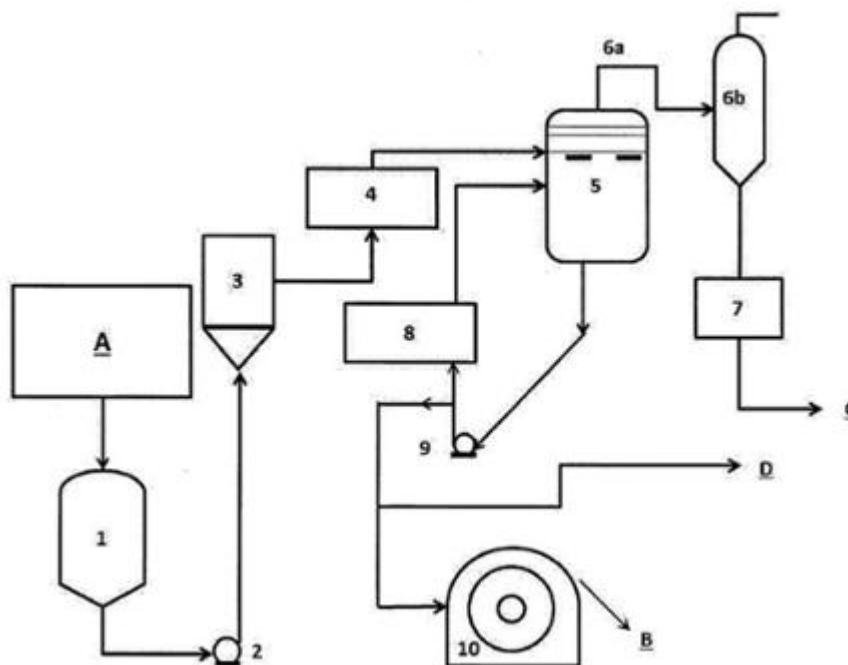


C08G 63/02; B01J 2/24; C08G 63/00; (13) B
(51)^{2016.01} C08J 11/04; C08G 63/183; C08G 63/78;
B01J 2/12

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(57) Sáng chế đề cập đến mảnh của hỗn hợp este chứa bis-(hydroxyetyl)-terephthalat, dime, trime, tetrame, pentame và oligome bậc cao hơn của etan-1,2-điol và axit terephthalat.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến sản phẩm và phương pháp liên quan đến việc xử lý polyetylen terephthalat. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến mảnh của hỗn hợp este, phương pháp sản xuất mảnh này và phương pháp sử dụng hỗn hợp este có hàm lượng glycol tự do thấp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong bản mô tả này, các tài liệu, thông tin được viện dẫn hoặc bàn luận đến không có nghĩa là các tài liệu, thông tin đó hoặc sự kết hợp các tài liệu, thông tin đó đã được công bố như là kiến thức phổ biến thông thường hoặc được coi như là nỗ lực để giải quyết bất kỳ vấn đề nào mà bản mô tả đề cập đến, vào ngày ưu tiên của đơn sáng chế.

Polyetylen terephthalat (PET) là polyeste dẻo nhiệt được tạo ra bằng phản ứng của etan-1,2-điol (cũng được biết là etandiol, 1,2-đihydroxyetan, monoetylen glycol hoặc MEG) và axit terephthalic (PTA) tinh chế bằng cách este hóa trực tiếp để tạo ra bis-(hydroxyetyl) terephthalat este ("BHET") mà sau đó được polyme hóa bằng phản ứng trao đổi este có xúc tác để tạo thành polyme hữu dụng.

Theo truyền thống, PET đã được sử dụng rộng rãi vì nó có thể được tạo thành màng hoặc sợi định hướng, có độ bền cao, sức kháng điện tốt, độ hấp thu ẩm thấp, và điểm chảy lớn hơn 245°C. PET đã được phát hiện thấy là có giá trị đặc biệt để sản xuất chai đựng đồ uống chứa cacbon bão hòa mà chai này phải có độ giãn tốt, thể hiện tính năng cơ học vượt trội, chịu được áp lực, và có khối lượng thấp để tiện vận chuyển. Chai PET cũng được sử dụng rộng rãi để đựng đồ uống không chứa cacbon bão hòa.

Việc sử dụng rộng rãi chai PET đã làm xuất hiện nhu cầu tái chế chai PET sau khi chất đựng trong đó đã được sử dụng. Tương tự, vẫn có nhu cầu tái chế sau khi sử dụng màng PET, vải sợi PET và sản phẩm tương đương, và phế liệu PET trong quá trình xử lý tạo ra từ tất cả quá trình xử lý các sản phẩm PET. Ngày nay, PET chủ yếu được tái chế bằng cách sử dụng một trong hai phương pháp khác nhau, gọi là phương pháp cơ học và hóa học.

Trong quy trình cơ học, phế liệu PET (mà bao gồm PET sau khi sử dụng) được cắt nhỏ và rửa để thu được mảnh PET. Sau đó, các mảnh này được chuyển hóa thành nhiều thành phẩm bằng cách sử dụng quy trình polyester thông thường. Tuy nhiên, các mảnh này thường bị tạp nhiễm, dẫn đến sản phẩm có chất lượng không thể so sánh được với sản phẩm được tạo ra từ nguyên liệu cơ bản hóa dầu chưa khai thác có độ tinh khiết cao thường được sử dụng để tạo ra polyester.

Thông thường, việc tái chế PET theo cách hóa học dựa vào việc giải trùng hợp phế liệu PET bằng cách xử lý nó với glycol ở nồng độ đáng kể ở nhiệt độ cao. Việc thủy phân glucoza này tạo ra sản phẩm gồm chủ yếu là các este có trọng lượng phân tử khác nhau. Hỗn hợp này gồm este thường bao gồm BHET, đime, trime, tetrame, pentame và oligome cao hơn. Thuật ngữ “oligome cao hơn” như người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực thường hiểu được dùng để chỉ este có từ 6-150 đơn vị lặp. Các este thu được từ quy trình tái chế hóa học thông thường này không thể bảo quản được ở dạng chất lỏng trong thời gian kéo dài vì nhiệt độ gia tăng (trên 200°C) sẽ dẫn đến sự thoái hóa của hỗn hợp gồm este và sự tạo thành sản phẩm phụ không có lợi mà gây hại cho chất lượng và độ đặc mong muốn của thành phẩm. Kết quả là, việc tái chế phế liệu PET theo cách hóa học ở một nhà máy nhất định thường xử lý ngay lập tức các este thu hồi thành sản phẩm cuối hoặc dung cho ứng dụng đơn giản phổ hợp.

Ví dụ, tài liệu GB 610,136 bộc lộ quy trình để thu được BHET và oligome bậc cao hơn thông qua việc giải trùng hợp các polyester phế liệu bằng cách sử dụng etylen glycol và sau đó, thu lấy polyester hoàn nguyên bằng cách polyme hóa ngay lập tức BHET và oligome bậc cao hơn. Việc này được thực hiện vì BHET và oligome bậc cao hơn, thu được theo cách như thế, là không ổn định khi bảo quản ở nhiệt độ cao và sẽ bị phân hủy.

Trong ví dụ khác, tài liệu US 4609680 bộc lộ quy trình giải trùng hợp polyester phế liệu trong đó PET phế liệu được giải trùng hợp thành bis-hydroxyetyl terephthalat (BHET) và/hoặc oligome của nó bằng cách đưa phế liệu, cùng với etylen glycol, vào bình phản ứng chứa BHET nóng chảy mà một phần sản phẩm thu được trong bình phản ứng được chuyển sang bình phản ứng polyme hóa.

Quy trình tái chế PET hóa học như thế hiện nay làm cho este thu hồi được từ nhà máy tái chế đơn giản không được sử dụng trong nhiều ứng dụng sản phẩm đầu ra. Việc này làm gia tăng nguy cơ thương mại và gánh nặng cho việc đầu tư vốn vào một hệ thống tái chế sử dụng quy trình tái chế hóa học nhằm lắp đặt các thiết bị chuyển hóa đầu ra phức tạp và được thiết kế đặc biệt hơn đối với cùng một thành phẩm và một thị trường cụ thể.

Vì vậy, vẫn có nhu cầu về một quy trình mà trong đó, este được tạo ra bằng cách thủy phân glucoza phế liệu PET có thể được bảo quản để sử dụng như và khi mong muốn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, đã phát hiện ra rằng các mảnh rắn của hỗn hợp este sẽ có thể có thể được bảo quản để sử dụng như và khi mong muốn. Mảnh rắn theo sáng chế được điều chế bằng cách giảm hàm lượng glycol của hỗn hợp este. Sáng chế này rất phù hợp để sử dụng để tái chế phế liệu PET.

Theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất mảnh của hỗn hợp este chứa bis-(hydroxyetyl)-terephthalat, dime, trime, tetrame, pentame và oligome bậc cao hơn của etan-1,2-di-ol và axit terephthalat.

Mảnh của hỗn hợp este theo sáng chế là tinh thể, chảy tự do, không dính, ổn định, bảo quản được và có thể tái sử dụng. Ngoài việc polyme hóa, mảnh este để điều chế sản phẩm PET trong phân đoạn dẻo nhiệt (ví dụ vải sợi, chai và bao gói cứng, và màng PET), mảnh este của sáng chế có thể cũng được sử dụng trực tiếp làm nguyên liệu cơ bản cho polyeste không bão hòa, bột polyuretan và khối polyme hoặc làm tiền chất cho dimetyl terephthalat (DMT) bằng cách rượu phân hoặc axit terephthalic bằng cách thủy phân.

Theo phương án được ưu tiên, mảnh của hỗn hợp este có độ chảy là hoặc thấp hơn 150°C. Tốt hơn nếu, mảnh của hỗn hợp este có độ chảy nằm trong khoảng từ 120 đến 150°C.

Theo phương án được ưu tiên, mảnh của hỗn hợp este chứa dietylen glycol với lượng 2,5% hoặc ít hơn, bis (hydroxyetyl) terephthalat với lượng 45 đến 55%, dime với

lượng 25 đến 35%, trime với lượng 10 đến 15%, tetrame với lượng 3 đến 8%, pentame với lượng 1 đến 2% và oligome bậc cao hơn.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất mảnh của hỗn hợp este chứa bis-(hydroxyetyl)-terephthalat, dime, trime, tetrame, pentame và oligome bậc cao hơn của etan-1,2-điol và axit terephthalat, phương pháp này bao gồm:

- a) làm bay hơi nhanh etan-1,2-điol (glycol) từ hỗn hợp este; và
- b) tạo ra mảnh hỗn hợp este theo bước (a).

Trong bản mô tả bao gồm các yêu cầu bảo hộ này, “glycol tự do” được xác định là etan-1,2-điol (monoetylen glycol) không liên kết hóa học với phân tử este bằng bất kỳ liên kết hóa học nào. Nó có thể được xác định và định lượng ở dạng hợp hắt hóa học riêng biệt và khác biệt đã biết hóa bằng cách sử dụng các thử nghiệm tiêu chuẩn đã được người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực biết đến.

Hàm lượng glycol tự do trong hỗn hợp este thu được từ bước (a) sẽ ảnh hưởng đến việc tạo ra mảnh trong bước (b). Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp este theo bước (a) có hàm lượng glycol tự do ít hơn 12%. Tốt hơn nếu, hàm lượng glycol tự do ít hơn 5%. Tốt nhất nếu, hàm lượng glycol tự do là 2% hoặc ít hơn.

Trong bản mô tả bao gồm các yêu cầu bảo hộ này, “làm bay hơi nhanh” được sử dụng để chỉ hiện tượng trong đó hỗn hợp este chứa glycol tự do được bơm từ vùng áp suất cao đến vùng áp suất giảm. Ngay khi hỗn hợp este tiếp xúc với áp suất giảm (ví dụ chân không), etan-1,2-điol sẽ ngay lập tức bay hơi. Mức độ bay hơi phụ thuộc vào điều kiện được sử dụng, là áp suất và nhiệt độ. Chế phẩm chứa hỗn hợp gồm oligome trong hỗn hợp este có thể gia tăng điểm sôi của etan-1,2-điol và do đó, làm ảnh hưởng đến lượng etan-1,2-điol được tách ra.

Việc làm bay hơi nhanh trong bước (a) thường được thực hiện ở áp suất giảm và ở nhiệt độ định trước. Tốt hơn nếu áp suất giảm để làm bay hơi nhanh nằm trong khoảng từ 100 đến 300 mbar (10 đến 30 kPa). Tốt hơn nữa nếu, việc làm bay hơi nhanh được thực hiện ở khoảng 200 mbar (khoảng 20 kPa). Nhiệt độ định trước cho việc làm bay hơi nhanh phụ thuộc vào áp suất giảm. Tốt hơn nếu, áp suất giảm được áp dụng theo cách mà việc làm bay hơi nhanh glycol xảy ra ở 220°C hoặc thấp hơn.

Tốt hơn nữa nếu, việc làm bay hơi nhanh được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 190°C đến 220°C.

Ngạc nhiên là đã phát hiện ra rằng điều kiện được sử dụng trong quá trình làm bay hơi nhanh không làm thay đổi độ chảy của hỗn hợp este (nghĩa là nó vẫn giữ nguyên ở 150°C hoặc thấp hơn). Thông thường, hỗn hợp este được dự tính là sẽ polyme hóa thành oligome bậc cao hơn do việc sử dụng áp suất giảm và bay hơi ở nhiệt độ. Nếu có bất kỳ việc polyme hóa nào xảy ra trong các điều kiện này, độ chảy sẽ tăng cao hơn. Trong phương pháp của sáng chế, có sự thay đổi tối thiểu về tỷ lệ tương đối của oligome (đime, trime, tetrame và pentame) trong hỗn hợp và độ chảy vẫn giữ nguyên ở 150°C hoặc thấp hơn.

Cũng đã ngạc nhiên phát hiện ra rằng có sự thay đổi tối thiểu về hàm lượng dietylen glycol (DEG) trong este tạo mảnh cuối cùng. Dietylen glycol là chất không tinh khiết thu được từ phản ứng phụ mà vốn không thể tách ra được do quy trình polyme hóa đầu ra. Dietylen glycol được tạo thành trong quy trình này do hóa học phản ứng giữa phân tử etan-1,2-di-ol và/hoặc phân tử este. Không phải toàn bộ dietylen glycol được tạo este và một phần vẫn ở dạng tự do. Bất kỳ sự gia tăng nào về hàm lượng dietylen glycol sẽ làm giảm giá trị của polyeste đầu ra cho các ứng dụng như làm sợi mảnh hoặc chai.

Thử nghiệm hàm lượng dietylen glycol là phương pháp thử nghiệm để ước tính dietylen glycol toàn phần trong hỗn hợp este. Thử nghiệm này phân giải DEG ra khỏi phân tử este và đo chúng bằng cách sử dụng kỹ thuật sắc ký khí thông thường. Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp este theo bước (a) có hàm lượng dietylen glycol (cả tự do và liên kết) là 2,5% hoặc ít hơn.

Các mảnh có thể được tạo ra trong bước (b) bằng cách sử dụng bất kỳ phương pháp có sẵn nào. Theo phương án được ưu tiên, máy tạo mảnh hình trống quay tròn thông dụng được sử dụng để tôi và hóa rắn hỗn hợp este để thu được mảnh theo sáng chế. Mảnh cũng có thể được tạo ra bằng cách sử dụng bất kỳ thiết bị hoặc phương pháp đã biết nào như đai tôi hoặc quy trình đúc hạt (prilling).

Trong bản mô tả kể cả trong yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ “tôi” dùng để chỉ quy trình mà trong đó hỗn hợp este nóng chảy thu được từ bước (a) được làm nguội nhằm

gây kết tinh thích hợp để làm thay đổi bản chất của mảnh trên bề mặt trống của máy tạo mảnh cho phép làm giảm lực bám dính vốn để giữ mảnh nằm trên bề mặt kim loại của trống và làm cho nó dễ rơi ra.

Nhiệt độ của hỗn hợp este thu được từ bước (a) và nhiệt độ của chất làm nguội được sử dụng chất làm nguội được sử dụng trong bước (b) sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến mức độ kết tinh thu được trong mảnh este cuối cùng. Ví dụ, tốc độ làm nguội trên máy tạo mảnh dạng trống quay tròn có thể được kiểm soát theo cách thích hợp để tạo ra mảnh este tái chế có các mặt tinh thể bên ngoài mỏng để đảm bảo cho mảnh tinh thể chảy tự do. Tốt hơn nếu nhiệt độ của môi trường làm nguội trong máy tạo mảnh quay tròn được duy trì trong khoảng từ 8°C đến 90°C. Tốt hơn nữa nếu, nhiệt độ môi trường làm nguội được duy trì nằm trong khoảng từ 70°C và 80°C. Bất kỳ môi trường làm nguội đã biết nào cũng có thể có thể được sử dụng để duy trì thiết bị ở nhiệt độ mong muốn. Ví dụ, môi trường làm nguội có thể là nước, nước muối, nước nóng, dầu nóng, etan-1,2-diol được làm mát hoặc được làm lạnh hoặc bất kỳ phương thức làm nguội hoặc làm đông lạnh đã biết nào.

Phương pháp của sáng chế có thể được sử dụng trong quy trình liên tục, quy trình theo mẻ hoặc quy trình bán liên tục.

Theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp este được sử dụng để điều chế mảnh thu được từ bước thủy phân glucoza của phế liệu PET. Phế liệu PET mà được sử dụng để tạo ra the este tái chế được sử dụng theo sáng chế có thể là PET ở dạng bất kỳ thích hợp để tái chế, bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, chai PET, màng PET, phế liệu polyeste vải dệt, bao gói cứng, v.v.. đã qua sử dụng. Phế liệu PET này được cho thủy phân glucoza bằng cách sử dụng bất kỳ phương pháp nào mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực đã biết. Nếu phế liệu PET bị tạp nhiễm thì phương pháp thích hợp được nêu trong US5504121, US5602187, US6518322 và US 7214723. Nội dung của các patent này được đưa vào đây theo cách viện dẫn đến toàn bộ.

Ngoài ra, hỗn hợp este được lấy từ việc làm bay hơi nhanh trong bước (a) có thể được sử dụng trực tiếp để polyme hóa để tạo ra các chip PET hoặc các sản phẩm PET khác. Hàm lượng glycol tự do thấp cho phép polyme hóa xảy ra ở nhiệt độ thấp và trong thời gian ngắn hơn so với kỹ thuật đã được bàn luận trong lĩnh vực kỹ thuật.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất sản phẩm PET từ hỗn hợp este chứa bis-(hydroxyetyl)-terephthalat, đime, trime, tetrame, pentame và oligome bậc cao hơn của etan-1,2-điol và axit terephthalat, phương pháp này bao gồm các bước:

- a) làm bay hơi nhanh etan-1,2-điol từ hỗn hợp este; và
- b) polyme hóa hỗn hợp este thu được từ bước (a) sẵn sàng để tạo ra các sản phẩm PET.

Sáng chế cho phép tái sử dụng trên diện rộng và tiết kiệm chi phí nguyên liệu tái chế tại giai đoạn bất kỳ để sản xuất resin chai polyeste, sợi hoặc ứng dụng bất kỳ cần có polyeste. Ngoài ra, sáng chế có lợi cho môi trường vì nó cho phép sử dụng rộng rãi hơn este tái chế đã được loại chất tạp nhiễm thu được từ phế liệu PET.

Cần hiểu rằng cả phần mô tả tổng quát ở trên và phần mô tả chi tiết sáng chế sáng chế sau được lấy ví dụ và giải thích với dự định nhằm giải thích sáng chế một cách kỹ hơn. Các viện dẫn được nêu cho các phương án ưu tiên của sáng chế, các ví dụ có thể được minh họa trong các hình vẽ kèm theo. Mặc dù sáng chế thường được mô tả trong ngữ cảnh của các phương án này, cần phải hiểu rằng nó không được dự định để làm hạn chế phạm vi của sáng chế ở các phương án cụ thể này.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Các phương án /khía cạnh của sáng chế sẽ được mô tả cùng với tham chiếu đến hình vẽ không làm hạn chế sau đây, trong đó:

Hình 1 là lưu đồ minh họa một phương án về phương pháp sản xuất mảnh este tái chế từ phế liệu PET theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bản mô tả của sáng chế ở đây sử dụng phương án tiêu biểu để hiểu sáng chế tốt hơn, tuy nhiên điều này sẽ không làm hạn chế sáng chế ở phương án tiêu biểu này.

Hình 1 thể hiện lưu đồ minh họa phương pháp sản xuất mảnh este tái chế từ phế liệu PET theo phương án được ưu tiên theo sáng chế.

Sự thủy phân glucoza (không được thể hiện) của phế liệu PET được thực hiện bằng cách sử dụng etan-1,2-điol. Trước khi thủy phân glucoza, phế liệu PET được xử lý sơ bộ bằng cách sử dụng phương pháp đã biết bao gồm việc loại chất tạp nhiễm và việc giảm cỡ phế liệu PET để tạo điều kiện thuận lợi cho việc vận chuyển bằng cách vật lý phế liệu PET. Quy trình thủy phân glucoza được nêu trong US 7214,723 tạo ra este tái chế có hàm lượng glycol tự do nằm trong khoảng từ 17 đến 80% phụ thuộc vào lượng etan-1,2-điol được sử dụng để thủy phân glucoza.

Trong Hình 1, este tái chế nóng chảy (bao gồm lượng dư etan-1,2-điol) (A) thu được từ việc loại chất tạp nhiễm và thủy phân glucoza phế liệu PET sẽ được cho vào bình thử nghiệm (1). Este tái chế được xử lý qua bơm (2) đến thiết bị lọc (3) để tách loại phần tử rắn, nếu có, và sau đó, chuyển đến thiết bị gia nhiệt sơ bộ (4) trước khi đi vào thiết bị làm bay hơi nhanh (5) để làm bay hơi nhanh glycol để thu được este tái chế có hàm lượng glycol tự do ít hơn 12%, tốt hơn nếu ít hơn 2%. Etan-1,2-điol (C) được tách ra trong quá trình làm bay hơi nhanh được bắt giữ thông qua đường dẫn hơi (6a) và thiết bị ngưng tụ phun mù (6b) vào bình góp (7) để thu hồi và tái chế.

Khi làm bay hơi nhanh este tái chế trong glycol, thu được từ bước thủy phân glucoza phế liệu PET được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn 220°C, không thấy có sự gia tăng đáng kể về hàm lượng dietylen glycol (một tạp chất mà thường được tạo ra ở nhiệt độ cao) trong este tái chế. Tốt hơn nếu hàm lượng dietylen glycol thu được trong este tái chế sau khi làm bay hơi nhanh được duy trì ở dưới mức 2,5%. Cũng như thế, tỷ lệ tương đối của các este trọng lượng phân tử thấp bao gồm BHET, đime, trime, tetrame và pentame trong este tái chế vẫn được giữ tương tự với tỷ lệ tương đối của các este có mặt trước khi làm bay hơi nhanh.

Như được thể hiện trong Hình 1, hỗn hợp este được lấy từ thiết bị làm bay hơi nhanh (5) sau đó, được cho qua bơm (9) đến máy tạo mảnh trống quay tròn (10) để được tôi và hóa rắn để thu được mảnh este tái chế (B). Theo cách khác, hỗn hợp este có thể được đưa qua bước polyme hóa (D) để tạo ra các sản phẩm PET như chip PET, chai, vải sợi, màng PET, v.v..

Trong Hình 1, máy tạo mảnh dạng trống quay tròn thông dụng (10) được sử dụng để tôi và hóa rắn hỗn hợp este để thu được mảnh theo sáng chế. Môi trường làm

nguội đã biết bất kỳ nào cũng có thể được sử dụng để duy trì máy tạo mảnh dạng trống quay tròn ở nhiệt độ mong muốn. Ví dụ, môi trường làm nguội có thể là nước, nước muối, nước nóng, dầu nóng được làm mát hoặc được làm lạnh hoặc bất kỳ cách thức làm nguội hoặc làm đông lạnh đã biết nào.

Hỗn hợp este tạo thành mảnh este tinh thể rắn (B) mà sẽ tách rời ra khỏi trống bằng cách sử dụng các lưỡi dao đứng yên trong máy tạo mảnh dạng trống quay tròn. Chất liệu tách rời ở dạng mảnh có hình dạng không đều có cỡ nằm trong khoảng từ 3 mm đến 20 mm. Sau đó, mảnh có dạng không đều, nhờ trọng lực, sẽ rơi ra khỏi máy tạo mảnh dạng trống quay tròn và đi vào đai băng chuyền (không được thể hiện) và được để nguội hơn đến nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50°C đến nhiệt độ trong phòng trên đai băng chuyền (không được thể hiện). Sau đó, tại đầu cuối của đai băng chuyền, chất liệu được để rơi vào trạm đóng gói (không được thể hiện) để đóng thành các túi theo yêu cầu của người sử dụng cuối cùng sau khi sản phẩm được bán ra.

Mảnh của hỗn hợp este là tinh thể, chảy tự do, không dính, ổn định ở nhiệt độ trong phòng, bảo quản được và có thể vận chuyển được và được tái sử dụng. Khi sử dụng, mảnh este có thể được làm chảy bằng cách sử dụng bình phản ứng khuấy và gia nhiệt thông dụng ở nhiệt độ khoảng 150°C thành chất lỏng. Sau đó, chất lỏng có thể được tiêm vào bước polyme hóa sơ bộ của bất kỳ nhà máy polyeste thứ ba nào dù ở ngay tại chỗ hoặc ở cách xa để tạo ra các sản phẩm PET.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa chi tiết hơn trong các ví dụ không hạn chế sau được thực hiện trong nhà máy sản xuất Polygenta nằm tại Nashik, India (gọi là “nhà máy”). Cần phải hiểu rằng nhờ người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực, sẽ có nhiều thay đổi về nhiệt độ, áp suất, và hàm lượng glycol có thể thực hiện hoặc dạng tương đương có thể có thay thế mà không xa rời tinh thần và phạm vi của sáng chế.

Ví dụ 1 - Quy trình mẻ bằng cách sử dụng nhà máy thử nghiệm

Quy trình đã biết được sử dụng để thực hiện phép thủy phân glucoza của phế liệu PET ở nhiệt độ 220°C để tạo ra este trong Nhà máy. 50 kg este tái chế pha loãng được gom vào chảo và để nguội thành chất rắn không chảy dạng sáp ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, este tái chế được nạp vào bình phản ứng thử nghiệm và gia nhiệt đến

210°C trong chân không khoảng 300 mbar (30 kPa). Việc này cho phép làm bay hơi nhanh etan-1,2-điol từ este tái chế. Việc làm bay hơi nhanh được thực hiện trong 15 phút và hàm lượng glycol tự do trong este còn lại trong bình phản ứng được đo là khoảng 11,8%. Sau đó, este tái chế có giảm hàm lượng glycol tự do được đưa lại vào chảo và để hóa rắn thành rắn cứng và giòn ở nhiệt độ trong phòng. Khoảng 20 kg chất rắn cứng và giòn được làm chảy để tạo ra chất lỏng có độ nhớt thấp chảy tự do ở 150°C và sau đó, được rót vào máy tạo mảnh quay tròn với nước lạnh ở khoảng 10°C tuần hoàn bên trong trống. Việc này cho phép hóa rắn và tạo mảnh từ chất lỏng có độ nhớt thấp thành mảnh chứa este tái chế.

Tại thời điểm này, este tái chế đã tinh chế ở dạng tinh thể. Thử nghiệm thành phần este cho thấy rằng mảnh bao gồm bis (hydroxyetyl) terephthalat với lượng 50%, đime với lượng 32%, trime với lượng 10%, tetrame với lượng 4%, pentame với lượng 1%, và este còn lại là oligome bậc cao hơn. Ngoài ra, mảnh này có hàm lượng glycol tự do là 1,9% và hàm lượng dietylen glycol là 2,3%. Độ chảy nằm trong khoảng từ 120°C đến 135°C.

Sau đó, mảnh này được bảo quản trong 7 ngày ở nhiệt độ $55 \pm 1^\circ\text{C}$ /độ ẩm tương đối $90 \pm 2\%$ và sau đó, được thử nghiệm và được tái sử dụng ở phía đầu ra tại chỗ. Không quan sát thấy sự thay đổi về este và nó có thể được tái sử dụng.

Ví dụ 2 - Quy trình mở bằng cách sử dụng nhà máy thử nghiệm

Quy trình đã biết được sử dụng để thực hiện thủy phân glucoza phế liệu PET ở khoảng 220°C để tạo ra este trong Nhà máy. 50 kg este tái chế được gom vào chảo và để nguội thành chất rắn không chảy dạng sáp ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, este được nạp vào bình phản ứng thử nghiệm và gia nhiệt đến khoảng 205°C trong chân không khoảng 300 mbar (30kPa). Việc này cho phép làm bay hơi nhanh glycol từ este. Khi việc làm bay hơi nhanh đã hoàn thành và este còn lại trong bình phản ứng được thử nghiệm, glycol tự do hàm lượng là 1,9%. Sau đó, este tái chế được đưa lại vào chảo và để hóa rắn thành chất rắn cứng và giòn ở nhiệt độ trong phòng. Đầu tiên, khoảng 20 kg chất rắn cứng và giòn được làm chảy để tạo ra chất lỏng có độ nhớt thấp chảy tự do ở 150°C mà sau đó, được rót vào máy tạo mảnh quay tròn với nước lạnh ở

khoảng 10°C tuần hoàn bên trong trống. Việc này cho phép hóa rắn và tạo mảnh có chất lỏng độ nhớt thấp thành mảnh của este tái chế. Mảnh este tái chế được tinh thể.

Kết quả thử nghiệm thành phần este cho thấy rằng mảnh bao gồm bis (hydroxyetyl) terephthalat với lượng 49,5%, đime với lượng 32,27%, trime với lượng 11,86%, tetrame với lượng 7,12%, pentame với lượng 1,11% và este còn lại là oligome bậc cao hơn. Ngoài ra, mảnh có hàm lượng glycol tự do là 1,9% và hàm lượng dietylen glycol là 2,4%. Độ chảy nằm trong khoảng từ 120°C to 135°C.

Các nghiên cứu tiếp xúc được thực hiện đối với độ ổn định của mảnh bằng cách bảo quản este tái chế ở 55°C $\pm$ 1 và độ ẩm tương đối là 90 $\pm$ 2% trong bảy ngày. Không thấy có sự thay đổi vật lý trong sản phẩm xét về đặc tính chảy tự do và sự mất trọng lượng trong điều kiện bảo quản là không đáng kể (0,24%).

Ví dụ 3 - Quy trình liên tục để tạo ra polyeste chảy

Ví dụ này được thực hiện bằng cách sử dụng quy trình theo Hình 1.

Hỗn hợp este nóng chảy (A) được lấy từ bước thủy phân glucoza và lọc phế liệu PET có hàm lượng glycol tự do là khoảng 18% được gom vào bình thử nghiệm (1) và sau đó, dẫn vào quy trình đầu ra với tốc độ 1300 kg/giờ thông qua bơm (2) và bộ lọc cuối (3). Sau đó, chất lỏng này được chuyển liên tục qua thiết bị gia nhiệt sơ bộ (4) mà làm tăng nhiệt độ hỗn hợp este từ 185°C đến khoảng 220°C. Sau đó, hỗn hợp este nóng ở nhiệt độ khoảng 220°C được đưa liên tục vào thiết bị làm bay hơi nhanh (5) vận hành trong chân không, ở áp suất 200 mbar (20 kPa). Glycol bay hơi nhanh được liên tục dẫn vào thiết bị ngưng tụ phun mù (6b) mà ở đó nó được ngưng tụ, và được làm nguội dưới nhiệt độ ngưng tụ đến nhiệt độ 40°C. Sau đó, glycol ngưng tụ được gom vào bình góp (7). Sau đó, glycol ngưng tụ được đưa đến thiết bị thu hồi (C). Chất trong thiết bị làm bay hơi nhanh (5) được duy trì ở mức độ khoảng 50% và được tái tuần hoàn liên tục ở tốc độ 21,000 m³/giờ thông qua thiết bị làm sôi lại (8) và bơm tuần hoàn este (9). Tại thời điểm này, chất trong thiết bị làm bay hơi nhanh (5) có hàm lượng glycol tự do khoảng 1,0%. Sau đó, một phân dòng tái tuần hoàn này (tốc độ chảy 850 kg/giờ) được dẫn liên tục đến nhà máy polyme hóa để chuyển hóa thành polyeste chảy có độ nhớt nội tại là 0,63 $\pm$ 0,005. Sau đó, polyeste chảy này được sử dụng để tạo ra sợi polyeste tái chế chất lượng cao 100%.

Ví dụ 4 - Quy trình liên tục để tạo ra mảnh este

Ví dụ này được thực hiện bằng cách sử dụng quy trình theo Hình 1.

Hỗn hợp este nóng chảy (A) được lấy từ việc thủy phân glucoza và lọc phế liệu PET có hàm lượng glycol tự do khoảng 18% được gom vào bình thử nghiệm (1) và sau đó, được dẫn vào quy trình đầu ra với tốc độ 1300 kg/giờ thông qua bơm (2) và bộ lọc cuối (3). Sau đó, chất lỏng được liên tục chuyển thiết bị gia nhiệt sơ bộ (4) mà làm tăng nhiệt độ hỗn hợp este từ 185°C đến khoảng 200°C. Sau đó, hỗn hợp este nóng ở nhiệt độ khoảng 200°C được đưa liên tục đến thiết bị làm bay hơi nhanh (5) vận hành trong chân không, ở áp suất 300 mbar (30kPa). Glycol làm bay hơi nhanh được dẫn liên tục đến thiết bị ngưng tụ phun mù (6b) mà ở đó, nó được ngưng tụ, và được làm nguội dưới nhiệt độ ngưng tụ đến nhiệt độ 40°C. Sau đó, ngưng tụ glycol được gom vào bình góp (7). Sau đó, glycol ngưng tụ được chuyển đến bộ thu hồi (C). Chất nằm trong thiết bị làm bay hơi nhanh (5) được duy trì ở mức khoảng 50% và được tái tuần hoàn liên tục ở tốc độ 21,000 m³/giờ thông qua thiết bị làm sôi lại (8) và bơm tuần hoàn este (9). Sau đó, một phần dòng tái tuần hoàn này (tốc độ chảy 850 kg/giờ) được dẫn liên tục đến máy tạo mảnh dạng trống quay tròn thông dụng (10). Tại thời điểm này, dòng này có hàm lượng glycol tự do khoảng 2,0%. Máy tạo mảnh dạng trống quay tròn (10) được giữ nguội bằng cách tuần hoàn nước nóng khoảng 80°C. Khi hỗn hợp este cô đặc được đổ lên bề mặt trống của máy tạo mảnh dạng trống quay tròn (10) (ở tốc độ chảy 850 kg/giờ), hỗn hợp này được tôi trên bề mặt trống tương đối nguội thành chất rắn. Sau đó, bề mặt rắn được lấy ra khỏi bề mặt trống bằng cách sử dụng dao lắp cố định để tạo ra mảnh (B). Nhờ có trọng lực, mảnh sẽ rơi ra từ bên dưới dao lắp cố định lên trên đai băng chuyền (không được thể hiện) để đưa mảnh này đến trạm bao gói (không được thể hiện), nơi mà nhờ có trọng lực, mảnh sẽ rơi vào túi (không được thể hiện).

Từ ‘chứa’ và các dạng khác của từ ‘chứa’ như được sử dụng trong bản mô tả và trong yêu cầu bảo hộ sẽ không làm hạn chế sáng chế được yêu cầu bảo hộ đến mức loại trừ các biến thể hoặc dạng kết hợp bất kỳ nào.

Mặc dù sáng chế được mô tả bằng các phương án tiêu biểu khác nhau, nhưng người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực sẽ thấy rõ ràng rằng nhiều cải biến, cải

thiện và tổ hợp nhỏ có thể được thực hiện theo sáng chế mà không tách rời phạm vi của sáng chế. Các cải biến, cải thiện và tổ hợp nhỏ được dự định là nằm trong phạm vi của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp sản xuất các mảnh của hỗn hợp este chứa bis-(hydroxyetyl)-terephthalat, đime, trime, tetrame, pentame và oligome bậc cao hơn của etan-1,2-diol và axit terephthalat, phương pháp này bao gồm các bước:

a) làm bay hơi nhanh etan-1,2-diol từ hỗn hợp este thu được từ việc thủy phân glucoza của PET (polyetylen terephthalat); và

b) tạo ra mảnh của hỗn hợp este theo bước (a), trong đó mảnh này là tinh thể, chảy tự do không dính, ổn định, bảo quản được và có thể tái sử dụng.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó bước (b) được thực hiện bằng cách tôi và hóa rắn hỗn hợp este theo bước (a).

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó việc tôi và hóa rắn được thực hiện bằng cách sử dụng máy tạo mảnh dạng trống quay tròn.

4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó máy tạo mảnh dạng trống quay tròn trong bước (b) có môi trường làm nguội ở nhiệt độ trong nằm trong khoảng từ 8°C đến 90°C.

5. Phương pháp theo điểm 3, trong đó máy tạo mảnh dạng trống quay tròn trong bước (b) có môi trường làm nguội ở nhiệt độ trong nằm trong khoảng từ 70°C đến 80°C.

6. Phương pháp sản xuất sản phẩm PET từ hỗn hợp este chứa bis-(hydroxyetyl)-terephthalat, đime, trime, tetrame, pentame và oligome bậc cao hơn của etan-1,2-diol và axit terephthalat, phương pháp này bao gồm các bước:

a) làm bay hơi nhanh etan-1,2-diol từ hỗn hợp este thu được từ việc thủy phân glucoza của PET; và

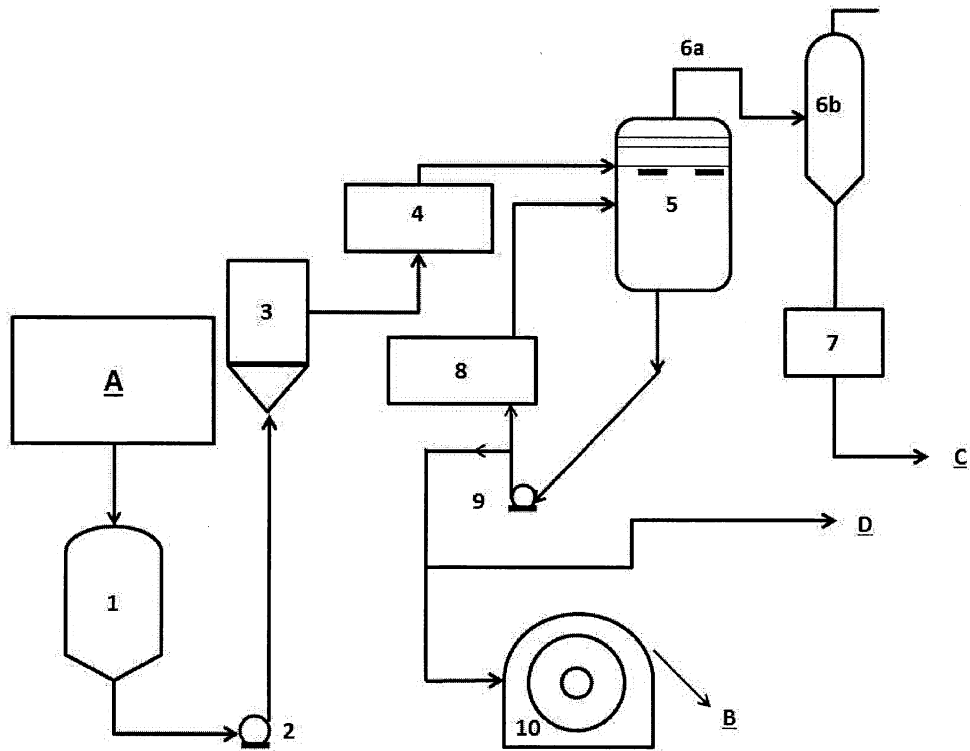
(b) polyme hóa hỗn hợp este thu được từ bước (a) sẵn sàng để tạo ra các sản phẩm PET.

7. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 6, trong đó hàm lượng glycol tự do của hỗn hợp este sau bước (a) là nhỏ hơn 12%.

8. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 6, trong đó hàm lượng glycol tự do của hỗn hợp este sau bước (a) là 2% hoặc ít hơn.

9. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 6, trong đó hỗn hợp este thu được từ bước (a) có hàm lượng dietylen glycol (DEG) khoảng 2,5% hoặc ít hơn.
10. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 6, trong đó hỗn hợp este thu được từ bước (a) có độ chảy bằng hoặc thấp hơn 150°C.
11. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 6, trong đó việc làm bay hơi nhanh được thực hiện ở nhiệt độ bằng hoặc thấp hơn 220°C.
12. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 6, trong đó việc làm bay hơi nhanh được thực hiện ở nhiệt độ trong nằm trong khoảng từ 190°C đến 220°C.
13. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 6, trong đó việc làm bay hơi nhanh được thực hiện ở áp suất giảm.
14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó việc làm bay hơi nhanh được thực hiện ở áp suất trong nằm trong khoảng từ 100 đến 300 mbar (10 đến 30 kPa).
15. Phương pháp theo điểm 13, trong đó việc làm bay hơi nhanh được thực hiện ở khoảng 200 mbar (20kPa).
16. Mảnh của hỗn hợp este chứa bis-(hydroxyetyl)-terephthalat, đime, trime, tetrame, pentame và oligome bậc cao hơn của etan-1,2-di-ol và axit terephthalat, trong đó mảnh này là tinh thể, chảy tự do không dính, ổn định, bảo quản được và có thể tái sử dụng.
17. Mảnh theo điểm 16, trong đó mảnh này có độ chảy bằng hoặc thấp hơn 150°C.
18. Mảnh theo điểm 16 hoặc 17, trong đó mảnh này có dietylen glycol hàm lượng khoảng 2,5% hoặc ít hơn.
19. Mảnh theo điểm 16 hoặc 17, trong đó mảnh chứa dietylen glycol với lượng 2,5% hoặc ít hơn, bis (hydroxyetyl) terephthalat với lượng từ 45 đến 55%, đime với lượng từ 25 đến 35%, với lượng từ 10 đến 15% trime, với lượng từ 3 đến 8% tetrame, với lượng từ 1 đến 2% pentame và oligome bậc cao hơn với lượng cân bằng.
20. Mảnh theo điểm 16 hoặc 17, trong đó hỗn hợp este chứa este tái chế thu được từ việc thủy phân glucoza phế liệu PET.
21. Phương pháp theo điểm 1, trong đó mảnh này có độ chảy bằng hoặc thấp hơn 150°C.

22. Phương pháp theo điểm 1, trong đó mảnh này có dietylen glycol hàm lượng khoảng 2,5% hoặc ít hơn.
23. Phương pháp theo điểm 1, trong đó mảnh này chứa dietylen glycol với lượng 2,5% hoặc ít hơn, bis (hydroxyetyl) terephtalat với lượng từ 45 đến 55%, dime với lượng từ 25 đến 35%, với lượng từ 10 đến 15% trime, với lượng từ 3 đến 8% tetrame, với lượng từ 1 đến 2% pentame và oligome bậc cao hơn với lượng cân bằng.
24. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 6, trong đó hỗn hợp este chứa este tái chế thu được từ việc thủy phân glucoza phế liệu PET.



Hình 1