

Nghiên cứu sử dụng chất ức chế mới dạng phenol trong quá trình polymer hóa các sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon

TS. Đỗ Chiêm Tài, TS. Đàm Thị Thanh Hải, TS. Hoàng Thịnh Nhân

Đại học Dầu khí Việt Nam

TSKH. Gogotov A. F.

Viện Hóa hữu cơ - Viện Hàn lâm Khoa học Liên bang Nga

Tóm tắt

Việc đánh giá thử nghiệm các hợp chất phenol với mạch nhánh có kích thước lớn trong vai trò chất ức chế quá trình polymer hóa các sản phẩm lỏng từ quá trình nhiệt phân hydrocarbon đã cho thấy rằng: ở điều kiện phòng thí nghiệm, các hợp chất 2,6-di-isobornyl-4-methylphenol và 3-isobornyl pyrocatechol có hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa cao hơn lonol và 4-tret-butyl pyrocatechol - là 2 chất ức chế có cấu trúc tương tự và đang được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp hóa dầu.

1. Giới thiệu

Một vấn đề kỹ thuật thường gặp ở điều kiện nhiệt độ cao (> 130°C) trong chế biến các sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon (còn gọi là pyrocondensate) là hiện tượng polymer hóa các hợp chất không no. Đây là quá trình không mong muốn (quá trình không thể tránh khỏi) trong quy trình sản xuất và bảo quản các monome, là nguyên nhân cơ bản dẫn đến việc hình thành các cặn bẩn polymer trên bề mặt thành tháp chưng cất, các thiết bị của tháp chưng cất (bề mặt các đĩa, bề mặt làm việc của các máy cung cấp nhiệt...). Vấn đề này không những làm giảm chất lượng các monomer (như ethylene, propylene, stiren), tăng nguy cơ thất thoát các monome dưới dạng cặn polymer mà còn là nguyên nhân chính làm tăng tần suất tạm dừng hoạt động của tháp chưng cất, đường ống, nồi hơi để làm sạch và bảo dưỡng định kỳ (có nghĩa là giảm thời gian hoạt động của hệ thống giữa hai lần bảo trì, sửa chữa định kỳ). Nói một cách tổng quát, quá trình polymer hóa sẽ làm giảm hiệu quả kinh tế của nhà máy sản xuất [1].

Hiện nay, trong sản xuất áp dụng phổ biến hai giải pháp ngăn chặn quá trình polymer hóa các hợp chất không no trong điều kiện nhiệt độ cao, đó là (1) hydro hóa các hợp chất không no hoặc (2) sử dụng các chất ức chế quá trình trùng hợp (inhibitor) cho từng trường hợp cụ thể. Thực tiễn sản xuất cho thấy phương pháp thứ 2 đem

lại hiệu quả kinh tế cao hơn. Đến nay, có rất nhiều hợp chất có hoạt tính ức chế đã và đang được nghiên cứu, sản xuất và ứng dụng thực tế. Tuy nhiên, việc ổn định các hợp chất không no trong quá trình sản xuất tại các nhà máy hóa dầu vẫn chưa được giải quyết hoàn toàn. Việc chọn lựa các inhibitor phụ thuộc vào nhiều yếu tố, bao gồm thành phần của hỗn hợp hydrocarbon cần được ổn định, điều kiện của quá trình phân tách, điều kiện bảo quản của một số chất, nguồn nguyên liệu để sản xuất các inhibitor tại nhà máy và năng lực tài chính của nhà máy.

Quá trình sử dụng inhibitor trong thực tế cho thấy các hợp chất dạng phenol là các inhibitor có hiệu quả ức chế cao, với những ưu điểm cơ bản vượt trội so với các inhibitor khác, cụ thể là: các hợp chất loại phenol có khả năng kìm hãm quá trình polymer hóa cao và có tính công nghệ cao hơn; các hợp chất loại phenol cũng như các sản phẩm tạo thành từ chúng ít độc hại hơn các inhibitor thuộc các nhóm chất khác; giá thành sản xuất thấp hơn; có thể sử dụng trong cả môi trường có oxy và không có oxy; có thể làm tăng hoạt tính trong phạm vi rộng bằng việc thay đổi số lượng và cấu trúc của các mạch nhánh [2].

Trên thị trường inhibitor hiện nay, các hợp chất dạng phenol chiếm vai trò quan trọng và được sử dụng rộng rãi, đặc biệt trong việc ức chế các phản ứng radical. Ngoài vai trò là chất ức chế quá trình polymer hóa, các hợp chất phenol còn được sử dụng trong vai trò chất chống oxy

hóa. Trong số các hợp chất dạng phenol đang được ứng dụng trong công nghiệp thì Ionol (2,6-di-*tret*-butylphenol) và 4-*tret*-butylpyrocatechol (TBPC) cho hiệu quả cao nhất và được sử dụng rộng rãi nhất. Tuy nhiên, tính tan của 2 hợp chất phenol này trong pyrocondensate lại không cao và cần phải sử dụng dung môi phụ trợ (ví dụ: etanol, butanol). Điều này làm giảm tính cạnh tranh và tăng chi phí sản xuất.

Trong chương trình nghiên cứu khả năng ức chế quá trình polymer hóa của các hợp chất phenol mới, nhóm tác giả đã tìm ra được một giải pháp kỹ thuật mới làm tăng hoạt tính ức chế và tối ưu hóa các đặc tính kỹ thuật khác của các hợp chất phenol (tan tốt trong pyrocondensate, không tan trong nước, không có mùi khó chịu). Đó là việc sử dụng các hợp chất dạng phenol có các mạch nhánh 2 vòng được tổng hợp từ phản ứng giữa các hợp chất phenol có cấu trúc đơn giản với các terpene [3].

2. Thục nghiệm

Mục tiêu nghiên cứu: Xác định khả năng các hợp chất dạng phenol có mạch nhánh isobornyl ức chế quá trình polymer hóa các chất không no có trong pyrocondensate ở điều kiện nhiệt độ cao.

Đối tượng nghiên cứu: Sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon (pyrocondensate) thuộc 2 tháp chưng cất K-20 và K-27 của nhà máy sản xuất polymer EP-300 thuộc Tổ hợp lọc hóa dầu Angarsk, Thành phố Angarsk, Liên bang Nga (về sau sẽ gọi tắt là K-20 và K-27). Các tính chất cơ bản của pyrocondensate K-20 và K-27 được thể hiện trong Bảng 1.

Phương pháp nghiên cứu: Phương pháp định lượng đánh giá hoạt tính ức chế quá trình polymer hóa các hợp chất không no có trong pyrocondensate là so sánh khối lượng polymer tạo thành sau quá trình xử lý nhiệt trong trường hợp dùng inhibitor với trường hợp không dùng chúng. Quá trình thực nghiệm được thực hiện trên máy "ПОО-77М" theo tiêu chuẩn ГОСТ 8489-85 của Liên bang

Nga. Phương pháp xác định hàm lượng nhựa theo Bu-đa-rov [4]. Phương pháp này đã được chuẩn hóa và áp dụng để đánh giá chất lượng các sản phẩm trung gian trong tổ hợp nhà máy lọc dầu và sản xuất polymer. Các thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện tương tự điều kiện thực tại các nhà máy lọc hóa dầu.

Thí nghiệm mẫu gồm các bước sau đây:

- Cho 100ml pyrocondensate vào ô tô cla bằng kim loại (thiết bị phản ứng chịu áp suất) và cho thêm inhibitor vào đầy với khối lượng 0,01 - 0,05%wt so với pyrocondensate. Đóng kín bình ô tô cla và đặt vào bộ ổn nhiệt bằng dầu đã đun nóng đến nhiệt độ 130°C. Giữ nhiệt độ ổn định ở mức này và sau 1 giờ lấy bình ô tô cla ra khỏi bình ổn nhiệt và làm nguội tới nhiệt độ phòng.

- Giai đoạn tiếp theo là chưng cất pyrocondensate đã để nguội bằng hơi nước ở nhiệt độ 160°C trên thiết bị "ПОО-77М" và đo khối lượng polymer tạo thành (C_p).

- Thực hiện một thí nghiệm song song nhưng không sử dụng inhibitor và đo khối lượng polymer tạo thành (C_0).

- Hiệu quả của sự ức chế đã được xác định bằng việc so sánh khối lượng của polymer hình thành trong trường hợp sử dụng inhibitor và khối lượng của polymer hình thành trong trường hợp không sử dụng inhibitor. Hiệu quả ức chế (E, %) được tính như sau:

Bảng 1. Các tính chất cơ bản của pyrocondensate thuộc hai tháp K-20 và K-27

TT	Danh mục	Pyrocondensate	
		Tháp K-20	Tháp K-27
1	Nhiệt độ khởi sôi (°C)	44	48
2	Nhiệt độ (°C) sau chưng cất		
	10% vol	56	80
	50% vol	74	90
	97,5% vol	172	180
3	Chỉ số iod, g I ₂ /100g pyrocondensate	92	74
4	Khối lượng phân tử trung bình	87	95
5	Hàm lượng các hợp chất không no, % mas	32	26
6	Thành phần nhóm	Chủ yếu là phân đoạn C ₅ - C ₇	Chủ yếu là phân đoạn C ₆ - C ₁₀

Bảng 2. Giá trị sai lệch cho phép

TT	Hàm lượng polymer (mg) trong 100cm ³ pyrocondensate	Giá trị sai lệch cho phép
1	Dưới 15	2mg
2	Từ 15 - 40	3mg
3	Từ 40 - 100	8% của đại lượng nhỏ hơn
4	Từ 100	15% của đại lượng nhỏ hơn

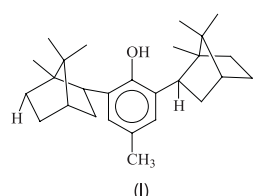
$$E(\%) = \frac{C_o - C_i}{C_o} \times 100$$

Trong đó: C_i và C_o : Khối lượng polymer tạo thành tương ứng trong mẫu thử có inhibitor và không có inhibitor.

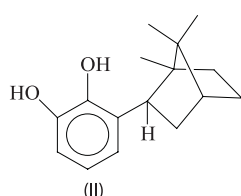
Sự khác nhau giữa các kết quả của hai thí nghiệm không được vượt quá giá trị cho phép (Bảng 2).

3. Kết quả và thảo luận

Trong vai trò chất ức chế quá trình polymer hóa các hợp chất không no có trong pyrocondensate K-20 và K-27 đã thử nghiệm 2 hợp chất phenol sau đây: 2,6-di-isobornyl-4-methylphenol (I) và 3-isobornyl pyrocatechol (II).



(I)
2,6-di-isobornyl-4-methylphenol, *IBP*
CTPT: $C_{27}H_{40}O$, $m = 380$

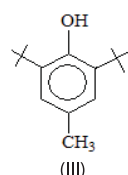


(II)
3-isobornyl pyrocatechol, *3-IBP*
CTPT: $C_{16}H_{22}O_2$, $m = 246$

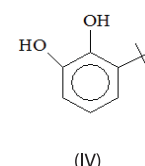
Các hợp chất I và II được tổng hợp theo phương pháp [5]. Các tính chất hóa - lý như màu sắc, nhiệt độ nóng chảy, khối lượng phân tử của I và II phù hợp với các số liệu đã được trình bày [6]. Các hợp chất trên đều không có mùi khó chịu như các hợp chất dạng phenol khác, vì vậy có ảnh hưởng tích cực đến môi trường làm việc trong quá trình sản xuất. Ngoài ra, hợp chất I và II không ăn da khi tiếp xúc trực tiếp, tan tốt trong nhiều dung môi (như etanol, butanol, dimethylsulphoxide - DMSO, dimethylformamide - DMF). Hai hợp chất này còn có tính chất đặc biệt là tan rất tốt trong môi trường hydrocarbon, cụ thể tan tốt trong 2 pyrocondensate nêu trên. Đây là tính chất hết sức quan trọng của các hợp chất I và II vì không đòi hỏi phải dùng dung môi phụ trợ, do đó sẽ làm đơn giản hóa quá trình sử dụng, đồng

thời cho phép giảm chi phí đối với quá trình ổn định hóa pyrocondensate.

Để đánh giá hoạt tính ức chế của I và II, nhóm tác giả đã so sánh hiệu quả ức chế của hai hợp chất này với hiệu quả ức chế của các chất ức chế so sánh. Trong vai trò các chất ức chế so sánh đã sử dụng Ionol (III) và 4-tert-butyl pyrocatechol (IV) - 2 chất ức chế có cấu trúc tương tự như I và II và hiện đang được sử dụng tại các nhà máy lọc hóa dầu của Liên bang Nga. Các chất III và IV cũng được sử dụng để ổn định xăng trong quá trình vận chuyển.



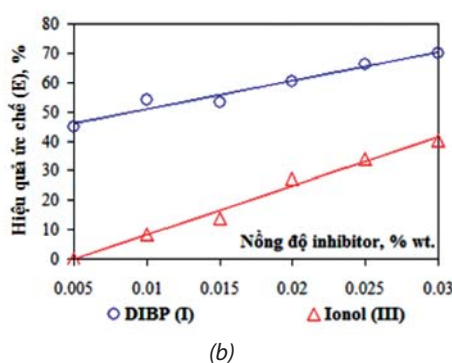
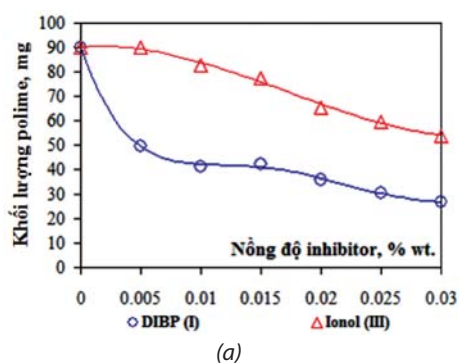
(III)
2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, *Ionol*
CTPT: $C_{27}H_{40}O$, $m = 380$



(IV)
3-tert-butyl pyrocatechol, *TBPC*
CTPT: $C_{16}H_{22}O_2$, $m = 246$

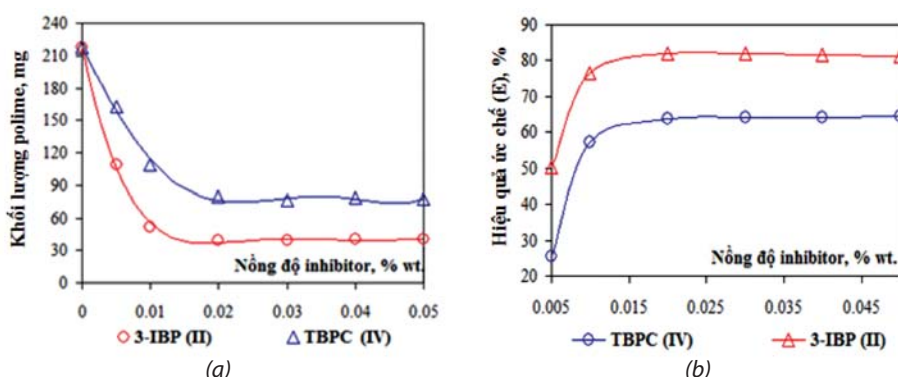
Các nhà hóa học Liên bang Nga và trên thế giới đã tổng hợp và nghiên cứu một số tính chất của các hợp chất isobornylphenol, ví dụ như khả năng chống oxy hóa [7] trên các mô hình mẫu thử như: cumen và diphenylpicrylhydrazyl (radical Goldschmidt). Tuy nhiên, việc đánh giá hoạt tính ức chế phản ứng polymer hóa theo cơ chế gốc trên các sản phẩm công nghiệp như pyrocondensate K-20 và K-27 đến nay vẫn chưa được thực hiện được. Bên cạnh đó, nhóm tác giả muốn kiểm tra khả năng kìm hãm quá trình polymer hóa của I và II vì chúng có cấu tạo hoàn toàn tương tự như các chất đang được sử dụng III và IV.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, các chất ức chế đề xuất I và II có hiệu quả cao trong việc ức chế quá trình polymer hóa các hợp chất không no có trong pyrocondensate K-20 và K-27 (Hình 1 và 2). Từ kết quả thực nghiệm cho thấy các inhibitor thuộc họ isobornylphenol có khả năng ức chế quá trình polymer hóa (nói cách khác là khả năng ức chế phản ứng trùng hợp các monome) cao hơn các inhibitor so sánh III và IV.



Hình 1. Sự thay đổi khối lượng polymer tạo thành sau thí nghiệm trong pyrocondensate K-20 theo nồng độ (a) và hiệu suất kìm hãm quá trình polymer hóa (b) của DIBP (I) và Ionol (III)

Trong khoảng nồng độ 0,015 - 0,035% wt hoạt tính ức chế của I tăng dần từ 8 - 38% (Hình 1). Tuy nhiên, hoạt tính cao nhất của I chỉ đạt 38% ở nồng độ 0,035%wt và thấp hơn hoạt tính ức chế (45%) của inhibitor đề xuất III đạt được ở nồng độ rất thấp 0,005%wt. Trong khoảng nồng độ 0,01 - 0,03%wt (thường được sử dụng



Hình 2. Sự thay đổi khối lượng polymer tạo thành sau thí nghiệm trong pyrocondensate K-27 theo nồng độ (a) và hiệu quả kìm hãm quá trình polymer hóa (b) của 3-IBP (II) và TBPC (IV)

trong sản xuất) hoạt tính ức chế của inhibitor I cao hơn hoạt tính ức chế của III từ 30 - 60%. Như vậy, việc sử dụng inhibitor I sẽ nâng hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa pyrocondensate cao hơn và mang lại hiệu quả kinh tế cao hơn cho các nhà máy sản xuất monome cũng như các nhà máy lọc hóa dầu.

Theo kết quả thực nghiệm, trong cùng một điều kiện thực nghiệm (nhiệt độ ~ 130°C) inhibitor II có khả năng kìm hãm quá trình polymer hóa cao hơn IV từ 10 - 15%. Đặc biệt, đường cong phụ thuộc giữa hiệu quả ức chế (E, %) và nồng độ chất ức chế (x, %wt) của II và IV hoàn toàn tương tự nhau. Trong khoảng nồng độ 0,02 - 0,05%wt hiệu quả kìm hãm của cả II và IV không có khuynh hướng tăng. Vì vậy, để tăng hiệu quả kinh tế cho nhà máy sản xuất nên sử dụng inhibitor II và IV ở nồng độ 0,02 - 0,03%wt để ức chế quá trình polymer hóa.

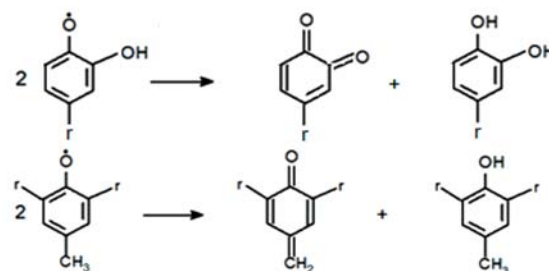
Hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa của các inhibitor I và II cao hơn các inhibitor so sánh III và IV được giải thích như sau:

+ So với các inhibitor III, IV các phenol dạng I, II tan trong môi trường pyrocondensate tốt hơn và tạo được hệ "hydrocarbon + inhibitor" đồng nhất hơn, vì vậy hiệu quả kìm hãm quá trình polymer hóa của I và II cao hơn. Trong thực tế, để tăng hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa, người ta đã hòa tan inhibitor IV vào dung môi butanol và sau đó mới hòa vào pyrocondensate với hàm lượng cần thiết [8].

+ So với các mạch nhánh tert-butyl (-C₄H₉) trong inhibitor III, IV thì các mạch nhánh isobornyl (-C₈H₁₅) trong I, II có kích thước lớn hơn. Do đó các radical (PhO•) tạo thành từ isobornylphenol I và II sẽ bền hơn và tồn tại lâu hơn trong môi trường hydrocarbon và vì vậy hiệu quả kìm hãm quá trình polymer hóa cao hơn.

+ Các gốc (PhO•) được tạo thành từ phenol thường có khả năng kết hợp với nhau để tạo thành dime (chất

nhị trùng) theo liên kết O-O. Trong trường hợp đây hoạt tính ức chế của các hợp chất dạng phenol sẽ rất thấp. Ngược lại, trong phân tử I, II các mạch nhánh isobornyl có kích thước to đã làm giảm khả năng các gốc PhO• gặp nhau và phản ứng với nhau. Trong trường hợp của I, II các gốc PhO• sẽ chuyển hóa thành các hợp chất metylen quinon hoặc quinon:



Trong đó: r - isobornyl

Các hợp chất metylen quinon hoặc quinon được tạo thành có hoạt tính ức chế quá trình polymer hóa cao hơn các hợp chất phenol ban đầu [9, 10].

4. Kết luận

Các hợp chất 2,6-di-isobornyl-4-methylphenol và 3-iso-bornyl pyrocatechol là các inhibitor có hiệu quả cao trong việc ức chế quá trình polymer hóa các hợp chất không no có trong pyrocondensate của quá trình nhiệt phân hydrocarbon theo cơ chế gốc. Nghiên cứu thực nghiệm trên các hợp chất terpenophenol đã mở ra một hướng đi mới trong nghiên cứu và ứng dụng các hợp chất dạng phenol có cấu trúc mạch nhánh lớn làm inhibitor có hiệu quả cao hơn ức chế quá trình polymer hóa dưới tác động của nhiệt độ cao.

Việc ứng dụng kiểm nghiệm các isobornylphenol trên pyrocondensate của Nhà máy Angarsk được đánh giá cao về khả năng đem lại hiệu quả kinh tế tối ưu cho Nhà máy trong tương lai. Với những ưu điểm đã được chứng minh về hoạt tính và hiệu quả sử dụng của các chất ức chế mới, đồng thời nguồn nguyên liệu sản xuất khá phổ biến và có giá thành thấp, phương pháp tổng hợp không phức tạp, việc nghiên cứu ứng dụng các chất nêu trên cho các cơ sở lọc hóa dầu, các nhà máy sản xuất monome, ổn định các sản phẩm xăng trong nước là hết sức cần thiết. Để đánh giá chính xác hiệu quả kinh tế cần phải thực hiện các nghiên cứu trên các sản phẩm cụ thể.

Tài liệu tham khảo

1. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.В., Мухина Т.Н. и др. *Переработка жидких продуктов пиролиза*. М.: Химия. 1985: С. 59 - 60.

2. Курбатов В.А., Лиакумович А.Г., Кирпичников П.А. *Практика использования фенольных ингибиторов в процессах получения мономеров//Нефтехимия*. 1983. Т. XXIII. № 1. С: 118 - 120.

3. Патент 2375342 РФ, МПК⁶ С 07 С 7/20, С 09 К 15/08; БИ, 2009, № 34. *Способ ингибирования термополимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза*.

4. ГОСТ 8489-85. Топливо моторное. Метод определения фактических смол (по Бударову). Изд. официальное. Введ. 26. 03. 1985. М: Изд-во стандартов, 1985: С. 3.

5. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. //Природные и синтетические терпенофенолы//Журнал Рос. хим. Об-

ва им. Д.И. Менделеева, 2004, Т. XLVIII, № 3: С. 21 - 37.

6. Чукичева И.Ю., Буравлев Е.В. *Спирихин Л.В.и др. //Известия Академии наук. Серия химическая*, 2006; 10: С. 1.754 - 1.757.

7. Федорова И.В. //Материалы 1 Всероссийской молодежной конференции «Молодёжь и наука на Севере», Сыктывкар. 2008: С.100.

8. Левчук А.А. *Ингибирование полимеризационных процессов фенолами различного происхождения в жидких продуктах пиролиза/Дисс... канд. техн. наук*. Томск. 2010: С. 156.

9. Ершов В.В. *Пространственно затрудненные фенолы/В.В. Ершов. Г.А. Никифоров, А.А Володькин. М: Химия*. 1972: С. 351.

10. Рогинский В.А. *Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность/В.А. Рогинский. М. Наука*.1988: С. 247.

**CÁC KHÓA ĐÀO TẠO****VIỆN DẦU KHÍ VIỆT NAM TỔ CHỨC TRONG QUÝ IV NĂM 2012**

TT	Tên lớp học	Địa điểm	Dự kiến khai giảng	Giảng viên
1	Minh giải tài liệu địa chấn nâng cao	HN	10/2012 (07 ngày)	TS. Nguyễn Thanh Tùng
2	Dầu khí đại cương	HN	26 - 27/10/2012 (02 ngày)	TS. Nguyễn Hồng Minh
3	Địa chất dầu khí	HN	08 - 09/11/2012 (2 ngày)	TS. Nguyễn Quốc Quân
4	Nghiên cứu đá chứa móng nứt nẻ bằng công nghệ địa chấn hiện đại	HN	12 - 14/11/2012 (3 ngày)	TS. Nguyễn Huy Ngọc
5	Giới thiệu một số vấn đề chiến lược trong lĩnh vực thương mại	HN	15/11/2012 (01 ngày)	TS. Nguyễn Hồng Minh
6	Tính pháp lý và quan hệ quốc tế của pháp nhân tham gia hợp đồng thương mại	HN	19 - 23/11/2012 (05 ngày)	TS. Đặng Xuân Hợp TS. Hồ Bích Ngọc
7	Phương pháp nghiên cứu định tính	HN	11/2012 (03 ngày)	Các chuyên gia
8	Giới thiệu luật lao động sửa đổi	HN	12/2012 (1,5 ngày)	PGS.TS. Nguyễn Hữu Chí
9	Kỹ năng viết bài báo khoa học	HN	12/2012 (04 ngày)	TS. Nguyễn Hồng Minh GS. TS. Vũ Cao Đàm

Mọi chi tiết vui lòng xem mục Đào tạo trên website của VPI theo địa chỉ: www.vpi.pvn.vn hoặc liên hệ:

Ban Thông tin Đào tạo, Viện Dầu khí Việt Nam - Tầng 14, VPI Tower - 173 Trung Kính, Yên Hòa, Cầu Giấy, Hà Nội
Tel: 04-37843061/1420,1421,1422,1423,1424 * Fax: 04-37844156 * Email: ban_ttdt@vpi.pvn.vn