



(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)



1-0026051

(51)⁷ C10G 21/12; C10G 21/16

(13) B

(21) 1-2015-04433

(22) 19/11/2013

(86) PCT/RU2013/001033 19/11/2013

(87) WO/2014/175770 30/10/2014

(30) 2013119030 23/04/2013 RU

(45) 26/10/2020 391

(43) 25/05/2016 338A

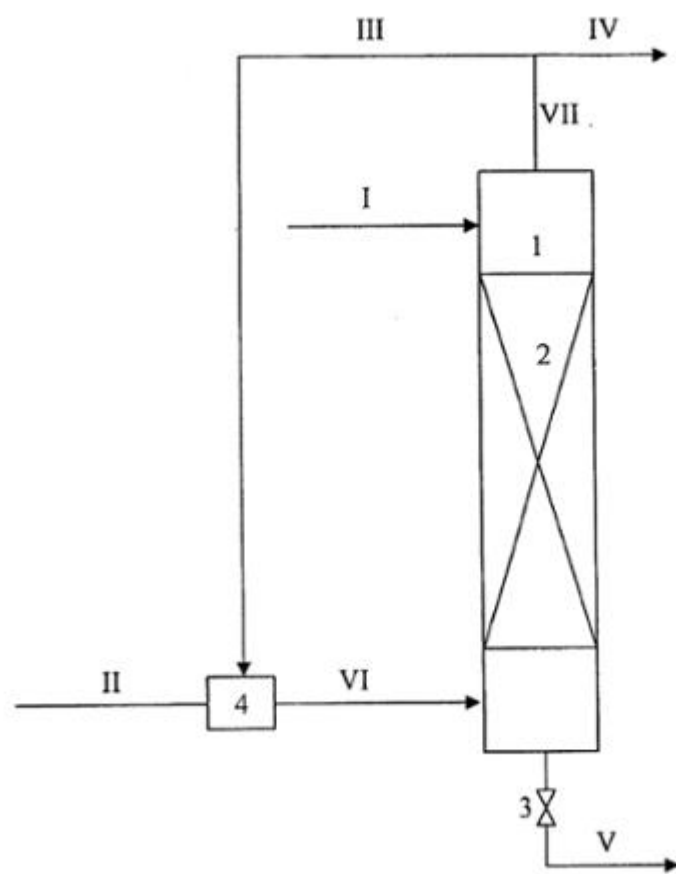
(73) ORGKHM BIOCHEMICAL HOLDING MANAGEMENT COMPANY, JOINT-STOCK COMPANY (ORGKHM BCH MANAGEMENT COMPANY, JSC) (RU)
Room P24, 55A, Belinskogo str., g. Nizhny Novgorod, 603105, Russia

(72) TSEBULAEV, Victor Alekseevich (RU); KHODOV, Nikolay Vladimirovich (RU);
KUIMOV, Andrey Fedorovich (RU); RADBIL, Arkadiy Benyuminovich (RU);
DOLINSKIY, Taras Ivanovich (RU); MAZURIN, Oleg Anatolievich (RU);
SENNIKOV, Igor Evgenyevich (RU); VOLKOV, Aleksandr Nikolaevich (RU).

(74) Công ty TNHH T&T INVENMARK Sở hữu trí tuệ Quốc tế (T&T INVENMARK CO., LTD.)

(54) PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT DẦU CÔNG NGHỆ THƠM KHÔNG GÂY UNG THƯ

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất dầu công nghệ thơm không gây ung thư chứa phần chiết chất thơm đa vòng với lượng 3,0% theo phương pháp IP-346 bao gồm các bước: xử lý phân đoạn dầu mỏ bằng dung môi chọn lọc, tiếp theo là thu hồi phần chiết bằng cách xử lý chọn lọc dầu, và cuối cùng xử lý bổ sung phần chiết bằng dung môi phân cực cùng với việc thu hồi phần còn lại dưới dạng sản phẩm đích; trong đó propylen cacbonat được dùng làm dung môi phân cực để xử lý nguyên liệu (phần chiết); nguyên liệu này là hỗn hợp của phần chiết thu được từ việc xử lý chọn lọc dầu ở giai đoạn xử lý phân đoạn dầu và dung dịch còn lại tuần hoàn được tạo ra trong bước xử lý bổ sung; một phần dung dịch còn lại, thu được nhờ việc xử lý bổ sung, được bổ sung vào phần chiết, thu được từ việc xử lý chọn lọc dầu; phần còn lại của dung dịch còn lại được cho qua bước thu hồi dung môi; dung dịch chiết tạo ra trong việc xử lý bổ sung cũng được đưa đến bộ phận thu hồi dung môi.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực hóa dầu hoặc tinh chế dầu và có thể sử dụng trong việc sản xuất chất dẻo hóa, cao su tổng hợp và lốp. Cụ thể, sáng chế đề cập đến phương pháp sản xuất dầu công nghệ thơm không gây ung thư.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Dầu công nghệ (chất dẻo hóa) dùng cho cao su styren-butadien và lốp có lượng hydrocarbon thơm cao (lượng cacbon thơm lớn hơn 25% theo phương pháp ASTM D2140) được tạo ra bằng cách xử lý các phân chiết của các phân đoạn dầu mỏ bằng các dung môi chọn lọc.

Việc sử dụng gia tăng các chất dẻo hóa như vậy, yêu cầu tăng năng suất của thiết bị, để cải thiện độ an toàn môi trường, giảm năng lượng và mức tiêu thụ các nguồn tài nguyên khác để sản xuất chúng.

Do vậy nhu cầu về các phương pháp hiệu quả để sản xuất dầu công nghệ thơm không gây ung thư có lượng hydrocarbon thơm cao (trên 75%) và lượng chất gây ung thư, chất gây đột biến gen và chất độc thấp là rất cấp thiết hiện nay.

Phương pháp tạo ra dầu công nghệ bằng cách chiết hai bước được mô tả trong patent DE 60013106D.

Furfural, phenol, N-methylpyrrolidon được sử dụng làm dung môi chọn lọc.

Nhược điểm của quy trình này là tính phức tạp của quy trình và tính độc của dung môi.

Patent Nga số RU 2313562, cl. C10G21/22, C08K11/00, công bố ngày 27.12.2007, mô tả phương pháp sản xuất chất dẻo hóa với dimethylsulphoxit được sử dụng làm dung môi chiết.

Nhược điểm của quy trình này là tính chất ăn mòn cao và độ ổn định hóa học thấp của dung môi chiết, mà dẫn đến tính phức tạp của hệ thống hoàn nguyên dung môi.

Giải pháp kỹ thuật đã biết gần nhất với sáng chế là phương pháp sản xuất chất dẻo hóa nêu trong EP 0417980. Furfural được dùng làm dung môi chọn lọc.

Ý tưởng của sáng chế đó là phân chiết, thu được dưới dạng kết quả xử lý các phân đoạn dầu mỏ bằng dung môi chọn lọc, được xử lý bằng furfural theo tỷ lệ thể tích phân chiết: furfural bằng (0,56-1): 1 và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 90°C, và phần còn lại được dùng làm sản phẩm đích. Tốt hơn nếu nhiệt độ đỉnh của thiết bị chiết cao hơn nhiệt độ đáy ít nhất là 10°C. Phân chiết là phân chiết chung cất thu được bằng cách xử lý chọn lọc dầu nền.

Sáng chế đề xuất dầu công nghệ thơm không gây ung thư thu được bằng cách làm giảm lượng hợp chất thơm đa vòng gây ung thư.

Nhược điểm của phương pháp theo giải pháp kỹ thuật đã biết là hiệu suất thấp của sản phẩm đích và tính bền hóa học thấp của furfural cũng như không có khả năng thu được dầu công nghệ từ phân chiết còn lại mà không sử dụng dung môi hydrocacbon.

Khi thành phần và lượng nguyên liệu xử lý thay đổi, dẫn đến sự suy giảm chất lượng sản phẩm cuối trong khoảng thời gian kéo dài do tính trơ của thiết bị chuyển khối.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vì các lý do nêu trên, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp có hiệu quả để sản xuất dầu công nghệ thơm không gây ung thư có lượng hydrocacbon thơm cao (trên 75%) và lượng chất gây ung thư, chất gây đột biến gen và chất độc thấp.

Giải pháp kỹ thuật theo sáng chế dẫn đến hiệu quả của phương pháp tăng bởi tính trơ của thiết bị chiết giảm, độ chọn lọc của quy trình tăng, và mức thu hồi chất chiết tối ưu hóa từ dung dịch còn lại bằng cách sử dụng gián đoạn dung môi parafin-naphten.

Để đạt được kết quả này trong việc sản xuất dầu công nghệ thơm an toàn không gây ung thư có lượng chất thơm đa vòng (polycyclic aromatic -

PCA) thấp hơn 3,0% theo phương pháp IP-346, quy trình sản xuất dầu công nghệ thơm này bao gồm bước xử lý các phân đoạn dầu mỏ bằng dung môi chọn lọc, tiếp theo là thu hồi phân chiết bằng cách xử lý chọn lọc dầu, và xử lý bổ sung phân chiết lần cuối bằng dung môi phân cực cùng với việc thu hồi phân còn lại dưới dạng sản phẩm đích. Propylen cacbonat được dùng làm dung môi phân cực để xử lý nguyên liệu (phân chiết). Nguyên liệu này là hỗn hợp của phân chiết thu được từ việc xử lý chọn lọc dầu ở giai đoạn xử lý phân đoạn dầu và dung dịch còn lại tuần hoàn được tạo ra trong giai đoạn xử lý bổ sung. Một phần dung dịch còn lại, thu được do việc xử lý bổ sung, được bổ sung vào phân chiết, thu được từ việc xử lý chọn lọc dầu. Phần còn lại của dung dịch còn lại được cho qua bước thu hồi dung môi. Dung dịch chiết tạo ra trong quá trình xử lý bổ sung cũng được đưa đến bộ phận thu hồi dung môi.

Tỷ lệ giữa nguyên liệu và dung môi phân cực với việc xử lý bổ sung nằm trong khoảng từ (0,67-0,2):1.

Mô tả văn tắt hình vẽ

Các khía cạnh và ưu điểm nêu trên và khác của sáng chế được mô tả trong phần mô tả chi tiết dưới đây dựa vào hình vẽ.

Fig. 1 là hình vẽ thể hiện thiết bị sản xuất dầu công nghệ thơm không gây ung thư.

Mô tả chi tiết sáng chế

Thiết bị sản xuất dầu công nghệ thơm không gây ung thư bao gồm thiết bị chiết (1), mà là (nhưng không chỉ) thiết bị dạng cột có cơ cấu (2) để tiếp xúc pha. Dưới dạng cơ cấu để tiếp xúc pha, các đĩa, đệm đều và không đều, và cơ cấu để trộn pha cơ học có thể được sử dụng. Ở đáy cột, cơ cấu (3) để điều chỉnh mặt phân cách pha được lắp. Bộ phận trộn (4) được lắp ở ống cấp liệu đến thiết bị chiết (1).

Phương pháp sản xuất dầu công nghệ thơm không gây ung thư bao gồm các bước sau. Khi xử lý các phân đoạn dầu của dầu mỏ và khử asphan

bằng dung môi phân cực - phenol, N-methylpyrrolidon, và furfural – các phân chiết còn lại và phân chiết chung cất được thu hồi bằng các phương pháp đã biết.

Phân chiết thu được bằng cách xử lý chọn lọc dầu mỏ được đưa theo dòng (2) đến bộ phận trộn (4) và từ bộ phận trộn theo dòng (4) đến thiết bị chiết (1) để xử lý thêm. Dung dịch còn lại tuần hoàn là hỗn hợp của dầu công nghệ thơm không gây ung thư và dung môi chiết được hướng đến bộ phận trộn (4) trong dòng III. Tỷ lệ giữa dung dịch còn lại tuần hoàn với phân chiết phụ thuộc vào sự thay đổi thành phần nguyên liệu nằm trong khoảng từ (0,1 – 1,0):1.

Việc trộn diễn ra ở nhiệt độ đáy của thiết bị chiết tương đương với từ 85 đến 200°C. Cơ cấu trộn bất kỳ thường được sản xuất và có bán trên thị trường có thể được sử dụng cho việc này. Hỗn hợp của phân chiết và dung dịch còn lại tuần hoàn được hướng theo dòng VI đến đáy của thiết bị chiết (1) để xử lý bổ sung. Thiết bị chiết 1 bao gồm cơ cấu (2) để tiếp xúc pha có kết cấu đã biết (rôto cùng với các đĩa, đệm đều, đệm đồng hoặc đĩa lỗ) để đảm bảo sự chuyển khối hiệu quả, và có các vùng lắng ở phần dưới và phần trên để tách pha nhẹ (phần còn lại) và pha nặng (phân chiết). Đường kính và chiều cao của thiết bị chiết phụ thuộc vào năng suất yêu cầu và số bậc tiếp xúc theo lý thuyết để tạo ra sự tách tốt nhất các thành phần của phân chiết ban đầu.

Propylen cacbonat trong dòng I được cấp đến đỉnh của thiết bị chiết (1) ở nhiệt độ tạo ra nhiệt độ đỉnh của thiết bị chiết (1) nằm trong khoảng từ 100 đến 210°C, nhiệt độ đáy của thiết bị chiết (1) nằm trong khoảng từ 85 đến 200°C, và nhiệt độ ở đáy của cột thấp hơn từ 10 đến 20°C nhiệt độ ở đỉnh. Tỷ lệ giữa dung môi phân cực nguyên liệu hỗn hợp ở bước xử lý bổ sung nằm trong khoảng từ (0,67-0,2):1.

Dung dịch chiết chứa propylen cacbonat, hydrocacbon thơm đa vòng, nhựa và asphalten được xả qua cơ cấu (3) để điều chỉnh mức mặt phân cách pha theo dòng V ra khỏi đáy của thiết bị chiết (1). Dung dịch còn lại chứa phần còn lại và propylen cacbonat được xả bởi dòng VII ra khỏi đỉnh của

thiết bị chiết (1). Một phần dung dịch còn lại theo dòng III được hướng đến bộ phận trộn (4). Phần còn lại của dung dịch còn lại theo dòng IV được xả để tách dung môi ra khỏi phần còn lại bằng các phương pháp đã biết (chưng cất ở áp suất giảm, chiết lại).

Phần còn lại được dùng làm dầu công nghệ (chất dẻo hóa). Phần chiết thu được bằng cách tách propylen cacbonat ra khỏi dung dịch chiết bằng các phương pháp đã biết, có thể được sử dụng dưới dạng thành phần của dầu mazut, trong việc sản xuất bitumen, và dùng cho các mục đích khác.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1 (so sánh)

Cột bao gồm hai vỏ bình thủy tinh được nạp đệm kim loại và có các vỏ bao để gia nhiệt hoặc làm nguội được sử dụng.

Nhiệt độ trong thiết bị chiết được duy trì bởi hai bộ điều chỉnh nhiệt, một bộ trong đó gia nhiệt vỏ trên và bộ kia gia nhiệt vỏ dưới.

Phần chiết thu được bằng cách xử lý chọn lọc dầu gazoin ở chân không bằng phenol, chứa 10% chất thơm đa vòng (PCA) và 32,5% cacbon thơm C_a , được cấp vào đáy của thiết bị chiết bằng bơm định lượng. Furfural được cấp vào đỉnh của thiết bị chiết bằng bơm định lượng khác ở tỷ lệ khối lượng giữa phần chiết: furfural = 0,67:1. Nhiệt độ ở đỉnh của thiết bị chiết là 70°C, ở đáy của thiết bị chiết là 35°C.

Dung dịch còn lại chứa phần còn lại và furfural được xả ra khỏi đỉnh của thiết bị chiết. Dung dịch chiết chứa furfural, phần chiết của PCA và nhựa được xả ra khỏi đáy của thiết bị chiết bằng bộ điều chỉnh mặt phân cách. Thu được các chất sau nhờ việc tách dung môi: phần còn lại mà được dùng làm dầu công nghệ thơm không gây ung thư, và phần chiết chứa PCA có ba hoặc lớn hơn ba vòng thơm và nhựa. Phần chiết là sản phẩm phụ. Dầu công nghệ thơm không gây ung thư thu được được phân tích đối với lượng phần chiết PCA và lượng cacbon thơm C_a .

Lượng phần chiết PCA được xác định theo phương pháp IP-346.

Lượng cacbon thơm C_a được xác định theo phương pháp ASTM D 2140.

Ví dụ 2-7

Việc xử lý bổ sung phân chiết được thực hiện theo ví dụ 1. Propylen cacbonat được sử dụng làm dung môi. Trong quá trình xử lý bổ sung thì tỷ lệ khối lượng giữa phân chiết với dung môi phân cực được thay đổi trong khoảng (1-0,2):1. Kết quả xử lý phân chiết bằng dung môi phân cực được nêu trong Bảng 1.

Bảng 1

Ví dụ số	Tỷ lệ phân chiết/dung môi phân cực trong sự xử lý bổ sung	Nhiệt độ đỉnh -đáy, °C	Lượng dầu công nghệ thơm không gây ung thư, %	Lượng phân chiết PCA, %	Lượng cacbon thơm C_a , %	Độ chọn lọc
1 (nguyên mẫu)	0,67: 1	70-35	73,3	2,4	26,8	30,7
2	1:1	207-194	93,4	4,4	28,3	95,1
3	0,67 : 1	193-177	92,2	2,6	27,0	96,8
4	0,5 : 1	165-144	92,4	2,7	27,0	98,9
5	0,33 : 1	131-115	92,5	2,8	27,1	99,6
6	0,25 : 1	114-102	92,3	2,5	26,9	99,8
7	0,2 : 1	100-87	92,7	2,9	27,2	99,9

Dữ liệu trong Bảng 1 biểu thị rằng nếu trong quá trình xử lý, tỷ lệ giữa phân chiết với dung môi phân cực lớn hơn 0,67, thì lượng phân chiết PCA trong hỗn hợp thu được lớn hơn 3% và, do đó không đáp ứng yêu cầu của phương pháp IP-346 (ví dụ 2). Trong quá trình xử lý bổ sung, tỷ lệ giữa phân chiết với dung môi phân cực nhỏ hơn 0,2 là không có tính kinh tế.

Các ví dụ 8-11.

Các ví dụ sau minh họa việc sử dụng dung dịch còn lại tuần hoàn. Cột bao gồm hai vỏ bình thủy tinh được nạp đệm kim loại và có các vỏ bao để gia nhiệt hoặc làm nguội được sử dụng làm thiết bị chiết.

Nhiệt độ vỏ trên là 131°C, nhiệt độ vỏ dưới là 115°C. Phân chiết thu được bằng cách xử lý chọn lọc dầu gazoin ở chân không bằng phenol chứa 10% chất thơm đa vòng (PCA) theo phương pháp IP-346 và 32,5% cacbon

thơm C_a (phần chiết 1); phần chiết thu được bằng cách xử lý chọn lọc dầu gazoin ở chân không bằng phenol chứa 12,4% chất thơm đa vòng (PCA) theo phương pháp IP-346 và 34,9% cacbon thơm C_a (phần chiết 2); phần chiết thu được bằng cách xử lý chọn lọc dầu gazoin ở chân không bằng phenol chứa 16% chất thơm đa vòng (PCA) theo phương pháp IP-346 và 38,2% cacbon thơm C_a (phần chiết 3) được sử dụng. Propylen cacbonat được sử dụng làm dung môi chọn lọc ở tỷ lệ cấp liệu bằng 20% nhỏ hơn so với tỷ lệ tràn của cột. Việc xử lý được bắt đầu với phần chiết 1, sau khi thay đổi nguyên liệu, thời điểm đến chế độ tĩnh của thiết bị chiết được đánh dấu. Trong quá trình xử lý bổ sung, tỷ lệ khối lượng của dung dịch còn lại tuần hoàn với phần chiết thô được thay đổi trong khoảng (0-1):1. Kết quả xử lý phần chiết bằng dung môi phân cực được nêu trong Bảng 2.

Bảng 2

Số	Thời gian, giờ	Hỗn hợp thô	Tỷ lệ giữa nguyên liệu/dung môi phân cực trong sự xử lý bổ sung	Lượng dầu công nghệ thơm không gây ung thư đối với phần chiết thô được cấp, %	Lượng phần chiết PCA, %	Lượng cacbon thơm C_a , %
8	0	Phần chiết 1	0,33 : 1	92,5	2,8	27,1
	1	Tuần hoàn: Phần chiết 2 0:1	0,28 : 1	90,6	3,4	28,2
	2		0,28 : 1	90,5	3,2	28,1
	3		0,28 : 1	90,4	3,2	28,0
	4		0,28 : 1	90,3	3,0	27,9
	5		0,28 : 1	90,1	2,8	27,8
9	0	Phần chiết 1	0,33 : 1	92,5	2,8	27,1
	1	Tuần hoàn: phần chiết 30:1	0,25 : 1	87,5	4,1	29,4
	2		0,25 : 1	87,3	3,8	29,2
	3		0,25 : 1	87,2	3,7	29,1
	4		0,25 : 1	86,9	3,4	28,9
	5		0,25 : 1	86,8	3,2	28,8
	6		0,25 : 1	86,7	3,2	28,8
	7		0,25 : 1	86,6	3,1	28,7
	8		0,25 : 1	86,5	2,9	28,6
10	0	Phần chiết 1	0,33 : 1	92,5	2,8	27,1
	1	Tuần hoàn: phần chiết 2=0,37: 1	0,33 : 1	90,4	3,1	28,0
	2		0,33 : 1	90,2	2,9	27,8
11	0	Phần chiết 1	0,33 : 1	92,5	2,8	27,1

	1	Tuần hoàn: phần chiết 3 1:1	0,33 : 1	86,7	2,9	28,6
	2		0,33 : 1	86,6	2,8	28,5

Như được thể hiện trên Bảng 2, thời gian chuyển tiếp trong quá trình vận hành thiết bị chiết, khi sự thay đổi nguyên liệu diễn ra, đạt đến 8 giờ. Sản phẩm tạo ra trong thời gian này không đáp ứng yêu cầu về lượng PCA theo phương pháp IP-346 (ví dụ 8 và 9). Việc sử dụng dung dịch còn lại tuần hoàn làm giảm thời gian hoạt động không ổn định của thiết bị chiết bằng cách làm ổn định các thông lượng của hỗn hợp thô và chất chiết (ví dụ 10-11).

Bởi vậy, phương pháp có hiệu quả để sản xuất dầu công nghệ thơm không gây ung thư với lượng phần chiết PCA thấp hơn 3,0% theo phương pháp IP-346, và lượng cacbon thơm không nhỏ hơn 25% theo ASTM D 2140 được đề xuất.

Phương pháp này cho phép thu được dầu công nghệ thơm không gây ung thư có độ chọn lọc cao (95% hoặc cao hơn). Hiệu quả xử lý cũng được cải thiện bằng cách làm giảm tính trơ của thiết bị chiết, mà làm giảm thời gian hoạt động không ổn định của thiết bị chiết, và đơn giản hóa việc thu hồi dung môi chiết từ dung dịch còn lại bằng cách sử dụng gián đoạn dung môi parafin-naphten.

Hơn nữa, việc sử dụng thiết bị làm bằng thép cacbon và thép hợp kim thấp làm giảm đáng kể chi phí đầu tư.

Các sự thay đổi và cải biến với các phương án nêu trên có thể được thực hiện bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này dựa trên phần mô tả ở trên. Do vậy, các thay đổi và cải biến này vẫn nằm trong phạm vi bảo hộ của sáng chế mà như được thể hiện bởi yêu cầu bảo hộ dưới đây.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp sản xuất dầu công nghệ thơm không gây ung thư chứa phân chiết chất thơm đa vòng (PCA) với lượng nhỏ hơn 3,0% theo phương pháp IP-346, phương pháp sản xuất dầu công nghệ thơm này bao gồm các bước: tinh chế các phân đoạn dầu mỏ bằng dung môi chọn lọc, và phân tách phân chiết bằng cách xử lý chọn lọc dầu, xử lý bổ sung phân chiết này bằng dung môi phân cực kèm theo thu hồi sản phẩm còn lại là sản phẩm mong muốn, khác biệt ở chỗ, propylen cacbonat được sử dụng làm dung môi phân cực để xử lý nguyên liệu, trong đó nguyên liệu này là hỗn hợp của phân chiết thu được từ việc tinh chế chọn lọc ở giai đoạn tinh chế các phân đoạn dầu và dung dịch còn lại tuần hoàn được tạo ra ở giai đoạn xử lý bổ sung, một phần dung dịch tinh chế, thu được ở giai đoạn xử lý bổ sung, được bổ sung vào để trộn với phân chiết thu được từ việc xử lý chọn lọc dầu, lượng cân bằng dung dịch còn lại được cho qua bước thu hồi dung môi từ dung dịch chiết, và dung dịch chiết này được tạo ra ở bước xử lý bổ sung được cho trải qua bước thu hồi dung môi từ dung dịch chiết, trong đó tỷ lệ của nguyên liệu so với dung môi phân cực trong giai đoạn xử lý bổ sung nằm trong khoảng từ (0,67-0,2) : 1, nhiệt độ của đỉnh của thiết bị chiết nằm trong khoảng từ 100-210°C và nhiệt độ của đáy thiết bị chiết nằm trong khoảng từ 85-200°C.

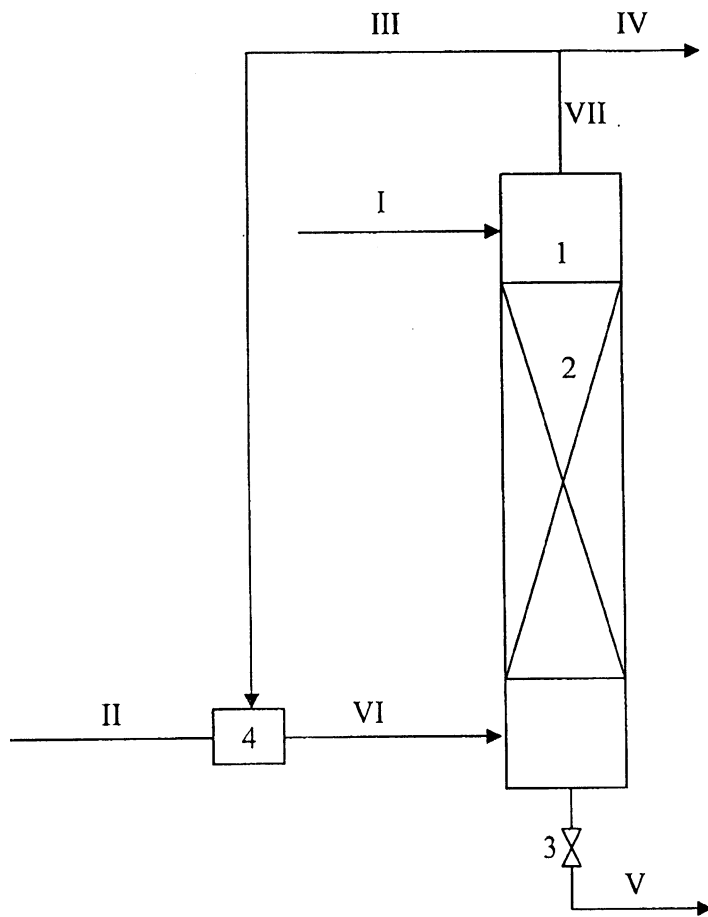


Fig.1