

ỨC CHẾ QUÁ TRÌNH TẠO CẶN POLYMER TRONG CHẾ BIẾN SẢN PHẨM LỎNG CỦA QUÁ TRÌNH NHIỆT PHÂN HYDROCARBON BẰNG CÁC DẪN XUẤT DI-ADAMANTYL DI-HYDROXYBENZENE

TS. Đỗ Chiêm Tài¹, TS. Đàm Thị Thanh Hải¹
GS.TSKH. A.F. Gogatov², TS. W.A. Sokolenko³

¹Đại học Dầu khí Việt Nam

²Viện Hóa học A.E Favorsky, Viện Hàn lâm Khoa học Liên bang Nga

³Viện Hóa học và Công nghệ hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học Liên bang Nga

Tóm tắt

Kết quả thực nghiệm cho thấy hợp chất 3,5-di-(1-adamantyl)-2-hydroxyphenol là chất ức chế có hiệu quả cao trong chế biến sản phẩm lỏng nhiệt phân hydrocarbon (pyrocondensate). Trong điều kiện phòng thí nghiệm, hợp chất này kìm hãm rất hiệu quả quá trình tạo cặn polymer từ các hợp chất không no có trong pyrocondensate K-27.

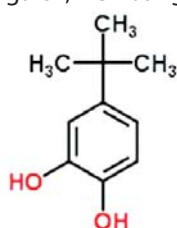
Trên đối tượng nghiên cứu pyrocondensate K-27 với nồng độ 0,01 - 0,05% khối lượng, hiệu quả ức chế của hợp chất 3,5-di-(1-adamantyl)-2-hydroxyphenol tăng dần từ 45 - 90% và cao gấp 1,2 - 1,3 lần so với chất ức chế 4-tert-butyl-2-hydroxy-phenol đang được sử dụng để ổn định sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon trong Tổ hợp Lọc - Hóa dầu Angarsk, Liên bang Nga. Kết quả thực nghiệm cho thấy để đạt được hiệu quả kinh tế và hiệu quả ức chế cao nên sử dụng hợp chất ức chế mới trong khoảng nồng độ 0,02 - 0,04% khối lượng

Từ khóa: Dẫn xuất adamantylphenols, các hợp chất phenol, chất ức chế phản ứng polymer hóa, phản ứng polymer hóa, pyrocondensate, hiệu quả ức chế, hoạt tính ức chế.

1. Giới thiệu

Nghiên cứu hoạt tính ức chế của các dẫn xuất monohydroxy adamantyl phenols [1] cho thấy các hợp chất này có hiệu quả ức chế rất cao và có thể được sử dụng để thay thế cho chất ức chế công nghiệp đang được sử dụng rộng rãi là 4-methyl-2,6-di-tert-butylphenol (ionol). Các dẫn xuất adamantyl phenols có thể được điều chế từ các hợp chất dạng phenol và các dẫn xuất của adamantane tương ứng. Ngoài ra, adamantane có thể được điều chế từ phân đoạn cyclopentadiene-dicyclopentadiene (CPD-DCPD) - sản phẩm phụ của các tổ hợp lọc hóa dầu - bằng phản ứng đơn giản với xúc tác là các acid Lewis [2, 3].

Từ năm 1998, để giải quyết vấn đề cặn polymer trên bề mặt các đĩa chưng cất trong quá trình tinh chế các monomer từ pyrocondensate, hoặc để ổn định hóa các monomer (butadiene, styrene, 4-chlorostyrene...) cũng như ổn định các sản phẩm xăng trong quá trình bảo quản và vận chuyển, Tổ hợp Lọc hóa dầu Angarsk và Nhà máy sản xuất polymer Angarsk, Liên bang Nga đã sử dụng chất



4-tert-butyl-2-hydroxyphenol (TBPC)

ức chế 4-tert-butyl-2-hydroxyphenol (TBPC) song song với chất ức chế ionol. Quyền tác giả về việc ứng dụng chất ức chế TBPC trong chế biến pyrocondensate đã được bảo vệ bằng bằng sáng chế RU 2154048 [4], song giải pháp này còn tồn tại một số nhược điểm:

- Phải dùng n-butanol làm dung môi hòa tan TBPC trước khi cho dung dịch thu được vào pyrocondensate;
- Giá thành của TBPC trên thị trường rất cao, khoảng 12.000 - 14.000USD/tấn nên ảnh hưởng rất lớn đến giá thành và tính cạnh tranh của các sản phẩm của nhà máy sản xuất monomer và polymer tại Liên bang Nga. TBPC chủ yếu được sản xuất ở Italy và Pháp nên các cơ sở sản xuất ở Liên bang Nga sẽ phụ thuộc vào nguồn cung cấp hóa chất này.

Vi vậy, việc nghiên cứu sản xuất chất ức chế có đặc tính kỹ thuật tốt, có hiệu quả ức chế cao và giúp tăng khả năng cạnh tranh cho các cơ sở sản xuất monomer tại Liên bang Nga (như Nhà máy sản xuất polymer Angarsk), cũng như cho việc bảo quản và vận chuyển các sản phẩm xăng là cần thiết.

Từ kết quả nghiên cứu [1], việc thay thế các nhóm tertbutyl trong hợp chất ionol bằng các nhóm thế 1-adamantyl có kích thước lớn đã làm tăng hoạt tính ức chế của hợp chất phenol. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tổng hợp và nghiên cứu thực nghiệm hoạt tính ức chế một số dẫn xuất adamantyl phenols của pyrocatechol và hydroquinone (các hợp chất phenol có chứa 2 nhóm OH

trong phân tử). Vì các sản phẩm điều chế được sẽ có cấu trúc tương tự TBPC và các dẫn xuất của nó nên sẽ có hiệu quả ức chế cao trong quá trình chế biến pyrocondensate.

2. Thục nghiệm

2.1. Mục đích nghiên cứu

Nghiên cứu khả năng của các dẫn xuất adamantyl phenols được tổng hợp từ 2-hydroxyphenol và 4-hydroxyphenol ức chế sự tạo cặn polymer xảy ra dưới tác dụng của nhiệt độ cao trong quá trình chế biến pyrocondensate. Dựa trên kết quả thực nghiệm đưa ra các giả thiết về cơ chế hoạt động của các hợp chất adamantyl phenols được nghiên cứu.

2.2. Đối tượng nghiên cứu

Nhóm tác giả đã sử dụng các hợp chất 3,5-di-(1-adamantyl)-2-hydroxyphenol, 2,5-di-(1-adamantyl)-4-hydroxyphenol, 4-tert-butyl-2-hydroxyphenol, 2-hydroxyphenol, 4-hydroxyphenol để nghiên cứu hoạt tính ức chế quá trình tạo cặn polymer khi gia nhiệt sản phẩm pyrocondensate.

Để đánh giá hoạt tính ức chế của các hợp chất adamantyl phenols, nhóm tác giả đã sử dụng pyrocondensate tại tháp chưng cất pyrocondensate K27 trong dây chuyền công nghệ của Nhà máy sản xuất polymer Angarsk (viết tắt là K27) làm đối tượng nghiên cứu. Thành phần hóa học của K27 (Bảng 1) được xác định bởi Trung tâm Nghiên cứu Khoa học của Nhà máy sản xuất polymer Angarsk bằng phương pháp sắc ký sử dụng cột Hewlett Packard-5MS (dài 30m, đường kính trong (ID) 0,25mm) và sử dụng cơ sở dữ liệu của Liên hợp Lạc hóa dầu Angarsk.

Pyrocondensate K27 là sản phẩm của quá trình nhiệt phân hydrocarbon phân đoạn xăng và được sử dụng làm

Bảng 1. Các cấu tử không no chủ yếu trong K27, % khối lượng

Cấu tử	% khối lượng
2-methyl-butene-2	0,02
cis-pentene-2	0,31
trans-pentene-2	0,83
Isoprene	0,24
Cyclopentene	0,91
3-ethyl-pentene-1	13,86
Hexene	0,79
Hexadiene	0,80
Styrene	5,40
Dicyclopentadiene	4,11

Bảng 2. Thành phần phân đoạn của K27 được xác định bằng thiết bị «APH-ЛАБ-03»

Nhiệt độ chưng cất (°C)	% thể tích pyrocondensate K-27									
Điểm khởi sôi	10	20	30	40	50	60	70	80	90	97,5
48	79,5	82,5	85,0	86,5	89,5	93,5	100	118	149	179,5

nguyên liệu để sản xuất benzene. Thành phần hóa học của K27 có thể thay đổi phụ thuộc vào nguồn nguyên liệu và các điều kiện vận hành quá trình nhiệt phân hydrocarbon. Thành phần hóa học của K27 thường được kiểm soát theo một số thông số chính sau: hàm lượng hydrocarbon C₆ - C₈ dao động trong khoảng 70 - 80%, trong đó hàm lượng benzene khoảng 44 - 52% khối lượng, các hợp chất không no < 30% khối lượng.

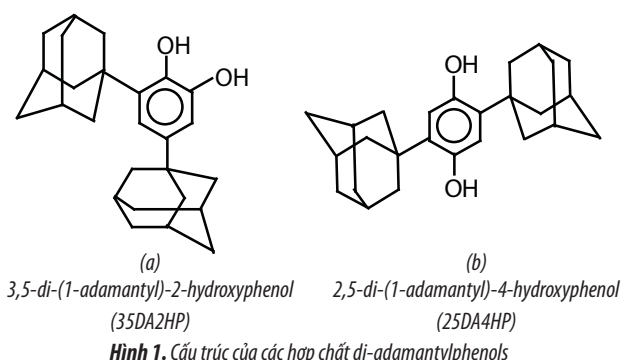
Thành phần phân đoạn của K27 được xác định bằng thiết bị «APH-ЛАБ-03» dựa theo phương pháp [5] và được thể hiện trong Bảng 2.

2.3. Các hợp chất phenol được sử dụng

Nhóm tác giả đã dùng TBPC - chất ức chế công nghiệp hiện đang được sử dụng tại Nhà máy sản xuất polymer Angarsk trong vai trò chất ức chế so sánh. Hợp chất TBPC có màu trắng, để lâu ngày ngoài không khí sẽ bị oxy hóa và chuyển sang màu vàng nhạt, tan rất tốt trong n-butanol, tan tương đối tốt trong pyrocondensate và không tan trong nước.

Các hợp chất adamantyl phenols sử dụng trong nghiên cứu này được tổng hợp bởi nhóm tác giả tại Viện Hóa học và Công nghệ Hóa học thuộc Viện Hàn lâm Khoa học Liên bang Nga, chi nhánh Siberia theo các phương pháp [6, 7]. Nguyên liệu để tổng hợp các dẫn xuất adamantyl phenols là 2-hydroxyphenol, 4-hydroxyphenol, adamantanol-1, 1-bromo-adamantane, trifluoroacetic acid (TFA).

3,5-di-(1-adamantyl)-2-hydroxyphenol (35DA2HP) (Hình 1a) được tổng hợp bằng cách nung nóng hỗn hợp 2-hydroxyphenol, 1-adamantanol và 1-bromo-adamantane với tỷ lệ mol = (1: 2: 0,15) ở nhiệt độ 180°C trong 15 giờ trong thiết bị chịu áp suất bằng thép không gỉ [6]. Sản phẩm 35DA2HP được kết tinh từ methanol. Phản ứng được thực hiện không cần xúc tác và dung môi với hiệu suất cao (83%). Hợp chất 35DA2HP là tinh thể màu



trắng có công thức phân tử $C_{26}H_{34}O_2$, nhiệt độ nóng chảy 245 - 247°C, tan rất tốt trong *n*-butanol và pyrocondensate.

2,5-di-(1-adamantyl)-4-hydroxyphenol (25DA4HP) (Hình 1b) được điều chế bằng cách khuấy và đun hỗn hợp 4-hydroxyphenol, 1-bromo-adamantane và TFA với tỷ lệ mol = (1: 3: 13) trong 20 giờ. Hỗn hợp sản phẩm được hòa với chloroform và sau đó pha hữu cơ được tách ra, rửa bằng nước và làm khô nước bằng $MgSO_4$ khan. Chloroform sau đó được làm bay hơi bằng thiết bị cô quay chân không (rotary evaporator). Phần cặn còn lại được hòa tan bằng dioxane. Lọc và làm khô phần chất rắn tạo thành sẽ thu được sản phẩm 25DA4HP với hiệu suất 76% [6]. Hợp chất 25DA4HP là tinh thể màu trắng có công thức phân tử $C_{26}H_{34}O_2$, có nhiệt độ nóng chảy 311 - 314°C, tan rất tốt trong *n*-butanol và pyrocondensate.

2.4. Phương pháp nghiên cứu hoạt tính ức chế của adamantylphenols

Để xác định hiệu quả ức chế của các dẫn xuất *di*-adamantyl *di*-hydroxybenzene, nhóm tác giả đã sử dụng phương pháp Budarov [8] để xác định hàm lượng cặn polymer tạo thành sau quá trình gia nhiệt pyrocondensate trong trường hợp có sử dụng chất ức chế và không sử dụng chất ức chế. Ngoài ra, hiệu quả ức chế của các hợp chất adamantyl phenols còn được nghiên cứu bằng phương pháp xác định chỉ số iodine của pyrocondensate K-27 [9] trước và sau quá trình gia nhiệt.

Quy trình tiến hành thí nghiệm và các công thức xác định hiệu quả ức chế theo hai phương pháp trên được trình bày trong nghiên cứu [1].

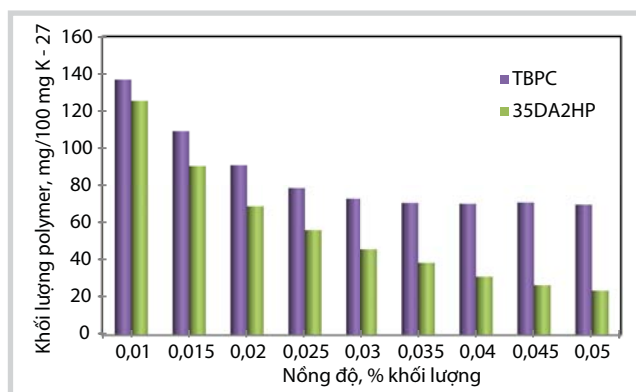
3. Kết quả và thảo luận

Trong nghiên cứu này, hàm lượng cặn polymer và chỉ số iodine là giá trị trung bình của 4 thí nghiệm song song với sự sai số trong phạm vi cho phép như trong nghiên cứu [1]. Các bước tiến hành thí nghiệm được thực hiện theo các phương pháp chuẩn (GOST 8489-85 và GOST 2070-82) của Liên bang Nga. Các phương pháp trên đang được sử dụng tại Nhà máy sản xuất polymer Angarsk để xác định hoạt tính của các chất ức chế trong quá trình nghiên cứu và ứng dụng thực tiễn.

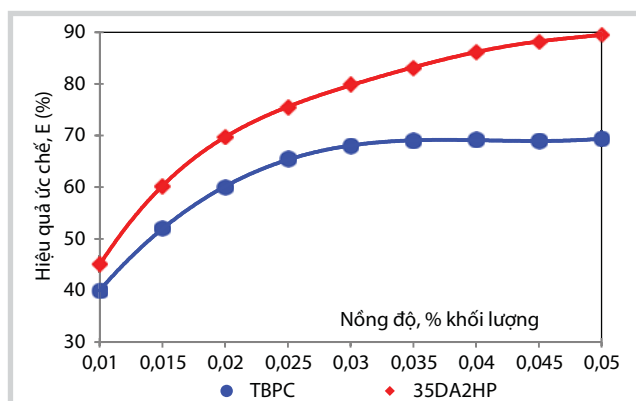
Các dẫn xuất adamantylpyrocatechol và adamantylhydroquinone tan tốt trong pyrocondensate K27 nên có thể hòa tan trực tiếp mà không cần dùng dung môi phụ trợ *n*-butanol. Đây là một ưu thế của các hợp chất trên so với các chất ức chế công nghiệp hiện đang được sử dụng (thường sử dụng *n*-butanol để hòa tan ionol và TBPC trước khi hòa với pyrocondensate).

Kết quả thực nghiệm cho thấy trong trường hợp không sử dụng chất ức chế hàm lượng cặn polymer có trong pyrocondensate K27 sau quá trình gia nhiệt ở $(130 \pm 1)^\circ C$ là 228mg/100cm³. Khi sử dụng chất ức chế TBPC, lượng cặn này đã giảm đáng kể xuống còn 70 - 137mg/100cm³. Theo kết quả trên Hình 2, hàm lượng cặn polymer tiếp tục giảm mạnh xuống còn 24 - 125mg/100cm³ khi sử dụng 3,5-di-(1-adamantyl)-2-hydroxyphenol (35DA2HP). Điều này chứng tỏ 35DA2HP hiệu quả hơn TBPC trong việc kìm hãm phản ứng tạo cặn polymer xảy ra trong quá trình gia nhiệt pyrocondensate K27.

Hình 3 cho thấy hoạt tính ức chế của 35DA2HP vượt xa tính chất tương tự của chất ức chế so sánh TBPC. Trong khoảng nồng độ 0,01 - 0,05% khối lượng (ppmw), hiệu quả ức chế của 35DA2HP dao động từ 45 - 90%, trong khi đó hiệu quả ức chế của TBPC đạt khoảng 40 - 70%. Hiệu quả ức chế của hai hợp chất trên đều tăng khi tăng nồng độ của chúng trong pyrocondensate K27 và ở mọi nồng độ trong khoảng thử nghiệm hiệu quả ức chế của 35DA2HP đều cao hơn tính chất tương ứng của chất ức chế TBPC. Cần nhấn mạnh rằng, ở nồng độ 0,02% khối lượng, hiệu quả ức chế của 35DA2HP đạt 70%, cao hơn hiệu quả ức chế của TBPC đạt được tại mọi điểm trong khoảng nồng độ được nghiên cứu.



Hình 2. Hàm lượng cặn polymer tạo thành trong pyrocondensate K27 khi sử dụng TBPC và 35DA2HP



Hình 3. Hiệu quả ức chế của TBPC và 35DA2HP

Bảng 4. Chỉ số iodine của pyrocondensate K27 khi sử dụng TBPC và 35DA2HP

Chất ức chế	Nhiệt độ (°C)	Chỉ số iodine (Z) của pyrocondensate khi sử dụng chất ức chế ở các nồng độ khác nhau (% khối lượng)								
		0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,035	0,04	0,045	0,05
CSI*	20**	77								
	130***	18								
TBPC	130***	40,7	48,1	52,8	54,1	57,5	57,8	58,2	58,1	57,8
35DA2HP	130***	43,6	52,9	59,4	61,9	65,1	66,4	68,9	68,9	70,8

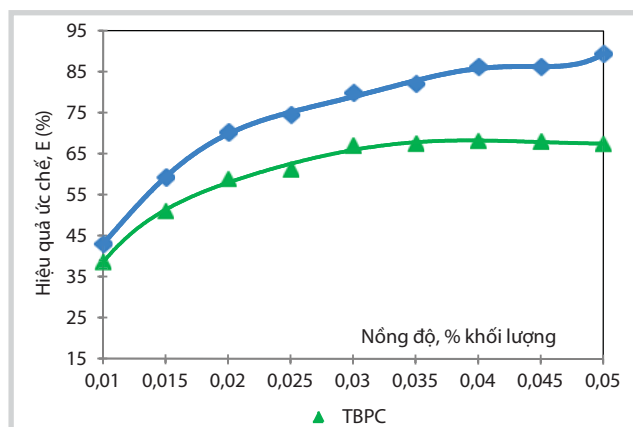
CSI*: Chỉ số iodine của pyrocondensate khi không sử dụng chất ức chế, **: Chỉ số iodine của pyrocondensate trước khi gia nhiệt, ***: Chỉ số iodine của pyrocondensate sau khi gia nhiệt ở 130°C

Kết quả trong nghiên cứu [1] của nhóm tác giả cho thấy xác định chỉ số iodine của pyrocondensate là một phương pháp độc lập với phương pháp xác định hàm lượng cặn polymer thực tế tạo thành trong pyrocondensate sau quá trình gia nhiệt và là phương pháp rất hiệu quả trong việc nghiên cứu hoạt tính ức chế của các hợp chất hữu cơ khác nhau bởi sự chính xác và đơn giản trong quá trình thực hiện. Vì vậy, trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã xác định chỉ số iodine của pyrocondensate K27 khi nghiên cứu hoạt tính ức chế của TBPC và 35DA2HP. Kết quả thực nghiệm được trình bày trong Bảng 4.

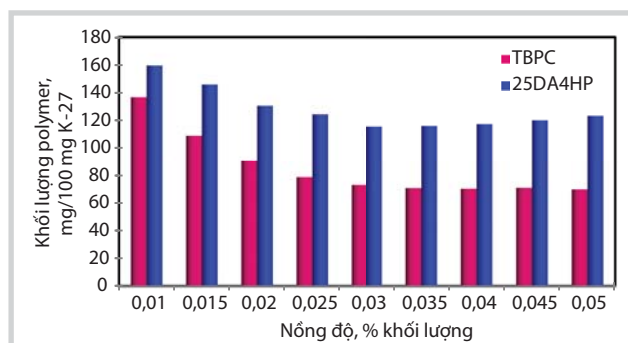
Rõ ràng rằng nếu quá trình tạo cặn polymer xảy ra càng mạnh thì hàm lượng các hợp chất chưa bão hòa còn lại trong pyrocondensate K27 sau quá trình gia nhiệt sẽ càng thấp và ngược lại. Mặt khác, chỉ số iodine là đại lượng đặc trưng thể hiện hàm lượng các hợp chất chưa bão hòa có trong pyrocondensate K27 nói riêng và hỗn hợp hydrocarbon nói chung. Do đó, chỉ số iodine của pyrocondensate K27 sau quá trình gia nhiệt càng thấp thì hoạt tính ức chế của hợp chất được sử dụng càng kém và ngược lại.

Từ Bảng 4 cho thấy chỉ số iodine của pyrocondensate K27 trước khi gia nhiệt là 77mg iodine/100mg K27. Tuy nhiên, sau quá trình gia nhiệt ở (130 ± 1)°C trong thời gian 1 giờ và không sử dụng chất ức chế thì chỉ số iodine của pyrocondensate K27 đã giảm đáng kể xuống còn 18mg iodine/100mg K27. Điều này chứng tỏ một lượng lớn các hợp chất không no đã bị polymer hóa dưới tác dụng của nhiệt độ cao và tạo thành cặn polymer. Kết quả này cũng phù hợp với các số liệu về hàm lượng cặn polymer thực tế tạo thành trong pyrocondensate K27 trước và sau quá trình gia nhiệt (Hình 2).

Khi sử dụng chất ức chế công nghiệp TBPC chỉ số iodine của pyrocondensate K27 sau quá trình gia nhiệt đã tăng lên đáng kể so với khi không sử dụng chất ức chế và đạt 40,7 - 57,8mg iodine/100mg K27. Số liệu này cho thấy TBPC ngăn chặn khá hiệu quả quá trình tạo cặn polymer từ các hợp chất không no có trong pyrocondensate K27. Chỉ số iodine của pyrocondensate K27 khi sử dụng chất ức chế 35DA2HP trong vai trò chất ức chế đã tăng rất đáng kể và dao động trong khoảng 43,6 - 70,8mg iodine/100mg



Hình 4. Hiệu quả ức chế của TBPC và 35DA2HP xác định bằng chỉ số iodine



Hình 5. Hàm lượng cặn polymer trong K27 khi sử dụng TBPC và 35DA2HP

K27, và vượt qua các giá trị đạt được khi sử dụng TBPC ở các nồng độ tương ứng. Tại nồng độ 0,05% khối lượng chỉ số iodine khi sử dụng 35DA2HP là 70,8mg iodine/100mg K27 và xấp xỉ gần bằng chỉ số iodine của pyrocondensate trước khi gia nhiệt. Từ các số liệu thực nghiệm trên có thể thấy rằng 35DA2HP đã bảo vệ ~90% các hợp chất chưa bão hòa có trong pyrocondensate K27 khỏi phản ứng polymer hóa không mong muốn dưới tác dụng của nhiệt độ cao trong quá trình gia nhiệt.

Hiệu quả ức chế của TBPC và 35DA2HP xác định dựa trên chỉ số iodine (Hình 4) cho thấy các số liệu này sai lệch không đáng kể so với các số liệu đã xác định bằng phương pháp [8]. Sự sai lệch kết quả giữa hai phương pháp là không đáng kể và dao động trong khoảng 0,4 - 4,3%.

Tóm lại, số liệu thực nghiệm được xác định bằng hai phương pháp độc lập đã chứng minh rằng hợp chất 35DA2HP hiệu quả hơn chất ức chế công nghiệp TBPC

trong việc ngăn chặn phản ứng polymer hóa các hợp chất không no thường xảy ra khi gia nhiệt pyrocondensate K27 ở $(130 \pm 1)^\circ\text{C}$. Trong khoảng nồng độ 0,02 - 0,05% khối lượng hiệu quả ức chế của 35DA2HP đạt 70 - 90% và cao hơn tính chất tương ứng của TBPC trung bình từ 10 - 20%.

So với 35DA2HP thì hợp chất 2,5-di-(1-adamantyl)-4-hydroxyphenol (25DA4HP) thể hiện hoạt tính ức chế thấp hơn đáng kể. Trong khoảng nồng độ 0,01 - 0,05% khối lượng hàm lượng cặn polymer tạo thành trong pyrocondensate K27 sau quá trình gia nhiệt khi sử dụng 25DA4HP đạt giá trị rất cao và biến đổi trong khoảng 124 - 160mg/100cm³ K27. Ngược lại, khi sử dụng TBPC hàm lượng cặn bản polymer trong pyrocondensate K27 giảm xuống chỉ còn 70 - 137mg/100cm³ K27 (Hình 5).

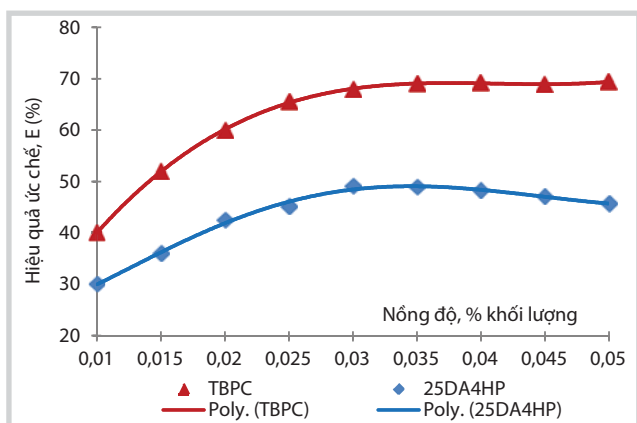
Kết quả Hình 5 cho thấy khi sử dụng 25DA4HP hàm lượng cặn polymer giảm rất nhanh từ 160mg/100cm³ (ở nồng độ 0,01% khối lượng) xuống đến 131mg/100cm³ (ở nồng độ 0,02% khối lượng) và 116mg/100cm³ (ở nồng độ 0,03% khối lượng). Tuy nhiên, đại lượng này có xu hướng tăng nhẹ khi tiến hành gia nhiệt pyrocondensate K27 với 25DA4HP ở các nồng độ 0,03, 0,04 và 0,05% khối lượng. Từ kết quả này có thể thấy rằng khi hàm lượng 25DA4HP trong pyrocondensate K27 tăng lên thì chất ức chế này đã không tham gia hiệu quả vào quá trình kìm hãm phản ứng tạo cặn polymer. Nhóm tác giả nhận định rằng khi ở nồng độ cao thì một lượng các gốc phenoxyl sinh ra từ 25DA4HP đã tham gia vào các quá trình phụ không

mong muốn (Ví dụ tham gia vào phản ứng giữa hai gốc phenoxyl: $\text{PhO}^\bullet + \text{Ph}_1\text{O}^\bullet \rightarrow \text{Ph}_1\text{O-OPh}$), do đó hiệu quả ức chế đã giảm đáng kể.

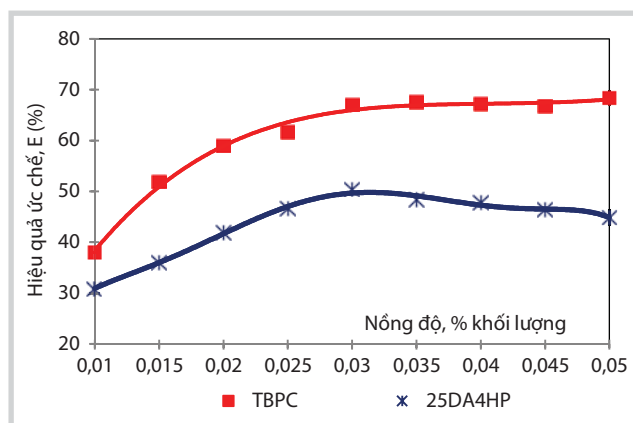
Hiệu quả ức chế phản ứng tạo cặn polymer khi sử dụng 25DA4HP trong quá trình gia nhiệt pyrocondensate K27 được trình bày trên Hình 6. Rõ ràng, trong khoảng nồng độ 0,01 - 0,05% khối lượng hiệu quả ức chế của 25DA4HP tương đối thấp và dao động trong khoảng 30 - 49%. Trong khoảng nồng độ thấp 0,01 - 0,03% khối lượng, hiệu quả ức chế của 25DA4HP tăng nhanh từ 30% lên 49%, sau đó giảm nhẹ xuống đến 45% khi tăng nồng độ của chất ức chế đến 0,05% khối lượng. Các số liệu này cũng phù hợp với các kết quả thực nghiệm được xác định bằng phương pháp chỉ số iodine của pyrocondensate K27 (Bảng 5 và Hình 7). Các số liệu trong Bảng 5 cho thấy chỉ số iodine khi sử dụng 25DA4HP trong vai trò chất ức chế đã tăng từ 35,4mg/100cm³ lên đến 47,0mg/100cm³ trong khoảng nồng độ 0,01 - 0,03% khối lượng. Khi tăng nồng độ chất ức chế lên 0,035 - 0,05% khối lượng chỉ số iodine đã giảm dần đến giá trị 43,7mg/100cm³.

Từ kết quả thực nghiệm, nhóm tác giả cho rằng hiệu quả ức chế của 35DA2HP cao hơn TBPC là do các yếu tố sau đây:

- Thứ nhất, 35DA2HP tan trong pyrocondensate K27 tốt hơn TBPC. Ở nhiệt độ phòng, độ tan trung bình của TBPC trong pyrocondensate K27 là 48mg/cm³ và của 35DA2HP đạt 72mg/cm³ (cao gấp 1,5 lần). Thực tế cho thấy



Hình 6. Hiệu quả ức chế của TBPC và 25DA4HP xác định bằng hàm lượng cặn polymer

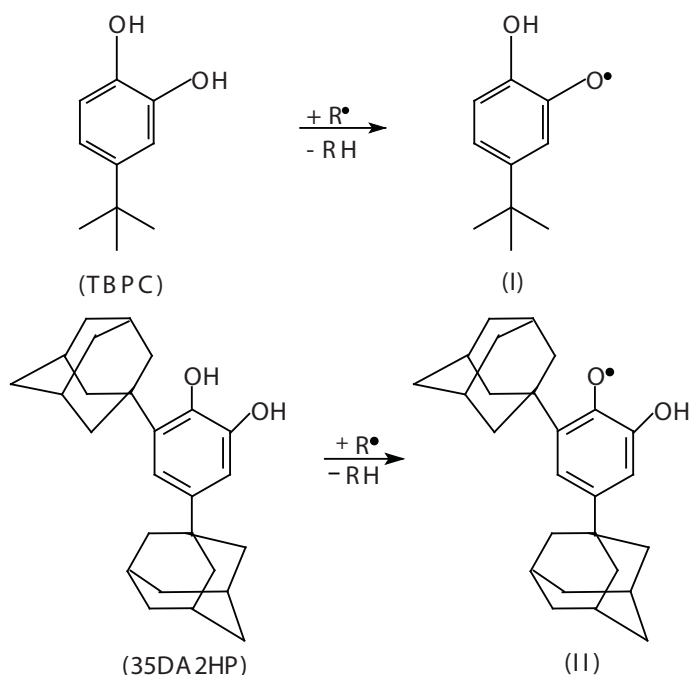


Hình 7. Hiệu quả ức chế của TBPC và 25DA4HP xác định bằng chỉ số iodine

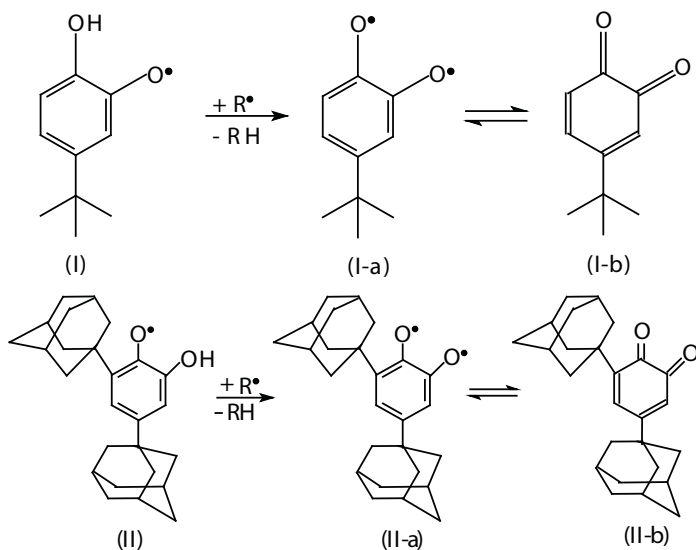
Bảng 5. Chỉ số iodine của pyrocondensate K27 khi sử dụng TBPC và 25DA4HP

Chất ức chế	Nhiệt độ (°C)	Chỉ số iodine (Z, mg/100cm ³) của pyrocondensate khi sử dụng chất ức chế ở các nồng độ khác nhau (% khối lượng)								
		0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,035	0,04	0,045	0,05
CSI*	20**	76,5								
	130***	17								
TBPC	130***	39,6	47,9	52,1	53,7	56,9	57,2	57,0	56,7	57,7
25DA4HP	130***	35,4	38,4	41,9	44,7	47,0	45,8	45,4	44,6	43,7

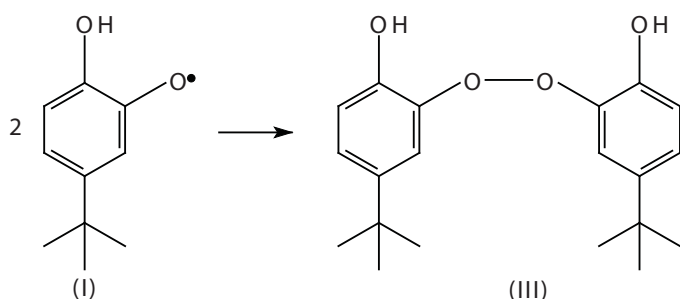
CSI*: Chỉ số iodine của pyrocondensate khi không sử dụng chất ức chế, **: Chỉ số iodine của pyrocondensate trước khi gia nhiệt, ***: Chỉ số iodine của pyrocondensate sau khi gia nhiệt ở 130°C



Hình 8. Sơ đồ phản ứng của TBPC và 35DA2HP với gốc tự do alkyl trong giai đoạn khởi điểm



Hình 9. Phản ứng của các gốc phenoxyl với gốc tự do alkyl và sự chuyển hóa thành dạng quinone



Hình 10. Phản ứng tái tổ hợp O-O giữa các gốc phenoxyl được tạo ra từ TBPC

với các hợp chất có cấu trúc tương tự nhau thì chất nào tan tốt hơn trong pyrocondensate sẽ có hiệu quả ức chế cao hơn và ngược lại. Nguyên nhân là độ tan cao thì hệ "chất ức chế và pyrocondensate" sẽ là hỗn hợp đồng nhất hơn và tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng giữa chất ức chế và các gốc tự do (free

radicals) sinh ra từ các hợp chất chưa bão hòa có trong pyrocondensate. Các nghiên cứu [10, 11] đã chỉ ra rằng phản ứng giữa chất ức chế và các gốc tự do alkyl (alkyl radicals) thường là phản ứng đồng thể. Trong thực tế khi sử dụng TBPC tại Nhà máy sản xuất polymer Angarsk người ta thường dùng dung môi hỗ trợ *n*-butanol để tăng tính tan của chất ức chế trong pyrocondensate và tăng hiệu quả của quá trình ức chế.

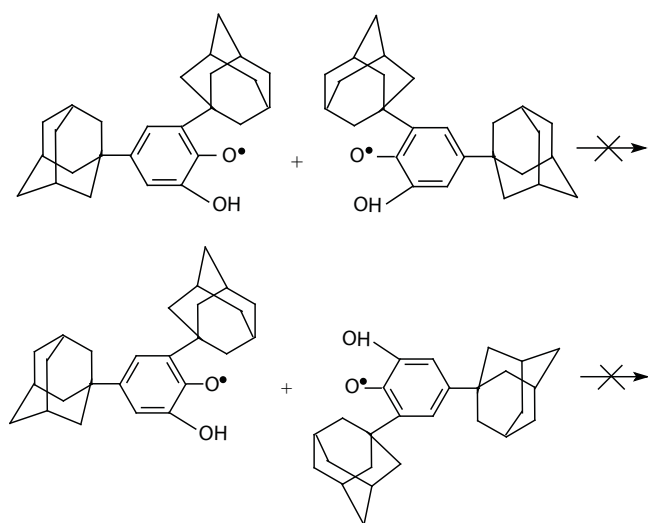
Các nghiên cứu [1, 12] cho thấy trong phân tử các hợp chất dạng phenol vị trí tương đối của các nhóm thế kích thước lớn so với các trung tâm phản ứng (các nhóm OH) đóng vai trò rất quan trọng và ảnh hưởng đáng kể đến sự thay đổi hoạt tính ức chế. Đối với các hợp chất dạng pyrocatechol do hiệu ứng đẩy của các nhóm thế no như *tert*-butyl hoặc adamantyl nên năng lượng liên kết O-H của nhóm OH nằm bên cạnh nhóm thế thấp hơn năng lượng liên kết của nhóm O-H còn lại [13, 14]. Do đó, khi sử dụng TBPC và 35DA2HP quá trình ức chế ở giai đoạn khởi điểm được mô tả như Hình 8.

Đối với các hợp chất dạng pyrocatechol trong giai đoạn tiếp theo nguyên tử hydro của nhóm OH còn lại trong gốc phenoxyls (I và II) thường sẽ phản ứng với gốc tự do R' và tạo thành gốc phenoxyl hai tâm (I-a và II-a). Vì các electron trên hai nguyên tử oxy và vòng benzene trong gốc phenoxyl (I-a và II-a) có thể dịch chuyển qua lại (delocalization of electrons) nên sẽ chuyển hóa thành hợp chất dạng ortho-quinone (I-b và II-b) (Hình 9). So với các hợp chất phenol ban đầu khả năng phản ứng của các hợp chất dạng ortho-quinone với các gốc tự do alkyl R' (alkyl radicals) mạnh hơn [14].

Vậy tại sao 35DA2HP lại có hiệu quả ức chế cao hơn TBPC? Yếu tố nào đã tạo nên sự khác biệt về hoạt tính ức chế giữa hai hợp chất trên?

So sánh cấu trúc của 35DA2HP và TBPC, nhóm tác giả nhận định rằng yếu tố tạo nên sự khác biệt về hoạt tính ức chế của 2 hợp chất trên chính là nhóm thế có kích thước cồng kềnh 1-adamantyl tại vị trí ortho- (so với nguyên tử oxy mang điện tử tự do) trong gốc phenoxyl (II) được sinh ra từ phân tử 35DA2HP ban đầu. Đối với các hợp chất phenol, ngoài phản ứng chính mang lại hiệu quả ức chế cao được miêu tả trên Hình 8 và 9 thì các gốc phenoxyl còn có thể tham gia vào phản ứng tái tổ hợp O-O không mong muốn.

Để dàng nhận thấy nguyên tử oxy mang điện tử tự do trong gốc phenoxyl (I) sinh ra trong giai đoạn



Hình 11. Sơ đồ tái tổ hợp O-O giữa các gốc phenoxyl được tạo ra từ 35DA2HP

khởi điểm từ TBPC không được che chắn bởi các nhóm thế kích thước lớn nên phản ứng tái tổ hợp O-O sẽ xảy ra dễ dàng. Quá trình không mong muốn này đã sử dụng một lượng gốc phenoxyl (I) để tạo thành sản phẩm (III) (Hình 10) với liên kết O-O và các hợp chất này không có khả năng tautomer hóa thành hợp chất dạng ortho-quinone.

Khi tăng nồng độ TBPC, mật độ các gốc tự do phenoxyl (I) trong pyrocondensate càng cao và sự va chạm giữa các gốc phenoxyl (I) xảy ra với xác suất cao hơn nên phản ứng tái tổ hợp O-O sẽ xảy ra càng nhanh hơn. Vì vậy, một lượng lớn chất ức chế đã không tham gia hiệu quả vào quá trình ngăn chặn phản ứng tạo cặn polymer làm cho hiệu quả ức chế không tăng. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả thực nghiệm được trình bày trên Hình 3.

Ngược lại, phản ứng tái tổ hợp O-O giữa 2 gốc phenoxyl (II) được tạo ra từ 35DA2HP trong giai đoạn khởi điểm khó xảy ra do hiệu ứng không gian của các nhóm adamantyl có kích thước cồng kềnh ở vị trí ortho- so với nguyên tử oxy mang điện tử tự do (Hình 11).

Nhờ hiệu ứng không gian tạo ra bởi nhóm adamantyl ở vị trí ortho- đã góp phần bảo vệ các gốc phenoxyl (II) khỏi phản ứng tái tổ hợp O-O, do đó chúng đã tham gia hiệu quả vào giai đoạn tiếp theo của quá trình ức chế theo sơ đồ được miêu tả trên Hình 9 để tạo thành các hợp chất dạng ortho-quinone có hoạt tính ức chế cao hơn. Nhóm tác giả cho rằng, đây chính là yếu tố đã làm cho 35DA2HP có khả năng kìm hãm quá trình tạo cặn polymer khi gia nhiệt pyrocondensate K27 ở nhiệt độ cao hiệu quả hơn chất ức chế TBPC.

Quá trình tổng hợp và so sánh các số liệu thực nghiệm nhận được từ các nghiên cứu về hiệu quả ức chế của các

dẫn xuất di-adamantylphenol trong [1] và di-adamantyl di-hydroxybenzene trong bài viết này cho thấy rằng:

- Đối với pyrocondensate K20: Hợp chất 2,6-di-(1-adamantyl)-4-metylphenol thể hiện hiệu quả ức chế cao hơn rất nhiều so với các hợp chất có cấu trúc tương tự như ionol - chất ức chế đang được sử dụng với quy mô công nghiệp tại Nhà máy sản xuất polymer Angarsk;
- Đối với pyrocondensate K27: Hợp chất 35DA2HP thể hoạt tính ức chế cao gấp 1,2 - 1,3 lần hoạt tính của chất ức chế công nghiệp TBPC;

Hai chất ức chế dạng phenol - 2,6-di-(1-adamantyl)-4-metylphenol và 35DA2HP - có thể được sử dụng để thay thế ionol và TBPC. Việc ứng dụng hai hợp chất này sẽ đem lại hiệu quả kinh tế cao hơn cho các nhà máy lọc hóa dầu tại Liên bang Nga, cụ thể là tại Nhà máy sản xuất polymer Angarsk.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu hoạt tính ức chế hai hợp chất 35DA2HP và 25DA4HP trong điều kiện phòng thí nghiệm chứng minh rằng 35DA2HP có hiệu quả rất cao trong việc ức chế quá trình tạo cặn polymer khi gia nhiệt pyrocondensate K27 của Nhà máy sản xuất polymer Angarsk. Hiệu quả ức chế của 35DA2HP đạt giá trị 70 - 90% với nồng độ 0,02 - 0,05% khối lượng và cao hơn 10 - 20% so với chất ức chế TBPC đang được sử dụng tại Nhà máy sản xuất polymer Angarsk. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc sử dụng hợp chất 35DA2HP thay thế chất ức chế đang sử dụng sẽ mang lại hiệu quả kinh tế cao cho Nhà máy và các cơ sở sản xuất tương tự tại Liên bang Nga.

Từ kết quả thực nghiệm, nhóm tác giả đã đưa ra giả thiết về cơ chế hoạt động của hai chất ức chế 35DA2HP và TBPC phù hợp với kết quả thực nghiệm có được bằng phương pháp xác định hàm lượng cặn polymer thực tế tạo thành và bằng chỉ số iodine của pyrocondensate.

Với các ưu điểm như hiệu quả ức chế cao, khả năng hòa tan tốt trong môi trường pyrocondensate và nguồn nguyên liệu là phân đoạn CPD-DCPD có trong các sản phẩm của các nhà máy chế biến dầu thì hợp chất 35DA2HP có thể sẽ mang lại hiệu quả cao cho các cơ sở chế biến dầu như Nhà máy Lọc dầu Dung Quất cũng như cho quá trình ổn định các sản phẩm xăng dầu tại Việt Nam. Để đánh giá chính xác về hiệu quả ức chế cũng như hiệu quả kinh tế khi sử dụng 2,6-di-(1-adamantyl)-4-metylphenol và 35DA2HP cần phải thực hiện các thí nghiệm trên các sản phẩm cụ thể được sản xuất tại Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. Do Chiem Tai, Dam Thi Thanh Hai, V.A.Sokolenko, A.F.Gogatov. *Perspective using of phenolic compounds with tricyclic adamantyl substituents as polymerisation inhibitors in the processing of liquid pyrolysis products*. Petrovietnam Journal. 2013; 10: p. 53 - 61.
2. Багрий Е.И. *Адамантаны: Получение, свойства, применение*. М. Наука. 1989: 264С.
3. http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/adamantan.html
4. Патент RU 2154048. Лартиг-Пейру Франсуаз. *Композиция, ингибирующая полимеризацию этиленоненасыщенных мономеров, способ получения, ингибитор на ее основе, способ ингибирования*. Публ. 0.8.2000: 8С.
5. ГОСТ 2177-99. *Методы определения фракционного состава нефтепродуктов*. Изд. официальное. Минск. 2001: 25С.
6. Патент RU 2458905. Соколенко В.А., Свирская Н.М., Орловская Н.Ф., Рубайло А.И. *Способ получения адамантилсодержащих производных галоидфенолов*. Публ. 20/8/2012: 5С.
7. И.Я.Корсакова, О.А.Сафонова, О.И.Агеева, В.И.Шведов, И.С.Николаева и др. *Адамантилфенолы. II. Синтез и противовирусная активность бромированных гидрохинонов и хинонов, содержащих адамантильный заместитель*. Химико-фармацевтический журнал. 1982 (2): С.189 - 192.
8. ГОСТ 8489-85. *Топливо моторное. Метод определения фактических смол (по Бударову)*. М. Изд-во стандартов. 1985: С. 1 - 3.
9. ГОСТ 2070-82. *Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов*. Изд. официальное. М. Изд-во стандартов. 1983: С. 1 - 6.
10. Иванчев С.С. *Радикальная полимеризация*. Л.: Химия. 1985: 280С.
11. Каракулева Г.И., Беляев В.А. *Ингибирование полимеризации диолефинов в процессах их выделения и хранения*. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1974: С.15 - 58.
12. Đỗ Chiếm Tài, Đàm Thị Thanh Hải, Hoàng Thịnh Nhân, A.F.Gogatov. *Nghiên cứu sử dụng chất ức chế mới dạng phenol trong quá trình polyme hóa các sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon*. Tạp chí Dầu khí. 2012; 9: trang 33 - 37.
13. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. *Пространственно затрудненные фенолы*. М.: Химия. 1972, 351С.
14. Рогинский В.А. *Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность*. М.: Наука, 1988: 247С.

Inhibition of polymer formation in processing of liquid pyrolysis products by di-adamantyl derivatives of di-hydroxybenzene

Do Chiem Tai¹, Dam Thi Thanh Hai¹, A.F. Gogatov², W.A. Sokolenko³

¹Petrovietnam University

²A.E Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences

³Institute of Chemistry and Chemical Technology, Russian Academy of Sciences

Summary

The experimental results indicated that the compound 3,5-di-(1-adamantyl)-2-hydroxyphenol was a highly effective inhibitor in processing liquid pyrolysis products (pyrocondensate). In laboratory conditions the phenolic compound very effectively inhibited the formation of polymer deposits formed from unsaturated compounds in pyrocondensate K-27. On pyrocondensate K-27, the inhibitory effectiveness of 3,5-di-(1-adamantyl)-2-hydroxyphenol varied from 45 - 90% in the concentration range of 0.01 - 0.05% of mass. The figures are about 1.2 - 1.3 times higher than that of the inhibitor 4-tert-butyl-2-hydroxy-phenol which is used for stabilising liquid pyrolysis products of Angarsk Petrochemical Complex in the Russian Federation. The experimental data showed that the new inhibitor should be used in the concentration range of 0.02 - 0.04ppmw to get the highest economic and inhibitory effectiveness.

Key words: Adamantylphenol derivatives, phenolic compounds, polymerisation inhibitors, polymerisation reaction, pyrocondensate, inhibitory effectiveness, inhibitory activity.