



(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)



2-0002876

(51) **C10L 10/16**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00612

(22) 02/07/2018

(67) 1-2018-02848

(45) 25/04/2022 409

(43) 30/01/2020 382A

(73) Viện Dầu Khí Việt Nam (VN)

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

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

(54) **QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHẾ PHẨM LÀM GIẢM ĐIỂM ĐÔNG ĐẶC CHO CÁC SẢN PHẨM GỐC DẦU CHỨA HẠT SILIC OXIT KÍCH CỠ NANO**

(57) Giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất chế phẩm làm giảm điểm đông đặc cho các sản phẩm gốc dầu. Chế phẩm làm giảm điểm đông đặc cho các sản phẩm gốc dầu chứa hạt silic oxit kích cỡ nano, chế phẩm này bao gồm các thành phần sau đây (tính theo phần trăm khối lượng):

- dung môi thơm: 59 đến 89,5%;
- copolyme gốc vinyl: 10 đến 40%;
- hạt silic oxit kích cỡ nano: 0,5 đến 1%.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất chế phẩm làm giảm điểm đông đặc cho các sản phẩm gốc dầu chứa hạt silic oxit kích cỡ nano.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Các sản phẩm gốc dầu như dầu FO, DO, dầu gốc là các sản phẩm chủ yếu của quá trình chưng cất thu được từ dầu thô ở các nhiệt độ khác nhau. Để có thể sử dụng và lưu hành trên thị trường, các sản phẩm này phải đáp ứng được những tiêu chuẩn quy định như nhiệt trị, hàm lượng lưu huỳnh, độ nhớt, nhiệt độ bắt cháy, độ bay hơi, điểm đông đặc và điểm sương, cặn cacbon, hàm lượng tro, nước và tạp chất cơ học, v.v.

Hàm lượng parafin trong các sản phẩm gốc dầu nêu trên, thường đưa đến hiện tượng kết tinh parafin (kết tinh sáp). Đây là một trong vấn đề lớn cần phải đương đầu, bởi khi nhiệt độ giảm xuống, parafin dần dần kết tinh tạo thành mạng lưới liên kết, làm tăng độ nhớt của dầu, tạo ra các hiện tượng vón cục và tắc nghẽn đường ống, khiến cho việc bảo quản, vận chuyển, bơm hút các sản phẩm này gặp rất nhiều khó khăn.

Bên cạnh đó, asphalten cũng là một yếu tố không thể bỏ qua trong việc ảnh hưởng đến kết tinh sáp. Ở nhiệt độ cao hơn, asphalten phân tán như những hạt có kích thước rất nhỏ trong dầu, tuy nhiên nó lại bị kết tụ khi nhiệt độ giảm xuống, khiến cho quá trình kết tinh sáp càng dễ xuất hiện.

Trong số các phương pháp dùng để giải quyết vấn đề kết tinh sáp ở nhiệt độ thấp của các sản phẩm dầu, kỹ thuật gia nhiệt trong vận chuyển là một loại kỹ thuật vật lý đơn giản và hiệu quả, nhưng nó lại tiêu tốn một lượng lớn năng lượng và thời gian làm tăng mạnh chi phí. Đối với phương pháp hóa học, người ta thường sử dụng chế phẩm làm giảm điểm đông đặc (Pour Point Depressant đến PPD). Đây là các chế phẩm hóa học có thể làm thay đổi cấu trúc và hình thái của mạng tinh thể sáp, khiến cho sáp khó hình thành mạng lưới tinh thể ba chiều nghiêm ngặt ở điều kiện bình thường, hoặc

ngay cả khi nhiệt độ thấp hơn. Hiện nay, có rất nhiều loại chế phẩm PPD đã được nghiên cứu và tổng hợp để cải thiện tính lưu chuyển của dầu.

Các chế phẩm PPD thông dụng được chia làm bốn nhóm chính:

(i) chế phẩm PPD dạng nhũ tương bao gồm các hydrocacbon mạch dài được phân tán trong các dung môi khác nhau;

(ii) chế phẩm PPD bao gồm các alkylphenol, trong đó nhóm alkyl là mạch hydrocacbon dài;

(iii) chế phẩm PPD “vinylic” bao gồm các copolyme của (met)acrylat với 4-vinylpyridin, (met)acrylamit và dialkylaminoalkyl-(met)acrylamit, copolyme của etylen với vinyl cacboxylat hoặc hỗn hợp của các polyme và copolyme trên đây;

(iv) chế phẩm PPD phân hủy sinh học.

Trong số các loại chế phẩm PPD kể trên, thường được sử dụng nhất là loại PPD “vinylic” do chúng dễ chế tạo và có giá thành hợp lý. Được sử dụng rộng rãi là chế phẩm PPD chứa các copolyme etylen như polyetylen-vinyl axetat (EVA), VA và copolyme dạng hình lược như polyacrylat, v.v. Với vai trò làm cải thiện tính năng chảy của dòng sản phẩm dầu, các chế phẩm PPD này cho thấy hiệu quả tương đối tốt, nhưng lại chưa thể hiện hiệu quả rõ trong việc làm hạn chế việc kết tụ cục bộ của các parafin (sáp). Vì vậy, vẫn cần có những cải tiến để nâng cao hiệu quả sử dụng của các chế phẩm này.

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển của công nghệ nano, các chế phẩm chứa các hạt vật liệu có kích cỡ nano đã giải quyết được rất nhiều các vấn đề kỹ thuật trước đó. Việc kết hợp các hạt vật liệu có kích cỡ nano vào các vật liệu polyme làm cải thiện đáng kể các tính chất của vật liệu này, như khả năng chịu nhiệt, tính năng cơ lý, các tính chất về dẫn/kháng điện v.v., nhờ các hiệu ứng kích cỡ, hiệu ứng bề mặt và hiệu ứng đường hầm lượng tử xuất hiện tại bề mặt của các hạt vật liệu có kích cỡ nano này, làm thay đổi kết cấu của các mạng tinh thể trong vật liệu.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình sản xuất chế phẩm làm giảm điểm đông đặc cho các sản phẩm gốc dầu chứa hạt silic oxit kích cỡ nano để khắc phục các vấn đề trên đây.

Để đạt được mục đích này, giải pháp hữu ích đề xuất chế phẩm làm giảm điểm đông đặc cho các sản phẩm gốc dầu, chứa hạt silic oxit kích cỡ nano, chế phẩm này bao gồm các thành phần sau đây (tính theo phần trăm khối lượng):

- dung môi thơm từ 59 đến 89,5%;
- copolyme gốc vinyl từ 10 đến 40%; và
- silic oxit kích cỡ nano: 0,5 đến 1%.

Ngoài ra, giải pháp hữu ích còn đề xuất quy trình chế tạo chế phẩm làm giảm điểm đông đặc của các sản phẩm gốc dầu chứa các hạt silic oxit kích cỡ nano, quy trình này bao gồm các bước:

- (i) hòa tan copolyme gốc vinyl vào dung môi với tỷ lệ khối lượng copolyme/dung môi nằm trong khoảng 10 đến 40 % khối lượng, khuấy ở nhiệt độ 30 đến 40°C, tốc độ khuấy 100 đến 500 vòng/phút, thời gian khuấy 1 đến 3 giờ;
- (ii) bổ sung hạt silic oxit kích cỡ nano vào hỗn hợp thu được ở bước (i) với tỷ lệ khối lượng silic oxit kích cỡ nano/polyme nằm trong khoảng từ 0,0125 đến 0,1; và
- (iii) khuấy hỗn hợp này với tốc độ khuấy khoảng 100 đến 500 vòng/phút ở nhiệt độ 30 đến 40 °C, thời gian khuấy từ 1 đến 2 giờ thu được chế phẩm làm giảm nhiệt độ đông đặc.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đề cập đến chế phẩm làm giảm điểm đông đặc cho các sản phẩm gốc dầu chứa hạt silic oxit kích cỡ nano, chế phẩm này bao gồm các thành phần sau đây (tính theo phần trăm khối lượng):

- dung môi thơm: 59 đến 89,5%;
- copolyme gốc vinyl: 10 đến 40%;
- hạt silic oxit kích cỡ nano: 0,5 đến 1%.

Các hạt silic oxit kích cỡ nano, hay hạt silic oxit (silic dioxit) kích cỡ nano, có thể được sử dụng trong giải pháp hữu ích có kích thước nằm trong khoảng 20 đến 70 nm, silic oxit kích cỡ nano sử dụng là silic oxit thương mại của các hãng Sigma-

Aldrick hoặc Merck và được sử dụng trực tiếp trong giải pháp hữu ích này, không cần biến tính thêm.

Dung môi thơm sử dụng trong giải pháp hữu ích là các dung môi hữu cơ có vòng thơm có khả năng hòa tan các polyme gốc vinyl. Được ưu tiên trong giải pháp hữu ích là các dung môi toluen và xylene của hãng Merck được bán thông dụng trên thị trường.

Copolymer gốc vinyl là thuật ngữ chỉ các copolymer được trùng hợp từ các tiểu phân có gốc vinyl ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) trong phân tử. Đại diện cho các copolymer này là các copolymer như poly vinyl axetat; poly vinyl alcol (hay rượu polyvinyl) hoặc poly methylacrylat. Các copolymer này được bán rộng rãi trên thị trường.

Ưu tiên sử dụng trong giải pháp hữu ích là poly methyl acrylat và poly vinyl axetat sử dụng được bán trên thị trường (ví dụ các loại polyme của hãng Dupont), với poly methyl acrylat được sử dụng trong giải pháp hữu ích có tỷ lệ methyl acrylat nằm trong khoảng 15 đến 24% theo khối lượng; và poly vinyl axetat có tỷ lệ vinylaxetat nằm trong khoảng 15 đến 24% theo khối lượng.

Ngoài ra, giải pháp hữu ích còn đề cập đến quy trình chế tạo chế phẩm làm giảm điểm đông đặc cho các sản phẩm gốc dầu chứa hạt silic oxit kích cỡ nano, quy trình này bao gồm các bước:

- (iv) hòa tan copolymer gốc vinyl vào dung môi thơm với tỷ lệ tổng khối lượng polyme/dung môi nằm trong khoảng 10 đến 40 % khối lượng, khuấy ở nhiệt độ 30 đến 40°C, tốc độ khuấy 100 đến 500 vòng/phút, thời gian khuấy 1 giờ đến 3 giờ;
- (v) bổ sung hạt silic oxit kích cỡ nano vào hỗn hợp thu được ở bước (i) với tỷ lệ khối lượng silic oxit kích cỡ nano/polyme nằm trong khoảng từ 0,0125 đến 0,1; và
- (vi) khuấy hỗn hợp này với tốc độ khuấy khoảng 100 đến 500 vòng/phút ở nhiệt độ 30 đến 40°C, thời gian khuấy từ 1 đến 2 giờ thu được chế phẩm làm giảm nhiệt độ đông đặc theo giải pháp hữu ích.

Một số tính chất của chế phẩm giảm điểm đông đặc thu được theo giải pháp hữu ích:

- dạng lỏng, trong suốt;

- kích thước hạt silic oxit trong chế phẩm từ 50 đến 150 nm; và
- độ nhớt ở 40 °C (theo tiêu chuẩn ASTM D445): trong khoảng 300 đến 500 cSt.

Chế phẩm giảm điểm đông đặc theo giải pháp hữu ích sẽ làm giảm được nhiệt độ đông đặc của các sản phẩm gốc dầu như DO, FO, dầu thô tối thiểu là 3 °C tùy vào lượng sử dụng trong các sản phẩm gốc dầu này.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích sẽ được minh họa rõ hơn bằng các ví dụ dưới đây. Tuy nhiên cần lưu ý rằng các ví dụ này chỉ mang tính chất minh họa cho giải pháp hữu ích, chứ không nhằm mục đích giới hạn phạm vi của giải pháp hữu ích.

Ví dụ 1: Chế tạo chế phẩm làm giảm điểm đông đặc cho các sản phẩm gốc dầu chứa hạt silic oxit kích cỡ nano

- Hòa tan 1g poly vinyl axetat có tên thương mại là ELVAX 150 của hãng Dupont có tỷ lệ % vinyl axetat theo khối lượng là 15% vào 4g dung môi toluen, sau đó khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ 35°C trong 1h và tốc độ khuấy 300 vòng/phút tạo thành dung dịch đồng nhất; dung dịch này cũng được sử dụng để so sánh hiệu quả của silic oxit kích cỡ nano đến hiệu quả giảm điểm đông đặc;
- tiếp tục bổ sung 0,05 g silic oxit kích cỡ nano của Sigmal-Aldrick có kích cỡ hạt nằm trong khoảng 10 đến 20 nm, bề mặt riêng 175 đến 225 m²/g vào dung dịch ở trên, tiếp tục khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ 35 °C trong 1h và tốc độ khuấy 300 vòng/phút, thu được 5,05 gam chế phẩm giảm điểm đông đặc.

Chế phẩm thu được có tỷ lệ các thành phần như sau:

- dung môi thơm: 79,2%;
- poly vinyl axetat: 19,8%; và
- silic oxit kích cỡ nano: 1%.

Ví dụ 2: Đánh giá khả năng làm giảm điểm đông đặc của sản phẩm gốc dầu của chế phẩm theo giải pháp hữu ích

Sản phẩm gốc dầu sử dụng làm ví dụ giảm điểm đông đặc trong giải pháp hữu ích là dầu FO No2B thương mại theo TCVN 6239-2002 có điểm đông đặc tối đa là

+24 °C. Để so sánh hiệu quả giảm điểm đông đặc của chế phẩm trong giải pháp hữu ích, sử dụng sản phẩm PPD VX 7484 thương mại của nhà sản xuất Nalco.

Bổ sung chế phẩm giảm điểm đông đặc của giải pháp hữu ích này và sản phẩm VX 7484 vào các mẫu dầu FO No2B với nồng độ của các chế phẩm làm giảm điểm đông đặc đều là 1000 ppm, đo điểm đông đặc của các mẫu thử theo tiêu chuẩn ASTM D97, kết quả thể hiện ở bảng dưới đây:

STT	Tên mẫu	Điểm đông đặc ,°C
1	Dầu FO No2B	+24
2	Dầu FO No2B + dung dịch Toluen/nhựa	+ 21 °C
3	Dầu FO No2B + dung dịch Toluen/nhựa + silic oxit kích cỡ nano	+ 15 °C
4	Dầu FO No2B + VX7484	+ 21 °C

Như vậy có thể thấy rằng chế phẩm làm giảm điểm đông đặc cho các sản phẩm gốc dầu có khả năng hạ điểm đông đặc của dầu từ 24⁰C xuống 15⁰C, cao hơn hẳn so với khả năng làm giảm điểm đông đặc của sản phẩm cùng loại hiện bán trên thị trường (21 °C).

Hiệu quả của giải pháp hữu ích

Chế phẩm giảm điểm đông đặc theo giải pháp hữu ích sẽ làm giảm được nhiệt độ đông đặc của các sản phẩm gốc dầu như DO, FO, dầu thô tối thiểu là 3°C tùy vào lượng sử dụng trong các sản phẩm gốc dầu này.

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình sản xuất chế phẩm làm giảm điểm đông đặc cho các sản phẩm gốc dầu, quy trình này bao gồm các bước:

i) hòa tan copolyme gốc vinyl vào dung môi với tỷ lệ khối lượng polyme/dung môi nằm trong khoảng 10 đến 40 % khối lượng, khuấy ở nhiệt độ 30 đến 40°C, tốc độ khuấy 100 đến 500 vòng/phút, thời gian khuấy 1 giờ đến 3 giờ;

ii) bổ sung hạt silic oxit kích cỡ nano vào hỗn hợp thu được ở bước (i) với tỷ lệ khối lượng hạt silic oxit kích cỡ nano/polyme nằm trong khoảng từ 0,0125 đến 0,1;

iii) khuấy hỗn hợp này với tốc độ khuấy khoảng 100 đến 500 vòng/phút ở nhiệt độ 30 đến 40 °C, thời gian khuấy từ 1 đến 2 giờ thu được chế phẩm làm giảm nhiệt độ đông đặc; và trong đó:

copolyme gốc vinyl được chọn từ nhóm bao gồm poly vinyl axetat, poly vinyl alcol (rượu polyvinyl) và poly metyl acrylat; và

dung môi được sử dụng là dung môi thơm được chọn từ nhóm bao gồm toluen và xylen.