



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

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

(11)



1-0041322

(51)^{2020.01} C11D 3/37; C11D 1/00

(13) B

(21) 1-2020-07002

(22) 17/07/2018

(86) PCT/RO2018/000014 17/07/2018

(87) WO/2019/240605 19/12/2019

(30) a 2018 00412 12/06/2018 RO

(45) 25/10/2024 439

(43) 25/03/2021 396

(76) STATNÎI, Igor (RO)

Bucuresti, strada Rallet Dimitrie nr. 33 , sector 3, R-033013, Romania

(74) Công ty TNHH Quốc tế D &N (D&N INTERNATIONAL CO.,LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT POLYMETYLAMIN ĐA CHỨC NĂNG

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế và sự phát triển của phương pháp điều chế chất hoạt động bề mặt polymetylamin. Quy trình bao gồm sự pha trộn của metanol và etanolamin theo tỷ lệ mol trong khoảng từ 1,0:0,6 đến 3,0:0,4 ở nhiệt độ 45-50°C, tạo ra chất không độc hại, mà không có tác dụng gây độc đến sức khỏe con người, đồng thời có thể làm sạch chất lượng cao, và khả năng chịu nhiệt độ cao và rất thấp, với các đặc tính của tác nhân hoạt động bề mặt (chất hoạt động bề mặt). Khi được sử dụng làm chất phụ gia nhiên liệu, làm giảm phát thải khí thải có hại ra khí quyển, làm tăng chỉ số octan trong xăng, ngăn ngừa sự hình thành tinh thể đá trong nhiên liệu diesel.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến sản phẩm có thể phân hủy sinh học về mặt sinh thái và quy trình điều chế chất hoạt động bề mặt polymetylamin này. Nó có thể được sử dụng trong công nghiệp hóa học là chất hoạt động bề mặt để sản xuất chất tẩy rửa hóa học (để bảo dưỡng bề mặt của kính và gương ô tô, nhựa, đồ da và hàng dệt may), chất hoạt động bề mặt, chất làm ướt, chất nhũ hóa, chất tạo bọt, chất phân tán trong chế phẩm của chất lỏng kỹ thuật chuyên dùng và các phụ tùng ô tô (thân, động cơ, bánh xe và lốp xe) cũng như để sản xuất sơn và véc ni, hoặc trong công nghiệp ô tô như chất phụ gia nhiên liệu. Phân tích dữ liệu tài liệu cho thấy rằng chất ổn định hỗn hợp xăng-cồn được đề xuất sử dụng: cồn C3-C12 cấu trúc béo thông thường và phân nhánh, ankyl axetat, ete và hợp chất đơn và các dẫn xuất kim loại-hữu cơ của chúng, keton, amin, chất hoạt động bề mặt axit amin (AAS) cũng như glycol và ete của chúng, aldehyt, ketal, axetal, alkyl cacbonat, axit cacbonic và hỗn hợp của các hợp chất này. Sự bổ sung các hợp chất được liệt kê này ngăn ngừa sự phân tầng của xăng chứa cồn trong khoảng nhiệt độ từ âm 40 đến dương 40°C, làm tăng đặc tính chống kích nổ (chỉ số octan), cũng như làm giảm các thành phần có hại trong khí thải, sự lắng đọng của nhựa trong hệ thống động cơ, làm kéo dài thời gian sử dụng của chất xúc tác làm sạch khí thải.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Được biết, việc cải thiện các chỉ số môi trường phần lớn liên quan đến việc chuyển đổi sang sử dụng các nhiên liệu có đặc tính sinh thái được cải thiện, cụ thể là nhiên liệu chứa cồn. Các đặc tính tích cực của nhiên liệu chứa cồn là rõ ràng khi sử dụng ở trạng thái nguyên chất. Do độ nén cao và vận hành ít pha trộn nên đạt được hiệu suất vận hành động cơ cao và hàm lượng CO₂ thấp trong khí sinh ra từ hoạt động của động cơ đốt trong. Tuy nhiên, để đạt được điều này, cần phát triển động cơ để chỉ làm việc dựa trên cồn. Nếu hơn 10% cồn được đưa vào xăng, nhược điểm của chúng trở nên không quan trọng. Được biết, khi hàm lượng cồn có phân tử nhỏ (metanol và etanol) trong hỗn hợp nhiên liệu nhỏ hơn 10% thì không cần phải hiện đại hóa động cơ, đồng thời không gặp khó khăn khi vận hành ô tô. Trong bối cảnh này, gần đây, sự chú ý tối đa được tập trung vào việc phát triển

các chất phụ gia dựa trên các cón này. Tuy nhiên, kinh nghiệm sử dụng cón phân tử nhỏ trong xăng đã nêu bật một số vấn đề. Các vấn đề này bao gồm: Sự không ổn định pha của nhiên liệu xăng-cón (được biết rằng các cón C1-C3 được trộn với nước theo tỷ lệ bất kỳ và sự có mặt của nước trong xăng có chứa cón là nguyên nhân của sự tách pha), hoạt tính ăn mòn có liên quan đến vật liệu kim loại của động cơ v.v.. Do đó, việc đưa metanol hoặc etanol vào xăng đòi hỏi sự đưa vào bắt buộc của các chất phụ gia làm ổn định trong chế phẩm của nó, mà có thể làm đồng nhất hệ thống xăng-nước-cón và sự đưa vào các chất phụ gia chống ăn mòn theo EN 228-2000. Patent UA 73613 U bộc lộ etanolamin poly metylat đã biết có công thức

$\{[NRR_1-(CH_2-CH_2-OH_2)_k]^+(CH_3O)_k\}_n$, trong đó $R=R_1=H$, $k=1$ hoặc $R=H$, $R_1=CH_2-CH_2-OH_2$, $k=2$ hoặc $R=R_1=CH_2-CH_2-OH_2$, $k=3$ $n=200-2000$, ở dạng dung dịch nước hữu ích như chất tẩy rửa không ion (tác nhân phân tán PME).

Những bất lợi của quy trình được giải thích trước đó là metanol là một dung môi độc và metanol tồn tại lâu trong sản phẩm, có tác động độc hại đối với cơ thể con người và gây ra nguy cơ lớn cho sức khỏe con người. Metanol có 3 cấp độ tính, là độ tính cấp, loại 3 H301 nếu nuốt phải, độ tính cấp, loại 3 H311 nếu tiếp xúc với da, độ tính cấp, loại 3 H331 nếu hít phải.

Ngoài ra, quy trình này còn đề cập đến việc sử dụng, làm chất xúc tác, của các chất hóa học, như: nonylphenol etoxylat - tên hóa học và tên thương mại là NEONOL, và cón oxyetylrat tổng hợp bậc một với tên thương mại SINTANOL, là các chất đa lĩnh vực tại châu Âu.

Ngoài đơn sáng chế EP0592947, chất tẩy rửa chứa chất hoạt động bề mặt mono, dẫn xuất di hoặc tri etylamin, cũng như chất hoạt động bề mặt không ion được etoxyl hóa đã được biết. Theo sáng chế, sản phẩm chứa chất hoạt động bề mặt sulphuric anion. Chúng có tác động đến đường hô hấp, trong quy trình sản xuất, độc tố được thải ra môi trường, như benzen, là một phần của chất gây ung thư và các chất nguy hiểm cho hệ sinh sản. Phosphat - được dự tính làm tăng hiệu quả của chất tẩy rửa bằng cách giảm độ cứng nước và chống bám bẩn trên quần áo trong khi giặt. Mặt tiêu cực của chúng là chúng đi vào môi trường nước và kích thích sự tăng trưởng của tảo, dẫn đến hàm lượng oxy trong nước giảm, khiến sự sống của hệ động vật trong nước không chịu được.

Phenol - chất cực nguy hiểm đối với người dị ứng và thậm chí có thể gây ra tử vong. Nó dễ dàng được hấp thụ vào cơ thể, có tác động tiêu cực đến hệ thần kinh trung ương, tim, mạch máu, gan và thận.

Chất tẩy trắng quang học - chất này tạo ra ảo giác về màu trắng, thực sự làm tăng độ sáng của quần áo, bằng cách chuyển đổi các tia quang phổ UV (tia cực tím) thành ánh sáng (mà không tác động đến mức độ sạch sẽ của đồ giặt). Đối với con người, gây ra sự kích ứng da trong trường hợp tiếp xúc kéo dài với ánh nắng. Các nghiên cứu cho thấy rằng chúng rất độc đối với cá và gây ra các đột biến vi khuẩn.

Hương thơm nhân tạo - có nguồn gốc hóa dầu, không thể phân hủy sinh học. Các nghiên cứu đã cho thấy các tác động tiêu cực lên cá và các động vật có vú. Nó đôi khi gây ra dị ứng, sự kích ứng cho da và mắt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình điều chế chất hoạt động bề mặt polymetylamin, để tạo ra sản phẩm không có metanol và nhờ có độ bay hơi thấp, không gây hại đến môi trường và sức khỏe con người, điều này khiến chúng được sử dụng phổ biến trong lĩnh vực gọi là "hóa học xanh". Các điều kiện chính của "hóa học xanh" là:

- Tận dụng tối đa các vật liệu ban đầu trong quá trình tổng hợp;
- Sử dụng tối thiểu các chất phụ trợ (dung môi, tác nhân chiết, v.v.);
- Sử dụng các vật liệu thô có thể tái chế;
- Áp dụng các phương pháp dùng ít chất độc;
- Loại trừ các giai đoạn phụ trợ (bảo vệ nhóm chức năng, đưa vào các nhóm thay thế, v.v.);
- Dùng các hệ xúc tác;
- Các phương pháp kiểm soát phân tích thời gian thực để ngăn ngừa sự tạo thành chất có hại;
- Giảm tối đa sự tiêu thụ năng lượng;
- Lựa chọn chính xác trạng thái kết tụ chất để chống rò rỉ, nổ, cháy;
- Thay thế hiệu quả việc sử dụng, tinh chế bằng cách ngăn ngừa chất thải và sản phẩm phụ.

Chất phụ gia đa năng với hàm lượng polymetylamin (PMTA) này có các đặc tính của chất hoạt động bề mặt làm giảm sức căng bề mặt của chất lỏng, dễ dàng phân tán các chất khác không hòa tan một cách bình thường trong chất lỏng và không tạo thành bọt ổn định.

Nó có các đặc tính của chất hoạt động bề mặt anion cho phép tính đồng nhất của hệ thống xăng-nước-cồn. Ngoài việc làm tăng tính chống cháy nổ của xăng ô tô và sự ổn định pha của nhiên liệu xăng-cồn, sản phẩm có đặc tính của chất phụ gia chống ăn mòn.

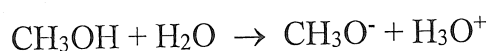
Theo sáng chế, quy trình có ưu điểm là metanol được tiêu thụ hoàn toàn và không còn có mặt trong sản phẩm thu được. Kết quả là, tác nhân hoạt tính polymetylamin thu được bởi phương pháp này là sản phẩm không độc, không có tác dụng độc cho cơ thể con người. Ngoài ra, khi làm chất hoạt động bề mặt, nó không hình thành tinh thể đá và không làm đông ở nhiệt độ rất thấp; đó là một phần của các tác nhân hoạt động bề mặt (chất hoạt động bề mặt) kết hợp khả năng chống tác động nhiệt với các đặc tính có hoạt động bề mặt cao; khi làm chất phụ gia trong nhiên liệu, nó làm giảm sự thoát khí có hại (phát thải độc) của khí thải vào khí quyển. Ngoài ra, khi làm chất phụ gia xăng, nó làm tăng chỉ số octan của xăng và, khi làm chất phụ gia trong nhiên liệu diesel, ngăn ngừa sự hình thành các hạt nước đá, và cũng là sản phẩm chống ăn mòn.

Dung dịch được đề xuất chứa trong quy trình điều chế chất hoạt động bề mặt polymetylamin trong đó tại bước thứ nhất phản ứng của metanol và mono etanolamin diễn ra ở tỷ lệ mol trong khoảng 1,0:0,6 đến 3,0:0,4, ở nhiệt độ 45-50°C, có khuấy, trong 2,5 giờ ở pH -11.

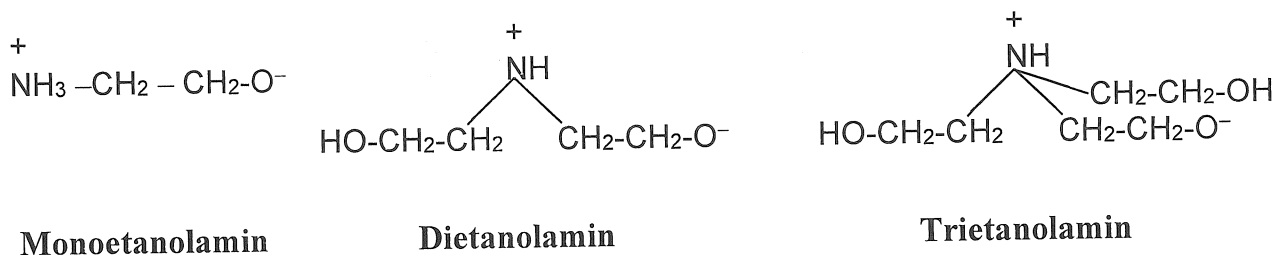
Các chỉ tiêu vật lý-hóa học

Tên chỉ tiêu	Chuẩn
Hình thức bên ngoài (nhìn thấy được)	Chất lỏng đồng nhất, trong suốt có mùi cồn thấp
Chỉ số hydro, pH	10,5-11,0
Tỉ trọng, g/cm ³	0,96

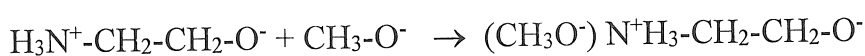
Trong dung dịch nước, metanol, là axit yếu, phân ly để tạo thành metylat-ion của proton hydro theo sơ đồ sau:



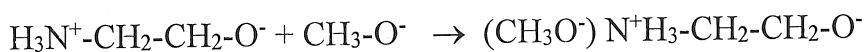
Và etanolamin trong dung dịch nước được biểu diễn bởi các hạt có cực sau đây:



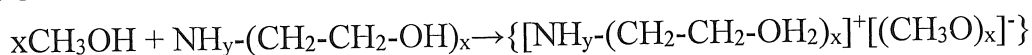
Khi tương tác, sự tấn công ưa nhân vào nguyên tử nito được thêm proton của etanolamin diễn ra theo sơ đồ sau, ví dụ mono etanolamin:



Khi tương tác, sự tấn công ưa nhân vào nguyên tử nito được thêm proton của etanolamin bởi ion metylat được thực hiện theo sơ đồ sau, ví dụ mono-etanolamin:



theo sau bởi bước thứ hai, trong đó phản ứng của sản phẩm thu được trong bước thứ nhất ở nhiệt độ 55-60°C trong 1,5 giờ, được khuấy liên tục, ở pH-11. Ở đầu âm của hạt được tạo thành, các lưỡng cực nước bám vào, tạo thành màng hydrat bền vững. Nonylphenol etoxylat (Rokanol NL8) có mức etoxyl hóa 30 - làm chất hoạt động bề mặt không ion. Trong các điều kiện này, phản ứng có liên quan đến sự tạo thành, do các liên kết liên phân tử trong giai đoạn làm giới hạn quá trình bám dính, của chất liên kết có cấu trúc sau đây:



trong đó:

$$x = 1-3$$

$$y = 0-2$$

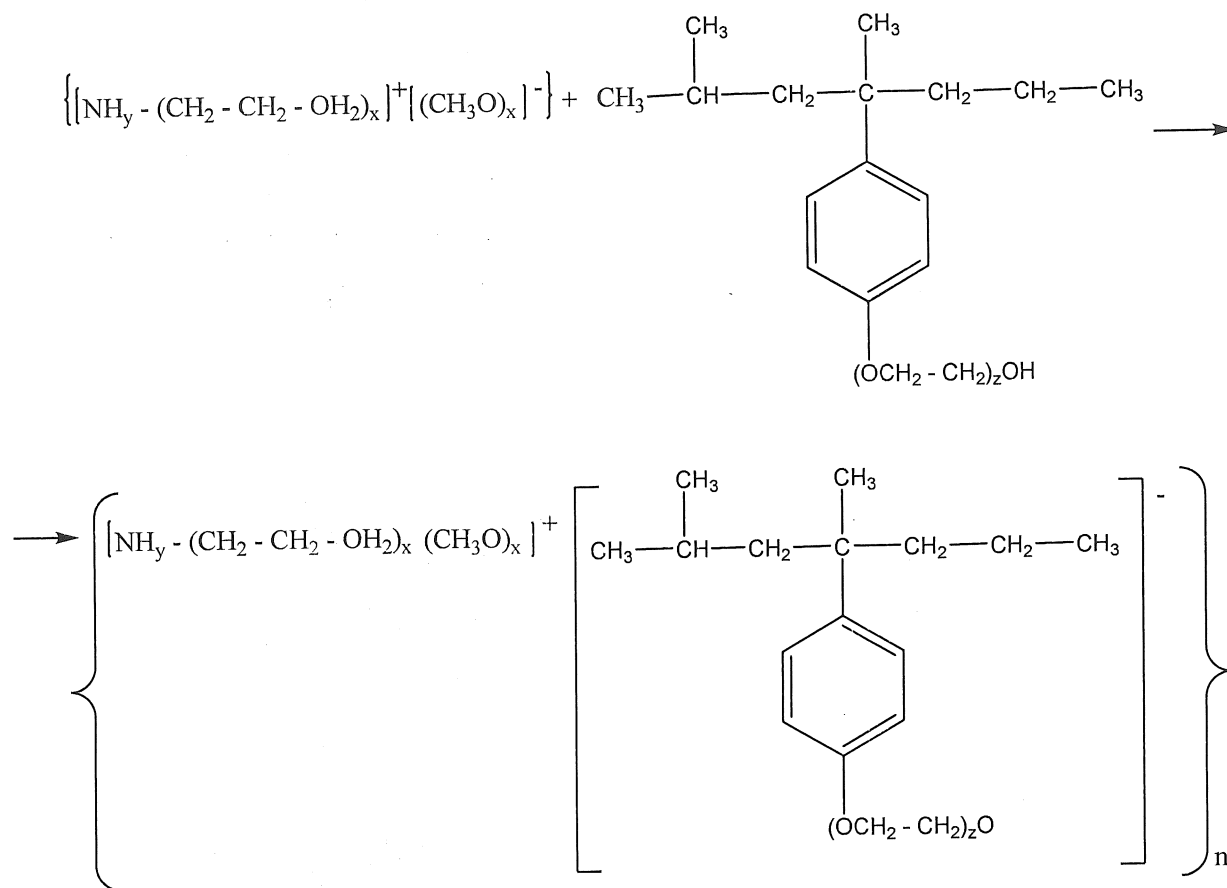
$$x+y = 3$$

Tùy thuộc vào các điều kiện tạo ra, cả hai cơ chế phản ứng có thể đạt được, và giai đoạn làm giới hạn bao gồm sự tấn công ưa nhân của rượu hoặc nước vào nguyên tử cacbon của nhóm NCO, có sự dịch chuyển của nguyên tử hydro trong phức hợp nito hoặc oxy được hoạt hóa.

Metylát được thu được trong hai giai đoạn của quá trình điều chế:

1) - bằng sự tương tác của metanol với etanolamin theo tỷ lệ mol 1,0: 0,6;

2) - với sự ngưng kết sau đó với Rokanol NL 8 (monoalkylphenol được etoxyl hóa dựa vào trime propylen) làm chất bịt kín có vai trò tạo nang quanh chất này. Trong các điều kiện này, sự phát triển của phản ứng có liên quan đến sự tạo thành, do ranh giới liên phân tử trong giai đoạn làm giới hạn, của sản phẩm bám dính với chất liên kết có cấu trúc sau đây:



trong đó:

x = 1-3

$$y = 0 - 2$$

$$x+y=3$$

$$Z = 6 - 9$$

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 Sơ đồ kỹ thuật để sản xuất chất hoạt động bề mặt polymetylamin

Mô tả chi tiết sáng chế

Một ví dụ của sáng chế sẽ được mô tả sau đây. Trên Fig.1, sơ đồ hệ thống tương ứng với quy trình điều chế chất hoạt động bề mặt polymetylamin được thể hiện. Hệ thống thiết lập bao gồm thiết bị phản ứng 1, tùy ý được trang bị máy trộn để trộn vật liệu thô trong đó cả hai giai đoạn của quy trình được tiến hành, thiết bị nhận sản phẩm hoàn thành (2), bình đo cho metanol (3), bình định lượng etanolamin 1 (4), thùng chứa metanol (5), thùng chứa etanolamin (6) và thùng chứa sản phẩm (7)

Giai đoạn I. *Thu nhận etanolamin metylat*

Trong bộ phận thép không gỉ 1 (sơ đồ) có dung tích 10 m³, được trang bị máy trộn khung, máy gia nhiệt bên ngoài / áo làm mát, thêm vào thông qua lỗ kiểm tra 5.500 kg (5,0 m³) rượu methyl kỹ thuật. Máy trộn với khối lượng 1000 kg (1,0 m³) được bắt đầu, và 3500 kg mono etanolamin được thêm vào thông qua lỗ kiểm tra 4. Đồng thời, quá trình tự gia nhiệt của khối phản ứng diễn ra và bằng cách bơm nước vào áo làm mát bên ngoài, nhiệt độ 45-50°C của khối phản ứng bên trong thiết bị phản ứng được duy trì. Việc giữ nhiệt độ lên đến 50° C được giải thích bởi thực tế là metanol và etanolamin là hợp chất hữu cơ không ổn định, ở nhiệt độ cao chúng có thể phân hủy có sự phân tách của hợp chất độc. Sau khi trộn và duy trì điều kiện này trong 2,5 giờ, etanolamin metylat được thu nhận, nó được sử dụng rộng rãi làm chất xúc tác để sản xuất diezen sinh học từ dầu thực vật và động vật, tái este hóa của các chất béo và dầu trong công nghiệp mỹ phẩm, v.v.. Trong cùng thiết bị, phản ứng bịt kín khối phản ứng được thực hiện.

Giai đoạn II. *Bịt kín dung dịch etanolamin metylat và sản xuất polymetylamin (PMTA)*

Trong bộ phận thép không gỉ 1 (sơ đồ) với dung tích 10 m³, được trang bị máy trộn khung, máy gia nhiệt bên ngoài / áo làm mát, 14 kg chất bịt kín - Rokanol NL 8 được thêm vào thông qua cửa nắp. Máy trộn được bắt đầu. Nhiệt độ 55-60°C được duy trì, bằng cách bơm nước nóng vào trong áo bên ngoài của thiết bị. Sau khi để trong điều kiện này trong 1,5 giờ, sản phẩm thu được được phân tích và cho phép tự chảy vào bộ tiếp nhận số 6 của thiết bị và sau đó vào thùng chứa số 7.

Theo sáng chế, quy trình không có chất thải độc hại hoặc nguy hiểm, cũng như không có chất thải vào khí quyển, do đó đảm bảo bảo vệ môi trường, như thể hiện trong Bảng 1, trong đó các chất có giá trị thu được trong phân tích nước thải được tái sản xuất.

SR EN 903/2003 mô tả phương pháp trắc phổ để xác định hàm lượng chất hoạt động bề mặt anion bằng cách đo chỉ số xanh metylen MBAS trong nước thải từ 0,1 đến 5,0 mg / L. Phương pháp trắc phổ có thể được sử dụng cho nước có hàm lượng tác nhân bề mặt lớn hơn 5,0 mg / L bằng cách pha loãng thích hợp các mẫu nước thải.

Nguyên lý của phương pháp: tạo thành muối có màu trong môi trường kiềm giữa xanh metylen và các tác nhân bề mặt anionic. Chiết các muối này trong cloroform và xử lý bằng axit dung dịch cloroform này. Loại bỏ các chất tạp bằng cách việc chiết phức hợp chất anionic - xanh metylen từ dung dịch kiềm và khuấy phần chiết với dung dịch axit xanh metylen. Phân tách pha hữu cơ và phép đo trắc phổ độ hấp thụ ở bước sóng thấp thụ tối đa (650 nm). Tất cả kết quả được biểu diễn trong bảng sau đây:

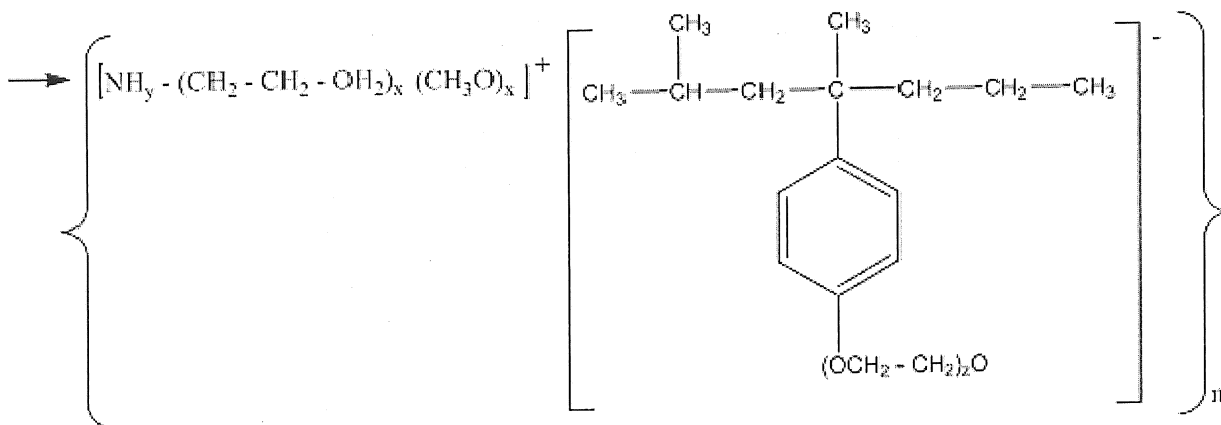
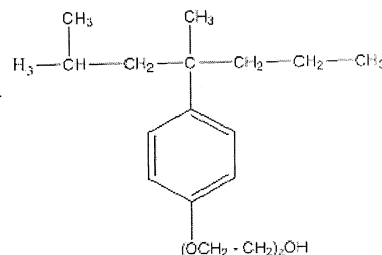
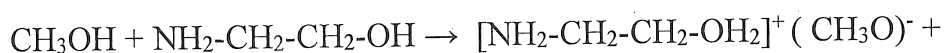
Tên nước thải và chất độc trong đó, dụng cụ, lò	Nơi nó chảy	Khối lượng		Chu kỳ	Đặc tính của nước thải		Lưu ý
		m3 mỗi năm	m3 trong 24 giờ		Thành phần của nước thải	Lượng cho phép của các chất có hại	
					Tên chỉ tiêu, đơn vị đo	Chỉ báo chỉ tiêu	
Sự tổn hao cơ học Thiết bị 1	Để đánh lửa	158	0,5	một lần trong vòng 24 giờ	Phân khối lượng, % etanolan in metylat hóa	100,0	
Tổn hao cơ học ở quá trình đóng chai trong đóng gói	Để đánh lửa	120	0,4	một lần trong vòng 24 giờ	Phân khối lượng, % Chất phân tán PME	100,0	

Bảng 1. Dữ liệu thu được từ sự phân tích nước cặn

YÊU CẦU BẢO HỘ

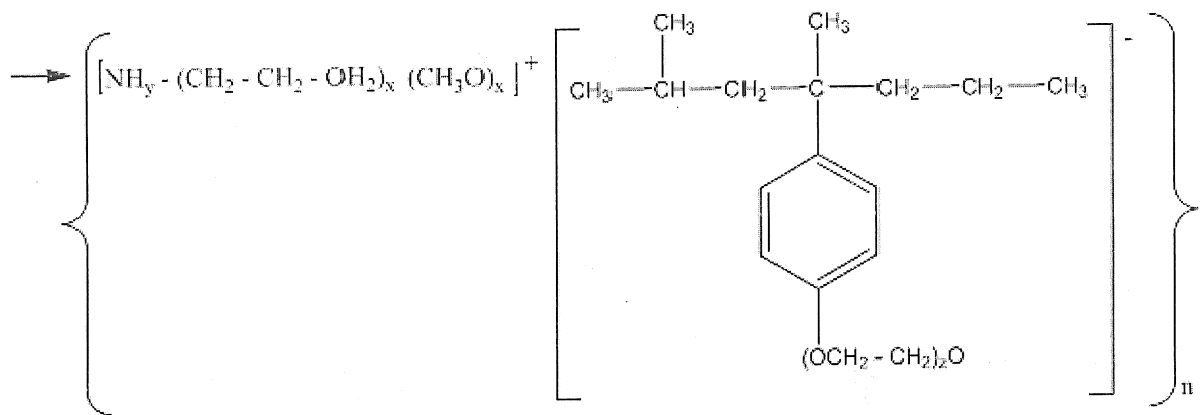
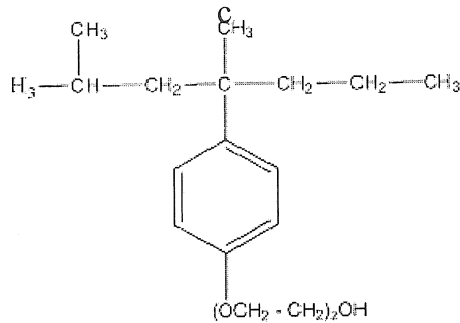
1. Phương pháp điều chế chất hoạt động bề mặt polymetylamin sinh thái học đa chức năng, có các đặc tính hoạt động bề mặt (chất hoạt động bề mặt), đặc trưng ở chỗ phương pháp bao gồm các bước:

a) tương tác metanol với mono etanolamin, theo tỷ lệ mol 1,0: 0,6, để tạo ra mono etanolamin metylat là sản phẩm trung gian, sau đó ngưng kết với nonylphenol etoxylat làm chất bịt kín là chất hoạt động bề mặt không ion để tạo ra tác nhân polymetylamin hoạt động bề mặt



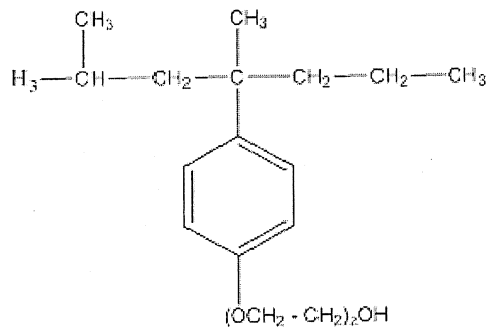
trong đó $x = 1$, $y = 2$, $x+y = 3$, $z = 6-9$

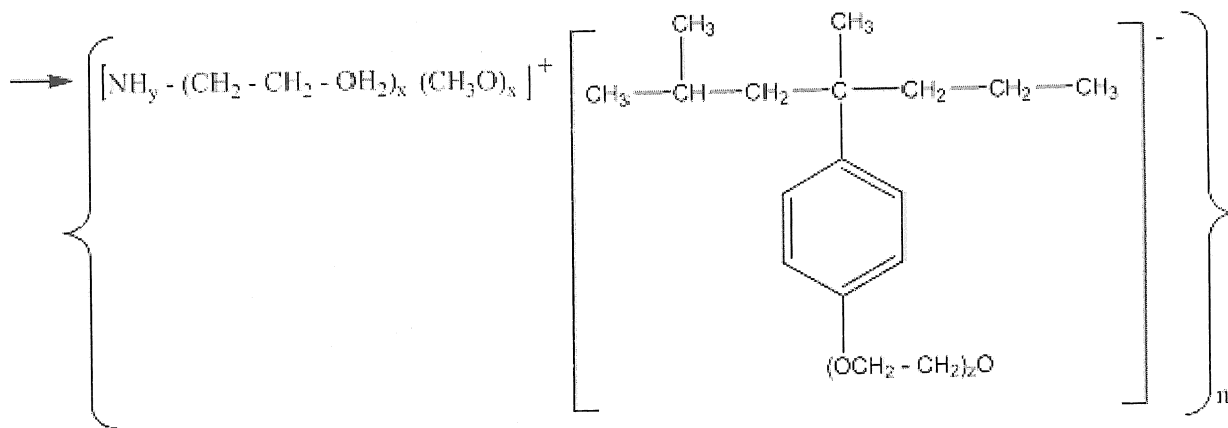
b) tương tác của metanol với dietanolamin theo tỷ lệ mol 2,0: 0,5 để thu được metylat dietanolamin là sản phẩm trung gian, sau đó ngưng kết với nonylphenol etoxylat làm chất bịt kín là chất hoạt động bề mặt không ion, để thu được tác nhân hoạt động bề mặt polymetylamin



trong đó $x = 2$, $y = 1$, $x+y = 3$, $z = 6-9$

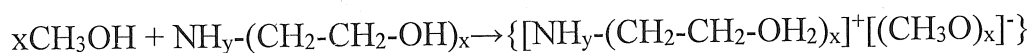
c) tương tác của metanol với trietanolamin theo tỷ lệ mol 3,0: 0,4 để thu được trietanolamin metylat là sản phẩm trung gian, sau đó ngưng kết với nonylphenol etoxylat làm chất bịt kín là chất hoạt động bề mặt không ion, để thu được tác nhân hoạt động bề mặt polymetylamin





trong đó $x = 3$, $y = 0$, $x+y = 3$, $z = 6-9$.

2. Quy trình điều chế tác nhân hoạt động bề mặt (chất hoạt động bề mặt) polymetylamin đặc trưng ở chỗ quy trình này bao gồm bước thứ nhất là bước phản ứng metanol và etanolamin theo tỷ lệ mol 1,0:0,6 đến 3,0:0,4 ở nhiệt độ 45-50°C kèm khuấy trong 2,5 giờ:



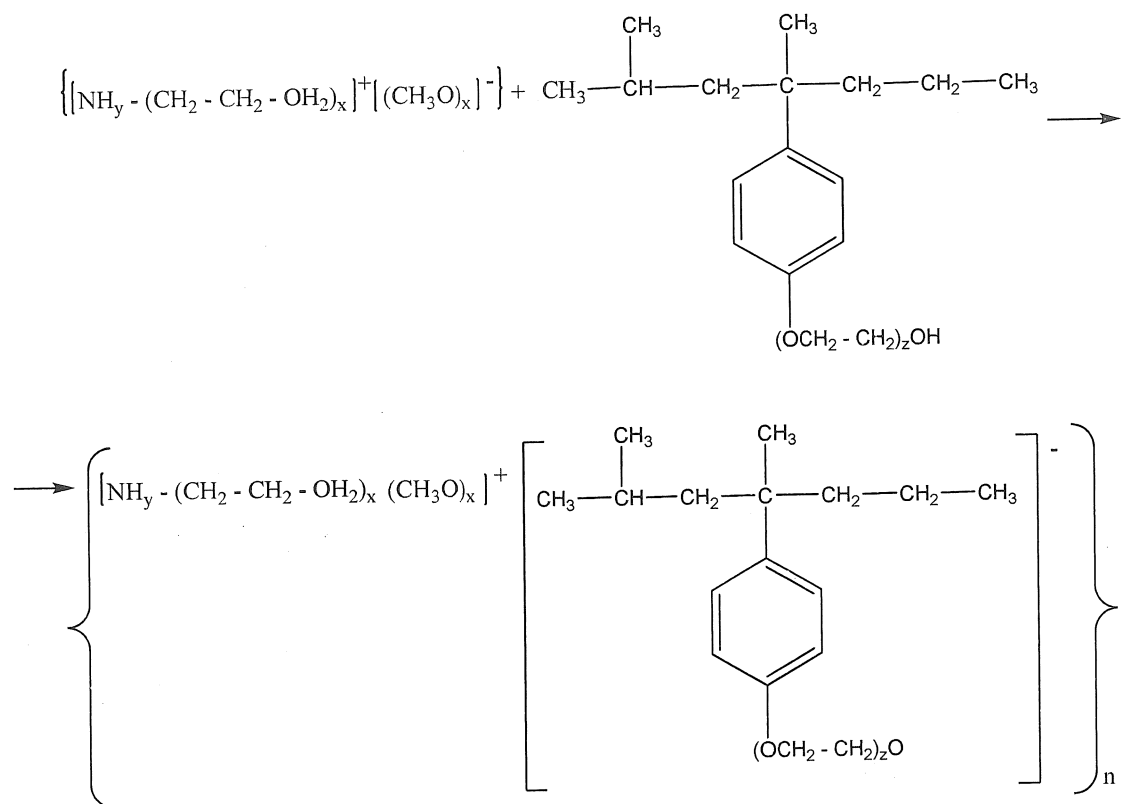
trong đó

$$x = 1-3$$

$$y = 0-2$$

$$x+y = 3$$

theo sau là bước thứ hai trong đó phản ứng giữa sản phẩm thu được trong bước thứ nhất và nonylphenol etoxylat ở nhiệt độ 55-60°C diễn ra trong 1,5 giờ,



trong đó:

$$x = 1 - 3$$

$$y = 0 - 2$$

$$x + y = 3$$

$$z = 6 - 9.$$

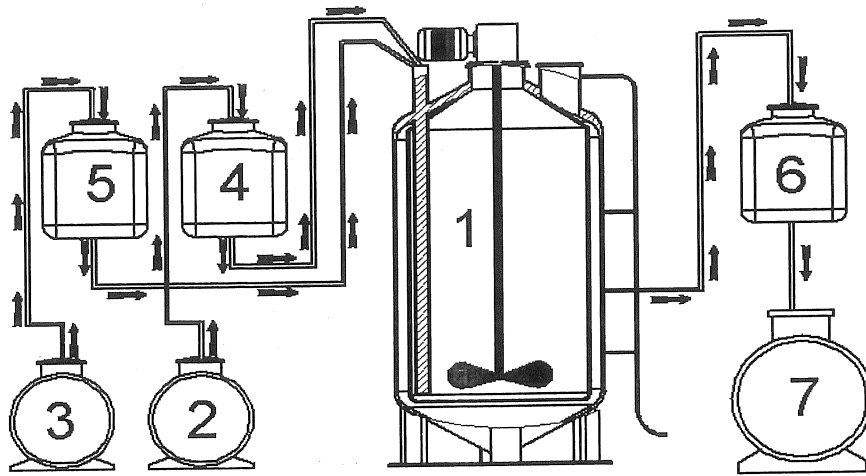


Fig.1