



(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) 
1-0019712

(51)⁷ **C10G 7/10, 75/02, 9/16, C10L 1/14,**
1/26, 10/04

(13) **B**

-
- | | | | |
|------|---|---------------|--------------------|
| (21) | 1-2011-00785 | (22) | 25.08.2009 |
| (86) | PCT/IB2009/053726 | 25.08.2009 | (87) WO2010/023621 |
| (30) | 1790/MUM/2008 | 26.08.2008 IN | 04.03.2010 |
| (45) | 25.09.2018 | 366 | (43) 25.11.2011 |
| (73) | DORF KETAL CHEMICALS (I) PRIVATE LIMITED (IN)
Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (w) Mumbai 400 064 Maharashtra, India | | |
| (72) | SUBRAMANIYAM, Mahesh (IN) | | |
| (74) | Công ty TNHH Dương và Trần (DUONG & TRAN CO., LTD) | | |
-

(54) **CHẤT PHỤ GIA ỨC CHẾ SỰ ĂN MÒN DO AXIT, PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT PHỤ GIA VÀ PHƯƠNG PHÁP ỨC CHẾ SỰ ĂN MÒN DO AXIT SỬ DỤNG CHẤT PHỤ GIA NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến chất phụ gia ức chế sự ăn mòn trong các thiết bị chế biến hydrocacbon lỏng. Cụ thể, sáng chế đề cập đến chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit chứa este polyme thiophosphat, este này thu được bằng cách cho hợp chất polyme có một, hai hoặc nhiều nhóm hydroxyl, tốt hơn là hợp chất polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl, tốt hơn nữa là hợp chất polyme nêu trên bao gồm polyisobutylen được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl phản ứng với phospho pentasulfua. Cho este thiophosphat polyme nêu trên phản ứng tiếp với oxit bất kỳ được chọn từ nhóm bao gồm etylen oxit, butylen oxit hoặc propylen oxit hoặc oxit tương tự, tốt hơn là etylen oxit, để tạo thành dẫn xuất etylen oxit của este thiophosphat. Chất phụ gia theo sáng chế hữu hiệu để ức chế sự ăn mòn do axit trên bề mặt kim loại của thiết bị chưng cất, cột chưng cất, đĩa chưng cất, vỏ thiết bị và ống dẫn bơm hồi lưu.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến sự ức chế ăn mòn kim loại trong hydrocacbon nóng nhiễm axit và cụ thể là ức chế sự ăn mòn các kim loại chứa sắt trong hydrocacbon nóng nhiễm axit, đặc biệt là khi sự nhiễm axit là do sự có mặt của axit naphtenic và cụ thể hơn là đề cập đến chất phụ gia polyme hữu hiệu trong việc ức chế sự ăn mòn và phương pháp ức chế sự ăn mòn sử dụng chất phụ gia này.

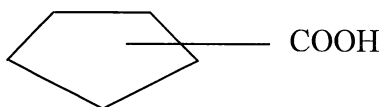
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Quá trình chế biến dầu thô và các phân đoạn khác nhau của quá trình đó được biết một cách rộng rãi trong lĩnh vực kỹ thuật này là gây hư hại hệ thống ống dẫn và các thiết bị đi kèm khác do sự ăn mòn của axit naphtenic. Đây là chất ăn mòn thiết bị được sử dụng để chưng cất, chiết tách, vận chuyển và chế biến dầu thô. Nói chung, sự ăn mòn do axit naphtenic xảy ra khi dầu thô đang trong quá trình chế biến có chỉ số trung hòa hoặc chỉ số axit tổng (TAN: total acid number), giá trị được biểu thị bởi số miligam kali hydroxit cần thiết để trung hòa các axit trong 1 gam mẫu, lớn hơn 0,2. Điều đó cũng được biết khi hydrocacbon chứa axit naphtenic có nhiệt độ nằm trong khoảng 200°C đến 400°C (473°K đến 673°K) (xấp xỉ 478°K đến 672°K (400°F đến 750°F)), và cả khi tốc độ chất lỏng lớn hay sự tương tác chất lỏng trên các bề mặt công nghệ chẳng hạn như trong các ống dẫn chuyển, đầu nối hình chữ U và các khu vực chảy có giới hạn.

Các vấn đề về sự ăn mòn trong quá trình tinh chế dầu mỏ mà liên quan đến thành phần của axit naphtenic và hợp chất lưu huỳnh trong dầu thô đã được thừa nhận từ nhiều năm nay. Sự ăn mòn này đặc biệt nghiêm trọng đối với các thiết bị chưng cất ở áp suất thường và áp suất chân không ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 205°C đến 421°C (478°K đến 694°K (400°F đến 790°F)). Các yếu tố khác góp phần vào hoạt động ăn mòn của dầu thô chứa axit naphtenic bao gồm cả lượng axit naphtenic có mặt,

nồng độ hợp chất lưu huỳnh, tốc độ và kiểu dòng chảy rối trong các thiết bị và vị trí của thiết bị (chẳng hạn như mặt phân cách lỏng/hơi).

Theo cách sử dụng thông thường, axit naphtenic là một thuật ngữ chung cho một số axit hữu cơ có mặt trong các loại dầu thô khác nhau. Mặc dù có thể có mặt những lượng nhỏ các axit hữu cơ khác, cần hiểu rằng thành phần chính của các axit trong dầu thô chứa naphtenic là các naphtenic tiêu biểu, chẳng hạn, như với một cấu trúc vòng no như sau:



Trọng lượng phân tử của axit naphtenic có thể thay đổi trong khoảng rộng. Tuy nhiên, phần lớn axit naphtenic trong dầu thô được thấy trong dầu khí và dầu bôi trơn nhẹ. Khi hydrocarbon chứa axit naphtenic này tiếp xúc với các kim loại chứa sắt, đặc biệt là ở nhiệt độ cao, thì gây ra các vấn đề nghiêm trọng.

Sự ăn mòn do axit naphtenic gây khó khăn cho ngành công nghiệp lọc dầu mở trong nhiều năm nay. Chất ăn mòn này bao gồm chủ yếu là các axit carboxylic đơn vòng hoặc vòng kép với khoảng nhiệt độ sôi nằm trong khoảng từ 177°C đến 343°C (450°K đến 616°K (350°F đến 650°F)). Các axit này có xu hướng tập trung trong các phân đoạn nặng hơn trong quá trình chưng cất dầu thô. Do đó, các vị trí như là hệ thống ống đốt, ống dẫn chuyển, các bộ phận bên trong tháp chưng cất phân đoạn, các phân nạp liệu và hồi lưu của các cột chưng cất, bộ phận trao đổi nhiệt, hệ thống đĩa chưng cất và bình ngưng là những vị trí chủ yếu bị axit naphtenic ăn mòn. Ngoài ra, khi chế biến dầu thô có hàm lượng axit naphtenic cao, thì sự ăn mòn mãnh liệt có thể xảy ra ở các đường ống lò làm bằng cacbon hoặc thép ferit và đáy tháp. Mọi quan tâm gần đây tập trung vào việc kiểm soát loại ăn mòn này trong các thiết bị chế biến hydrocarbon do sự có mặt của axit naphtenic trong dầu thô khai thác từ các vùng như Trung Quốc, Ấn Độ, châu Phi và châu Âu.

Dầu thô là hỗn hợp các hợp chất hydrocarbon có một tập hợp cấu trúc phân tử và do đó có một tập hợp các tính chất vật lý. Tính chất vật lý của axit naphtenic mà được chứa trong hỗn hợp các hợp chất hydrocarbon cũng có thể biến đổi cùng với sự

thay đổi về trọng lượng phân tử, cũng như là sự thay đổi về nguồn gốc dầu thô có chứa axit này. Do đó, tính chất đặc trưng và trạng thái của các axit này không được biết một cách cụ thể. Một phương pháp phổ biến được sử dụng để “định lượng” nồng độ axit trong dầu thô là chuẩn độ dầu bằng KOH. Dầu được chuẩn độ bằng KOH, một bazơ mạnh, cho tới điểm cuối cùng để đảm bảo rằng toàn bộ lượng axit trong mẫu đã được trung hòa. Đơn vị tính toán cho việc chuẩn độ này là mg KOH/g mẫu và được gọi là "chỉ số axit tổng" (“TAN”: total acid number) hoặc chỉ số trung hòa. Cả hai thuật ngữ này được sử dụng thay thế cho nhau trong bản mô tả này.

Đơn vị TAN được sử dụng phổ biến do không thể xác định tính axit của dầu theo số mol axit, hoặc bất kỳ một chỉ số phân tích thông thường khác về hàm lượng axit. Các nhà công nghệ chế biến dầu đã sử dụng TAN như một cách dùng chung để dự đoán về sự ăn mòn do axit naphtenic. Chẳng hạn, nhiều nhà công nghệ phối trộn dầu thô để được giá trị $TAN = 0,5$ cho rằng tại những nồng độ này sự ăn mòn do axit naphtenic sẽ không xảy ra. Tuy nhiên, giá trị đo được này không thành công trong việc ngăn ngừa sự ăn mòn do axit naphtenic.

Sự ăn mòn do axit naphtenic phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ. Khoảng nhiệt độ thường được chấp nhận đối với sự ăn mòn này nằm trong khoảng 205°C đến 400°C (478°K đến 673°K (400°F đến 750°F)). Sự ăn mòn gây bởi các axit này ở dưới 205°C (478°K) vẫn chưa được báo cáo trong các tài liệu đã công bố. Đối với giới hạn trên, dữ liệu cho biết rằng tốc độ ăn mòn đạt mức tối đa nằm trong khoảng 316°C đến 371°C (589°K đến 644°K (600°F đến 700°F)) và sau đó bắt đầu giảm.

Nồng độ và tốc độ của hỗn hợp axit/dầu cũng là các nhân tố quan trọng ảnh hưởng đến sự ăn mòn do axit naphtenic. Điều này được giải thích bởi hình dạng bên ngoài của các bề mặt mà bị tác động bởi sự ăn mòn do axit naphtenic. Cách thức ăn mòn có thể được suy luận từ hình dạng và sự biến đổi màu sắc ở bề mặt bị ăn mòn. Dưới một số điều kiện, bề mặt kim loại bị mỏng đi một cách đồng đều. Các diện tích bị mỏng bớt cũng xảy ra khi axit ngưng tụ chảy xuống thành bình. Mặt khác, sự rỗ mòn kim loại xảy ra khi có mặt axit naphtenic, thường là ở bên trong ống hoặc ở các mối hàn. Thông thường kim loại phía ngoài vết rỗ được phủ bởi lớp màng sulfua màu đen và dày, trong khi bề mặt vết rỗ là kim loại sáng hoặc chỉ thấy một lớp màng mỏng, có màu từ xám tới đen bao phủ nó. Ngoài ra, một kiểu ăn mòn khác là sự xói mòn kim

loại, mà nó có dạng đặc trưng là các khe với các cạnh sắc nét. Bề mặt trông có vẻ sạch, không quan sát thấy có sản phẩm phụ. Kiểu ăn mòn kim loại này biểu thị các dòng chảy trong hệ thống, do sự tiếp xúc với các bề mặt tăng lên khiến cho một lượng ăn mòn lớn hơn xảy ra. Do đó, các kiểu ăn mòn cho biết thông tin về cách thức ăn mòn đã diễn ra. Ngoài ra, sự ăn mòn càng phức tạp, tức là, khi tăng sự phức tạp từ dạng đồng nhất đến mòn rỗ đến xói mòn, thì giá trị TAN gây ra trạng thái đó càng thấp.

Thông tin được biết từ các kiểu ăn mòn cho biết axit naphtenic có là tác nhân gây ăn mòn hay không, hoặc nếu đúng hơn thì quá trình ăn mòn xảy ra là do sự ăn mòn bởi lưu huỳnh. Hầu hết dầu thô đều có chứa hydro sulfua, và vì thế dễ dàng tạo ra các lớp màng sắt sulfua trên thép cacbon. Trong tất cả các trường hợp được quan sát trong phòng thí nghiệm hoặc trong lĩnh vực này, bề mặt kim loại được phủ bởi một lớp màng với một vài dạng. Khi hydro sulfua có mặt, lớp màng được tạo nên thường là sắt sulfua, song ở nhiều trường hợp khác mà các thử nghiệm được thực hiện dưới điều kiện lưu huỳnh tự do, thì kim loại được phủ bằng sắt oxit, bởi vì luôn luôn có đủ nước hoặc oxy để hình thành lớp màng mỏng trên các mẫu kim loại.

Các thử nghiệm được sử dụng để xác định mức độ ăn mòn cũng có thể dùng làm các chỉ báo về kiểu ăn mòn xảy ra trong thiết bị xử lý hydrocacbon. Các mẫu kim loại có thể được đặt vào bên trong hệ thống. Khi chúng bị ăn mòn, chúng sẽ bị tổn thất vật chất. Tổn thất khối lượng này được ghi lại theo đơn vị mg/cm^2 . Tiếp theo, tốc độ ăn mòn có thể được xác định từ các số liệu đo tổn hao trọng lượng. Sau đó tỉ lệ về tốc độ ăn mòn với sản phẩm ăn mòn (mpy/mg/cm^2) được tính toán. Đây còn là chỉ báo về kiểu quá trình ăn mòn đã diễn ra, vì nếu tỉ lệ này nhỏ hơn 10, thì cần hiểu rõ ràng là sự góp phần của axit naphtenic vào quá trình ăn mòn là không có hoặc rất nhỏ. Tuy nhiên, nếu tỉ lệ này vượt quá 10, thì axit naphtenic là chất góp phần đáng kể vào quá trình ăn mòn.

Việc phân biệt giữa sự tấn công bởi quá trình sulfua hóa và sự ăn mòn gây bởi axit naphtenic là rất quan trọng, bởi vì phương pháp khắc phục khác nhau được yêu cầu phụ thuộc vào tác nhân gây ăn mòn. Thông thường, việc giảm tốc độ ăn mòn gây bởi các hợp chất lưu huỳnh ở nhiệt độ cao bị ảnh hưởng bởi lượng Crôm tăng trong hợp kim được sử dụng trong thiết bị xử lý hydrocacbon. Có thể sử dụng hợp kim với hàm lượng Cr nằm trong khoảng từ 1,25% - 12%, hoặc thậm chí có thể cao hơn. Đáng

tiếp là, những hợp kim này thể hiện khả năng chống lại axit naphtenic rất yếu hoặc không có. Để bù lại các tác động ăn mòn của lưu huỳnh và axit naphtenic, có thể sử dụng thép không gỉ Austenit chứa ít nhất 2,5% molypden. Vấn đề ăn mòn được thấy là trở nên trầm trọng do cần thiết phải dùng nhiệt độ cao để tinh chế và crackinh dầu và do tính axit của dầu chủ yếu là do hàm lượng cao của axit naphtenic có nguồn gốc từ dầu thô gây ra. Axit naphtenic bị ăn mòn trong khoảng nhiệt độ từ 175°C đến 420°C (448°K đến 693°K). Tại nhiệt độ cao hơn, axit naphtenic ở pha hơi và tại nhiệt độ thấp hơn, tốc độ ăn mòn không đáng nghiêm trọng. Sự ăn mòn do axit naphtenic có thể trở nên đặc biệt nghiêm trọng khi có mặt các hợp chất sulfua, như là hydro sulfua, mercaptan, lưu huỳnh nguyên tố, sulfua, disulfua, polysulfua và thiophenol. Sự ăn mòn do hợp chất lưu huỳnh trở nên đáng kể ở nhiệt độ thấp như 232°C (505°K (450°F)). Sự hình thành xúc tác hydro sulfua do sự phân hủy mercaptan bởi nhiệt được xác định làm nguyên nhân gây ra sự ăn mòn sulfua.

Lưu huỳnh trong dầu thô, chất mà sinh ra hydro sulfua ở nhiệt độ cao hơn, cũng gây ra vấn đề nghiêm trọng. Khoảng nhiệt độ chủ yếu quan tâm đối với kiểu ăn mòn này nằm trong khoảng 175°C đến 400°C (448°K đến 673°K), đặc biệt là trong khoảng 205°C đến 400°C (478°K đến 673°K).

Các phương pháp khác nhau để kiểm soát sự ăn mòn do axit naphtenic bao gồm trung hòa và/hoặc loại bỏ axit naphtenic khỏi dầu thô đang được chế biến; phối trộn dầu có chỉ số axit thấp với dầu có chỉ số axit ăn mòn cao để giảm chỉ số trung hòa tổng; và sử dụng các hợp kim chống ăn mòn tương đối đắt đỏ trong việc lắp đặt đường ống và các thiết bị liên quan. Nói chung, các nỗ lực này chưa thuận lợi ở chỗ chúng đòi hỏi quá trình chế biến bổ sung hoặc tăng chi phí đáng kể cho việc xử lý dầu thô. Theo cách khác, trên thị trường có bán các chất ức chế sự ăn mòn trên cơ sở amin và amit khác nhau, nhưng nói chung chúng không có hiệu quả ở môi trường ăn mòn axit naphtenic ở nhiệt độ cao. Dễ dàng phân biệt được sự ăn mòn do axit naphtenic với các vấn đề tích tụ bẩn thông thường như là sự cốc hóa và sự phân hủy polyme mà có thể xảy ra trong quá trình crackinh etylen và các phản ứng trong quá trình xử lý hydrocacbon khác sử dụng nguyên liệu thô chứa dầu mỏ. Sự ăn mòn do axit naphtenic tạo ra khe rãnh đặc trưng trong kim loại khi tiếp xúc với dòng ăn mòn. Ngược lại, các phần tử lắng cốc nói chung có tác động ăn mòn do sự cacbua hóa, sự bào mòn và hóa bụi kim loại.

Do các phương pháp này chưa hoàn toàn thỏa đáng, nên phương pháp được chấp nhận trong công nghiệp là lắp đặt thiết bị chung cất, hoặc các bộ phận không được bảo vệ khỏi sự ăn mòn do axit naphtenic/lưu huỳnh, bằng các kim loại chịu ăn mòn như là thép không gỉ chất lượng cao hay các hợp kim chứa hàm lượng crôm và molybden cao hơn. Hệ thống bằng hợp kim chịu ăn mòn cần đầu tư nhiều vốn, bởi vì các hợp kim như thép không gỉ 304 và 316 có giá thành gấp vài lần so với thép cacbon. Tuy nhiên, đối với các thiết bị mà không được lắp đặt như vậy thì cần phải đưa ra việc xử lý ức chế dạng ăn mòn này. Các chất ức chế ăn mòn trước đây đối với môi trường axit naphtenic bao gồm chất ức chế ăn mòn dạng màng trên cơ sở nitrơ. Tuy nhiên, các chất ức chế ăn mòn này tương đối vô hiệu trong môi trường nhiệt độ cao của dầu chứa axit naphtenic.

Mặc dù các chất ức chế ăn mòn khác nhau được biết đến trong các lĩnh vực kỹ thuật khác nhau, nhưng hiệu quả và tính hữu dụng của chất ức chế ăn mòn cụ thể bất kỳ cũng phụ thuộc vào hoàn cảnh cụ thể mà nó được sử dụng. Vì vậy, hiệu quả hoặc tính hữu dụng dưới một loạt các hoàn cảnh này thường không tương tự ở loạt hoàn cảnh khác. Do đó, một lượng lớn chất ức chế ăn mòn được phát triển và được sử dụng cho các hệ thống khác nhau phụ thuộc vào môi trường được xử lý, loại bề mặt dễ bị ăn mòn, kiểu ăn mòn gặp phải, và các điều kiện dẫn đến môi trường không được bảo vệ. Chẳng hạn, Patent Mỹ số 3,909,447 mô tả một số chất ức chế ăn mòn có tác dụng chống lại sự ăn mòn trong các hệ thống nước chứa có oxy ở nhiệt độ tương đối thấp như là các hệ thống xả nước, tháp làm lạnh, giàn khoan, các hệ thống khoan không khí và tản nhiệt tự động. Patent nêu trên cũng lưu ý rằng nhiều chất ức chế ăn mòn có thể dùng hệ thống không có nước và/hoặc các hệ thống không có oxy, nhưng hoạt động kém hiệu quả trong các hệ thống có nước và/hoặc có oxy. Ngược lại như vậy cũng đúng. Trong thực tế, chất ức chế mà đã có hiệu quả đối với các hệ thống có nước có oxy thì không có nghĩa là nó cũng sẽ có hiệu quả đối với hydrocacbon. Hơn nữa, trên thực tế một chất ức chế có hiệu quả ở nhiệt độ tương đối thấp thì không có nghĩa là nó cũng có hiệu quả ở nhiệt độ cao. Trong thực tế, nói chung đối với các chất ức chế mà rất có hiệu quả ở nhiệt độ tương đối thấp thì sẽ trở nên không có hiệu quả ở các nhiệt độ nằm trong khoảng từ 175°C đến 400°C (448°K đến 673°K) phải đương đầu trong quá trình tinh chế dầu. Tại các nhiệt độ như vậy, rất khó khăn và rắc rối để giảm bớt sự ăn mòn. Do vậy, Patent Mỹ số 3,909,447 không đưa ra hướng dẫn hay đề xuất nào

rằng chất ức chế ăn mòn đó có hiệu quả trong các hệ thống không có nước như là dòng lỏng hydrocacbon, đặc biệt là dòng lỏng hydrocacbon nóng. Cũng không có thông tin nào trong Patent Mỹ số 3,909,447 cho thấy hợp chất được bộc lộ trong đó có khả năng chống lại sự ăn mòn do axit naphtenic dưới các điều kiện như vậy.

Các hệ thống chưng cất áp suất khí quyển và chân không phải chịu sự ăn mòn do axit naphtenic trong quá trình chế biến dầu thô. Phương pháp xử lý được dùng hiện nay là tác động nhiệt bằng cách sử dụng nhiệt độ. Trong trường hợp chất ức chế ăn mòn trên cơ sở phospho, thì điều này được cho là dẫn đến hình thành một lớp bề mặt phosphat kim loại. Lớp màng này chống được sự ăn mòn do axit naphtenic tốt hơn so với thép đơn thuần. Các chất ức chế này tương đối dễ bay hơi và có khoảng nhiệt độ chưng cất khá hẹp. Chúng được cho vào trong cột chưng cất ở phía trên hoặc dưới điểm ăn mòn phụ thuộc khoảng nhiệt độ. Chất ức chế polysulfua phân hủy thành các hỗn hợp phức tạp của các polysulfua thấp hơn và cao hơn và có thể cả lưu huỳnh nguyên tố và mercaptan. Do đó không thể dự đoán được tính chất dễ bay hơi và khả năng bảo vệ của chúng.

Các vấn đề do sự ăn mòn do axit naphtenic gây ra trong các nhà máy lọc dầu và các phải pháp đã biết trong lĩnh vực này để giải quyết vấn đề đó đã được mô tả chi tiết trong tài liệu được trình bày dưới đây:

Patent Mỹ số 3,531,394 cấp cho Koszman mô tả việc sử dụng các hợp chất phospho và/hoặc bismut trong vùng crackinh của lò hơi dầu mỏ để ức chế sự tạo cốc trên thành ống lò.

Patent Mỹ số 3,324,032 bộc lộ sản phẩm phản ứng của “axit dihydrocacbon dithiophosphoric” và “anhydrit của axit hai bazơ”, trong đó anhydrit này có thể là anhydrit của alkenylsuccinic, mà cụ thể là anhydrit của polyisobutylen succinic, và sản phẩm phản ứng này được sử dụng trực tiếp làm chất phụ gia không lắng cặn.

Patent Mỹ số 4,024,049 cấp cho Shell và các đồng tác giả mô tả các hợp chất sử dụng như là các chất chống gỉ cho thiết bị lọc. Mặc dù có hiệu quả như là các chất chống gỉ, nhưng các chất kiểu này chưa được sử dụng làm các chất ức chế ăn mòn theo cách thức đặt ra trước đó. Mặc dù tài liệu này hướng dẫn việc bổ sung este thiophosphat làm các chất được sử dụng trong sáng chế, vào nguồn cấp vào, do tính

chất không bay hơi của các este, người ta không chưng cất trong cột để bảo vệ cột chưng cất, hệ thống ống dẫn bơm hồi lưu, hoặc các giai đoạn khác của quá trình chế biến. Tài liệu sáng chế này cho biết việc phun este thiophosphat như được hướng dẫn trong đó dẫn đến kết quả ngăn ngừa sự cố ăn mòn axit naphthenic trong cột chưng cất, ống dẫn bơm hồi lưu, và các thiết bị liên quan.

Patent Mỹ số 4,105,540 cấp cho Weinland mô tả các hợp chất chứa phospho là các chất phụ gia chống gỉ trong lò crackinh etylen. Các hợp chất phospho được sử dụng là mono- và di-este phosphat và hợp chất phosphit có ít nhất một gốc hydro được tạo phức với amin.

Patent Mỹ số 4,443,609 bộc lộ một số axit tetrahydrothiazol phosphonic và este có tác dụng như là các chất ức chế sự ăn mòn do axit. Các chất ức chế này có thể được điều chế bằng cách cho các hợp chất 2,5-dihydrothiazol nhất định phản ứng với dialkyl phosphit. Mặc dù các este hoặc axit tetrahydrothiazol phosphonic có tính chất ức chế ăn mòn tốt, nhưng chúng có xu hướng phân hủy trong các quá trình sử dụng nhiệt độ cao do đó sinh ra các chất có mùi khó chịu và độc hại.

Các hợp chất chứa phospho cũng được biết là làm suy giảm chức năng của các chất xúc tác khác nhau được dùng để xử lý dầu thô, ví dụ, trong các thiết bị xử lý hydro tăng cố định và các thiết bị crackinh hydro. Các thiết bị chế biến dầu thô thường khó xử lý bởi vì nếu không sử dụng chất ổn định phosphit, thì sắt có thể tích tụ lại trong hydrocacbon lên tới 10 đến 20ppm và làm giảm chất xúc tác. Mặc dù trên thị trường có bán chất ức chế không chứa phospho, nhưng nói chung chúng có hiệu quả kém hơn so với các hợp chất chứa phospho.

Patent Mỹ số 4,542,253 cấp cho Kaplan và các đồng tác giả, mô tả phương pháp được cải thiện làm giảm kết vảy và ăn mòn trong lò crackinh etylen bằng cách sử dụng nguyên liệu dầu mỏ bao gồm amin tan trong nước với hàm lượng ít nhất 10ppm tạo phức với các hợp chất phosphat, phosphit, thiophosphat hoặc thiophosphit este, trong đó amin có hệ số phân bố lớn hơn 1,0 (bằng độ hòa tan cả dung môi nước và hydrocacbon).

Patent Mỹ số 4,842,716 cấp cho Kaplan và các đồng tác giả mô tả phương pháp được cải thiện làm giảm kết vảy và sự ăn mòn với hỗn hợp của hợp chất chống gỉ

phospho và chất ức chế tạo màng với hàm lượng ít nhất 10ppm. Hợp chất phospho là hợp chất phosphat, phosphit, este thiophosphat hoặc thiophosphit. Chất ức chế tạo màng là hợp chất imidazolin.

Patent Mỹ số 4,941,994 cấp cho Zetmeisl và các đồng tác giả bộc lộ chất ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic bao gồm dialkyl hoặc trialkylphosphit tùy ý kết hợp với thiazolin.

Sự cải thiện đáng kể của chất ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic chứa phospho được báo cáo trong Patent Mỹ số 4,941,994. Trong đó chỉ ra rằng sự ăn mòn kim loại trong các hydrocacbon lỏng nóng nhiễm axit bị ức chế bởi sự có mặt của lượng ức chế ăn mòn là dialkyl và/hoặc trialkyl phosphit tùy ý cùng với thiazolin bất kỳ.

Mặc dù phương pháp được mô tả trong Patent Mỹ số 4,941,994 đề xuất các biện pháp cải thiện quan trọng so với các kỹ thuật trước đó, tuy nhiên, người ta luôn mong muốn tăng khả năng của chất ức chế ăn mòn trong khi giảm hàm lượng các hợp chất chứa phospho mà có thể làm suy giảm chức năng của các chất xúc tác khác nhau được sử dụng để xử lý dầu thô, cũng như mong muốn chất ức chế này có thể được sản xuất từ các loại nguyên liệu ban đầu dễ kiếm và rẻ tiền hơn.

Phương pháp khác để ngăn ngừa sự ăn mòn do axit naphtenic là sử dụng tác nhân hóa học để tạo thành hàng rào giữa dầu thô và các thiết bị trong quá trình chế biến hydrocacbon. Hàng rào hay lớp màng này ngăn cản các tác nhân ăn mòn không đến bề mặt kim loại, và thông thường là vật liệu kỵ nước. Gustavsen và các đồng tác giả, trong tài liệu Hội nghị lần thứ 89 về sự ăn mòn của NACE, trang 449, ngày 17 đến 21 tháng 04, 1989 chỉ ra các yêu cầu cụ thể đối với một tác nhân tạo màng tốt. Patent Mỹ số 5,252,254 cho biết một tác nhân tạo màng như vậy là alkylphenol được sulfonat hóa, và có tác dụng chống lại sự ăn mòn do axit naphtenic.

Patent Mỹ số 5,182,013 được cấp cho Petersen và các đồng tác giả ngày 26 tháng 01, 1993 mô tả phương pháp khác để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic của dầu thô, bao gồm việc đưa vào trong dầu một hàm lượng hiệu quả polysulfua hữu cơ. Patent Mỹ số 5,182,013 được đưa vào đây bằng cách viện dẫn. Đây là một ví dụ khác về các hợp chất ức chế ăn mòn chứa lưu huỳnh. Sulfua hóa là một nguyên nhân ăn mòn đã được mô tả chi tiết ở trên. Mặc dù quá trình này chưa được hiểu rõ ràng,

nhưng cũng xác định được rằng mặc dù với lượng nhỏ lưu huỳnh có thể là một tác nhân chống ăn mòn hiệu quả, song ở các nồng độ đủ cao, nó sẽ trở thành một tác nhân ăn mòn.

Phospho có thể tạo thành một rào cản chống lại sự ăn mòn mà không cần có lưu huỳnh, nhưng việc bổ sung các tác nhân sulfua hóa vào nguyên liệu chế biến chứa phospho tạo ra một lớp màng bao gồm cả các sulfua và phosphat. Điều này mang lại hiệu quả cải thiện cũng như yêu cầu về việc giảm phospho. Sáng chế đề cập đến việc bổ sung có tính toán tác nhân sulfua hóa vào dòng nguyên liệu chế biến khi các vật liệu trên cơ sở phospho được sử dụng để kiểm soát sự ăn mòn để làm gia cường hiệu quả tương tác này.

Este của phospho thioaxit (Babaian-Kibala, Patent Mỹ số 5,552,085), phosphit hữu cơ (Zetlmeisl, Patent Mỹ số 4,941,994), và este phosphat/phosphit (Babaian-Kibala, Patent Mỹ số 5,630,964), được khẳng định là có hiệu quả chống lại sự ăn mòn do axit naphtenic trong pha giàu hydrocacbon. Tuy nhiên, độ tan cao của chúng trong dầu phát sinh nguy cơ bị ô nhiễm phospho trong dòng chưng cất bên.

Axit phosphoric được sử dụng chủ yếu trong pha nước để tạo thành lớp màng phức phosphat/sắt trên bề mặt thép để ức chế sự ăn mòn hoặc cho các ứng dụng khác (Patent Anh số 8,667 năm 1906 cấp cho Coslett, Patent Mỹ các số 3,132,975, 3,460,989 và 1,872,091).

Vẫn cần phải tiếp tục phát triển các phương án bổ sung để giảm nhẹ hoạt tính ăn mòn của dầu thô nhiễm axit với mức chi phí thấp hơn. Điều này đặc biệt hợp lý vào những thời điểm dầu thô từ các nguồn như Ấn Độ, châu Âu, Trung Quốc và châu Phi có hiệu suất tinh chế thấp và hoạt tính ăn mòn cao. Sáng chế nhắm mục đích đến nhu cầu này.

Với quan điểm ở trên, cần thiết phải có một chế phẩm khác có khả năng ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao một cách hiệu quả, điều này sẽ khắc phục những nhược điểm của các chế phẩm đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm hóa học thay thế có khả năng ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao một cách hiệu quả.

Mục đích khác của sáng chế là đề xuất chất phụ gia có thành phần hóa học với hàm lượng phospho thấp, tính ổn định nhiệt cao và tính axit thấp.

Các mục đích và ưu điểm khác sẽ trở nên sáng tỏ khi đọc phần mô tả chi tiết sáng chế.

Sáng chế đề cập đến chất phụ gia hữu hiệu trong việc ức chế sự ăn mòn do axit bao gồm este thiophosphat polyme thu được bằng cách cho hợp chất polyme có một, hai, hoặc nhiều hydroxyl, tốt hơn là hợp chất polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl, tốt hơn nữa là hợp chất polyme nêu trên bao gồm polyisobutylen được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl, phản ứng với phospho pentasulfua. Este thiophosphat polyme nêu trên được cho phản ứng tiếp với một trong các oxit được chọn từ nhóm bao gồm etylen oxit, butylen oxit hoặc propylen oxit hoặc oxit tương tự, tốt hơn là etylen oxit, để tạo thành dẫn xuất etylen oxit của este thiophosphat polyme. Sáng chế rất hữu dụng trong việc ức chế sự ăn mòn do axit trên bề mặt kim loại của thiết bị chưng cất, cột chưng cất, đĩa chưng cất, vỏ thiết bị và ống dẫn bơm hồi lưu.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế sử dụng hợp chất phản ứng sau đây mà được dùng làm chất ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao. Hợp chất phản ứng này hoạt động như là chất ức chế ăn mòn hiệu quả thu được bằng cách cho hợp chất polyme có một, hai hoặc nhiều nhóm hydroxyl, tốt hơn là hợp chất polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl, tốt hơn nữa là hợp chất polyisobutylen (PIB) được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl phản ứng với phospho pentasulfua, tạo thành este thiophosphat, là polyisobutylen thiophosphat este khi polyisobutylen được sử dụng làm polyme.

Hiệu quả ức chế ăn mòn cũng đạt được bằng hợp chất thu được bằng cách cho este polyisobutylen thiophosphat phản ứng tiếp với oxit bất kỳ được chọn từ nhóm bao gồm etylen oxit, butylen oxit hoặc propylen oxit, tốt hơn là để tạo thành dẫn xuất etylen oxit của este thiophosphat polyme.

Các PIB thông thường và các PIB “hoạt tính cao” (ví dụ xem patent châu Âu số EP-B-0565285) thích hợp để sử dụng trong sáng chế. Hoạt tính cao trong ngữ cảnh này được định nghĩa là PIB trong đó có ít nhất 50%, tốt hơn là 70% hoặc cao hơn, các liên kết đôi olefin ở đầu cuối có dạng vinyliden, chẳng hạn như là các hợp chất GLISSOPAL do hãng BASF cung cấp.

Theo một khía cạnh, polyme được sử dụng để điều chế polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl có từ 40 - 2000 nguyên tử cacbon.

Theo một khía cạnh khác, polyme nêu trên có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 500 đến 10000 dalton, tốt hơn là từ 800 đến 1600 dalton và tốt hơn nữa là từ 950 đến 1300 dalton.

Tốt hơn, nếu tỷ lệ mol của P_2S_5 với polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl 0,01 đến 4 mol P_2S_5 với 1 mol polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl.

Tốt hơn, nếu tỷ lệ mol của P_2S_5 với este PIB được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl là 0,01 đến 4 mol P_2S_5 với 1 mol este PIB được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl. PIB có thể là loại thông thường hoặc loại có hoạt tính cao.

Tác giả sáng chế cũng bất ngờ khám phá ra rằng polyme trên cơ sở este thiophosphat, có hàm lượng phospho thấp, tính axit thấp và tính ổn định nhiệt cao, và không có tính gây kết vảy thì cho hiệu quả kiểm soát sự ăn mòn do axit naphtenic rất cao.

Chất phụ gia theo sáng chế được điều chế theo 4 bước cơ bản sau:

1. Cho PIB (polyisobutylen) hoạt tính cao phản ứng với anhydrit maleic để tạo thành anhydrit polyisobutylen succinic (PIBSA).
2. Cho hợp chất phản ứng thu được ở bước 1 phản ứng tiếp với etylen glycol để tạo ra polyme có các nhóm được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl là este polyisobutenyl succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl.

Tùy thuộc vào tỷ lệ mol của PIBSA và etylen glycol, mono este hoặc dieste được tạo thành dẫn đến sự tạo thành polyme có đầu tận cùng lần lượt là mono

hydroxy hoặc di hydroxy. Cả hai hợp chất này được thấy là hữu dụng trong sáng chế.

Cũng có thể được sử dụng các glycol hoặc polyhydric hoặc rượu polyme khác thay cho etylen glycol. Ví dụ về các hợp chất có thể sử dụng là propylen glycol, butan diol, butylen glycol, buten diol, glyxerin, trimetylol propan, trietylen glycol, pentaerytritol, polyetylen glycol, polypropylen glycol hoặc bất kỳ hợp chất được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl nào khác. (Đây là một trong nhiều cách để có được polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl).

3. Sau đó, cho hợp chất phản ứng thu được từ bước 2 phản ứng với phospho pentasulfua. Có thể tiến hành phản ứng bằng cách sử dụng các tỷ lệ mol khác nhau của polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl, thí dụ, của PIB - este từ bước 2 trên với phospho pentasulfua. Hợp chất phản ứng thu được, có được sau khi bước 3 kết thúc là este thiophosphat của este polyisobutenyl succinat. (Hợp chất phản ứng thu được theo sáng chế là hữu hiệu trong việc ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic).
4. Cho hợp chất phản ứng thu được, có được sau khi bước 3 kết thúc phản ứng tiếp với các oxit như là etylen oxit. Các oxit phổ biến khác như butylen oxit hoặc propylen oxit cũng có thể được dùng thay thế cho etylen oxit. Hợp chất phản ứng thu được có được sau khi bước 4 hoàn thành là dẫn xuất được xử lý với etylen oxit của este polyisobutylen thiophosphat. Hợp chất phản ứng thu được từ bước 4 này cũng hữu hiệu trong việc ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic.

Cũng cần lưu ý rằng có thể hiểu đầy đủ hơn các bước được đề cập ở trên bằng cách tham khảo lần lượt các Ví dụ 1, 2, 4, và 5.

Các bước được đề cập ở trên mô tả chỉ một ví dụ minh họa cho phương pháp điều chế hợp chất theo sáng chế. Cũng có thể có được polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl được mô tả trong bước trên nhờ các phương pháp thích hợp khác.

Sáng chế đề cập đến phương pháp ức chế sự ăn mòn trên bề mặt kim loại của các thiết bị chế biến hydrocacbon như dầu thô và các phân đoạn của nó mà chứa axit

naphtenic. Sáng chế được giải thích chi tiết theo cách đơn giản nhất trong đó các bước của phương pháp sau đây được thực hiện, khi phương pháp được dùng để chế biến dầu thô trong các thiết bị chế biến như thiết bị chưng cất. Các bước tương tự nhau có thể được sử dụng trong các thiết bị chế biến khác nhau như là các hệ thống ống dẫn bơm hồi lưu, các bộ phận trao đổi nhiệt và các thiết bị chế biến khác.

Các bước của phương pháp này được giải thích dưới đây:

- a) đun nóng hydrocacbon chứa axit naphtenic để làm bay hơi một phần hydrocacbon;
- b) cho hơi hydrocacbon này đi lên trong cột chưng cất;
- c) ngưng tụ một phần hơi hydrocacbon này qua cột chưng cất để tạo thành sản phẩm chưng cất;
- d) bổ sung vào sản phẩm chưng cất, từ 1 đến 2000ppm, tốt hơn là từ 2 đến 200ppm, este thiophosphat polyme hoặc các dẫn xuất oxit của nó hoặc hỗn hợp của chúng, mà là chất phụ gia cần thiết của sáng chế;
- e) cho sản phẩm chưng cất chứa hợp chất từ bước (d) tiếp xúc với gần như toàn bộ bề mặt kim loại của thiết bị chưng cất để tạo thành lớp màng bảo vệ trên bề mặt đó, nhờ đó ức chế bề mặt này khỏi sự ăn mòn.

Điều này có lợi cho việc xử lý cột chưng cất, đĩa chưng cất, hệ thống ống dẫn bơm hồi lưu và các thiết bị liên quan để ngăn ngừa sự ăn mòn do axit naphtenic, khi mà hơi ngưng tụ từ chất lỏng hydrocacbon được chưng cất tiếp xúc với các thiết bị kim loại ở nhiệt độ trên 200°C (473°K), và tốt hơn là 400°C (673°K). Nói chung, chất phụ gia được bổ sung vào sản phẩm chưng cất ngưng tụ và sản phẩm chưng cất ngưng tụ được cho tiếp xúc với bề mặt kim loại của cột chưng cất, thành cột, đĩa chưng cất, ống dẫn bơm hồi lưu và các thiết bị liên quan khi sản phẩm chưng cất ngưng tụ đi qua cột và vào trong bình chưng cất. Có thể được thu sản phẩm chưng cất dưới dạng sản phẩm. Chất ức chế ăn mòn theo sáng chế vẫn còn lại trong sản phẩm thu được.

Trong thực tế thương mại, có thể bổ sung lại các chất phụ gia theo sáng chế vào sản phẩm chưng cất để kiểm soát sự ăn mòn ở đĩa chưng cất và ở thành cột trong khi

vẫn có thể bổ sung bơm phun dầu lần thứ hai trực tiếp phía dưới đĩa chung cất để bảo vệ thành tháp và các đĩa phía dưới đĩa chung cất. Chú ý rằng vị trí bổ sung chất phụ gia sáng chế không có tính quyết định chỉ cần chất phụ gia này được bổ sung vào sản phẩm chung cất mà sau đó được đưa trở lại bình chung cất, hoặc là sản phẩm tiếp xúc với bề mặt kim loại phía trong của cột chung cất, đĩa chung cất, ống dẫn bơm hồi lưu và các thiết bị liên quan.

Phương pháp sử dụng hợp chất phụ gia theo sáng chế để đạt được hiệu quả ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao được giải thích dưới đây với sự hỗ trợ của các ví dụ và các bảng minh họa.

Như vậy, hợp chất phụ gia theo sáng chế được sử dụng để ức chế sự ăn mòn được biết là có các đặc điểm tiêu biểu quan trọng sau, so với các giải pháp đã biết trong lĩnh vực này.

- 1) Tác giả sáng chế, sau quá trình tiến hành thử nghiệm tổng quát, đã bắt ngờ khám phá ra rằng hợp chất phụ gia được tác giả sáng chế sử dụng, là chất phụ gia polyme, chất mà có hiệu quả rất cao trong việc ức chế sự ăn mòn ở nhiệt độ cao, như được thể hiện bởi các kết quả thực nghiệm trình bày ở các Bảng từ 1 đến 7. Các giải pháp đã biết trong lĩnh vực này không hướng dẫn hay đề xuất việc sử dụng, este thiophosphat polyme hoặc dẫn xuất oxit của nó, làm phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic hoặc ức chế sự ăn mòn lưu huỳnh hay ức chế bất kỳ sự ăn mòn nào nói chung.
- 2) Đặc điểm phân biệt khác của hợp chất phụ gia theo sáng chế là ở chỗ hợp chất này có tính ổn định nhiệt tốt hơn so với hợp chất chất phụ gia được bộc lộ ở các giải pháp đã biết trong lĩnh vực này, do bản chất polyme của hợp chất phụ gia ở sáng chế. Do tính ổn định nhiệt cao, hợp chất phụ gia theo sáng chế rất hữu hiệu trong việc ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao hoặc ức chế sự ăn mòn lưu huỳnh ở nhiệt độ cao.
- 3) Tính chất phân biệt khác của hợp chất phụ gia theo sáng chế là ở chỗ hợp chất này có tính axit thấp so với hợp chất phụ gia được biết trong

lĩnh vực này, chẳng hạn, este phosphat trong các giải pháp đã biết trong lĩnh vực này có tính axit rất cao. Este phosphat trong các giải pháp đã biết trong lĩnh vực này được biết là có xu hướng phân hủy, ngay cả ở nhiệt độ thấp hơn, để tạo thành axit phosphoric, chất mà tiếp tục di chuyển theo dòng hydrocarbon và phản ứng với bề mặt kim loại của các thiết bị như là vỏ cột chưng cất, để tạo thành sắt phosphat hoặc sắt sulfua dạng rắn. Những chất rắn này bít lỗ các thiết bị và do đó dẫn đến làm kết vảy cột chưng cất.

Hợp chất phụ gia theo sáng chế không có nhược điểm này.

- 4) Tính chất phân biệt nữa của sáng chế là sự ức chế hiệu quả nhờ chất phụ gia sáng chế với hàm lượng phospho thực sự thấp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1

Tổng hợp este polyisobutenyl succinat (este PIB - hợp chất polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl)

Bước I: Anhydrit polyisobutenyl succinic

	Thành phần hợp chất	% khối lượng
1	HRPIB (OLOA 16500)	89,48
2	Anhydrit maleic	10,52
	Tổng	100,00

Quy trình thực hiện

1. Nạp HRPIB (Polyisobutylen hoạt tính cao) vào bình 4 cổ khô và sạch, được lắp đầu vào nitơ, cánh khuấy và nhiệt kế.
2. Tăng nhiệt độ đến 125°C (398°K);
3. Bắt đầu sục khí N₂ và duy trì trong 10 phút;
4. Giảm tốc độ sục khí N₂ và loại bớt độ ẩm của mẫu;
5. Bổ sung anhydrit maleic vào bình;

6. Sau khi bổ sung anhydrit maleic, tăng nhiệt độ đến 170°C (443°K) và duy trì trong 2 giờ kết hợp với việc sục khí nitơ;
 7. Sau khi kết thúc sự duy trì ở bước 6, tiếp tục tăng nhiệt độ đến 205°C (478°K) và gia nhiệt với tốc độ sao cho nhiệt độ đạt đến 205°C (478°K) từ 170°C (443°K) trong 3 giờ (278°K (5°C)/25 phút);
 8. Sau đó duy trì hỗn hợp phản ứng trong 6 giờ ở 205°C (478°K);
 9. Sau khi hết 6 giờ (ở 205°C (478°K)) làm nguội hỗn hợp phản ứng đến 170°C (443°K);
 10. Làm chân không từ từ và sau đó tăng nhiệt độ đến 205°C (478°K);
 11. Duy trì điều kiện chân không ở 205°C (478°K) (dưới 10 mm Hg). Sau 2 giờ lấy mẫu 1 ra để xác định chỉ số axit và axit maleic tự do và sau 3 giờ lấy mẫu 2 ra để xác định chỉ số axit và axit maleic tự do.
- Chỉ số axit của sản phẩm nằm trong khoảng từ 70 đến 120mg KOH/g là được mong muốn.

Bước II: Este PIB

	Hợp chất	% khối lượng	Ghi chú
1	Sản phẩm phản ứng ở bước 1	79,899	Mẫu được pha loãng bằng Toluen nồng độ 85%
2	Mono etylen glycol	20,101	
	Tổng khối lượng	100,00	

Quy trình thực hiện

1. Pha loãng sản phẩm tạo thành thu được ở cuối bước 1 trong toluen tới nồng độ 85% và nạp mono etylen glycol vào trong một cái bình 4 cổ khô và sạch được lấp đầu vào khí nitơ, đưa khuấy và nhiệt kế;
2. Tăng nhiệt độ đến 190°C (463°K) (loại bỏ toluen và nước khi đạt được nhiệt độ này) cùng với việc sục khí nitơ;
3. Duy trì phản ứng ở 190°C (463°K) đến khi đạt được chỉ số axit yêu cầu.

(Tốt hơn nếu chỉ số axit mong muốn thấp hơn 5mg KOH/g)

Ví dụ 2

Tổng hợp este thiophosphat polyme (hợp chất theo sáng chế) thu được bằng cách cho hợp chất ở bước II của Ví dụ 1 (với các tỷ lệ mol khác nhau) phản ứng với phospho pentasulfua (với các hàm lượng phospho khác nhau).

Quy trình cơ bản để điều chế este thiophosphat polyme

1. Nạp este PIB vào một bình 4 cổ khô và sạch được lấp đầu vào khí nitơ, cánh khuấy và nhiệt kế và tăng nhiệt độ đến 90°C (363°K) cùng với việc sục khí nitơ;
2. Bổ sung từ từ toàn bộ phospho pentasulfua ở 90°C (363°K) trong một lần;
3. Sau khi bổ sung phospho pentasulfua tăng nhiệt độ đến 120°C (393°K);
4. Duy trì nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng trong 1 giờ tại 120°C (393°K);
5. Sau 1 giờ ở 393°K (120°C), tăng từ từ nhiệt độ đến 140°C (413°K) và duy trì trong 1 giờ. Sau đó làm nguội đến 90°C (363°K);
6. Đo chỉ số axit của mẫu bằng 45,61mg KOH/g;
7. Pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng toluen tỉ lệ 1:1;
8. Tăng nhiệt độ đến điểm hồi lưu, bắt đầu sục khí nitơ và duy trì trong 6 giờ;
9. Làm nguội hỗn hợp phản ứng và lọc qua bộ lọc Hiflow ở 60°C (333°K);
10. Pha loãng hỗn hợp phản ứng tới 50% khối lượng trong dung môi.

(2 - A) Cho este PIB phản ứng với phospho pentasulfua (hàm lượng phospho trong sản phẩm cuối hoạt tính 100% P- 3,156%)

	Thành phần hợp chất	% khối lượng	Ghi chú
1	Este PIB có được sau khi kết thúc bước II của Ví dụ 1	88,701	Ví dụ 1 - bước II
2	Phospho pentasulfua	11,299	
	Tổng khối lượng	100,00	

(2- B) (Hàm lượng phospho trong sản phẩm cuối hoạt tính 100% P - 4,47 %)

	Thành phần hợp chất	% khối lượng	Ghi chú
1	Este PIB	83,981	Ví dụ 1 - bước II
2	Phospho pentasulfua	16,019	-
	Tổng khối lượng	100,00	

Chỉ số axit nằm trong khoảng từ 64 đến 73mg KOH/g (chỉ số axit đặc trưng nằm trong khoảng từ 40 - 190mg/g KOH)

(2- C) (Hàm lượng phospho trong sản phẩm cuối hoạt tính 100 % - P 7,715 %)

	Thành phần hợp chất	% khối lượng	Ghi chú
1	PIB Este	72,374	Ví dụ 1 - bước 2
2	Phospho pentasulfua	27,626	-
	Tổng khối lượng	100,00	

Chỉ số axit đạt 109,65mg KOH/g (chỉ số axit đặc trưng trong khoảng từ 90 đến 190mg KOH/g)

Ví dụ 3

Thử nghiệm ăn mòn axit naphtenic ở nhiệt độ cao

Trong ví dụ này, các lượng khác nhau của chế phẩm 50% mà được điều chế theo các Ví dụ 1 đến 2, được thử nghiệm về hiệu quả ức chế ăn mòn trên các mẫu thép cacbon trong dầu nóng trung tính chứa axit naphtenic. Thử nghiệm nhúng xác định tổn hao trọng lượng mẫu được dùng để đánh giá hợp chất theo sáng chế về tính hiệu quả của nó trong việc ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ 290°C (563°K). Các hàm lượng khác nhau như 300, 400 và 600ppm của hợp chất theo sáng chế được sử dụng, tương đương dung dịch hoạt tính 50%.

Thử nghiệm tĩnh trên mẫu thép cacbon được tiến hành mà không sử dụng bất kỳ chất phụ gia nào. Thử nghiệm này cho giá trị thử nghiệm đối chứng.

Các thiết bị phản ứng bao gồm bình đáy tròn bốn cổ dung tích 1 lít được lắp bình ngưng nước, ống xả N₂, nhiệt kế bỏ túi với nhiệt kế và thanh khuấy. Cho 600g (khoảng 750ml) dầu hydrocacbon parafin (phân đoạn D - 130 cao hơn ở 290°C

(563°K)) vào trong bình. Bắt đầu xả khí N₂ với tốc độ dòng 100cc/phút và tăng nhiệt độ đến 100°C, duy trì nhiệt độ này trong 30 phút.

Bổ sung hợp chất phụ gia (2-A) trong Ví dụ 2 vào hỗn hợp phản ứng. Khuấy hỗn hợp phản ứng được trong 15 phút ở nhiệt độ 100°C (373°K). Sau lấy thanh khuấy ra, tăng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng đến 290°C (563°K). Nhúng ngập mẫu thép cacbon CS 1010 cần xác định tổn hao trọng lượng đã được cân trước có kích thước 76mm x 13mm x 1,6mm. Sau khi duy trì trạng thái này từ 1 giờ đến 1,5 giờ, bổ sung 31g axit naphtenic (loại thương phẩm có chỉ số axit là 230mgKOH/g) vào hỗn hợp phản ứng. Thu lấy mẫu thử có khối lượng 1g của hỗn hợp phản ứng ra để xác định chỉ số axit, chỉ số này được thấy là đạt xấp xỉ 11,7mg KOH/g. Duy trì điều kiện này trong 4 giờ. Sau bước quy trình này, lấy mẫu kim loại ra, rửa sạch dầu dư, sản phẩm ăn mòn được loại ra khỏi bề mặt kim loại. Tiếp theo cân mẫu kim loại và tính tốc độ ăn mòn theo đơn vị mil/năm. Sử dụng phương pháp thử nghiệm tương tự đối với mỗi loại hợp chất phụ gia (2-B) và (2-C) của Ví dụ 2, chất phụ gia theo các giải pháp đã biết trong lĩnh vực này ở Ví dụ 4 và chất phụ gia được xử lý với etylen oxit (2-B) và (2-C) của Ví dụ 2. Kết quả thử nghiệm được trình bày trong các Bảng từ 1 đến 5-A. Các nghiên cứu tương tự được thực hiện với chất phụ gia được xử lý với etylen oxit của Ví dụ 2, trong đó thời gian thụ động hóa là 4 giờ và khoảng thời gian thử nghiệm là 24 giờ. Kết quả thử nghiệm được chỉ ra trong Bảng 5-B.

Tính toán hiệu quả ức chế ăn mòn

Phương pháp được sử dụng để tính toán hiệu quả ức chế sự ăn mòn được đưa ra dưới đây. Theo tính toán này, hiệu quả ức chế ăn mòn có được nhờ hợp chất phụ gia được tính bằng cách so sánh tổn hao trọng lượng do chất phụ gia với tổn hao trọng lượng của mẫu đối chứng (không có chất phụ gia nào).

Tốc độ ăn mòn theo MPY (mil/năm) được tính toán bằng công thức,

$$\text{MPY} = \frac{534 \times \text{Tổn thất khối lượng theo mg}}{(\text{Mật độ theo gm/cc}) \times (\text{Diện tích theo in}^2) \times (\text{Thời gian thử nghiệm theo giờ})}$$

$$\text{Hiệu quả ức chế ăn mòn} = \frac{(\text{Tổn thất khối lượng của mẫu đối chứng}) - (\text{Tổn thất khối lượng của chất phụ gia})}{\text{Tổn thất khối lượng của mẫu đối chứng}} \times 100$$

Các kết quả tính được đưa vào các Bảng với các cột tương ứng.

Các kết quả thực nghiệm được trình bày trong các Bảng 1, 2 và 3.

Bảng 1: Hàm lượng phospho - P = 3,145% (thời gian thử nghiệm 4 giờ)

Số thứ tự thực nghiệm	Hợp chất	Liều lượng (ppm)	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổn thất khối lượng (mg)	Tốc độ ăn mòn m/s (MPY)	Hiệu quả ức chế ăn mòn (%)
1	Mẫu đối chứng	--	--	89	$3581,78 \times 10^{-13}$ m/s (445)	--
2	Sản phẩm thu được 2-A ở Ví dụ 2	600	300	1,8	$72,44 \times 10^{-13}$ m/s (9)	97,97

Bảng 2: Hàm lượng phospho - P = 4,47% (thời gian thử nghiệm 4 giờ)

Số thực nghiệm	Hợp chất	Liều lượng (ppm)	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổn thất khối lượng (mg)	Tốc độ ăn mòn m/s (MPY)	Hiệu quả ức chế ăn mòn (%)
1	Mẫu đối chứng	--	--	89	$3581,78 \times 10^{-13}$ m/s (445)	--
3	Sản phẩm thu được 2-B ở Ví dụ 2	300	150	24,7	$990,02 \times 10^{-13}$ (123)	72,4

Thực hiện các thực nghiệm với các hàm lượng phospho khác nhau trong sản phẩm cuối hoạt tính 100% như trên Ví dụ 2 với các kết quả được trình bày trong các Bảng 1 đến 3. Có thể thấy rằng với hàm lượng phospho là 3,145% thì hiệu quả ức chế

ăn mòn đạt 97,97% với hàm lượng hiệu quả của hợp chất ức chế là 300ppm. Khi tăng hàm lượng phospho đến 7,75% và giảm hàm lượng hiệu quả xuống tới 200ppm và 150ppm, thì hiệu quả ức chế ăn mòn lần lượt đạt 99,6% và 95,84%.

Bảng 3: Hàm lượng phospho, P = 7,75% (thời gian thử nghiệm 4 giờ)

Số thực nghiệm	Hợp chất	Liều lượng (ppm)	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổn thất khối lượng (mg)	Tốc độ ăn mòn m/s (MPY)	Hiệu quả ức chế ăn mòn (%)
1	Mẫu đối chứng	--	--	89	$3581,78 \times 10^{-13}$ m/s (445)	--
4	Sản phẩm thu được 2-C ở Ví dụ 2	400	200	0,4	$16,10 \times 10^{-13}$ m/s (2)	99,6
5	Sản phẩm thu được 2-C ở Ví dụ 2	300	150	3,7	$148,91 \times 10^{-13}$ m/s (18,5)	95,84

Hiệu quả của hợp chất theo sáng chế (este thiophosphat polyme không được xử lý với etylen oxit) đối với sự ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic. Thời gian thử nghiệm 4 giờ.

Số thực nghiệm	Hợp chất	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổng hàm lượng phospho (ppm)	Hiệu quả ức chế ăn mòn (%)
2	Sản phẩm thu được 2-A ở Ví dụ 2, hàm lượng P 3,145% (hợp chất theo sáng chế).	300	$3,145 \times 3,00 = 9,435$	97,97
5	Sản phẩm thu được 2-C ở Ví dụ 2, hàm lượng P 7,75% (hợp chất theo sáng chế).	150	$7,75 \times 1,50 = 11,625$	95,84

8	Sản phẩm thu được ở ví dụ 4, hàm lượng P 9,75% (các giải pháp đã biết trong lĩnh vực này).	150	$9,75 \times 1,5 = 14,625$	89,88
---	--	-----	----------------------------	-------

Kết quả của việc sử dụng hàm lượng hiệu quả chất phụ gia từ Bảng 1, Bảng 3, và Bảng 4 được so sánh theo dạng bảng đã đưa ra ở trên. Thấy rõ ràng rằng, so với hợp chất đã biết trong lĩnh vực này, với cùng một hàm lượng hiệu quả 150ppm, thì hợp chất theo sáng chế (Ví dụ 2, thực nghiệm 5 trong Bảng trên, este thiophosphat polyme không được xử lý với etylen oxit) cho hiệu quả ức chế ăn mòn cao hơn 95,84% với tổng hàm lượng phospho thấp hơn 11,625ppm so với hiệu quả 89,88% với tổng hàm lượng phospho cao hơn 14,625ppm của hợp chất đã biết trong lĩnh vực này (este octyl thiophosphat - chất phụ gia phi polyme, thực nghiệm 8 trong Bảng trên).

Khi tăng gấp đôi hàm lượng hiệu quả của hợp chất theo sáng chế trên (Ví dụ 2, thực nghiệm 2 trong Bảng trên - este thiophosphat polyme) lên 300ppm thì thấy rằng hiệu quả ức chế ăn mòn đạt được vẫn cao hơn 97,97% với tổng hàm lượng phospho thấp hơn 9,435ppm.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hiểu rõ rằng việc sử dụng các hợp chất có hàm lượng phospho cao hơn như là các chất ức chế ăn mòn được yêu cầu bảo hộ ảnh hưởng đến chức năng của các chất xúc tác khác nhau mà được dùng để xử lý dầu thô như là thiết bị xử lý hydro tăng cố định và thiết bị crackinh hydro. Những hợp chất có lượng phospho cao hơn này cũng hoạt động như chất độc đối với chất xúc tác. Bất lợi khác của chất phụ gia phi polyme chính là chúng có xu hướng phân hủy ở các điều kiện nhiệt độ cao hơn sinh ra các sản phẩm dễ bay hơi có xu hướng làm nhiễm bẩn các dòng hydrocacbon khác.

Thảo luận trên đã chỉ ra rõ ưu điểm của việc sử dụng hợp chất theo sáng chế so với hợp chất đã biết trong lĩnh vực này đối với sự ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic.

Ví dụ 4

Tổng hợp este octyl thiophosphat (este thiophosphat phi polyme là hợp chất chống ăn mòn đã biết trong lĩnh vực này (Patent Mỹ số 5, 552, 085)

Bình bốn cổ sạch được lắp cánh khuấy, đầu vào khí nitơ và bình ngưng tụ. Cân 400g N-octanol cho vào trong bình. Cân 187g phospho pentasulfua, bổ sung vào bình ngay sau đó. Tiếp theo tăng nhiệt độ bình đến 110°C (383°K). Quan sát thấy khí H₂S bay lên sau khi bổ sung P₂S₅. Sau 1 giờ, đun nóng hỗn hợp phản ứng trong bình đến 140°C (413°K) và duy trì bình ở nhiệt độ đó trong 1 giờ. Làm nguội mẫu được và lọc qua giấy lọc 5 micrômet. Đun nóng mẫu đến 90°C (363°K). Xả khí nitơ trong 5 giờ. Mẫu thu được, chính là hợp chất B - 2 được phân tích chỉ số axit của nó, mà chỉ số này được thấy là đạt từ 110 đến 130mg/KOH. Thử nghiệm hợp chất này về hiệu quả ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic. Tính toán hiệu quả ức chế ăn mòn theo phương pháp đã cho ở Ví dụ 3 và kết quả thực nghiệm được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4: Este octyl thiophosphat, este thiophosphat phi polyme là hợp chất chống ăn mòn đã biết trong lĩnh vực này. Hàm lượng phospho - P = 9,75% (Thời gian thử nghiệm 4 giờ)

Số thực nghiệm	Hợp chất	Liều lượng (ppm)	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổn thất khối lượng (mg)	Tốc độ ăn mòn m/s (MPY)	Hiệu quả ức chế ăn mòn (%)
1	Mẫu đối chứng	-	-	89	$3581,78 \times 10^{-13}$ m/s (445)	-
6	Ví dụ 4	90	45	45	$1811,01 \times 10^{-13}$ m/s (225)	49,43
7	Ví dụ 4	180	90	22	$885,38 \times 10^{-13}$ m/s (110)	75,28
8	Ví dụ 4	300	150	9	$362,20 \times 10^{-13}$ m/s (45)	89,88

Ví dụ 5

Tổng hợp dẫn xuất etylen oxit

Điều chế dẫn xuất etylen oxit của este thiophosphat polyme của este polyisobutylen succinat bằng cách sử dụng quy trình được mô tả dưới đây:

Quy trình

Chuyển hợp chất phụ gia, mà là sản phẩm thu được 2-C ở Ví dụ 2, vào nồi chưng áp và bổ sung etylen oxit vào ở nhiệt độ 60°C đến 70°C (333°K đến 343°K), đến khi áp suất trong nồi chưng áp không đổi. Duy trì nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ này trong 2 giờ. Làm nguội hỗn hợp phản ứng và xối nồi chưng áp bằng nitơ. Chất phụ gia tổng hợp, chính là, etylen oxit được xử lý với este thiophosphat của este polyisobutylen succinat, được sử dụng như là chất phụ gia để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic. Thực hiện phương pháp tổng hợp tương tự sử dụng sản phẩm 2-B ở Ví dụ 2. Phần trăm khối lượng đối với 2-B, 2-C, và etylen oxit được đưa ra dưới đây.

Ví dụ (5-A): Dẫn xuất etylen oxit của hợp chất (2-C) ở Ví dụ 2

	Thành phần hợp chất	% khối lượng
1	Sản phẩm thu được 2-C	44,1
2	Etylen oxit	15,1
3	Dung môi thơm	40,8

Ví dụ (5-B): Dẫn xuất etylen oxit của (2-B) ở Ví dụ 2

	Thành phần hợp chất	% khối lượng
1	Sản phẩm thu được 2-B	45,4
2	Etylen oxit	15,4
3	Dung môi thơm	39,2

Lưu ý rằng chỉ số axit của sản phẩm thu được 2-C được dùng trong quy trình tổng hợp nêu trên là 87,2mg KOH/gm, trong khi chỉ số axit của sản phẩm phản ứng với etylen oxit là 16mg/g KOH. Tương tự như vậy, chỉ số axit của sản phẩm thu được 2-B được sử dụng trong quá trình tổng hợp nêu trên là 56,8mg KOH/gm, trong khi đó chỉ số axit của sản phẩm phản ứng với etylen oxit tương ứng là 3,98mg KOH/g. Cả hai ví dụ tổng hợp này cho thấy chỉ số axit thấp mong muốn của sản phẩm cuối sau khi quá trình tổng hợp kết thúc.

Các thử nghiệm ức chế ăn mòn đối với các sản phẩm phụ gia chất tổng hợp này được tiến hành theo quy trình trên được nêu trong Ví dụ 3 (thời gian thử nghiệm 4 giờ và 24 giờ) và các kết quả thử nghiệm lần lượt được trình bày ở Bảng 5-A và Bảng 5-B.

Bảng 5-A: Nghiên cứu sự ức chế ăn mòn (tính) trong thời gian thử nghiệm 4 giờ

Số thực nghiệm	Thành phần hợp chất	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổn thất sau thử nghiệm (mg)	m/s (MPY) sau thử nghiệm	% hiệu quả sau thử nghiệm
1	Mẫu đối chứng	---	89	$3581,78 \times 10^{-13}$ m/s (445)	---
a	Hợp chất theo sáng chế theo ví dụ 5-A	150	2,1	$84,51 \times 10^{-13}$ m/s (10,5)	97,60
b	Hợp chất theo sáng chế theo ví dụ 5-A	90	17	$684,16 \times 10^{-13}$ m/s (85)	80,89
c	Hợp chất theo sáng chế theo ví dụ 5-B	120	14,9	$583,54 \times 10^{-13}$ m/s (72,5)	90,44

Lưu ý: Từ các kết quả được trình bày trong Bảng 5 -A có thể thấy rằng, dẫn xuất etylen oxit của este thiophosphat polyme cũng rất hữu hiệu trong việc ức chế sự ăn mòn do axit, khi so sánh với các kết quả ở Bảng 4 đối với hợp chất đã biết trong lĩnh vực này.

Bảng 5-B: Nghiên cứu về sự ức chế ăn mòn (tính) - thời gian thử nghiệm 24 giờ

Số thực nghiệm	Thành phần hợp chất	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổn thất sau thử nghiệm (mg)	m/s (MPY) sau thử nghiệm	Hiệu quả sau thử nghiệm (%)
9	Mẫu đối chứng	---	313	$2100,77 \times 10^{-13}$ m/s (261)	---
10	Chất phụ gia đã biết (theo ví dụ 4)	300	88,5	$594,01 \times 10^{-13}$ m/s (73,8)	71,7

11	Hợp chất theo sáng chế (theo Ví dụ 2-B)	450	65	$436,25 \times 10^{-13} \text{ m/s}$ (54,2)	79,2
12	Hợp chất theo sáng chế (theo Ví dụ 2-C)	300	130	$873,31 \times 10^{-13} \text{ m/s}$ (108,5)	58,5
13	Hợp chất theo sáng chế (theo Ví dụ 2-B)	300	135	$906,31 \times 10^{-13} \text{ m/s}$ (112,6)	60,4
14	Hợp chất theo sáng chế (theo ví dụ 5-A)	300	11	$74,05 \times 10^{-13} \text{ m/s}$ (9,2)	96,5
15	Hợp chất theo sáng chế (theo ví dụ 5-B)	300	22,4	$150,52 \times 10^{-13} \text{ m/s}$ (18,7)	92,8

So sánh hiệu quả của hợp chất theo sáng chế - Este thiophosphat polyme (có và không được xử lý với etylen oxit) về sự ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic - Thời gian thử nghiệm 24 giờ.

Số thực nghiệm	Hợp chất	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổng hàm lượng phospho (ppm)	Hiệu quả ức chế ăn mòn (%)
10	Chất phụ gia trước đây (theo ví dụ 4) (9,75)	300	$9,75 \times 3 = 29,25$	71,7
11	Hợp chất theo sáng chế (theo Ví dụ 2-B) (4,47)	450	$4,47 \times 4,5 = 20,115$	79,2
12	Hợp chất theo sáng chế (theo Ví dụ 2-C) (7,715)	300	$7,715 \times 3 = 23,145$	58,5
13	Hợp chất theo sáng chế (theo Ví dụ 2-B) (4,47)	300	$4,47 \times 3 = 13,41$	60,4
14	Hợp chất theo sáng chế (theo ví dụ 5-A) (5,49)	300	$5,49 \times 3 = 16,47$	96,5
15	Hợp chất theo sáng chế (theo ví dụ 5-B)	300	$3,15 \times 3 = 9,45$	92,8

	(3,15)			
--	--------	--	--	--

Lưu ý: Hợp chất theo sáng chế là este thiophosphat polyme được điều chế theo các bước được đưa ra trong Ví dụ 2 và ví dụ 5. Các giá trị đặt trong dấu ngoặc cho biết hàm lượng phospho trong hợp chất theo sáng chế theo phần trăm.

Kết quả về việc sử dụng hàm lượng hiệu quả ở ví dụ 5 được so sánh ở trên theo dạng bảng với sự liên quan đặc biệt về tổng hàm lượng phospho và hiệu quả ức chế ăn mòn.

So sánh các kết quả ở các thực nghiệm 10, 12 và 14 của Bảng 5-B, hiệu quả kỹ thuật thuận lợi đáng ngạc nhiên của dẫn xuất etylen oxit của este thiophosphat polyme được nhận thấy một cách rõ ràng bởi hiệu quả cao hơn nhiều với 96,5% và hàm lượng phospho thấp hơn nhiều với 16,47ppm (sau khi xử lý với etylen oxit) so với hiệu quả 58,5% và hàm lượng phospho 23,145ppm (trước khi xử lý với etylen oxit) và hiệu quả 71,7% và hàm lượng phospho 29,25ppm của hợp chất đã biết trong lĩnh vực này.

Tương tự như vậy khi so sánh các kết quả thực nghiệm 10, 13, và 15, của Bảng 5-B, hiệu quả kỹ thuật thuận lợi đáng ngạc nhiên của este thiophosphat polyme xử lý với etylen oxit được nhận thấy một cách rõ ràng với hiệu quả là 92,8% cao hơn rất nhiều và hàm lượng phospho là 9,45ppm (sau khi xử lý với etylen oxit) thấp hơn rất nhiều so với hiệu quả 60,4% và hàm lượng phospho 13,14ppm (trước khi xử lý với etylen oxit) và hiệu quả 71,7% và hàm lượng phospho 29,25ppm của hợp chất đã biết trong lĩnh vực này.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật có thể nhận thấy hiệu quả kỹ thuật thuận lợi ngạc nhiên được đề cập ở trên.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật hiểu rõ rằng việc sử dụng hợp chất có hàm lượng phospho cao hơn như là chất ức chế ăn mòn được khẳng định là có ảnh hưởng đến chức năng của các chất xúc tác khác nhau được sử dụng để xử lý dầu thô như là thiết bị xử lý hydro tăng cố định và thiết bị crackinh hydro. Những hợp chất có hàm lượng phospho cao hơn cũng tác động như chất độc đối với chất xúc tác. Bất lợi khác của chất phụ gia phi polyme chính là vì chúng có xu hướng phân hủy ở các điều kiện nhiệt độ cao hơn.

Thảo luận trên chỉ ra một cách rõ ràng về ưu điểm của việc sử dụng hợp chất theo sáng chế so với hợp chất đã biết trong lĩnh vực này đối với việc ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic.

Ví dụ 6: Sự ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao (Thử nghiệm động học)

Thử nghiệm động học được thực hiện bằng cách sử dụng phương tiện quay trong nồi chưng áp có kiểm soát nhiệt độ và được tiến hành bằng cách sử dụng các mẫu thép được thụ động hóa. Thử nghiệm động học trên các mẫu thép được thực hiện mà không dùng bất kỳ chất phụ gia nào. Thử nghiệm này cho kết quả thử nghiệm đối chứng. Quy trình thụ động hóa được giải thích dưới đây:

Cho 400g dầu hydrocacbon parafin (D - 130) vào nồi chưng áp. Kẹp mẫu thép CS 1010 cần xác định tổn hao trọng lượng được cân trước có kích thước (76mm x 13mm x 1,6 mm) vào cơ cấu khuấy của nồi chưng áp. Tiếp theo nhúng chìm nó trong dầu. Thổi khí N₂. Trong khi thực hiện thụ động hóa mẫu thép bằng các thử nghiệm động học riêng, bổ sung từng lần riêng, trong mỗi thử nghiệm riêng, mỗi hợp chất theo sáng chế của các Ví dụ 2-B, 5-A và chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực này ở Ví dụ 4 vào hỗn hợp phản ứng (và mỗi thử nghiệm động học cuối được thực hiện riêng). Khuấy hỗn hợp phản ứng trong 15 phút ở nhiệt độ 100°C (373°K). Sau đó tiến hành phủ nồi chưng áp bằng nitơ với áp suất 1kg/cm². Tăng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 290°C. Sau đó duy trì điều kiện này trong 4 giờ, làm nguội nồi chưng áp và lấy các mẫu ra, rửa trôi dầu và sau đó làm khô. Quá trình này tạo thành mẫu thụ động hóa trước. Sau đó, mẫu được làm khô này lại được kẹp vào cơ cấu khuấy.

Loại bỏ dầu được dùng trong quá trình thụ động hóa và bổ sung 400g dầu mới chứa 6,2g axit naphtenic thương phẩm (chỉ số axit 230mg KOH/g) vào nồi chưng áp. TAN thu được của hệ là 3,5mg KOH/g. Tiếp đó, tăng nhiệt độ của nồi chưng áp đến 315°C (588°K) và duy trì nhiệt độ này trong 24 giờ. Sản phẩm của Ví dụ 1 đến 3, được thử nghiệm động học về hiệu quả ức chế ăn mòn trên các mẫu thép trong dầu nóng chứa axit naphtenic.

Các thiết bị và nguyên vật liệu thử nghiệm sau đây được sử dụng trong thử nghiệm ăn mòn động lực:

1. Nồi chưng áp được kiểm soát nhiệt độ;
2. Các mẫu thép cacbon CS 1010 cân xác định tổn hao trọng lượng được cân trước có kích thước (76mm x 13mm x 1,6 mm);
3. Phương tiện để quay mẫu, để tạo ra tốc độ ngoại vi trên 3 m/giây.

Sau quá trình thử nghiệm, lấy các mẫu ra, rửa sạch dầu dư, loại bỏ sản phẩm ăn mòn khỏi bề mặt mẫu. Sau đó cân các mẫu và tính tốc độ ăn mòn theo mil/năm. Kết quả của thử nghiệm động học này được trình bày ở Bảng 6.

Bảng 6: Sự ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao (Thử nghiệm động học).

Số thực nghiệm	Thành phần hợp chất	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổn thất sau thử nghiệm (mg)	m/s (MPY) sau thử nghiệm	Hiệu quả sau thử nghiệm (%)
16	Mẫu đối chứng	---	61,2	$411,30 \times 10^{-13}$ m/s (51,1)	--
17	Chất phụ gia theo ví dụ 4	500	2,9	$19,47 \times 10^{-13}$ m/s (2,42)	95,26
17-A	Chất phụ gia theo ví dụ 4	250	15,1	$101,41 \times 10^{-13}$ m/s (12,6)	75,3
17-B	Hợp chất theo sáng chế theo ví dụ 5-A	250	0,45	$3,06 \times 10^{-13}$ m/s (0,38)	99,25
18	Hợp chất theo sáng chế theo Ví dụ 2-B	500	0,85	$5,71 \times 10^{-13}$ m/s (0,71)	98,6

Ví dụ 7

Phân tích nhiệt

Thử nghiệm phân tích nhiệt của hợp chất theo sáng chế và hợp chất đã biết trong lĩnh vực này được thực hiện trong Thiết bị phân tích nhiệt trọng Mettler Toledo. Gia nhiệt khối lượng biết trước của mẫu trong thiết bị phân tích từ 35°C đến 600°C (308°K đến 873°K) với tốc độ 283°K (10°C)/phút trong môi trường nitơ. Nhiệt độ mà

tại đó gây ra tổn thất 50% khối lượng mẫu được lấy làm chỉ số đại diện cho tính ổn định nhiệt. Khối lượng của chất còn lại thu được ở 600°C (873°K), và nhiệt độ tại đó tổn thất 50% khối lượng được thể hiện trong Bảng 7. Khối lượng chất còn lại biểu thị cho xu hướng chất phụ gia lắng đọng ở các vùng thiết bị có nhiệt độ cao như buồng đốt, điều này có thể gây ra kết vảy trong thiết bị trong quá trình thực tế.

Bảng 7: Dữ liệu phân tích nhiệt

Số thực nghiệm	Thành phần hợp chất	Nhiệt độ khi tổn thất 50%	Lượng dư tại 600°C (873°K)
19	Hợp chất theo sáng chế theo Ví dụ 2-C	393°C (666°K)	21,2975
20	Hợp chất theo sáng chế theo Ví dụ 2-B	386 °C (659°K)	12,9567
21	Hợp chất theo sáng chế theo Ví dụ 5-A	395°C (668°K)	12,8771
22	Hợp chất theo sáng chế theo Ví dụ 5-B	391°C (664°K)	6,8389
23	Chất phụ gia trước theo Ví dụ 4	220°C (493°K)	23,5795

Thảo luận về tính ổn định nhiệt

Từ Bảng trên có thể thấy rằng hợp chất theo sáng chế (thực nghiệm 19 đến thực nghiệm 22) nhiệt độ tổn thất 50% khối lượng biến đổi từ 386°C đến 395°C (659°K đến 668°K). Hợp chất theo sáng chế trong Bảng trên bao gồm dẫn xuất không được xử lý với EO (etylen oxit) và dẫn xuất được xử lý với EO. Các giá trị này cao hơn nhiều so với chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực này mà nó có giá trị chỉ 220°C (493°K). Những điều này đã chỉ ra một cách rõ ràng rằng hợp chất theo sáng chế có tính ổn định nhiệt cao hơn so với hợp chất đã biết trong lĩnh vực này. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật hiểu rằng các chất phụ gia có tính ổn định nhiệt cao hơn là được mong muốn bởi vì chúng sẽ không phân hủy thành các sản phẩm dễ bay hơi dẫn đến kết vảy và nhiễm bẩn vào các dòng khác. Ưu điểm khác về hợp chất ổn định về nhiệt chính là chúng giữ được hiệu quả ức chế ăn mòn ở nhiệt độ cao hơn.

Từ Bảng trên cũng có thể thấy xử lý hợp chất theo sáng chế bằng etylen oxit cũng có ưu điểm. Việc xử lý bằng EO làm giảm hàm lượng phospho và cả lượng chất còn lại ở 600°C (873°K). Từ Bảng trên có thể thấy rằng hợp chất theo sáng chế để lại lượng chất dư thấp hơn nhiều tại 600°C (873°K). Chất dư có được đối với hợp chất theo sáng chế (thực nghiệm 20 đến 22 trong Bảng trên) thì thấp hơn nhiều so với chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực này mà giá trị có được là 23,5% (thực nghiệm 23 Bảng trên). Dữ liệu trên đã chỉ ra một cách rõ ràng rằng hợp chất theo sáng chế sẽ có xu hướng phân hủy ít nhất ở các khu vực của buồng đốt.

Từ thảo luận trên rõ ràng thấy rằng sáng chế bao gồm các mục sau đây:

1. Chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao bao gồm este thiophosphat polyme, mà este này là sản phẩm phản ứng khi cho este polyisobutylen succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl phản ứng với phospho pentasulfua.
2. Chất phụ gia theo mục 1, trong đó este thiophosphat polyme nêu trên còn được cho phản ứng tiếp với etylen oxit để tạo thành dẫn xuất etylen oxit của este thiophosphat polyme nêu trên.
3. Chất phụ gia theo mục 1, trong đó este thiophosphat polyme nêu trên còn được cho phản ứng tiếp với oxit được chọn từ nhóm bao gồm butylen oxit và propylen oxit để tạo thành dẫn xuất oxit của este thiophosphat polyme nêu trên.
4. Chất phụ gia theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 3, trong đó hợp chất polyme nêu trên có từ 40 đến 2000 nguyên tử cacbon.
5. Chất phụ gia theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 4, trong đó hợp chất polyme nêu trên có trọng lượng phân tử được chọn từ nhóm bao gồm trọng lượng phân tử khác nhau từ 500 đến 10000 dalton, từ 800 đến 1600 dalton và từ 950 đến 1300 dalton.
6. Chất phụ gia theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 5, trong đó tỷ lệ mol của phospho pentasulfua nêu trên với hợp chất polyme nêu trên được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl là từ 0,01 đến 4 mol với 1 mol tương ứng với hai chất.
7. Chất phụ gia theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 6, trong đó polyisobutylen nêu trên ở dạng thông thường hoặc có hoạt tính cao.

8. Chất phụ gia theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 7, trong đó hàm lượng hiệu quả của chất phụ gia nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm hàm lượng khác nhau từ 1ppm đến 2000ppm, và từ 2ppm đến 200ppm.
9. Phương pháp điều chế chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao, chất phụ gia nêu trên bao gồm este polyisobutylen thiophosphat polyme được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl, phương pháp này bao gồm các bước:
 - (a) cho polyisobutylen hoạt tính cao phản ứng với anhydrit maleic, để tạo thành anhydrit polyisobutylen succinic.
 - (b) cho anhydrit polyisobutylen succinic nêu trên ở bước (a) phản ứng với hợp chất được chọn từ các glycol hoặc các rượu đa chức hoặc các rượu polyme để tạo thành este polyisobutenyl succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl;
 - (c) cho hợp chất phản ứng thu được ở bước (b) phản ứng với phospho pentasulfua, với các tỷ lệ mol khác nhau của este polyisobutenyl succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl nêu trên và phospho pentasulfua để tạo thành este thiophosphat của este polyisobutylen succinat, chất này là chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao;
10. Phương pháp theo mục 9, trong đó chất phụ gia bao gồm dẫn xuất được xử lý với etylen oxit polyme của este polyisobutylen thiophosphat, được tạo ra bởi quá trình bao gồm các bước:
 - a. cho polyisobutylen hoạt tính cao phản ứng với anhydrit maleic, để tạo thành anhydrit polyisobutylen succinic.
 - b. cho anhydrit polyisobutylen succinic nêu trên ở bước (a) phản ứng với hợp chất được chọn từ các glycol hoặc các rượu đa chức hoặc các rượu polyme để tạo thành este polyisobutenyl succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl;
 - c. cho hợp chất phản ứng thu được ở bước (b) phản ứng với phospho pentasulfua, với các tỷ lệ mol khác nhau của este polyisobutenyl succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl nêu trên và phospho pentasulfua, để tạo thành este thiophosphat của este polyisobutylen succinat;

- d. cho hợp chất phản ứng thu được ở bước (c) phản ứng với etylen oxit để tạo ra dẫn xuất của este polyisobutylen thiophosphat, là chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao.
11. Phương pháp theo mục 9 hoặc mục 10, trong đó anhydrit polyisobutylen succinic nêu trên ở bước (a) được cho phản ứng với hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm propylene glycol, butan diol, butylen glycol, buten diol, glyxerin, trimetylon propan, polyetylen glycol, polypropylen glycol và polytetrametylen glycol.
12. Phương pháp theo mục 9 hoặc mục 10, trong đó anhydrit polyisobutylen succinic nêu trên ở bước (a) được cho phản ứng với etylen glycol.
13. Phương pháp theo mục bất kỳ trong số các mục từ 10 đến 12, trong đó hợp chất phản ứng thu được ở bước (c) nêu trên được cho phản ứng với oxit được chọn từ nhóm bao gồm butylen oxit và propylen oxit để tạo ra dẫn xuất oxit của este thiophosphat polyme nêu trên.
14. Phương pháp sử dụng chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao bao gồm các bước:
- đun nóng hydrocacbon chứa axit naphtenic để làm bay hơi một phần hydrocacbon nêu trên;
 - cho hơi hydrocacbon đi lên trong cột chưng cất;
 - ngưng tụ một phần hơi hydrocacbon nêu trên mà đi qua cột chưng cất để tạo thành sản phẩm chưng cất;
 - bổ sung vào sản phẩm chưng cất hàm lượng được chọn từ nhóm bao gồm hàm lượng khác nhau từ 1 đến 2000ppm, và từ 2 đến 200ppm, este polyisobutylen thiophosphat theo điểm 1 hoặc hợp chất được xử lý với etylen oxit của este thiophosphat polyme theo điểm 3;
 - cho hỗn hợp thu được ở bước (d) tiếp xúc với gần như toàn bộ bề mặt kim loại của cột chưng cất nêu trên để tạo thành lớp màng bảo vệ trên bề mặt nêu trên nhờ đó mà bề mặt này được ức chế chống lại sự ăn mòn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao chứa este thiophosphat polyme, là sản phẩm phản ứng của phản ứng giữa este polyisobutylen succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl với phospho pentasulfua.
2. Chất phụ gia theo điểm 1, trong đó este thiophosphat polyme còn được cho phản ứng với etylen oxit để tạo thành dẫn xuất etylen oxit của este thiophosphat polyme.
3. Chất phụ gia theo điểm 1, trong đó este thiophosphat polyme còn được cho phản ứng với oxit được chọn từ nhóm bao gồm butylen oxit và propylen oxit để tạo thành dẫn xuất oxit của este thiophosphat polyme.
4. Chất phụ gia theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó hợp chất polyme nói trên có từ 40 đến 2000 nguyên tử cacbon.
5. Chất phụ gia theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó hợp chất polyme nói trên có trọng lượng phân tử được chọn từ nhóm có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 500 đến 10000 dalton, từ 800 đến 1600 dalton và từ 950 đến 1300 dalton.
6. Chất phụ gia theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó tỷ lệ mol của phospho pentasulfua với hợp chất polyme mà là este polyisobutylen succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl lần lượt nằm trong khoảng 0,01 : 1 mol đến 4 : 1 mol.
7. Chất phụ gia theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó polyisobutylen này có hoạt tính bình thường hoặc hoạt tính cao.
8. Chất phụ gia theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó lượng hữu hiệu của chất phụ gia nằm trong khoảng từ 1ppm đến 2000ppm, tốt hơn là từ 2ppm đến 200ppm.
9. Phương pháp điều chế chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao chứa este thiophosphat polyme, là sản phẩm phản ứng của phản ứng giữa este polyisobutylen succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl với phospho pentasulfua, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:
 - (a) cho polyisobutylen hoạt tính cao phản ứng với anhydrit maleic để tạo thành anhydrit polyisobutylen succinic;
 - (b) cho anhydrit polyisobutylen succinic ở bước (a) phản ứng với hợp chất được chọn từ các glycol hoặc rượu đa chức hoặc rượu polyme để tạo thành este polyisobutenyl succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl;

(c) cho hợp chất phản ứng thu được ở bước (b) phản ứng với phospho pentasulfua, với các tỷ lệ mol khác nhau của este polyisobutenyl succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl với phospho pentasulfua để tạo thành thiophosphat este của este polyisobutylen succinat, là chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó chất phụ gia này chứa dẫn xuất polyme được xử lý với etylen oxit của este polyisobutylen thiophosphat, được sản xuất theo quy trình bao gồm các bước sau:

(a) cho polyisobutylen hoạt tính cao phản ứng với anhydrit maleic để tạo thành anhydrit polyisobutylen succinic;

(b) cho anhydrit polyisobutylen succinic ở bước (a) phản ứng với hợp chất được chọn từ các glycol hoặc rượu đa chức hoặc rượu polyme để tạo thành este polyisobutenyl succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl;

(c) cho hợp chất phản ứng thu được ở bước (b) phản ứng với phospho pentasulfua, với các tỷ lệ mol khác nhau của este polyisobutenyl succinat được kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl và phospho pentasulfua để tạo thành thiophosphat este của este polyisobutylen succinat;

(d) cho hợp chất phản ứng thu được ở bước (c) phản ứng với etylen oxit để tạo thành dẫn xuất được xử lý với etylen oxit của este polyisobutylen thiophosphat, là chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao.

11. Phương pháp theo điểm 9 hoặc điểm 10, trong đó anhydrit polyisobutylen succinic ở bước (a) được cho phản ứng với hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm propylen glycol, butan diol, butylen glycol, buten diol, glyxerin, trimetyl propan, polyetylen glycol, polypropylen glycol và polytetrametylen glycol.

12. Phương pháp theo điểm 9 hoặc điểm 10, trong đó anhydrit polyisobutylen succinic ở bước (a) được cho phản ứng với etylen glycol.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 12, trong đó hợp chất phản ứng thu được ở bước (c) được cho phản ứng với oxit được chọn từ nhóm bao gồm butylen oxit và propylen oxit để tạo thành dẫn xuất oxit của este thiophosphat polyme nêu trên.

14. Phương pháp ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao bằng cách sử dụng chất phụ gia, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau:

- a. đun nóng hydrocacbon chứa axit naphtenic để làm bay hơi một phần hydrocacbon này;
- b. cho hơi của hydrocacbon này đi lên trong cột chưng cất;
- c. làm ngưng tụ một phần hơi của hydrocacbon này qua cột chưng cất để tạo ra sản phẩm chưng cất;
- d. bổ sung vào sản phẩm chưng cất một liều lượng được chọn từ nhóm bao gồm liều lượng thay đổi từ 1ppm đến 2000ppm, từ 2ppm đến 200ppm, este polyisobutylen thiophosphat theo điểm 1 hoặc hợp chất được xử lý với etylen oxit của este thiophosphat polyme theo điểm 2 hoặc hợp chất được xử lý với oxit của este thiophosphat polyme theo điểm 3;
- e. cho hỗn hợp thu được ở bước (d) tiếp xúc về cơ bản với toàn bộ với bề mặt kim loại của cột chưng cất này để tạo thành lớp màng bảo vệ trên bề mặt, nhờ đó bề mặt này được ức chế khỏi sự ăn mòn.