung môi không proton (Ví dụ so sánh 11) hoặc trường hợp dung môi không phân cực không proton được sử dụng (Ví dụ so sánh 12 và 13). Trong số các dung môi phân cực không proton, các hợp chất hữu cơ clo hóa có độ hòa tan rất thấp trong nước cho thấy khả năng phản ứng tương đối cao và tetrahydrofuran (THF), là một hợp chất ete vòng phân cực cao, cũng được quan sát thấy là có khả năng phản ứng cao và độ chọn lọc cao.

Ngoại trừ Ví dụ 1 trong đó DCM được sử dụng làm dung môi, phản ứng metanol phân PET ở nhiệt độ phòng không hoàn thành trong vòng 24 giờ. Tuy nhiên, sự phân hủy hoàn toàn của PET đã được quan sát thấy khi thời gian phản ứng được kéo dài.

Bảng 3. Những thay đổi về hiệu suất của phản ứng metanol phân của PET bằng cách bổ sung dung môi phân cực và không phân cực không proton (nhiệt độ phản ứng: 25°C, thời gian phản ứng: 24 giờ)

Ví dụ .#	Loại dung môi	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỷ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng (%)		
		MeO H	DCM	K ₂ CO ₃		DMT	HEMT	MMT
Ví dụ so sánh 11	-	50	-	0,2	4,52	3,57	0,94	0,00
Ví dụ so sánh 12	n-heptan	50	50	0,2	3,06	2,26	0,00	0,02
Ví dụ so sánh 13	Xyclohexan	50	50	0,2	2,92	2,58	0,00	0,00
Ví dụ 1	DCM	50	50	0,2	1000	93,12	1,50	4,73
Ví dụ 2	Axeton	50	50	0,2	24,75	16,40	1,13	7,08
Ví dụ 3	Axetonitril	50	50	0,2	31,59	20,48	0,46	9,94
Ví dụ 4	THF	50	50	0,2	56,93	48,77	0,61	7,02
Ví dụ 5	clofom	50	50	0,2	70,02	65,59	0,82	3,06
Ví dụ 6	clobenzen	50	50	0,2	58,96	48,51	0,43	9,67
THF: Tetrahydrofuran, DCM: Điclorometan, DMT: Đimetyl tereptalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyetyl)4-metyl tereptalat, MMT: Mono-Metyl tereptalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại								

[So sánh đặc tính phản ứng khử trùng hợp theo lượng nguyên liệu polyme, dung môi và chất xúc tác được sử dụng]

Bảng 4 thể hiện kết quả của phản ứng metanol phân ở nhiệt độ thấp (25°C) được thực hiện để quan sát các đặc tính phản ứng khử trùng hợp của metanol của polyme có nhóm

chức este trong trường hợp sử dụng một số dung môi phân cực không proton và thành phần của mỗi hợp chất được thêm vào là khác nhau. Các ví dụ từ 7 đến 8 là các ví dụ trong đó các điều kiện phản ứng metanol phân PET của Ví dụ 6 nêu trong Bảng 3 đã được thay đổi. Nhìn vào kết quả của Ví dụ 7, trong đó lượng dung môi phân cực không proton lớn hơn 1,5 lần so với Ví dụ 6, nhận thấy rằng tỷ lệ chuyển đổi đã tăng lên một giá trị tuyệt đối là 14,0 hoặc lớn hơn và sản lượng DMT đã tăng lên một giá trị tuyệt đối là 13,7 hoặc cao hơn.

Mặt khác, khi so sánh kết quả của Ví dụ 7 và kết quả của Ví dụ 5, trong đó clorofom được sử dụng làm dung môi hữu cơ chứa clo, trong trường hợp của Ví dụ 7, tỷ lệ chuyển đổi cao hơn nhưng sản lượng DMT thấp hơn. Điều này có nghĩa là sự phối hợp dung môi thích hợp để hạn chế tốc độ tạo sản phẩm monome là yếu tố quan trọng trong việc xây dựng hệ phản ứng nhằm nâng cao tính chọn lọc của sản phẩm cũng như khả năng phản ứng trong phản ứng khử trùng hợp.

Trong trường hợp của Ví dụ 8 trong đó lượng chất xúc tác được tăng lên gấp 1,5 lần so với Ví dụ 6, nhận thấy rằng sản lượng của sản phẩm monome thay đổi không đáng kể, nhưng tốc độ phản ứng đã được cải thiện.

Trong trường hợp của Ví dụ 9, trong đó lượng polyme nguyên liệu thô (PET) đã giảm so với Ví dụ 6, và do đó tỷ lệ pha loãng của polyme nguyên liệu thô (PET) tăng lên 2 lần, tốc độ phản ứng đã giảm đáng kể (tỷ lệ chuyển đổi giảm 13,6%) và sản lượng của sản phẩm monome giảm vừa phải hơn. Mặc dù lượng chất xúc tác được tăng lên, nhưng do lượng metanol và lượng dung môi phân cực không proton cũng tăng lên nên tỷ lệ pha loãng của nguyên liệu thô cũng tăng lên. Điều này dẫn đến hạn chế tỷ lệ chuyển đổi và sản lượng sản phẩm của phản ứng metanol phân. Điều này có nghĩa là khi tăng tỷ lệ pha loãng của dung môi, khả năng phản ứng thấp, nhưng tính chọn lọc đối với sản phẩm monome có thể tương đối cao. Do đó, khi thời gian phản ứng tăng lên để cho phép phản ứng xảy ra đủ, thì sản lượng của monome là sản phẩm cuối có thể được cải thiện. Điều này có nghĩa là việc tối ưu hóa phản ứng có thể được thực hiện bằng cách kiểm soát các biến.

Ví dụ 10 là trường hợp lượng polyme nguyên liệu thô (PET) đã giảm so với Ví dụ 4 (xem Bảng 3), trong đó THF làm dung môi phân cực không proton được sử dụng sao cho tỷ lệ pha loãng của polyme nguyên liệu thô tăng lên gấp 2. Trong các điều kiện, phản ứng metanol phân được thực hiện. Không giống như các ví dụ về sử dụng clobenzen được mô tả ở trên, trong trường hợp sử dụng THF là hợp chất ete, khi tỷ lệ nguyên liệu thô giảm xuống, khả năng phản ứng tăng lên đáng kể, đồng thời sản lượng và tính chọn lọc của sản

phẩm cũng được cải thiện đáng kể. Điều này giải thích rằng thành phần tối ưu của hợp chất thay đổi rất nhiều tùy thuộc vào loại dung môi phân cực không proton.

Mặt khác, khi phản ứng metanol phân ở nhiệt độ thấp được thực hiện trong khi sử dụng, làm dung môi, anisol (metyl phenyl ete) là hợp chất ete vòng thơm hoặc toluen là hợp chất hydrocacbon thơm có độ phân cực rất thấp, tỷ lệ khử trùng hợp tăng lên do việc bổ sung dung môi.

Bảng 4 Những thay đổi về đặc tính phản ứng metanol phân PET theo sự thay đổi thành phần của hợp chất (nhiệt độ phản ứng: 25°C, thời gian phản ứng: 24 giờ)

Ví dụ #	Loại dung môi phân cực	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỷ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng (%)		
		MeOH	Dung môi	K ₂ CO ₃		DMT	HEMT	MMT
Ví dụ 4	THF	50	50	0,2	56,93	48,77	0,61	7,02
Ví dụ 5	Cloform	50	50	0,2	70,02	65,59	0,82	3,06
Ví dụ 6	Clobenzen	50	50	0,2	58,96	48,51	0,43	9,67
Ví dụ 7	Clobenzen	50	75	0,2	73,01	62,20	0,53	10,17
Ví dụ 8	Clobenzen	50	50	0,3	78,70	64,05	0,55	13,59
Ví dụ 9	Clobenzen	100	100	0,4	45,36	41,61	0,00	3,15
Ví dụ 10	THF	100	100	0,4	89,63	82,63	0,82	5,55
Ví dụ 11	Anisol	100	100	0,4	45,10	40,14	0,84	3,31
Ví dụ 12	toluen	100	100	0,4	38,87	34,56	0,00	4,09
THF: Tetrahydrofuran, Anisol: Metyl phenyl ete, DMT: Dimetyl tereptalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyetyl)4-metyl tereptalat, MMT: Mono-Metyl tereptalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại								

[So sánh đặc tính phản ứng khử trùng hợp theo lượng nguyên liệu polyme, dung môi và chất xúc tác được sử dụng]

Bảng 4 thể hiện kết quả của phản ứng metanol phân ở nhiệt độ thấp (25°C) được thực

hiện để quan sát các đặc tính phản ứng khử trùng hợp metanol của polyme có nhóm chức este trong trường hợp sử dụng một số dung môi phân cực không proton và thành phần của mỗi hợp chất được thêm vào là khác nhau. Các ví dụ từ 7 đến 8 là các ví dụ trong đó các điều kiện phản ứng metanol phân PET của Ví dụ 6 nêu trong Bảng 3 đã được thay đổi. Nhìn vào kết quả của Ví dụ 7, trong đó lượng dung môi phân cực không proton lớn hơn 1,5 lần so với Ví dụ 6, nhận thấy rằng tỷ lệ chuyển đổi đã tăng lên một giá trị tuyệt đối là 14,0 hoặc lớn hơn và sản lượng DMT đã tăng lên một giá trị tuyệt đối là 13,7 hoặc cao hơn.

Mặt khác, khi so sánh kết quả của Ví dụ 7 và kết quả của Ví dụ 5, trong đó clorofom được sử dụng làm dung môi hữu cơ chứa clo, trong trường hợp của Ví dụ 7, tỷ lệ chuyển đổi cao hơn nhưng sản lượng DMT thấp hơn. Điều này có nghĩa là sự phối hợp dung môi thích hợp để hạn chế tốc độ tạo sản phẩm monome là yếu tố quan trọng trong việc xây dựng hệ phản ứng nhằm nâng cao tính chọn lọc của sản phẩm cũng như khả năng phản ứng trong phản ứng khử trùng hợp.

Trong trường hợp của Ví dụ 8 trong đó lượng chất xúc tác được tăng lên gấp 1,5 lần so với Ví dụ 6, nhận thấy rằng sản lượng của sản phẩm monome thay đổi không đáng kể, nhưng tốc độ phản ứng đã được cải thiện.

Trong trường hợp của Ví dụ 9, trong đó lượng polyme nguyên liệu thô (PET) đã giảm so với Ví dụ 6, và do đó tỷ lệ pha loãng của polyme nguyên liệu thô (PET) tăng lên 2 lần, tốc độ phản ứng đã giảm đáng kể (tỷ lệ chuyển đổi giảm 13,6%) và sản lượng của sản phẩm monome giảm vừa phải hơn. Mặc dù lượng chất xúc tác được tăng lên, nhưng do lượng metanol và lượng dung môi phân cực không proton cũng tăng lên nên tỷ lệ pha loãng của nguyên liệu thô cũng tăng lên. Điều này dẫn đến hạn chế tỷ lệ chuyển đổi và sản lượng sản phẩm của phản ứng metanol phân. Điều này có nghĩa là khi tăng tỷ lệ pha loãng của dung môi, khả năng phản ứng thấp, nhưng tính chọn lọc đối với sản phẩm monome có thể tương đối cao. Do đó, khi thời gian phản ứng tăng lên để cho phép phản ứng xảy ra đủ, thì sản lượng của monome là sản phẩm cuối có thể được cải thiện. Điều này có nghĩa là việc tối ưu hóa phản ứng có thể được thực hiện bằng cách kiểm soát các biến.

Ví dụ 10 là trường hợp lượng polyme nguyên liệu thô (PET) đã giảm so với Ví dụ 4 (xem Bảng 3), trong đó THF làm dung môi phân cực không proton được sử dụng sao cho tỷ lệ pha loãng của polyme nguyên liệu thô tăng lên gấp 2. Trong các điều kiện, phản ứng metanol phân được thực hiện. Không giống như các ví dụ về sử dụng clobenzen được mô tả ở trên, trong trường hợp sử dụng THF là hợp chất ete, khi tỷ lệ nguyên liệu thô giảm

xuống, khả năng phản ứng tăng lên đáng kể, đồng thời sản lượng và tính chọn lọc của sản phẩm cũng được cải thiện đáng kể. Điều này giải thích rằng thành phần tối ưu của hợp chất thay đổi rất nhiều tùy thuộc vào loại dung môi phân cực không proton.

Mặt khác, khi phản ứng metanol phân ở nhiệt độ thấp được thực hiện trong khi sử dụng, làm dung môi, anisol (metyl phenyl ete) là hợp chất ete vòng thơm hoặc toluen là hợp chất hydrocarbon thơm có độ phân cực rất thấp, tỷ lệ khử trùng hợp tăng lên do việc bổ sung dung môi.

Bảng 4 Những thay đổi về đặc tính phản ứng metanol phân PET theo sự thay đổi thành phần của hợp chất (nhiệt độ phản ứng: 25°C, thời gian phản ứng: 24 giờ)

Ví dụ #	Loại dung môi phân cực	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỷ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng (%)		
		MeOH	Dung môi	K ₂ CO ₃		DMT	HEMT	MMT
Ví dụ 4	THF	50	50	0,2	56,93	48,77	0,61	7,02
Ví dụ 5	Cloform	50	50	0,2	70,02	65,59	0,82	3,06
Ví dụ 6	Clobenzen	50	50	0,2	58,96	48,51	0,43	9,67
Ví dụ 7	Clobenzen	50	75	0,2	73,01	62,20	0,53	10,17
Ví dụ 8	Clobenzen	50	50	0,3	78,70	64,05	0,55	13,59
Ví dụ 9	Clobenzen	100	100	0,4	45,36	41,61	0,00	3,15
Ví dụ 10	THF	100	100	0,4	89,63	82,63	0,82	5,55
Ví dụ 11	Anisol	100	100	0,4	45,10	40,14	0,84	3,31
Ví dụ 12	toluen	100	100	0,4	38,87	34,56	0,00	4,09
THF: Tetrahydrofuran, Anisol: Metyl phenyl ete, DMT: Dimetyl tereptalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyetyl)4-metyl tereptalat, MMT: Mono-Metyl tereptalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại								

[So sánh các đặc tính phản ứng khử trùng hợp theo lượng metanol]

Bảng 5 thể hiện những thay đổi về đặc tính phản ứng theo hàm lượng metanol của

chất phản ứng khi thực hiện phản ứng metanol phân ở nhiệt độ thấp (25°C) của polyme có nhóm chức este.

Khi số mol metanol được thêm vào giảm xuống khoảng 80% so với thành phần hợp chất trong Ví dụ 1, sản lượng DMT là sản phẩm monome giảm đáng kể. Khi giảm xuống 20% hoặc thấp hơn (Ví dụ 16), sản lượng DMT giảm đáng kể hơn. Đây là kết quả của việc chỉ ra rằng thành phần hợp chất trong đó lượng metanol là dư thừa sẽ có lợi về mặt thu sản phẩm monome với sản lượng cao bằng quy trình metanol phân ở nhiệt độ thấp.

Bảng 5 Thay đổi đặc tính phản ứng metanol phân PET theo hàm lượng metanol (nhiệt độ phản ứng: 25°C , thời gian phản ứng: 24 giờ)

Ví dụ #	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỷ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng DMT (%)
	MeOH	DCM	K_2CO_3		
Ví dụ 1	50	50	0,2	100,0	93,12
Ví dụ 13	40	50	0,2	100,0	88,81
Ví dụ 14	30	50	0,2	100,0	87,48
Ví dụ 15	20	75	0,2	100,0	86,37
Ví dụ 16	10	50	0,2	100,0	83,78
DCM: Điclotetan, DMT: Dimetyl terephthalat					

[So sánh các đặc tính phản ứng khử trùng hợp theo lượng dung môi phân cực không proton]

Bảng 6 thể hiện những thay đổi về đặc tính phản ứng khi hàm lượng của dung môi phân cực không proton thay đổi để cải thiện khả năng phản ứng của chất xúc tác khi thực hiện phản ứng metanol phân ở nhiệt độ thấp (25°C) của polyme có nhóm chức este.

Khi số mol của dung môi phân cực được thêm vào giảm xuống 80% (Ví dụ 17) so với thành phần hợp chất của Ví dụ 1, một quy trình phân đoạn nhất định đối với polyme không phản ứng ở phản ứng metanol phân nhiệt độ thấp (25°C) thực hiện trong 24 giờ bắt đầu xảy ra, sản lượng sản phẩm monome thu được giảm đáng kể. Khi số mol của dung môi phân cực được thêm vào giảm xuống 50% hoặc thấp hơn (Ví dụ 19 và Ví dụ 20) so với thành phần của Ví dụ 1, cả tỷ lệ chuyển đổi và sản lượng của sản phẩm monome đều thấp hơn.

Mặt khác, việc giảm sản lượng sản phẩm không tỷ lệ thuận với việc giảm tỷ lệ chuyển đổi. Điều này có nghĩa là phản ứng khử trùng hợp có liên quan đến một hoặc nhiều con đường phản ứng. Tốc độ phản ứng phân hủy monome vốn là phản ứng phụ cũng ảnh hưởng đến các đặc tính phản ứng khử trùng hợp polyme tổng thể.

Bảng 6 thể hiện rằng có thể thu được sản phẩm monome với sản lượng cao khi số mol dung môi phân cực không proton được thêm vào bằng hoặc cao hơn mức định trước.

Bảng 6 Những thay đổi về đặc tính phản ứng metanol phân PET theo lượng dung môi phân cực không proton được thêm vào (nhiệt độ phản ứng: 25°C, thời gian phản ứng: 24 giờ)

[252]

Ví dụ #	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỷ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng DMT (%)
	MeOH	DCM	K ₂ CO ₃		
Ví dụ 1	50	50	0,2	100,0	93,12
Ví dụ 17	50	40	0,2	98,75	82,36
Ví dụ 18	50	30	0,2	92,40	76,98
Ví dụ 19	50	20	0,2	46,82	40,77
Ví dụ 20	50	10	0,2	18,31	13,63
DCM: Điclorometan, DMT: Dimetyl tereptalat					

[So sánh các đặc tính phản ứng khử trùng hợp theo lượng chất xúc tác]

Bảng 7 thể hiện những thay đổi về đặc tính phản ứng theo lượng chất xúc tác được thêm vào khi thực hiện phản ứng metanol phân ở nhiệt độ thấp (25°C) của polyme có nhóm chức este.

Tỷ lệ mol của số mol chất xúc tác được thêm vào, so với số mol của đơn vị lặp lại của polyme (PET) thay đổi trong phạm vi từ 0,1 đến 1,0 và các đặc tính của phản ứng có thể được suy ra từ kết quả của Ví dụ 1 và Ví dụ 21 đến 26.

Trong phản ứng metanol phân ở nhiệt độ thấp (25°C) trong khoảng thời gian 12 giờ, khi tỷ lệ mol của chất xúc tác trên đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô là 0,5 hoặc cao hơn, hầu hết polyme bị khử trùng hợp và monome thu được với sản lượng cao.

Trong phản ứng metanol phân ở nhiệt độ thấp (25°C) được tiến hành trong 24 giờ,

phạm vi nồng độ chất xúc tác thể hiện khả năng chuyển đổi 100% được mở rộng và tiến trình khử trùng hợp được quan sát thấy là cao ngay cả khi lượng chất xúc tác được thêm vào là nhỏ. Ngay cả sau 24 giờ xảy ra phản ứng, khi tỷ lệ mol của chất xúc tác được thêm vào với đơn vị lặp lại của polyme nguyên liệu thô là 0,15 hoặc ít hơn, lượng polyme không phản ứng được quan sát thấy. Sau khi kết thúc phản ứng, một quy trình phân đoạn lớn HEMT, là sản phẩm trung gian, tương đối cao.

Trong phản ứng metanol phân (Ví dụ 1 và Ví dụ 23 đến 26) được thực hiện trong điều kiện trong đó lượng chất xúc tác được thêm vào không vượt quá 0,15 mol trên 1 mol đơn vị lặp lại của polyme, sự phân hủy hoàn toàn polyme xảy ra, nhưng có sự sai lệch lớn về sản lượng sản phẩm monome thu được. Đối với chế phẩm thu được sản lượng cao nhất, thấy rằng có một điểm tối ưu (Ví dụ 1) chứ không chỉ đơn giản là tăng hoặc giảm lượng chất xúc tác được thêm vào.

Khi chất xúc tác được thêm vào với lượng 0,2 mol trên 1 mol đơn vị lặp lại của polyme, sản lượng DMT cao tới 93,1% trở lên và khi lượng chất xúc tác được thêm vào nhỏ hơn nhiều so với lượng chất xúc tác được thêm vào điểm tối ưu (Ví dụ 21), tính chọn lọc đối với sản phẩm mục tiêu cao nhưng tỷ lệ chuyển đổi thấp. Ngược lại, khi lượng chất xúc tác thêm vào lớn hơn điểm tối ưu (Ví dụ 26), khả năng phản ứng được cải thiện nhưng tính chọn lọc thấp.

Khi lượng chất xúc tác tăng lên, tốc độ phản ứng phụ (thủy phân sản phẩm) được thúc đẩy và sản phẩm bị phân hủy để điều chế MMT với axit cacboxylic chứ không phải nhóm methyl ở cuối nhóm chức terephthalat. Trong phản ứng khử trùng hợp được thực hiện trong thời gian phản ứng là 24 giờ trong các điều kiện của Ví dụ 25 và 26, trong đó một lượng lớn chất xúc tác được thêm vào, sự gia tăng sản xuất axit terephthalic (TPA) có axit cacboxylic ở cả hai đầu của nhóm chức terephthalat đã được quan sát thấy. Kết quả này giải thích rằng khi thực hiện phản ứng metanol phân ở nhiệt độ thấp (25°C) đối với polyme có nhóm chức este, nồng độ của chất xúc tác phải được duy trì ở mức tối ưu để thu được sản phẩm monome sản lượng cao so với nguyên liệu thô được thêm vào.

PET không phản ứng trong pha rắn được thu hồi sau khi kết thúc phản ứng có thể được tách khỏi chất xúc tác và các chất phản ứng phụ hòa tan trong nước. Mẫu phân tích được chuẩn bị bằng hỗn hợp metanol-nước (tỷ lệ thể tích là 70:30) sao cho tất cả các pha rắn không phải là PET chưa phản ứng có thể được phân tách hoàn toàn, và nồng độ kali cacbonat và các sản phẩm phụ được thu hồi được định lượng bằng cách sử dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao với cùng hỗn hợp metanol-nước làm pha động. Thấy rằng 35% đến 90%

chất xúc tác nạp vào ban đầu có mặt dưới dạng chất xúc tác kali cacbonat có thể được thu hồi là pha rắn. Phần chất xúc tác còn lại bị mất đi so với khối lượng nạp vào ban đầu được phát hiện là đã được tiêu thụ bằng thể cation của axit tereptalic và MMT (sản phẩm phụ) và sự hình thành muối kim loại của chúng.

Bảng 7 Thay đổi đặc tính phản ứng metanol phân PET theo lượng chất xúc tác được thêm vào (nhiệt độ phản ứng: 25°C)

Ví dụ #	Thời gian phản ứng (giờ)	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỉ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng(%)				Tỉ lệ phản ứng Cation (K ₂ CO ₃) (%)
		MeOH	DCM	K ₂ CO ₃		DMT	HEMT	MMT	TPA	
Ví dụ 21	12	50	50	0,10	67,23	64,17	0,74	1,85	0,00	35,28
	24	50	50	0,10	88,58	83,59	2,18	2,62	0,00	33,33
Ví dụ 22	12	50	50	0,15	72,49	69,20	0,79	2,17	0,00	41,21
	24	50	50	0,15	93,41	87,37	2,16	3,71	0,00	51,27
Ví dụ 1	12	50	50	0,20	77,74	74,19	0,82	2,46	0,00	45,29
	24	50	50	0,20	100,0	93,12	1,50	4,73	0,00	54,84
Ví dụ 23	12	50	50	0,30	90,02	79,70	1,23	8,70	0,00	71,34
	24	50	50	0,30	100,0	87,67	1,28	10,54	0,00	60,19
Ví dụ 24	12	50	50	0,50	97,67	86,76	1,22	9,20	0,00	74,36
	24	50	50	0,50	100,0	84,07	1,20	14,00	0,00	67,50
Ví dụ 25	12	50	50	0,70	100,0	85,33	1,09	13,04	0,00	83,76
	24	50	50	0,70	100,0	83,22	1,19	14,15	0,67	74,60
Ví dụ 26	12	50	50	1,00	100,0	83,51	1,11	14,60	0,00	90,39
	24	50	50	1,00	100,0	82,21	1,19	15,43	0,78	81,48
DCM: Điclotetan, DMT: Đimetyl tereptalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyetyl)4-metyl tereptalat, MMT: Mono-Metyl tereptalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại, TPA: axit tereptalic hoặc metal tereptalat										

[So sánh tốc độ phản ứng khử trùng hợp theo sự thay đổi nhiệt độ phản ứng]

Bảng 8 thể hiện những thay đổi về đặc tính phản ứng khử trùng hợp khi nhiệt độ phản ứng của hệ thống phản ứng thay đổi trong phản ứng metanol phân PET.

Tốc độ phản ứng được quan sát trong khi thực hiện phản ứng khử trùng hợp trong

khoảng nhiệt độ từ 10°C đến 35°C bao gồm cả nhiệt độ phòng (25°C) (Ví dụ 1), Mặt khác, khi đặt bình ngưng trên đỉnh của lò phản ứng để tạo ra sự hồi lưu trong khi phản ứng được thực hiện với thành phần hợp chất được mô tả ở trên, phản ứng metanol phân có thể được thực hiện dưới áp suất khí quyển mà không làm thất thoát dung môi trong mọi trường hợp được nêu trong Ví dụ từ 27 đến 31. Trong khoảng nhiệt độ từ 20°C đến 35°C (Ví dụ 1, Ví dụ 29 đến 31), không quan sát thấy thay đổi đáng kể nào về khả năng phản ứng và sản lượng sản phẩm là tương tự.

Trong trường hợp phản ứng metanol phân được thực hiện ở hoặc dưới nhiệt độ 15°C , phản ứng diễn ra chậm hơn nhiều, nhưng nhận thấy rằng tính chọn lọc của sản phẩm tương đối cao.

Đối với mỗi ví dụ, sản lượng DMT theo thời gian phản ứng được quan sát cụ thể liên quan đến tốc độ phản ứng. Các kết quả được hiển thị trong hình 2. Hình 2 là hình minh họa sự thay đổi sản lượng của sản phẩm theo nhiệt độ bằng cách lấy mẫu hỗn hợp phản ứng metanol phân tại các thời điểm khác nhau để quan sát tốc độ phản ứng.

Thấy rằng phản ứng tiến triển nhanh chóng khi nhiệt độ tăng và quan sát thấy rằng sản lượng của sản phẩm giảm dần sau khi thu được sản lượng cao nhất ở nhiệt độ cao. Từ đó, có thể thấy rằng mặc dù tốc độ phản ứng tương đối chậm, nhưng phản ứng phụ trong đó sản phẩm bị phân hủy vẫn tiếp tục diễn ra. Do đó, khi nhiệt độ cao được duy trì trong một thời gian dài, sản lượng của sản phẩm monome có thể tiếp tục giảm. Do đó, khi thu được sản lượng tối ưu của monome, sẽ là hiệu quả về mặt kinh tế khi vô hiệu hóa chất xúc tác hoặc phân lập sản phẩm để ngăn hệ thống chất xúc tác tham gia vào phản ứng.

So sánh toàn diện các kết quả của Bảng 4 với Bảng 7 đề xuất ý tưởng rằng các biến số phản ứng khác nhau ảnh hưởng đến khả năng phản ứng và sản lượng sản phẩm trong phản ứng metanol phân theo các đặc tính phản ứng không được mô tả đơn giản ở đây. Kết quả phản ứng của các ví dụ cho thấy rằng mặc dù nhiệt độ không được kiểm soát chính xác, nhưng nếu phản ứng metanol phân xảy ra trong khoảng từ 20°C đến 35°C , gần với nhiệt độ phòng, thì sản lượng của sản phẩm cuối có thể được ước tính trong khoảng phạm vi lỗi được xác định trước trong trường hợp thời gian phản ứng đủ dài. Điều này có nghĩa là có thể thu được sản phẩm monome với sản lượng tái tạo cao bằng phản ứng khử trùng hợp được thực hiện bằng cách khuấy đơn giản, trong các điều kiện phản ứng tương đối linh hoạt không yêu cầu ứng dụng năng lượng hoặc trong điều kiện nhiệt độ phòng không bị ảnh hưởng bởi các mùa.

Bảng 8 Thay đổi đặc tính phản ứng metanol phân PET theo thay đổi nhiệt độ phản ứng (thời gian phản ứng: 24 giờ)

Ví dụ #	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỉ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng (%)		
		MeOH	DCM	K ₂ CO ₃		DMT	HEM T	MMT
Ví dụ 27	10	50	50	0,2	64,65	63,55	0,59	0,50
Ví dụ 28	15	50	50	0,2	76,91	74,02	0,94	1,35
Ví dụ 29	20	50	50	0,2	93,74	89,65	1,24	2,75
Ví dụ 1	25	50	50	0,2	100,0	93,12	1,50	4,73
Ví dụ 30	30	50	50	0,2	100,0	91,40	1,37	6,79
Ví dụ 31	35	50	50	0,2	100,0	90,36	1,38	8,26
DCM: Điclometan, DMT: Đimetyl tereptalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyetyl)4-metyl tereptalat, MMT: Mono-Metyl tereptalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại								

[Tính chọn lọc sản phẩm của phản ứng metanol phân bằng phản ứng khử trùng hợp]

Bảng 9 được thực hiện để so sánh những thay đổi trong sản lượng khử trùng hợp theo đương lượng ion của kali metoxit được sử dụng trong các ví dụ được bộc lộ trong Tài liệu sáng chế 2 (Công bố đơn sáng chế của Hàn Quốc số 10-2020-0093525) và kali cacbonat, là chất xúc tác không đồng nhất được sử dụng trong các ví dụ của sáng chế.

Phản ứng metanol phân được thực hiện bằng cách thêm cùng một lượng tương đương muối kim loại metoxit (được bộc lộ trong Tài liệu sáng chế 2) vào giá trị ion của từng ion cấu thành của chất xúc tác được sử dụng trong Ví dụ 1 của sáng chế này, và kết quả đánh giá được thể hiện dưới dạng Ví dụ so sánh 1 và Ví dụ so sánh 14 trong Bảng 9.

Ở đây, chất xúc tác của Ví dụ 1, kali cacbonat, bao gồm 2 mol cation (K^+) trên mỗi phân tử muối và 1 mol anion (cacbonat). Do đó, đương lượng dựa trên cation được so sánh với Ví dụ so sánh 1 và đương lượng dựa trên anion được so sánh với Ví dụ so sánh 14.

Tương tự như Ví dụ 1, trong đó kali cacbonat được sử dụng làm chất xúc tác, trong cả hai trường hợp, tốc độ chuyển hóa cao tới 100% khi phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ thấp (25°C) trong 24 giờ, nhưng sản lượng sản phẩm thấp hơn nhiều đã được quan sát thấy.

Chỉ so sánh hai ví dụ so sánh được thực hiện bằng cách thêm kali metoxit, Ví dụ so sánh 14 trong đó một lượng metoxit lớn hơn được sử dụng cho thấy sản lượng DMT thấp hơn. Vì kali metoxit hòa tan đồng đều trong metanol nên hầu như không có hạn chế về chuyển khối, và phản ứng khử trùng hợp ban đầu diễn ra nhanh chóng do khả năng phản ứng của chính hợp chất, nhưng quy trình phân hủy thành monome diễn ra nhanh chóng do tốc độ phản ứng phụ cao. Điều này có nghĩa là như thể hiện trong các ví dụ theo sáng chế, phản ứng sử dụng chất xúc tác kali cacbonat không đồng nhất giá rẻ là kinh tế và dễ kiểm soát sản lượng sản phẩm hơn so với phản ứng metanol phân PET sử dụng kali metoxit được bộc lộ trong Tài liệu sáng chế 2. Do đó, phương pháp khử trùng hợp theo sáng chế được kỳ vọng là linh hoạt hơn trong các điều kiện vận hành so với phương pháp khử trùng hợp sử dụng alkoxit kim loại. Do đó, phương pháp khử trùng hợp theo sáng chế có thể góp phần vào việc sản xuất monome với sản lượng cao.

Bảng 9 Thay đổi đặc tính phản ứng metanol phân PET theo đương lượng của các ion cấu thành muối kim loại (nhiệt độ phản ứng: 25°C , thời gian phản ứng: 24 giờ)

Ví dụ #	Cation / Chất phản ứng	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỉ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng (%)			Tỉ lệ Cation (K ₂ CO ₃) phản ứng (%)
		MeOH	DCM	K ₂ CO ₃		DMT	HEMT	MMT	
Ví dụ so sánh 1	CH ₃ O K	50	50	0,2	100,0	85,52	1,40	12,29	N/A
Ví dụ so sánh 14	CH ₃ O K	50	50	0,4	100,0	81,92	0,66	16,85	N/A
Ví dụ 1	K ₂ CO ₃	50	50	0,2	100,0	93,12	1,50	4,73	54,84
DCM: Điclometan, DMT: Đimetyl tereptalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyetyl)4-metyl tereptalat, MMT: Mono-Metyl tereptalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại									

Theo Tài liệu sáng chế 2, muối kim loại metoxit có thể được điều chế bằng cách thêm một kim loại kiềm vào metanol. Do đó, có thể khẳng định rằng việc bắt đầu phản ứng tại chỗ bằng cách đưa một kim loại kiềm vào phản ứng metanol phân sử dụng metanol làm chất phản ứng là có hiệu quả.

Trong trường hợp gây ra phản ứng tại chỗ bằng cách thêm trực tiếp muối kim loại metoxit hoặc kim loại kiềm, muối kim loại metoxit có thể được hòa tan hoàn toàn hoặc gần như hoàn toàn với một dư lượng metanol hoặc dung môi, và sau đó tồn tại dạng pha lỏng cho đến khi kết thúc phản ứng.

Mặt khác, nếu không thêm hơi ẩm vào kali cacbonat được sử dụng làm chất xúc tác theo sáng chế, thì hầu hết kali cacbonat vẫn còn trong hệ thống phản ứng ở dạng pha rắn, và do đó, hầu hết kali cacbonat có thể được phân tách và thu hồi bằng cách lọc sau phản ứng.

Về thiết kế quy trình và tính kinh tế, giá của các vật liệu lựa chọn sẽ được sử dụng trong phản ứng thực tế, cách sử dụng tối ưu của từng vật liệu cần thiết để đảm bảo sản lượng vận hành, liệu việc thu hồi các vật liệu đã sử dụng (phụ gia và chất xúc tác) có được thực hiện hay không, và liệu các vật liệu được thu hồi có đủ chất lượng để có thể được tái

sử dụng trong quy trình hay không đều là những yếu tố quan trọng. Theo một ví dụ của sáng chế, khẳng định rằng sau khi kết thúc phản ứng khử trùng hợp được thực hiện trong hỗn hợp bao gồm metanol khan dư, chất xúc tác kali cacbonat, và dung môi phân cực không proton, pha rắn được thu hồi với một lượng tương tự so với khối lượng nạp vào ban đầu.

Hình 3 là kết quả phân tích XRD đối với các mẫu có lượng (khối lượng) bằng nhau, kết quả bao gồm lượng chất xúc tác kali cacbonat, lượng kali metoxit, lượng sản phẩm phụ của phản ứng metanol phân PET và lượng pha rắn được thu hồi sau phản ứng metanol phân.

Chất rắn thu hồi sau phản ứng được đo bằng cách làm khô chất rắn đã lọc sau khi phản ứng được thực hiện theo Ví dụ 1 và Ví dụ 22 (tương ứng là 0,2 mol và 0,7 mol chất xúc tác kali cacbonat trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)).

Trong pha rắn thu được từ Ví dụ 22 trong đó chất xúc tác dư thừa được sử dụng, axit tereptalic (K-TPA) được tạo thành bằng cách thể cation kim loại (K^+) được xác định để trộn. Trong trường hợp của Ví dụ 1 trong đó lượng chất xúc tác tối ưu được sử dụng, kali mono-metyl tereptalat (K-MMT) được tạo thành bằng cách thể cation kim loại (K^+) được xác định để trộn với chất xúc tác trong pha rắn được thu hồi.

Thành phần của chất xúc tác và sản phẩm phụ trong pha rắn được thu hồi có thể được định lượng (xem Bảng 7) bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) như mô tả ở trên, với mỗi thành phần xuất hiện không tỷ lệ với cường độ của mỗi đỉnh XRD. Nói cách khác, cường độ cực đại trên XRD của từng sản phẩm phụ (K-TPA và K-MMT) tương đối thấp so với kali cacbonat do độ kết tinh cao của sản phẩm phụ (K-TPA và K-MMT).

[So sánh các đặc điểm phản ứng của phản ứng khử trùng hợp được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng]

Bảng 10 thể hiện kết quả quan sát về các đặc tính phản ứng khử trùng hợp metanol phân đối với polyme có nhóm chức este trong các điều kiện phản ứng sử dụng dung môi phân cực không proton và nhiệt độ phản ứng được thực hiện ở 60°C trên nhiệt độ phòng.

Không giống như các phản ứng khử trùng hợp ở nhiệt độ thấp (25°C) được trình bày trong Bảng 3 hoặc Bảng 4, hầu hết PET bị phân hủy trong thời gian phản ứng ngắn (9 giờ). Trong phản ứng metanol phân được thực hiện ở nhiệt độ phản ứng tương đối cao, có thể thu

được khả năng phản ứng cao. Tuy nhiên, vì tốc độ phản ứng phụ cũng tăng lên nên sản lượng của sản phẩm monome thu được bị hạn chế. Ngoại trừ trường hợp THF được sử dụng làm dung môi (Ví dụ 33), sản lượng của DMT được quan sát là 80% hoặc ít hơn trong tất cả các trường hợp khác.

Kết quả chỉ ra rằng mặc dù nhiệt độ phản ứng có thể được kiểm soát để tạo thuận lợi cho phản ứng khử trùng hợp PET, nhưng việc lựa chọn dung môi phân cực không proton và thiết lập các điều kiện phản ứng tối ưu tương ứng để ức chế tốc độ phản ứng phụ là rất quan trọng để cải thiện sản lượng phản ứng khử trùng hợp PET.

Bảng 9 Những thay đổi về đặc tính phản ứng metanol phân PET khi sử dụng dung môi phân cực không proton được gia nhiệt (nhiệt độ phản ứng: 60°C)

Ví dụ #	Loại dung môi không phân cực	Thời gian phản ứng (h)	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỉ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng (%)		
			MeOH	Dung môi	K ₂ CO ₃		DMT	HEMT	MMT
Ví dụ 32	Clobenzen	9	50	50	0,2	100,0	77,44	0,50	22,04
Ví dụ 33	THF	9	50	50	0,2	99,15	84,13	0,94	13,87
Ví dụ 34	1,4-Dioxan	9	50	50	0,2	94,96	75,39	0,58	15,71
Ví dụ 35	Anisol	6	50	50	0,2	100,0	75,10	0,51	24,21
	Anisol	9	50	50	0,2	100,0	72,12	0,38	27,43
Ví dụ 36	Toluen	9	50	50	0,2	100,0	71,18	0,33	28,13
THF: Tetrahydrofuran, Anisol: Metylphenyl ete, DCM, Điclotetan, DMT: Đimetyl tereptalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyetyl)4-metyl tereptalat, MMT: Mono-Metyl tereptalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại									

[Thay đổi sản lượng DMT bằng cách loại bỏ hơi ẩm]

Bảng 11 thể hiện kết quả của phản ứng metanol phân được thiết kế để hạn chế hơi ẩm ở mức thấp trong quy trình phân hủy PET bằng cách thêm một lượng nhỏ rây phân tử có thể

loại bỏ hiệu quả hơi ẩm khỏi chất phản ứng. Khi tỷ lệ khối lượng của dung môi phân cực đã sử dụng (DCM) trên một đơn vị khối lượng của polyme được duy trì ở mức 6 trở lên, quá trình phân hủy hoàn toàn polyme xảy ra và DMT được sản xuất với sản lượng cao từ 90% trở lên.

Bảng 11 Những thay đổi về sản lượng phản ứng metanol phân PET bằng cách loại bỏ hơi ẩm bằng rây phân tử (nhiệt độ phản ứng: 25°C, thời gian phản ứng: 24 giờ)

Ví dụ#	Loại bỏ hơi ẩm (áp dụng trực tiếp cho chất phản ứng)	Số mol của hợp chất trên mỗi mol đơn vị lặp lại của polyme (PET)			Tỉ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng (%)		
		MeOH	DCM	K ₂ CO ₃		DMT	HEMT	MMT
Ví dụ 37	MS 3Å, 33mg	3(18,0)	3(6,8)	0,07(0,1)	79,64	70,93	3,15	5,05
Ví dụ 38	MS 3Å, 33mg	3(18,0)	6(13,6)	0,07(0,1)	100,0	90,88	4,08	4,03
Ví dụ 39	MS 3Å, 33mg	3(18,0)	9(20,3)	0,07(0,1)	100,0	91,92	3,87	3,02
Ví dụ 40	MS 3Å, 33mg	3(18,0)	12(27,1)	0,07(0,1)	100,0	95,60	1,50	2,08
* Số trong ngoặc đơn là số mol hợp chất được thêm vào trên mỗi mol đơn vị polyme lặp lại (PET) DCM: Điclorometan, DMT: Đimetyl terephthalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyethyl)4-metyl terephthalat, MMT: Mono-Metyl terephthalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại								

Mặt khác, để ức chế các phản ứng phụ, có thể sử dụng chất hấp thụ thay cho chất hấp phụ hoặc phương pháp xử lý sơ bộ nguyên liệu thô để loại bỏ hơi ẩm trước phản ứng. Kết quả của các ví dụ thực nghiệm liên quan đến các phương pháp này được thể hiện trong Bảng 12.

Trong trường hợp Ví dụ so sánh 15 trong đó việc kiểm soát hơi ẩm không được thực

hiện, sản lượng DMT thấp tới 87%, trong khi nồng độ của MMT, là sản phẩm phụ thu được từ quá trình thủy phân một phần, lại cao, chẳng hạn như 7,7 % hoặc cao hơn. Để không chế hơi ẩm tham gia phản ứng, trường hợp (Ví dụ 41) cho thêm chất hút ẩm sử dụng natri sunfat khan) ít ảnh hưởng đến khả năng phản ứng metanol phân với các chất phản ứng rồi thực hiện phản ứng, còn trường hợp (Ví dụ 42) của quá trình tiền xử lý bằng cách đưa chất hấp phụ có đặc tính hấp phụ chọn lọc hơi ẩm vào giai đoạn trước của phản ứng, thì phản ứng thủy phân bị triệt tiêu ở mức độ tương tự như trường hợp (Ví dụ 38) trong đó phản ứng được thực hiện với sự có mặt của chất hấp phụ. Các hiệu ứng ức chế quá trình thủy phân tương tự cũng được quan sát thấy trong trường hợp (Ví dụ 43) trong đó các nguyên liệu polyme thô và hợp chất khan được làm khô sơ bộ để loại bỏ hơi ẩm.

Bảng 12 Thay đổi sản lượng phản ứng metanol phân PET giữa loại bỏ hơi ẩm sơ bộ (trước phản ứng) và loại bỏ hơi ẩm tại chỗ (trong quy trình phản ứng) (nhiệt độ phản ứng: 60°C, thời gian phản ứng: 2 giờ và tỷ lệ khối lượng metanol: DCM:K₂CO₃ được thêm vào mỗi đơn vị khối lượng của polyme (PET) = 3g:6g:0,07g)

Ví dụ #	Phương pháp khử nước		Tỉ lệ chuyển đổi (%)	Sản lượng (%)		
	Phương pháp	Điều kiện		DMT	HEMT	MMT
Ví dụ so sánh.15	-	Không sử dụng	100,0	87,27	5,02	7,71
Ví dụ 38	MS 3Å, 33mg	Trực tiếp với chất phản ứng	100,0	90,88	4,08	4,03
Ví dụ 41	Na ₂ SO ₄ , 100mg	Trực tiếp với chất phản ứng	100,0	91,95	3,96	4,83
Ví dụ 42	MS 3Å, 33mg	tiền xử lý (trong 12 giờ) trước khi bắt đầu phản ứng	100,0	91,12	4,37	3,48
Ví dụ 43	sấy chân không (80°C)	tiền xử lý (trong 12 giờ) trước khi bắt đầu phản ứng	100,0	91,86	4,18	3,40
DCM, Điclometan, DMT: Đimetyl tereptalat, HEMT: 1-(2-Hydroxyetyl)4-metyl tereptalat, MMT: Mono-Metyl tereptalat hoặc dạng trao đổi cation kim loại						

Sáng chế đã được mô tả chi tiết và những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ hiểu rằng các phần cụ thể được mô tả chỉ nhằm mục đích minh họa và phạm vi của sáng chế không bị giới hạn bởi các phần cụ thể được mô tả ở trên. Do đó, phạm vi sáng chế sẽ được xác định bởi các yêu cầu bảo hộ kèm theo và các điểm tương đương của chúng.

Khả năng ứng dụng công nghiệp

Phương pháp khử trùng hợp đối với polyme có nhóm chức este, theo sáng chế, không đòi hỏi chi phí đầu tư cao do quy trình đơn giản. Ngoài ra, phương pháp khử trùng hợp có thể giảm đáng kể mức tiêu thụ năng lượng so với các quy trình thông thường vì phản ứng khử trùng hợp bổ sung metanol có thể được thực hiện với sản lượng cao ngay cả ở nhiệt độ thấp. Do những ưu điểm, có thể thực hiện một quy trình thân thiện với môi trường, trong đó lượng khí thải cacbon đioxit được giảm đáng kể. Với những ưu điểm nêu trên, sáng chế có khả năng áp dụng công nghiệp.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp khử trùng hợp polyme chứa nhóm chức este, phương pháp bao gồm tạo phản ứng khử trùng hợp bằng cách cho polyme chứa nhóm chức este tiếp xúc với hỗn hợp bao gồm (1) rượu, (2) kali cacbonat (K_2CO_3) đóng vai trò là chất xúc tác, và (3) dung môi phân cực không proton.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó rượu là rượu mạch thẳng bậc một.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung môi phân cực không proton là hợp chất hữu cơ mạch thẳng hoặc mạch vòng, hợp chất hữu cơ mà nguyên tố halogen được liên kết trực tiếp, hoặc hợp chất hữu cơ được tạo thành theo cách mà các hợp chất hữu cơ được liên kết với nhau hoặc bằng oxy.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung môi phân cực không proton là một hoặc nhiều dung môi được chọn từ nhóm bao gồm toluen, xylen, axeton, metyletylketon, metylisobutylketon, axetonitril, propionitril, aminopropionitril, metylaminopropionitril, iminodipropionitril, butylonitril, metylbutenitril, butannitril, metyletylete, dietylete, metylphenylete, etylphenylete, đimetoxybenzen, trimetoxybenzen, metoxyphenol, tetrahydrofuran, metyltetrahydrofuran, dioxan, clometan, điclometan, clorofom, clobenzen, và điclobenzen.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó rượu được bao gồm ở một lượng tương ứng với số mol bằng 0,1 đến 5.000 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme có nhóm chức este, và

 dung môi phân cực không proton được bao gồm ở một lượng tương ứng với số mol gấp 0,1 đến 5.000 lần số mol của đơn vị lặp lại của polyme có nhóm chức este.

6. Phương pháp theo điểm 1, bao gồm thêm bước loại bỏ hơi ẩm khỏi một hoặc nhiều chất bất kỳ bao gồm rượu, kali cacbonat, dung môi phân cực không proton, và polyme có nhóm chức este, là nguyên liệu thô cho phản ứng khử trùng hợp.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phản ứng khử trùng hợp được thực hiện ở nhiệt độ phản ứng nằm trong khoảng từ $0^{\circ}C$ đến $100^{\circ}C$.

8. Phương pháp theo điểm 1, bao gồm thêm bước lọc hỗn hợp phản ứng thu được bằng phản ứng khử trùng hợp, bằng cách đó tách chất rắn không bị hòa tan trong hỗn hợp phản ứng.

9. Phương pháp tinh chế monome thu được bằng cách khử trùng hợp polyme có nhóm chức este, phương pháp bao gồm:

làm mất hoạt tính của chất xúc tác bằng cách thêm axit hoặc nhựa trao đổi ion vào hỗn hợp phản ứng chứa monome thu được bằng phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8; và

tách hoặc thu hồi một phần hoặc hoàn toàn dung môi được sử dụng cho quy trình khử trùng hợp bằng cách lọc, chưng cất, làm bay hơi, sấy khô, chiết xuất hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của chúng.

10. Phương pháp theo điểm 9, khác biệt ở chỗ thu monome có độ tinh khiết cao bằng cách thực hiện quy trình bay hơi hoặc chưng cất với hỗn hợp mà từ đó dung môi đã được loại bỏ một phần hoặc hoàn toàn.

11. Phương pháp tinh chế monome được tạo ra bằng phản ứng khử trùng hợp polyme có nhóm chức este, phương pháp bao gồm:

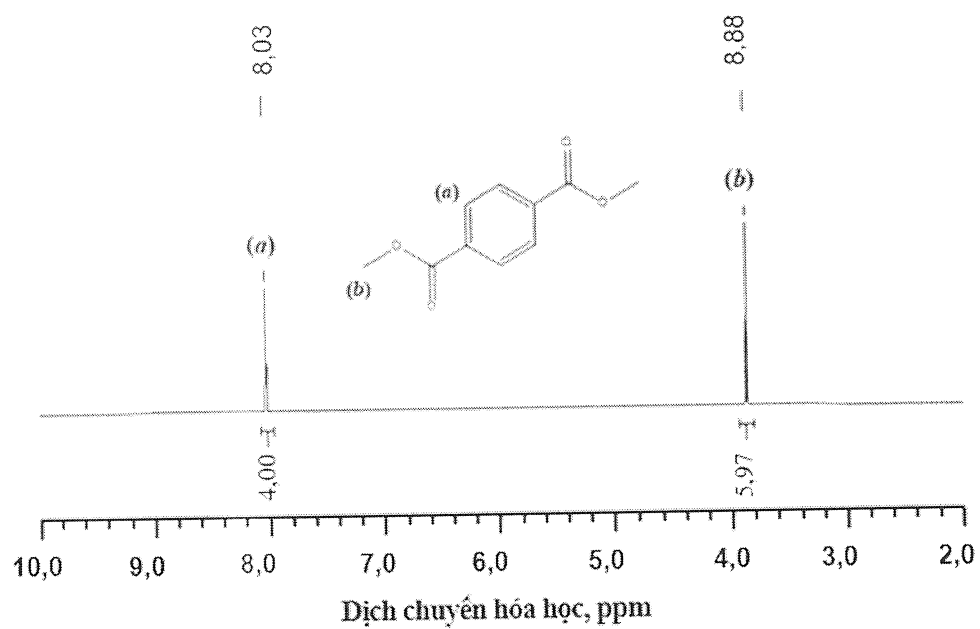
tiến hành lọc, chưng cất, làm bay hơi, làm khô, chiết xuất hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của chúng với hỗn hợp phản ứng có chứa monome thu được bằng phương pháp theo bất kỳ điểm nào trong số các điểm từ 1 đến 8 để tách hoặc thu hồi một phần hoặc hoàn toàn dung môi được sử dụng trong phản ứng khử trùng hợp;

thêm một lượng dư nước vào dung dịch đích còn lại sau khi tách hoặc thu hồi một phần hoặc toàn bộ dung môi, để kết tinh lại monome; và

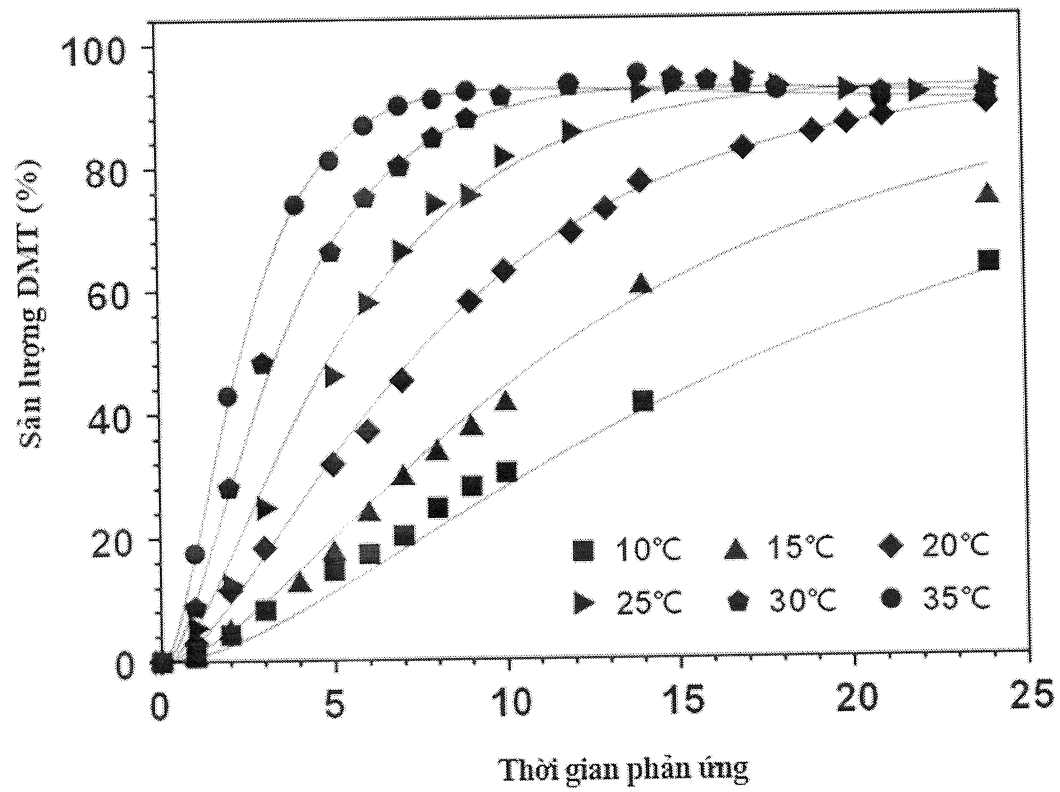
tiến hành quy trình lọc, làm bay hơi, làm khô hoặc bất kỳ sự kết hợp nào của chúng với monome đã kết tinh để thu monome có độ tinh khiết cao.

12. Chế phẩm dùng để phản ứng khử trùng hợp polyme có nhóm chức este, chế phẩm bao gồm (1) rượu, (2) kali cacbonat (K_2CO_3) làm chất xúc tác, và (3) dung môi phân cực không proton.

Hình 1



Hình 2



Hình 3

