



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0002552

(51) **C23F 11/14**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00525

(22) 30/08/2018

(67) 1-2018-03829

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/03/2020 384ASC

(73) Viện Dầu khí Việt Nam (VN)

Số 167 Trung Kính, phường Trung Hòa, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Mạnh Huân (VN); Nguyễn Hữu Lương (VN); Nguyễn Huỳnh Hưng Mỹ (VN); Nguyễn Ánh Thu Hằng (VN); Lê Dương Hải (VN); Đặng Ngọc Lương (VN); Võ Thị Thương (VN).

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT HỖN HỢP CỦA CÁC DẪN XUẤT CỦA IMIDAZOLIN LÀM CHẤT CHỐNG ĂN MÒN TỪ CÁC HỢP CHẤT METYL ESTE CỦA AXIT BÉO

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất hỗn hợp của các dẫn xuất của imidazolin, quy trình này bao gồm các bước:

(i) cho các hợp chất metyl este của các axit béo phản ứng với các hợp chất amin ở nhiệt độ 140°C đến 160°C ở áp suất thấp nằm trong khoảng 300 đến 500 mbar trong khoảng thời gian từ 3 đến 7 giờ; và

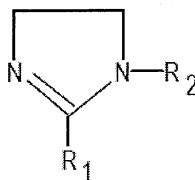
(ii) tiếp tục đun hỗn hợp thu được ở bước (i) tại nhiệt độ 140°C đến 160°C ở điều kiện áp suất cực thấp nằm trong khoảng 30 đến 50 mbar trong thời gian 1 đến 3 giờ, tốc độ khuấy nằm trong khoảng 300 đến 400 vòng/phút, thu được hỗn hợp của các dẫn xuất của imidazolin.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất hỗn hợp của các dẫn xuất của imidazolin làm chất chống ăn mòn từ các methyl este của các axit béo.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Các dẫn xuất của imidazolin có công thức cấu tạo như dưới đây đã được sử dụng dùng làm chất làm mềm vải trong công nghiệp dệt may từ những năm 1930. Các hợp chất này còn được sử dụng như là phụ gia chống ăn mòn thuộc loại amin béo (phụ gia chống ăn mòn không tro) trong các sản phẩm như dầu mỡ nhờn, các chất tẩy rửa công nghiệp và gia dụng.



Dẫn xuất của imidazolin

R_1 biểu thị cho các gốc hydrocacbon của dầu thực vật tham gia phản ứng, R_2 biểu thị cho gốc hydrocacbon của tác nhân amin tham gia phản ứng, ví dụ methyl este đi từ dầu cọ thì R_1 là các gốc C_{14} , C_{16} của dầu cọ, tác nhân amin sử dụng là DETA (dietylentriamin - $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$) thì R_2 là $(CH_2)_2NH_2$; AEEA (aminoetyletanolamin - $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2OH$) thì R_2 là $(CH_2)_2OH$.

Thông thường, các dẫn xuất của Imidazolin được tổng hợp từ dầu mỡ động vật thông qua hai phản ứng (i) và (ii).

i) Tạo thành amido amin

- Từ axit béo: $R_1COOH + R_2NH \rightarrow R_1-CO-N-R_2 + H_2O$ (i.1)
- Từ este: $R_1COOR_2 + R_3NH \rightarrow R_1-CO-N-R_3 + R_2OH$ (i.2)
- Từ dầu béo: Triglyxerit + $RNH \rightarrow$ diamidoamin + glyxerin (i.3)

ii) Vòng hóa mono amid thành imidazolin

Hai đề tài nghiên cứu khoa học cấp ngành tại Viện Dầu khí năm 2010 là “Nghiên cứu tổng hợp hệ ức chế ăn mòn imidazoline từ dầu dừa việt nam bảo vệ đường ống, thiết bị khai thác dầu khí” (mã số 05/NCCB(CTAT)/2010/HĐ_NCKH) và “Nghiên cứu tổng hợp phụ gia chống ăn mòn kim loại cho nhiên liệu sinh học

pha etanol từ nguồn dầu mỡ động thực vật phi thực phẩm” (mã số 08/NCCB(CTAT)/2010/HĐ_NCKH) đã sử dụng các loại dầu thực vật như dầu dừa, dầu bông, dầu hạt cao su, dầu cọc rào và dầu, mỡ động vật đã qua sử dụng để làm nguyên liệu phản ứng với tác chất là DETA thu được imidazolin theo hướng (i.1). Quy trình sản xuất các dẫn xuất của imidazolin từ nguyên liệu là axit béo hữu cơ cũng được bộc lộ ở các patent US 5214155, KR20120117201, US20040144957, US20040200996.

Tuy nhiên, phương pháp này cần sử dụng nguyên liệu là các axit hữu cơ, có giá thành tương đối đắt hoặc cần phải qua công đoạn điều chế các axit này từ các nguyên liệu khác chứ không sẵn có.

Phương pháp (i.2) được bộc lộ ở các patent US4709045; JP2007-277374; US9573905 với nguyên liệu là metyl este có trong các loại dầu thực vật khác nhau. Theo phương pháp này, dầu mỡ động thực vật sau khi được transester hóa sẽ phản ứng với các amin như DETA, AEEA để tạo thành các amido amin. Phản ứng này thường được thực hiện ở nhiệt độ tương đối cao, sẽ dễ đưa đến các phản ứng phụ hoặc quá trình oxy hóa nguyên tử nitơ của vòng imidazolin. Patent Mỹ số US4709045 bộc lộ quy trình với nguyên liệu là axit béo (hoặc metyl este của axit béo có từ 8 – 22 nguyên tử cacbon) với amin sử dụng là DETA (dietylntriamin - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$), theo đó, axit béo (hoặc metyl este) được phản ứng với DETA ở nhiệt độ 100 – 250°C, áp suất 1 – 50 mHg, tỷ lệ mol axit béo/DETA = 1,5:1 – 1,8:1; sau phản ứng từ 3 - 8h, tiếp tục bổ sung axit béo/DETA sao cho tỷ lệ mol của cả hai giai đoạn tối thiểu = 2:1, và phản ứng tiếp tục từ 2 – 8h ở nhiệt độ từ 100 – 250°C và áp suất 1 – 50 mmHg sẽ thu hỗn hợp imidazolin có hàm lượng từ 67 – 95%.

Trong phương pháp (i.3), dầu mỡ động thực vật phản ứng trực tiếp với các amin để tạo amido amin. Tuy nhiên phương pháp này tạo ra quá nhiều sản phẩm phụ, cần phải phân tách rất phức tạp.

Trong cả ba phương pháp trên, sau giai đoạn tạo amido amin là tách nước và vòng hóa amido amin tạo imidazolin, điều kiện vòng hóa có thể thực hiện theo 2 cách:

- Ở nhiệt độ khoảng 240°C ở áp suất chân không không sâu (400 - 500 mmHg);

- Ở nhiệt độ thấp hơn khoảng 150°C ở áp suất chân không sâu < 30 mmHg.

Vì vậy cần phải có một phương pháp mới để sản xuất các dẫn xuất của imidazolin với hiệu quả cao, đồng thời không có nhiều sản phẩm phụ.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất hỗn hợp của các dẫn xuất của imidazolin có độ tinh khiết cao để ứng dụng làm chất chống ăn mòn có hiệu quả, quy trình này bao gồm các bước:

(i) cho các hợp chất methyl este của các axit béo phản ứng với các hợp chất amin ở nhiệt độ 140°C đến 160°C ở áp suất thấp nằm trong khoảng 300 đến 500 mbar (0,03 đến 0,05 MPa) trong khoảng thời gian từ 3 đến 7 giờ; và

(ii) tiếp tục đun hỗn hợp thu được ở bước (i) tại nhiệt độ 140°C đến 160°C ở điều kiện áp suất cực thấp nằm trong khoảng 30 đến 50 mbar (0,003 đến 0,005 MPa) trong thời gian 1 đến 3 giờ, tốc độ khuấy nằm trong khoảng 300 đến 400 vòng/phút, thu được hỗn hợp của các dẫn xuất của imidazolin.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Dưới đây, giải pháp hữu ích được mô tả một cách chi tiết hơn theo từng bước thực hiện của quy trình.

Quy trình sản xuất hỗn hợp của các dẫn xuất của imidazolin được thực hiện qua các bước cụ thể như sau:

(i) cho các hợp chất methyl este của các axit béo có thành phần hydrocacbon từ C₈ – C₁₈ phản ứng với các hợp chất amin di/tri amin ở nhiệt độ 140 °C – 160 °C ở áp suất thấp nằm trong khoảng 300 – 500 mbar (1 mbar = 0,0001 MPa) trong khoảng thời gian từ 3 đến 7 giờ, tốc độ khuấy nằm trong khoảng 300 – 400 vòng/phút.

Các methyl este của axit béo (FAME) được sử dụng trong giải pháp hữu ích có thể là các este của dầu đậu nành, dầu cọ, dầu dừa có thành phần hydrocacbon mạch dài từ C₈ – C₁₈ bao gồm cả hydrocacbon no và hydrocacbon có một hay nhiều nối đôi. Để có thể được sử dụng trong giải pháp hữu ích, hỗn hợp methyl este này phải có các tính chất sau:

- hàm lượng methyl este > 96%;
- độ nhớt < 4,5 cSt;
- chỉ số axit < 0,5,
- hàm lượng nước < 0,05 % khối lượng.

Hỗn hợp các este này có thể thu được từ phản ứng tổng hợp methyl este từ dầu thực vật hoặc có thể mua từ các nguồn dầu methyl este thương mại có sẵn với điều kiện chất lượng sản phẩm được nêu ở trên.

Các amin được sử dụng trong giải pháp hữu ích là các diamin và triamin với mạch cacbon nằm trong khoảng C₂ – C₄ và có một đến hai nhóm amin đơn ở hai

dầu mạch. Ví dụ về các amin được sử dụng là: DETA (dietyltri-amin - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$), AEEA (aminoetyletanolamin - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), EDA (etylendiamin - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$), TETA (trietyltetraamin - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$). Các hợp chất này được bán phổ biến trên thị trường, có thể sử dụng các hóa chất của Merck hoặc Arcos.

(ii) tiếp tục đun hỗn hợp thu được ở bước (i) tại nhiệt độ $140^\circ\text{C} - 160^\circ\text{C}$ ở điều kiện áp suất cực thấp nằm trong khoảng 30 - 50 mbar trong thời gian 1 - 3 giờ, tốc độ khuấy nằm trong khoảng 300 - 400 vòng/phút thu được hỗn hợp các dẫn xuất của imidazolin.

Hỗn hợp các dẫn xuất của imidazolin thu được từ quy trình trên có các chỉ tiêu kỹ thuật như nêu ở Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1: Các chỉ tiêu kỹ thuật của hỗn hợp các dẫn xuất của imidazolin

STT	Chỉ tiêu kỹ thuật	Thông số
1	Độ nhớt tại 40°C	100 - 120 mPa.s
2	Tỷ trọng tại 20°C	0,90 - 0,96 g/cm ³
3	Điểm chớp cháy cốc hở	Min 150°C
4	Điểm đông đặc, $^\circ\text{C}$	Max + 6

Hỗn hợp các dẫn xuất của Imidazolin từ quy trình này được sử dụng trong các hệ hóa phẩm chống ăn mòn công nghiệp và dân dụng, dầu mỡ nhờn.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: Sản xuất các hỗn hợp của các dẫn xuất imidazolin từ methyl este từ dầu đậu nành

Methyl este được tổng hợp từ dầu đậu nành của công ty dầu thực vật Tường An, có thành phần axit béo không no chiếm 80%, axit béo no chiếm 15%, chỉ số axit 0,18, có các tính chất: hàm lượng methyl este > 99%, chỉ số axit < 0,2, độ nhớt < 4,5 cSt và amin AEEA (aminoetyletanolamin - $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$) kỹ thuật của của Merk được sử dụng làm nguyên liệu tổng hợp imidazolin.

Cân amin AEEA và methyl este theo tỷ lệ mol methyl este/amin = 1/1,2 vào bình phản ứng, gia nhiệt hỗn hợp đến 150°C , khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút, chân không hệ được đưa xuống 500 mbar. Khi hỗn hợp đạt nhiệt độ phản ứng 150°C và chân không 500 mbar, giữ phản ứng ở 3h để thực hiện phản ứng amin hóa.

Sau khi thực hiện phản ứng trên trong 3 giờ, tiếp tục hạ áp suất xuống 50 mbar để thực hiện phản ứng vòng hóa, nhiệt độ vẫn giữ 150°C , khuấy 300 vòng/phút, thời gian vòng hóa 1h. Sau 1 giờ phản ứng vòng hóa sẽ thu được hỗn hợp của các dẫn xuất của imidazolin.

Bảng 2: Tính chất của hỗn hợp của các dẫn xuất imidazolin thu được

STT	Chỉ tiêu	Phương pháp	Kết quả
1	Độ nhớt 40°C, mPa.s	ASTM D 445	103
2	Tỷ trọng tại 20°C	ASTM D1298	0.95
3	Điểm chớp cháy cốc hở, °C	ASTM D 92	210
4	Điểm đông đặc, °C	ASTM D 97	+6

Dẫn xuất imidazolin thu được có các tính chất ở bảng 2, kiểm tra nhóm chức của dẫn xuất imidazalin bằng phổ hồng ngoại cho thấy có xuất hiện các đặc trưng cho dao động của nhóm amit -C-N-, và C=N (imidazlin) ở vùng 1550 – 1650 cm⁻¹. Kết quả thành phần hỗn hợp từ phổ sắc ký cho thấy các dẫn xuất của imidazolin trong hỗn hợp có thành phần > 90% khối lượng.

Ví dụ 2: Sản xuất các hỗn hợp của các dẫn xuất imidazolin

Thực hiện tương tự các điều kiện ở ví dụ 1 nhưng diamin AEEA (aminoetyletanolamin - H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₂OH) được thay bằng triamin DETA (dietylentriamin - H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH₂) kỹ thuật của của Merk, kết quả thu được dẫn xuất imidazolin với các đặc trưng về hóa học và tính chất của hỗn hợp ở bảng 3, thành phần imidazolin > 70% khối lượng.

Bảng 3: Tính chất của hỗn hợp của các dẫn xuất imidazolin thu được

TT	Chỉ tiêu	Phương pháp	Kết quả
1	Độ nhớt 40°C, mPa.s	ASTM D 445	102
2	Tỷ trọng tại 20°C	ASTM D1298	0.93
3	Điểm chớp cháy cốc hở, °C	ASTM D 92	173
4	Điểm đông đặc, °C	ASTM D 97	+5

Ví dụ 3: Khả năng chống ăn mòn của hỗn hợp các dẫn xuất imidazolin thu được từ ví dụ 1

Pha 0,5 % khối lượng hỗn hợp của các dẫn xuất imidazolin ở ví dụ 1 vào dầu gốc thương mại của công ty GS Hàn Quốc, sử dụng phương pháp đánh giá ăn mòn trong buồng ẩm ở 48,9°C, 100% độ ẩm theo chuẩn IP366/ASTM D1748 để đánh giá sự xuất hiện điểm ăn mòn trên miếng thép, kết quả được ghi nhận ở bảng 3. Theo đó, hỗn hợp của các dẫn xuất imidazolin thu được theo giải pháp hữu ích đã bảo vệ miếng thép không bị ăn mòn trong thời gian dài hơn so với dầu gốc không có sử dụng dẫn xuất này.

Bảng 4: Khả năng chống ăn mòn của hỗn hợp các dẫn xuất imidazolin

STT	Dung dịch	Thời điểm xuất hiện 4 điểm ăn mòn trên miếng thép (giờ)
1	Dầu gốc 100%	23
2	Dầu gốc + 0,5 % khối lượng imidzolin	75

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất hỗn hợp của các dẫn xuất imidazolin có khả năng chống ăn mòn cho các loại vật liệu kim loại như thép, sản xuất trong nước, giảm phụ thuộc vào khả năng nhập khẩu các loại sản phẩm này.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình sản xuất hỗn hợp dẫn xuất của imidazolin, quy trình này bao gồm các bước:

(i) cho các hợp chất metyl este của các axit béo phản ứng với các hợp chất amin ở nhiệt độ 140°C đến 160°C ở áp suất thấp nằm trong khoảng 300 đến 500 mbar trong khoảng thời gian từ 3 đến 7 giờ; và

(ii) tiếp tục đun hỗn hợp thu được ở bước (i) tại nhiệt độ 140°C đến 160°C ở điều kiện áp suất cực thấp nằm trong khoảng 30 đến 50 mbar trong thời gian 1 đến 3 giờ, tốc độ khuấy nằm trong khoảng 300 đến 400 vòng/phút, thu được hỗn hợp của các dẫn xuất của imidazolin;

trong đó:

các hợp chất metyl este của axit béo được sử dụng là các este của dầu đậu nành, dầu cọ, dầu dừa có thành phần hydrocarbon mạch dài từ C₈ đến C₁₈ bao gồm hydrocarbon no và hydrocarbon có một hay nhiều nối đôi, và trong đó các metyl este này có các tính chất sau:

hàm lượng metyl este lớn hơn 96%;

độ nhớt nhỏ hơn 4,5 cSt;

chỉ số axit nhỏ hơn 0,5;

hàm lượng nước nhỏ hơn 0,05 % khối lượng;

các hợp chất amin được sử dụng là các diamin và triamin với mạch cacbon nằm trong khoảng C₂ đến C₄ và có một đến hai nhóm amin đơn ở hai đầu mạch.