



(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) 
1-0021313

(51)⁷ **C08F 8/14, C10G 7/10, C08F 8/40**

(13) **B**

(21) 1-2011-00784

(22) 26.08.2009

(86) PCT/IB2009/053736 26.08.2009

(87) WO2010/023628 04.03.2010

(30) 1791/MUM/2008 26.08.2008 IN

(45) 25.07.2019 376

(43) 25.09.2011 282

(73) DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) 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 ỨC CHẾ ĂN MÒN DO AXIT NAPHTENIC VÀ PHƯƠNG PHÁP ỨC CHẾ SỰ ĂN MÒN DO AXIT NAPHTENIC**

(57) Sáng chế đề cập đến lĩnh vực ức chế sự ăn mòn kim loại trong các hydrocarbon nóng nhiễm axit, trong đó tính axit là do có mặt axit naphtenic. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến chất phụ gia polyme để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao, trong đó chất phụ gia polyme này là phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este hoặc dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este. Sáng chế cũng đề cập đến phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este có khả năng hoạt động như là chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic bằng cách ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu thô, các dòng hydrocarbon chứa axit naphtenic, và có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C - 400°C.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực ức chế sự ăn mòn kim loại trong các hydrocacbon nóng nhiễm axit, trong đó tính axit ở các hydrocacbon này có là do sự có mặt của axit naphtenic.

Cụ thể, sáng chế đề cập đến chất phụ gia polyme dùng để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao và phương pháp sử dụng chất phụ gia polyme được đề xuất để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic.

Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến chất phụ gia polyme dùng để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao, trong đó chất phụ gia polyme nêu trên là phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este hoặc dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

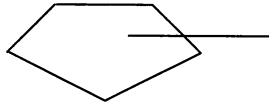
Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong lĩnh vực kỹ thuật này, được biết rằng quá trình chế biến dầu thô và các phân đoạn khác nhau của nó dẫn đến sự hư hại hệ thống ống dẫn và các thiết bị phụ trợ khác do sự ăn mòn do axit naphtenic. Đây là những chất ăn mòn thiết bị mà được sử dụng để chưng cất, chiết, vận chuyển và sản xuất dầu thô.

Khó khăn được quan tâm trong việc giải quyết các vấn đề về sự ăn mòn do axit naphtenic chủ yếu là khó khăn trong việc tính nồng độ của axit này có trong dầu thô, nồng độ này hiện nay được ước tính bằng chỉ số axit tổng (TAN) hoặc chỉ số trung hòa. Nói chung, sự ăn mòn do axit naphtenic xảy ra khi dầu thô đang được chế biến mà có chỉ số trung hòa hoặc chỉ số axit tổng (TAN), được biểu thị bởi số miligam kali hydroxit cần thiết để trung hòa các axit trong 1 gam mẫu, lớn hơn 0,2.

Theo cách sử dụng thông thường, axit naphtenic là một thuật ngữ chung cho một số axit hữu cơ nhất định mà chủ yếu bao gồm các axit carboxylic một vòng hoặc hai vòng với khoảng nhiệt độ sôi từ 177 °C đến 343°C (350°F đến 650°F), và có mặt

trong các loại dầu thô khác nhau. Mặc dù có thể có mặt những lượng nhỏ các axit hữu cơ khác, nhưng 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:



Các axit có xu hướng tập trung trong các phân đoạn nặng hơn trong quá trình chưng cất dầu thô ở các vị trí khác nhau bao gồm hệ thống ống lò, đường dẫn, các phần bên trong tháp chưng cất phân đoạn, các phần nạp liệu và hồi lưu của các cột, các bộ phận trao đổi nhiệt, hệ thống đĩa chưng cất và bình ngưng, và chúng ăn mòn các bộ phận này của cột chưng cất.

Trọng lượng phân tử của axit naphtenic có thể nằm trên một khoảng rộng. Tuy nhiên, phần lớn axit naphtenic từ dầu thô được tìm thấy trong dầu khí và dầu bôi trơn nhẹ. Hoạt tính ăn mòn và tính chất vật lý của axit naphtenic biến đổi cùng với sự thay đổi về trọng lượng phân tử và nguồn dầu thô. Do đó, chất ức chế ăn mòn phù hợp cho một loại dầu thô này chứa axit naphtenic có thể không phù hợp đối với một loại dầu thô khác chứa axit naphtenic.

Ngoài ra, hoạt tính ăn mòn do axit naphtenic được cho biết là đặc biệt nghiêm trọng với sự có mặt của các hợp chất sulfua, như hydro sulfua, mercaptan, lưu huỳnh nguyên tố, các sunfua, disulfua, polysulfua và thiophenol. Sự ăn mòn do axit naphtenic cũng được cho biết là xảy ra ở các đáy tháp và đường ống lò làm bằng thép cacbon hoặc thép ferit. Các hợp kim sử dụng từ 1,25% Cr đến 12% Cr, hoặc là thậm chí có thể là với những lượng cao hơn không may cho thấy là có ít hoặc không có khả năng chống lại sự ăn mòn do axit naphtenic. Thép không gỉ Austenit chứa ít nhất 2,5% molypden được đề xuất để bù lại các tác động ăn mòn của lưu huỳnh và axit naphtenic, nhưng dường như là không có hiệu quả về giá thành. [Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.630.964]

Cũng được biết rằng khi hydrocacbon/dầu thô/nguyên liệu thô chứa axit naphtenic ở nhiệt độ khoảng từ 200°C – 400°C (xấp xỉ 400°F – 750°F), thì hoạt động

ăn mòn của axit naphtenic rất mãnh liệt. Sự ăn mòn do axit naphtenic xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn, nhưng sự ăn mòn ở khoảng nhiệt độ từ 200° – 400°C thì rất mãnh liệt, và do đó, kéo theo nhiều mối quan tâm hơn.

Các vấn đề về ăn mòn liên quan đến các thành phần của axit naphtenic và các hợp chất lưu huỳnh trong quá trình lọc dầu thô và dầu mỏ đã được nhận thấy nhiều năm nay. Như đã được đề cập, sự ăn mòn này đặc biệt mãnh liệt đối với các thiết bị chưng cất ở áp suất thường và áp suất chân không tại vùng nhiệt độ nằm trong khoảng từ 204 °C đến 399°C (400°F đến 750°F), điều này chứng tỏ rằng sự ăn mòn do axit naphtenic phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ.

Đã quan sát thấy rằng ở nhiệt độ cao, các chất ức chế ăn mòn có tính ổn định nhiệt rất kém, và chúng bị phân hủy và kết lắng ở các bề mặt của thiết bị phản ứng/chưng cất, và vì thế gây nên vấn đề về kết vảy. Bởi vậy, chất ức chế ăn mòn mà ổn định nhiệt ở các nhiệt độ cao và không gây ra sự phân hủy và kết lắng ở bề mặt của thiết bị phản ứng/chưng cất sẽ là một sự lựa chọn lý tưởng trong ngành công nghiệp.

Các yếu tố khác góp phần tăng hoạt tính ăn mòn của axit naphtenic có mặt trong dầu thô hoặc nguyên liệu thô cần được xử lý bao gồm:

- a) lượng axit naphtenic có trong dầu thô hoặc nguyên liệu thô cần được xử lý;
- b) nồng độ các hợp chất lưu huỳnh có trong dầu thô hoặc nguyên liệu thô cần được xử lý;
- c) hàm lượng phospho có trong dầu thô hoặc nguyên liệu thô cần được xử lý và trong chất ức chế ăn mòn được sử dụng để ức chế sự ăn mòn; và
- d) tính axit của dầu thô hoặc nguyên liệu thô cần được xử lý, và tính axit của chất ức chế ăn mòn được sử dụng để ức chế sự ăn mòn.

Nồng độ của axit naphtenic và các hợp chất lưu huỳnh có mặt trong các lớp dầu thô/nguyên liệu thô/hydrocacbon, nói chung là không thể kiểm soát được, bởi thế, bất kì chất ức chế ăn mòn nào được sử dụng để ức chế sự ăn mòn bởi axit naphtenic cần phải có khả năng kiểm soát sự ăn mòn do lượng axit naphtenic và các hợp chất lưu huỳnh có mặt trong dòng nguyên liệu. Nói chung, các khía cạnh này được đảm bảo bằng cách sử dụng một lượng đủ chất ức chế ăn mòn. Tuy nhiên, sẽ không mong

muốn một chất ức chế khi mà dùng nó với lượng cao hơn lại gây nên những bất lợi khác như trong trường hợp các chất ức chế chứa phospho được mô tả dưới đây.

Thêm nữa, sự ăn mòn do axit naphtenic xảy ra đặc biệt mãnh liệt khi có mặt các hợp chất lưu huỳnh, đặc biệt là hydro sunfua.

Bởi vậy, chất ức chế ăn mòn lý tưởng sẽ là một chất mà có thể có hiệu quả đối với những nồng độ có thể của axit naphtenic cũng như của các hợp chất lưu huỳnh. Nếu như sử dụng chất này với một lượng cao hơn, thì điều đó cũng không được gây ra những bất lợi liên quan khác.

Được biết hàm lượng phospho trong dầu thô hoặc trong nguyên liệu cần được xử lý và trong chất ức chế ăn mòn gây giảm chức năng của các chất xúc tác khác nhau hoặc dẫn đến làm hỏng các chất xúc tác này, những chất mà được dùng để xử lý các dòng dầu thô/nguyên liệu thô/hydrocacbon, chẳng hạn như, trong các thiết bị xử lý bằng hydro tầng cố định và thiết bị hydrocracking. Vì thế mà vấn đề này trở nên nghiêm trọng hơn khi sử dụng chất ức chế ăn mòn chứa lượng phospho cao hơn nhằm bù lại nồng độ axit naphtenic cao hơn. Các thiết bị xử lý dầu thô vì thế mà luôn luôn ở trong tình trạng khó khăn khi sử dụng các chất ức chế chứa phospho bởi vì các vấn đề liên quan thêm vào đó có thể làm cho toàn bộ quá trình không có hiệu quả và không có tính thương mại.

Các vấn đề về việc các chất ức chế chứa phospho có thể khắc phục được, nhưng chỉ mới bằng cách sử dụng các hợp chất bổ sung được biết đến là các chất ổn định phosphit. Tuy nhiên việc sử dụng các chất ổn định bổ sung cũng có thể làm cho toàn bộ quá trình không có tính thương mại.

Một cách giải quyết khác cho vấn đề các chất ức chế chứa phospho là sử dụng các chất ức chế ăn mòn không chứa phospho. Tuy nhiên, được thấy rằng các chất ức chế này, nói chung là kém hiệu quả hơn so với các chất ức chế có chứa phospho, và bởi vậy, chúng cũng không phải là một sự lựa chọn được ưu tiên.

Bởi vậy, chất ức chế ăn mòn lý tưởng sẽ là một chất mà có lượng phospho thấp hơn nhưng vẫn có hiệu quả.

Tính axit của các dòng dầu thô/nguyên liệu thô/hydrocacbon mà cần được xử lý chủ yếu là do sự có mặt của axit naphtenic và của các hợp chất lưu huỳnh, và những lượng nhỏ các axit hữu cơ. Như đã được đề cập ở trên, nồng độ của các hợp chất này, nói chung là không thể giảm được trong nguyên liệu sẵn sàng cho việc xử lý. Tuy nhiên, đôi khi tính axit trong nguyên liệu được kiểm soát hoặc là bằng cách trộn lẫn các dầu có chỉ số axit cao hơn với các dầu có chỉ số axit thấp hơn để chỉ số axit tổng trong nguyên liệu được xử lý được hạ thấp xuống, hoặc là bằng cách trung hòa hàm lượng axit có trong nguyên liệu được xử lý bằng một tác nhân trung hòa thích hợp, hoặc là bằng cách loại bỏ hàm lượng axit từ nguyên liệu bằng các phương pháp thích hợp. Lưu ý rằng các phương pháp như vậy không chỉ làm tăng thời gian sản xuất, mà còn làm tăng cả chi phí sản xuất, và do đó, quá trình này không được mong muốn lắm khi sử dụng cho mục đích thương mại, và vì thế, các phương pháp này không được ưu tiên.

Bởi vậy, nếu như bản thân chất ức chế ăn mòn, như là các este phosphat béo hoặc thơm có tính axit cao hơn, thì chúng có xu hướng phản ứng với bề mặt kim loại của thiết bị phản ứng và từ đó tạo thành các muối của chúng, như các muối phosphat từ các este phosphat béo hoặc thơm, những chất mà đôi khi bị kết lắng và vì thế gây nên kết vảy. Do đó, những chất ức chế như vậy mà có tính axit cao hơn thì gây ra rất nhiều vấn đề nghiêm trọng, và bởi vậy, chúng không thể được sử dụng làm các chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, hoặc ít nhất không thể được xem xét như là một sự lựa chọn được ưu tiên trong công nghiệp.

Như mô tả trên đây, sự ăn mòn do axit naphtenic, chính vì thế, là một mối quan tâm đối với các nhà nghiên cứu trong lĩnh vực này và họ vẫn đang tiếp tục nỗ lực để tìm ra được một chất ức chế thích hợp không chỉ có hiệu quả ở nhiệt độ cao, đặc biệt là trong khoảng nhiệt độ từ 200°C đến 400°C (khoảng từ 400°F đến 750°F), mà còn có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao, và không bị phân hủy và kết lắng ở các bề mặt của thiết bị phản ứng/chưng cất.

Ngoài ra, chất ức chế ăn mòn được cải tiến này cần phải có hiệu quả đối với những nồng độ có thể của axit naphtenic và các hợp chất lưu huỳnh trong nguyên liệu mà cũng không gây ra những bất lợi liên quan nào; và có thể bao gồm lượng phospho thấp hơn mà vẫn có hiệu quả; và bản thân chất này cần có tính axit thấp hơn hoặc ít

nhất là không được góp phần làm tăng tính axit của nguyên liệu được đem xử lý thì chất ức chế được cải tiến này mới có thể là sự lựa chọn được ưu tiên trong công nghiệp.

Nhu cầu về một chất ức chế ăn mòn thích hợp có các ưu điểm như trên nảy sinh đối với tác giả của sáng chế, đặc biệt là để xử lý dầu thô ở Ấn Độ. Tuy nhiên, sáng chế không chỉ nhằm phát triển chất ức chế ăn mòn để xử lý dầu thô của Ấn Độ, mà còn để xử lý dầu thô ở các nước khác như Trung Quốc, châu Phi và châu Âu, mà chúng cũng được thấy là có chứa những lượng axit naphtenic khác nhau.

Các phương pháp khác nhau để kiểm soát sự ăn mòn do axit naphtenic như đã được đề cập ở trên, bao gồm việc phối trộn dầu thô có chỉ số axit thấp với dầu thô có chỉ số axit cao để làm giảm chỉ số axit tổng số (chỉ số trung hòa), đã được thử nghiệm. Tuy nhiên, việc phối trộn chưa được cho biết là thành công trong việc ngăn ngừa sự ăn mòn do axit naphtenic.

Một phương pháp khác, như đã được đề cập, bao gồm việc trung hòa và/hoặc loại bỏ axit naphtenic từ dầu thô mà đang được chế biến, trong đó dầu thô này được xử lý bằng cholin [Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4.600.518]. Ngay cả với phương pháp này, chưa nhận thấy hiệu quả chống ăn mòn do axit naphtenic mà xảy ra mãnh liệt ở nhiệt độ cao hơn và nghiêm trọng hơn khi có mặt lưu huỳnh.

Việc sử dụng các axit tetrahydrothiazol phosphonic và các este của chúng làm các chất ức chế kết vảy, làm các chất ức chế ăn mòn do axit, và các chất ức chế ăn mòn nói chung hoặc như là các bioxit đã được báo cáo trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4.443.609. Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4.443.609 cũng bộc lộ các axit tetrahydrothiazol phosphonic và các este của chúng có thể được sử dụng làm các chất trung gian tạo ra các chất ức chế sự kết vảy trên cơ sở phản ứng với fomaldehyt/axit phospho. Cũng theo Bằng độc quyền sáng chế Mỹ 4.443.609, các chất ức chế như vậy có thể được điều chế bằng cho các 2,5-dihydrothiazol nhất định phản ứng với diakyl phosphit. Những chất ức chế này có thể có những tính chất ức chế ăn mòn tốt, nhưng chúng có xu hướng bị phân hủy trong các ứng dụng nhiệt độ cao có thể sinh ra các chất độc và có mùi khó chịu, vì thế, các chất này cũng không phải là lựa chọn thích hợp trong công nghiệp.

Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.182.013 bộc lộ việc sử dụng các polysulfua hữu cơ làm các chất ức chế ăn mòn tiềm năng để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic. Tuy nhiên, các polysulfua hữu cơ được cho biết là thích hợp chỉ ở các nhiệt độ tối đa là 260 °C (500°F). Tác giả sáng chế cho biết hạn chế này của các polysulfua hữu cơ là do tính chất ổn định nhiệt rất kém của chúng.

Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.630.964 cố gắng khắc phục các hạn chế của Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.182.013 bằng cách bổ sung có tính toán các tác nhân sunfua hóa vào nguyên liệu sản xuất có chứa phospho, bởi vì theo như Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.630.964, phospho có thể hình thành một hàng rào có hiệu quả chống lại sự ăn mòn không có lưu huỳnh, nhưng việc bổ sung các tác nhân sulfua hóa vào nguyên liệu sản xuất có chứa phospho tạo ra một lớp màng bao gồm các sulfua và phosphat, việc bổ sung này được cho biết là để cải tiến hiệu quả của chất phụ gia có chứa hỗn hợp các este phosphat và polysulfua hữu cơ.

Ngoài ra, Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.630.964 chứng tỏ rằng [Bảng II của Ví dụ 2] khi thử ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic hoặc là bằng cách sử dụng chỉ riêng este phosphat hoặc sử dụng chỉ riêng polysulfua, thì hoạt động chống ăn mòn được kiểm chế nhưng không bị loại bỏ, như thế có nghĩa là, chỉ riêng este phosphat hoặc chỉ riêng polysulfua thì không có hiệu quả để kiểm chế và loại bỏ hoạt động chống ăn mòn do axit naphtenic.

Thêm nữa, Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.630.964 cũng chứng tỏ [Bảng II của Ví dụ 2] rằng khi thử ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic bằng cách sử dụng hỗn hợp este phosphat và polysulfua hữu cơ, thì hoạt tính ăn mòn này được kiểm chế cũng như bị loại bỏ, như thế có nghĩa là, theo như Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.630.964, có thể đạt được hiệu quả của chất ức chế ăn mòn este phosphat chỉ bằng cách kết hợp chất này với polysulfua hữu cơ và không cần gì thêm.

Vì vậy, những bộc lộ ở trên cho thấy rằng theo như Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.182.013, polysulfua hữu cơ hữu hiệu làm chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, nhưng chỉ ở các nhiệt độ tối đa là 260°C (500°F), điều đó có nghĩa không thể sử dụng polysulfua này ở khoảng nhiệt độ cao hơn. Tuy nhiên theo Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.630.964, nếu sử dụng hoặc este phosphat hoặc polysulfua

hữu cơ thì không có hiệu quả cao, nhưng kết hợp của chúng thì lại có hiệu quả làm chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic. Bởi vậy, theo Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.630.964, không nên sử dụng chỉ riêng este phosphat hoặc chỉ riêng polysulfua hữu cơ.

Sự kết hợp hợp chất thiophospho với hợp chất tinh khiết hydro sulfua được bộc lộ trong Công bố đơn yêu cầu cấp Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 2007/0119747. Theo công bố này, khi thử kiểm soát sự ăn mòn do axit naphtenic, bằng cách sử dụng chỉ có hợp chất thiophospho, mức độ bảo vệ đạt được là rất thấp thay đổi ở khoảng tối đa là 89% [Ví dụ 2]. Tuy nhiên, nếu cũng thêm hợp chất tinh khiết hydro sulfua vào hợp chất thiophospho, thì mức độ bảo vệ được xác định là đạt đến 99,7% [Ví dụ 1]. Bởi vậy, theo Công bố đơn yêu cầu cấp Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 2007/0119747, không nên sử dụng chỉ riêng hợp chất thiophospho.

Tương tự như vậy, Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 3.909.447 bộc lộ việc sử dụng kết hợp các thiophosphat, pyrophosphat chứa cả oxy và lưu huỳnh, với các phosphat oxy làm chất ức chế ăn mòn. Sáng chế [xem phần tóm tắt và điểm 1] cũng khẳng định rằng khi tìm cách ức chế sự ăn mòn bằng cách sử dụng hoặc thiophosphat, hoặc pyrophosphat có chứa cả oxy và lưu huỳnh, hoặc là phosphat oxy, các kết quả vẫn chưa khả quan. Do đó, thậm chí theo Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 3.909.447, thì không nên tìm cách sử dụng thiophosphat, pyrophosphat chứa cả oxy và lưu huỳnh, và phosphat oxy riêng rẽ.

Thêm nữa, các chất ức chế ăn mòn theo Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 3.909.447 có tác dụng chống lại sự ăn mòn trong các hệ thống chất lỏng được oxy hóa ở nhiệt độ tương đối thấp như các hệ thống xả nước, các tháp làm lạnh, các giàn khoan, các hệ thống khoan không khí và tản nhiệt tự động. Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 3.909.447 cũng lưu ý rằng nhiều chất ức chế ăn mòn có khả năng hoạt động trong các hệ thống không chứa nước và/hoặc các hệ thống không có oxy, nhưng lại hoạt động kém trong các hệ thống có nước và/hoặc có oxy. Ngoài ra, 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, trong 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 các nhiệt độ tương đối thấp được xác định là sẽ trở nên không có hiệu quả ở các nhiệt độ từ 175°C - 400°C thấy trong quá trình tinh chế dầu. Tại các nhiệt độ như vậy, rất khó khăn và rắc rối để làm giảm bớt sự ăn mòn.

Ngoài ra, tác giả của sáng chế đã nhận thấy rằng các thiophosphat, pyrophosphat chứa cả oxy và lưu huỳnh, và các phosphat oxy sẽ có tính axit cao hơn mà đây là điều không mong muốn khi kiểm soát sự ăn mòn do axit naphtenic.

Bởi thế, Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 3.909.447 không hướng dẫn hoặc gợi ý rằng chỉ riêng thiophosphat, pyrophosphat có chứa cả oxy và lưu huỳnh, và phosphat oxy sẽ có hiệu quả làm chất ức chế ăn mòn trong các hệ thống không có nước như dòng hydrocacbon, đặc biệt là dòng hydrocacbon nóng. Ngoài ra cũng không có hướng dẫn rằng chỉ riêng thiophosphat, pyrophosphat có chứa cả oxy và lưu huỳnh, và phospho oxy sẽ có hiệu quả chống lại sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao.

Sự kết hợp của este phosphat với các mono- và đi- este phosphit được báo cáo trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4.024.050 và sự kết hợp este thio-phosphat với các mono- và đi- este thio-phosphit được báo cáo trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4.024.049. Tuy nhiên, những kết hợp này chỉ bộc lộ là như các tác nhân chống cặn bám. Ngoài ra, các este phosphat được sử dụng là các alkyl béo thấp hơn, mà không thể có trọng lượng phân tử từ khoảng 850 đến 1600. Tác giả sáng chế đã thấy rằng các hợp chất này có tính ổn định nhiệt kém, và có xu hướng phân hủy và bị kết lắng trên bề mặt kim loại của thiết bị phản ứng, và có hàm lượng phospho cao, tính axit cao, và vì vậy, không thể có hiệu quả làm những chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic.

Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.552.085 bộc lộ việc sử dụng este hydrocacbyl thioaxit phospho để kiểm soát sự ăn mòn bề mặt kim loại của cột chưng cất được dùng để xử lý các hydrocacbon có chứa axit naphtenic. Este hydrocacbyl thioaxit phospho được sử dụng bao gồm alkyl có từ 5 đến 30 nguyên tử cacbon, mà không thể có trọng lượng phân tử từ khoảng 850 đến 1600. Tác giả sáng chế thấy rằng các hợp chất này cũng có tính ổn định nhiệt kém, và có xu hướng phân hủy và kết lắng

trên bề mặt kim loại của thiết bị phản ứng, và có hàm lượng phospho cao, tính axit cao, và do đó, không có hiệu quả làm các chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic.

Việc sử dụng các este phosphit, este phosphat, este thiophosphit, este thiophosphat và hỗn hợp của chúng được bộc lộ trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4.542.253.

Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.863.415 bộc lộ việc sử dụng một hoặc nhiều hợp chất thiophospho, muối của nó, este alkyl hoặc aryl của nó, đồng phân của nó hoặc hỗn hợp của nó.

Thậm chí các phát hiện ở Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.630.964 [và cả ở Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 3.909.447], không giải thích nguyên nhân, cũng đi đến xác nhận rằng khi este phosphat được sử dụng đơn lẻ làm chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, thì hoạt tính ăn mòn của nó kém hiệu quả, đó không phải là mức mong muốn để ức chế cũng như loại bỏ hoạt tính ăn mòn của axit naphtenic. Do đó, cả Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4.024.049, Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4.024.050 và Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.552.085 cũng không thể được xem là bộc lộ hoặc hướng dẫn việc sử dụng este phosphat làm chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao trong quá trình chế biến dầu thô.

Việc sử dụng các hợp chất chứa phospho đã được báo cáo trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 3.531.394, nhưng chỉ như là các tác nhân crackinh nhiệt. Ngoài ra, các hợp chất chứa phospho được chọn từ phospho oxit, axit phosphoric hoặc phosphin. Bằng độc quyền sáng chế này cũng cho biết việc sử dụng các hợp chất chứa bismut, và sử dụng kết hợp các hợp chất chứa phospho và bismut, nhưng chỉ như là các tác nhân crackinh nhiệt. Việc sử dụng các phosphat được chỉ ra, nhưng chỉ như là các tác nhân crackinh nhiệt, và kết hợp với các hợp chất chứa bismut.

Việc sử dụng hợp chất phospho được chọn từ các hợp chất este phosphat, phosphit, thiophosphat hoặc thiophosphit với chất ức chế màng – hợp chất imidazolin cũng được bộc lộ trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4.842.716.

Cải tiến quan trọng đối với các chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic chứa phospho đã được báo cáo trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 4.941.994. Trong đó

chỉ ra rằng sự ăn mòn kim loại trong các hydrocacbon lỏng nóng có tính axit bị ức chế do sự có mặt của một lượng chất ức chế ăn mòn dialkyl và/hoặc trialkyl phosphit, tùy ý với một thiazolin. Mặc dù phương pháp được mô tả trong Bằng độc quyền sáng chế Mỹ 994 có thể có khả năng tạo ra những cải tiến quan trọng so với các kỹ thuật đã biết trong lĩnh vực này, tuy vậy, luôn mong muốn tăng khả năng của các chất ức chế ăn mòn, song giảm lượng các hợp chất chứa phospho, mà như đã được mô tả ở đây, các hợp chất chứa phospho này được biết để làm giảm chức năng của những chất xúc tác khác nhau được dùng để xử lý dầu thô, cũng như là mong muốn có được các chất ức chế như vậy mà có thể được sản xuất từ các nguyên liệu đầu vào dễ kiếm và rẻ tiền hơn.

Như được mô tả ở đây, việc sử dụng các hợp chất trên cơ sở phospho cụ thể là khi việc sử dụng các hợp chất này với những lượng cao hơn, có thể gây ra việc giảm hoạt tính của chất xúc tác hoặc gây độc chất xúc tác. Công bố đơn PCT số WO 2008/005058 đề xuất một cách giải quyết cho vấn đề này cả bằng cách giảm lượng các hợp chất trên cơ sở phospho hoặc không dùng các hợp chất trên cơ sở phospho. Tuy vậy, công bố này còn đề xuất việc sử dụng các hợp chất trên cơ sở lưu huỳnh mà được chọn từ tropylen, 1,2,4-dithiazol-3-thion và kết hợp chúng, và các hợp chất trên cơ sở nito mà được chọn từ acridin, phenanthridin, octahydroacridin, octahydrophenanthridin, 1,3-thiazol và kết hợp chúng. Vấn đề chính, ngoài các vấn đề chung đối với các hợp chất trên cơ sở lưu huỳnh, chính là vấn đề các hợp chất lưu huỳnh mà được đề xuất là rất đắt tiền, bởi vậy, quá trình sản xuất sẽ không có hiệu quả kinh tế.

Công bố đơn yêu cầu cấp Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số US 2003/0201207 bộc lộ việc sử dụng tác nhân xử lý gồm có ít nhất một phức chất dư bazơ của một muối kim loại và một tác nhân phức của axit hữu cơ, mà theo như công bố này thì chất này phải tạo thành một chất phân tán dạng keo trong nguyên liệu hydrocacbon có chứa axit naphtenic. Đây một lần nữa chính là sự kết hợp 2 hợp chất và điều đó rất có thể sẽ tạo nên một phức chất và sau đó hình thành một chất phân tán dạng keo với dòng hydrocacbon. Công bố này cũng không bộc lộ hoặc bộc lộ các este phosphat có thể có hiệu quả ở nhiệt độ cao và chứng minh tính ổn định nhiệt cao hơn và tính axit thấp.

Một phương pháp khác để hạn chế sự ăn mòn bởi axit naphtenic là sử dụng tác nhân hóa học để tạo thành một rào cản giữa dầu thô và các thiết bị của quá trình chế biến hydrocarbon. Rào cản hoặc lớp màng này ngăn cản không cho các tác nhân ăn mòn đi tới bề mặt kim loại, và nói chung nó là một vật liệu kỵ nước. Hội nghị lần thứ 89 về sự ăn mòn của NACE, trang 449, ngày 17-21 tháng 04, 1989 chỉ ra các yêu cầu cụ thể đối với một chất tạo màng tốt. Ngoài ra, Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5.252.254 bộc lộ một chất tạo màng như vậy có chứa sulfonat alkylphenol, chất mà theo như sáng chế là có hiệu quả chống lại sự ăn mòn do axit naphtenic. Bởi vì, chất này có bản chất là một chất béo và trọng lượng phân tử của nó có thể rất thấp, nên nó được dự đoán là kém ổn định nhiệt ở nhiệt độ cao.

Công bố đơn quốc tế số WO2006/049980 bộc lộ việc sử dụng các hợp chất thơm được thay thế nhóm chức tetra và các este hoặc anhydrit của axit trimellitic, các hợp chất này được sử dụng ngay cả khi dầu thô, nguyên liệu thô, hoặc dòng hydrocarbon chứa các hợp chất chứa lưu huỳnh. Các chất phụ gia được đề xuất có bản chất phi polyme và các chất phụ gia phi polyme có xu hướng phân hủy ở các điều kiện nhiệt độ cao dẫn đến kết quả là hình thành các sản phẩm dễ bay hơi có xu hướng làm nhiễm bẩn dòng hydrocarbon. Ngoài ra, các hợp chất phi polyme có hiệu quả kém.

Mặc dù nhiều chất ức chế ăn mòn khác nhau được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật, song chỉ một số trong số chúng đã được mô tả ở đây. Hiệu quả và tính hữu ích của mỗi chất ức chế ăn mòn cụ thể được biết đến là phụ thuộc vào các hoàn cảnh cụ thể mà nó được ứng dụng. Bởi vậy, hiệu quả và tính hữu dụng ở các hoàn cảnh này thường không tương tự đối với ở các 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 tiếp xúc và công việc cải tiến vẫn đang tiếp tục để tìm ra những cách thay thế khác tốt hơn.

Nhận thấy rằng các chất ức chế được sử dụng hiện nay nói chung hoạt động do nhiệt ở những nhiệt độ cao. Đối với các chất ức chế trên cơ sở phospho, điều này được cho rằng dẫn đến tạo thành màng phủ bề mặt phosphat kim loại, mà nó có sức chống chịu ăn mòn do axit naphtenic tốt hơn là thép đơn thuần. Các chất ức chế này tương đối dễ bay hơi và có khoảng nhiệt độ chung cất khá hẹp.

Thêm nữa, các chất ức chế trên cơ sở polysulfua phân hủy thành các hỗn hợp phức tạp chứa các polysulfua thấp hơn và cao hơn, và có thể là lưu huỳnh nguyên tố và các mercaptan. Do đó tính chất dễ bay hơi và khả năng bảo vệ của chúng không thể dự đoán được.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế:

Do đó, từ những mô tả trên đây, có thể hiểu rằng vấn đề hiện nay ngành công nghiệp này đang phải đối mặt chính là chưa có chất phụ gia nào đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể được xem là sự lựa chọn thích hợp để ức chế sự ăn mòn bởi axit naphtenic ở nhiệt độ cao trong dầu thô/hydrocacbon/sản phẩm chưng cất nguyên liệu/cột phản ứng, bởi vì những chất này có một hoặc một số vấn đề khác như đã được mô tả ở đây.

Sự cần thiết của sáng chế:

Bởi vậy mà cần thiết phải có một chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, chất mà không chỉ có hiệu quả ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C – 400°C, mà còn có tính ổn định nhiệt cao hơn ở các nhiệt độ cao, và do đó không bị phân hủy hoặc kết lắng ở bề mặt kim loại của thiết bị phản ứng/thiết bị chưng cất, nghĩa là vì thế không gây ra kết vảy và các vấn đề liên quan khác để có thể được xử lý dầu thô ở Ấn Độ, và dầu thô từ các nước như Trung Quốc, châu Phi và châu Âu một cách hiệu quả mà không gây ra sự ăn mòn do sự có mặt của axit naphtenic.

Ngoài ra, chất ức chế ăn mòn được phát triển này cũng phải hiệu quả đối với những nồng độ nhất định của axit naphtenic trong nguyên liệu mà cũng không gây ra những bất lợi kèm theo, và nó phải có tính axit thấp hơn hoặc ít nhất không được góp phần làm tăng tính axit trong dòng nguyên liệu cần được xử lý sao cho chất ức chế được phát triển này có thể được ưu tiên lựa chọn trong công nghiệp này.

Thêm nữa, chất ức chế ăn mòn được cải tiến như vậy có thể bao gồm hàm lượng phospho thấp hơn mà vẫn có hiệu quả.

Mục đích và ưu điểm của sáng chế:

Như vậy, vẫn cần phải tiếp tục phát triển các phương án bổ sung để giảm nhẹ hoạt tính ăn mòn của dầu thô nhiễm axit một cách hiệu quả 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 hướng đến nhu cầu này.

Do vậy, mục đích chính của sáng chế là đề xuất chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, chất mà không chỉ có hiệu quả ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C - 400°C, mà còn có tính ổn định nhiệt cao hơn ở các nhiệt độ cao, và do đó, không bị phân hủy hoặc kết lắng ở bề mặt kim loại của thiết bị phản ứng/thiết bị chưng cất, vì thế có nghĩa là không gây ra kết vảy và các vấn đề liên quan khác.

Một mục đích nữa của sáng chế là đề xuất chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, cũng có hiệu quả đối với các nồng độ cao hơn của axit naphtenic trong dòng nguyên liệu mà cũng không gây ra các bất lợi liên quan.

Mục đích nữa của sáng chế là đề xuất chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, mà khi được sử dụng với lượng cao hơn mà không gây ra những bất lợi khác liên quan.

Mục đích nữa của sáng chế là đề xuất chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, mà có tính axit thấp hơn hoặc ít nhất là không góp phần làm tăng tính axit của nguyên liệu cần được xử lý, và do đó, không có xu hướng phản ứng với bề mặt kim loại của thiết bị phản ứng, và vì thế, không tạo ra các muối của các axit/este, có nghĩa là sẽ không gây ra kết vảy.

Mục đích của sáng chế cũng là đề xuất chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, chất mà bao gồm lượng phospho thấp hơn nhưng vẫn hiệu quả, và vì thế, không làm suy giảm chức năng của các chất xúc tác hoặc làm hỏng các chất xúc tác được dùng cho việc xử lý dầu thô, nguyên liệu thô, hoặc dòng hydrocacbon.

Mục đích của sáng chế cũng là đề xuất một chất ức chế ăn mòn, chất này không phải là một chất phụ gia phi polyme, mà là chất phụ gia polyme, và được nhận thấy là ổn định ở nhiệt độ cao, và không có xu hướng bị phân hủy, và do đó, không dẫn đến sự hình thành các sản phẩm dễ bay hơi, như vậy có nghĩa là không làm nhiễm tạp nguyên liệu hoặc dòng hydrocacbon.

Mục đích của sáng chế cũng là đề xuất một chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic mà có khả năng xử lý dầu thô ở Ấn Độ, và dầu thô từ các nước khác như Trung Quốc, châu Phi, và châu Âu bằng cách ức chế sự ăn mòn do sự có mặt của axit naphtenic gây ra.

Mục đích của sáng chế cũng là đề xuất một chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, mà việc sử dụng chất này không làm cho toàn bộ quá trình chế biến không có hiệu quả và không có tính thương mại.

Mục đích của sáng chế cũng là đề xuất một chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, mà không cần phải được sử dụng kết hợp với bất kỳ chất ức chế ăn mòn nào khác bao gồm các chất ức chế ăn mòn không phospho hoặc các chất ổn định bổ sung.

Mục đích của sáng chế cũng là đề xuất chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, có khả năng ức chế và loại bỏ hoạt tính ăn mòn của axit naphtenic.

Mục đích của sáng chế là đề xuất chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, do bản chất polyme của nó mà về cơ bản có trọng lượng phân tử phải cao hơn, nằm trong khoảng từ 800 – 10000, tốt hơn là từ 800 – 1600.

Mục đích của sáng chế còn là đề xuất chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, mà khi được sử dụng để ức chế ăn mòn do axit naphtenic không sinh ra các chất có mùi khó chịu và độc hại.

Các mục đích và các ưu điểm khác của sáng chế sẽ trở nên sáng tỏ hơn khi đọc phần mô tả sau đây cùng với các ví dụ kèm theo.

Theo đó, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề xuất chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic bao gồm phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu, các dòng hydrocacbon chứa axit naphtenic, và có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C đến 400°C.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề xuất chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic bao gồm dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu, các dòng hydrocacbon

chứa axit naphtenic, và có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C đến 400°C.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề xuất phương pháp ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trên bề mặt kim loại của các thiết bị xử lý dòng hydrocacbon có chứa axit naphtenic bao gồm các bước sau:

- a) đun nóng dòng có chứa axit naphtenic để làm bay hơi một phần của dòng này;
- b) cho hơi của dòng này đi lên trong cột chưng cất;
- c) ngưng tụ một phần hơi của dòng này qua cột chưng cất để tạo thành sản phẩm chưng cất;
- d) bổ sung một lượng đủ chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic vào sản phẩm chưng cất để đạt hiệu quả ức chế ăn mòn do axit naphtenic;
- e) cho sản phẩm chưng cất có chứa chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic tiếp xúc với gần như toàn bộ bề mặt kim loại của thiết bị chưng cất để hình thành lớp màng bảo vệ ngay trên đó, nhờ đó bề mặt này được ức chế khỏi sự ăn mòn;

trong đó, phương pháp này khác biệt ở việc bổ sung lượng thành phần ức chế ăn mòn của chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic được chọn từ phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este và dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề xuất cách sử dụng chất phụ gia phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este dùng làm các chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu hoặc các dòng hydrocacbon.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế đề xuất cách sử dụng chất phụ gia là dẫn xuất oxit của phosphate este polyme của polyisobutylen succinat este dùng làm chất ức chế ăn mòn axit naphtenic để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu hoặc các dòng hydrocacbon.

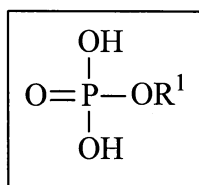
Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực ức chế sự ăn mòn kim loại trong các hydrocacbon nóng có tính axit, trong đó tính axit có nguồn gốc từ sự có mặt của axit naphtenic. Cụ thể hơn là, sáng chế đề cập đến một chất phụ gia polyme để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao, chất phụ gia polyme được đề cập ở đây là phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este hoặc dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este. Sáng chế bộc lộ mỗi phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este có khả năng hoạt động như là một chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic bằng cách ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu, các dòng hydrocacbon chứa axit naphtenic, và có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C đến 400°C.

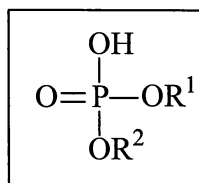
Với mục đích khắc phục một hoặc nhiều vấn đề được mô tả ở trên của các giải pháp đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, tác giả sáng chế đã nhận thấy rằng khi một chất phụ gia polyme lựa chọn từ phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este và dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được sử dụng làm chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, thì sẽ làm giảm, ức chế và làm mất đáng kể hoạt tính ăn mòn của dầu thô, nguyên liệu thô, hoặc dòng hydrocacbon chứa axit naphtenic, và mức độ bảo vệ [hiệu suất ức chế ăn mòn] có được bằng cách sử dụng chất ức chế ăn mòn polyme theo sáng chế được nhận thấy là đạt khoảng 99% ở nhiệt độ cao và ngay cả với lượng dùng thấp hơn vào khoảng 300ppm, cũng thấy được một cách ngạc nhiên là về cơ bản là có tính ổn định nhiệt cao hơn và có tính axit thấp hơn và hàm lượng phospho thấp hơn, và do đó, nó được thấy là tránh được những bất lợi liên quan đến tính ổn định nhiệt thấp hơn, tính axit cao hơn và hàm lượng phospho cao hơn. Ngoài ra, chất ức chế ăn mòn polyme theo sáng chế không phân hủy đáng kể, và do đó, không tạo ra các chất lắng.

Do đó, theo một phương án, sáng chế đề cập đến chất phụ gia polyme là phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este có khả năng ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic và có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C – 400°C, bằng cách làm giảm, ức chế hoạt tính ăn mòn của dầu thô, nguyên liệu, hoặc dòng hydrocacbon chứa axit naphtenic.

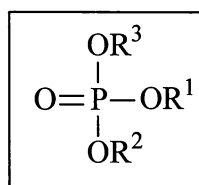
Theo sáng chế, các phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được chọn từ các phosphat este polyme có một trong số các cấu trúc I, II, hoặc III sau:



I



II

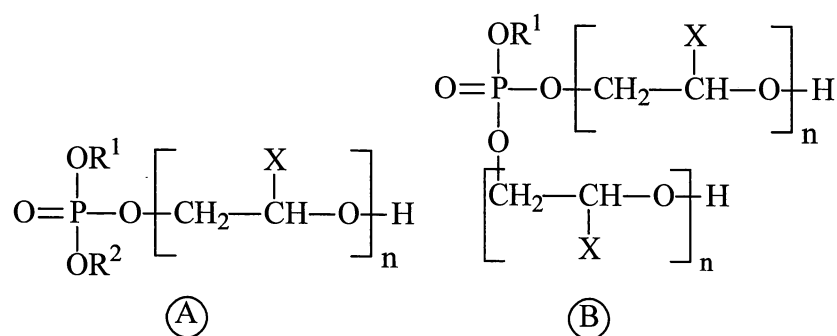


III

trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 , R^2 và R^3 là este polyisobutylen succinat có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 – 10.000 dalton.

Do đó, theo một phương án, sáng chế đề cập đến chất phụ gia polyme là dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este có khả năng ức chế ăn mòn do axit naphtenic và có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C đến 400°C bằng cách làm giảm, ức chế và làm mất hoạt tính ăn mòn của dầu thô, nguyên liệu, hoặc dòng hydrocacbon chứa axit naphtenic.

Theo sáng chế, dẫn xuất oxit của các phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được chọn từ các phosphat este polyme có một trong số các cấu trúc A hoặc B sau:



trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 và R^2 là este polyisobutylen succinat có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 – 10.000 dalton;

X là H, CH_3 hoặc C_2H_5 ; và

n nằm trong khoảng từ 1 đến 20.

Đã thấy rằng các chất phụ gia polyme theo sáng chế có khả năng có tính ổn định nhiệt về cơ bản cao hơn vào khoảng 50% tổn hao trọng lượng khi được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng trong khoảng nhiệt độ từ 350°C – 400°C , và có tính axit thấp hơn nằm trong khoảng từ 1mg KOH/g đến 80mg KOH/g khi được xác định bằng cách chuẩn độ các mẫu thử với các mẫu KOH trong cồn thông thường, và hàm lượng phospho thấp hơn nằm trong khoảng từ 2% đến khoảng 5% chất phụ gia, và do đó, có khả năng tránh được những bất lợi liên quan đến tính ổn định nhiệt thấp hơn, tính axit cao hơn và hàm lượng phospho cao hơn.

Ngoài ra, ngạc nhiên là các chất ức chế ăn mòn polyme theo sáng chế được nhận thấy là không phân hủy, và do đó, không tạo ra các chất lắng trong dòng nguyên liệu và trên thành của cột.

Các chất phụ gia polyme theo sáng chế được nhận thấy là có tính ổn định nhiệt về cơ bản cao hơn, do đó, chúng không bị phân hủy và kết lắng trên bề mặt kim loại của thiết bị phản ứng/thiết bị chưng cất, nghĩa là vì thế không gây ra kết vảy và các vấn đề liên quan khác.

Theo một phương án của sáng chế, phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este trong sáng chế được điều chế bằng cách cho anhydrit polyisobutylen succinic [PIBSA] phản ứng với glycol để tạo thành polyisobutylen succinat este có

đầu cuối là nhóm hydroxy, este này lại phản ứng với phospho pentoxit để tạo thành phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

Theo sáng chế, glycol được chọn từ các mono-glycol, glycol béo, glycol aryl, di-glycol, và di-glycol béo, di-glycol aryl, đặc biệt là các mono-glycol, glycol béo, glycol aryl, cụ thể hơn là glycol etylen.

Theo sáng chế, tốt hơn nếu glycol và PIBSA có tỉ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:0,4 đến khoảng 1:1 mol.

Theo sáng chế, tốt hơn nếu tỉ lệ của P_2O_5 với polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy [HRPIB] là từ 0,01 đến 4 mol P_2O_5 với 1 mol polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy [HRPIB].

Theo sáng chế, anhydrit polyisobutylen succinic [PIBSA] có thể được điều chế bằng cách cho polyisobutylen hoạt tính cao phản ứng với anhydrit maleic bằng cách sử dụng quy trình thông thường.

Theo sáng chế, polyisobutylen hoạt tính cao được cho phản ứng với anhydrit maleic với tỉ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:0,5 đến 1:1.

Theo một phương án của sáng chế, dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este theo sáng chế được điều chế bằng cách cho phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este phản ứng với hợp chất oxiran để tạo thành dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat.

Theo sáng chế, hợp chất oxiran được chọn từ etylen oxit, propylen oxit và butylen oxit, hợp chất oxiran tốt hơn là butylen oxit, tốt hơn nữa là 1,2-butylen oxit.

Nhận thấy rằng dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este mà được điều chế bằng cách cho phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este phản ứng với butylen oxit thì có tính ổn định nhiệt tốt hơn với tổn hao trọng lượng khoảng 50% khi được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng trong khoảng nhiệt độ từ 350°C đến khoảng 400°C, và có tính axit thấp nằm trong khoảng từ 1mg KOH/g đến khoảng 20mg KOH/g khi được xác định bằng cách chuẩn độ các mẫu với các mẫu KOH trong cồn thông thường và hàm lượng phospho rất thấp nằm trong khoảng từ 1% đến khoảng 5% chất phụ gia.

Theo một trong các phương án được ưu tiên của sáng chế, các PIB thông thường và các PIB “có hoạt tính phản ứng cao” (xem ví dụ EP-B-0565285) thích hợp để sử dụng theo sáng chế. PIB có hoạt tính phản ứng cao theo ngữ cảnh này là PIB, trong đó có ít nhất là 50%, tốt hơn là 70% hoặc cao hơn các liên kết đôi olefinic đầu cuối có dạng vinyliden, chẳng hạn như các hợp chất GLISSOPAL® do hãng BASF cung cấp.

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

Mức độ bảo vệ [hiệu suất ức chế ăn mòn] bằng cách sử dụng chất ức chế ăn mòn polyme, đặc biệt là dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este theo sáng chế được nhận thấy là đạt khoảng 99% ở nhiệt độ cao và ngay cả với lượng dùng rất thấp vào khoảng 300ppm. Như đã đề cập ở trên, chất phụ gia này cũng được nhận thấy về căn bản là có tính ổn định nhiệt cao hơn, và tính axit thấp hơn và hàm lượng phospho thấp hơn một cách đáng ngạc nhiên.

Vì vậy, các chất phụ gia của sáng chế, đặc biệt là dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este trong sáng chế được nhận thấy là có khả năng tránh những bất lợi liên quan đến tính ổn định nhiệt thấp hơn, tính axit cao hơn, và hàm lượng phospho cao hơn.

Ngoài ra, cũng quan sát thấy một cách đáng ngạc nhiên rằng các chất ức chế ăn mòn polyme theo sáng chế không phân hủy, và vì thế, không tạo ra các chất lắng, và do đó ngăn ngừa vấn đề kết vảy.

Theo một phương án, sáng chế cũng đề cập đến phương pháp ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trên bề mặt kim loại của các thiết bị chế biến dầu thô, nguyên liệu thô, các dòng hydrocacbon hoặc các phân đoạn của chúng có chứa axit naphtenic.

Theo một phương án của sáng chế, phương pháp ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trên bề mặt kim loại của các thiết bị chế biến nguyên liệu trong thiết bị phản ứng có chứa axit naphtenic bao gồm các bước sau:

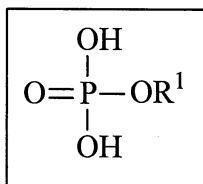
- a) đun nóng dòng có chứa axit naphtenic để làm bay hơi một phần của chúng;

- b) cho hơi của dòng này đi lên trong cột chưng cất;
- c) ngưng tụ phần hơi qua cột chưng cất để tạo thành sản phẩm chưng cất;
- d) bổ sung một lượng đủ chất phụ gia ức chế ăn mòn do axit naphthenic vào sản phẩm chưng cất để thực hiện việc ức chế ăn mòn do axit naphthenic;
- e) cho sản phẩm chưng cất có chứa chất phụ gia ức chế ăn mòn do axit naphthenic tiếp xúc với toàn bộ bề mặt kim loại của thiết bị chưng cất để hình thành lớp màng bảo vệ ngay trên đó, nhờ đó bề mặt này được ức chế khỏi sự ăn mòn;

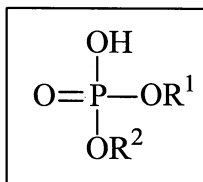
trong đó, quá trình này khác biệt ở chỗ bước bổ sung lượng ức chế ăn mòn của chất phụ gia ức chế ăn mòn do axit naphthenic được chọn từ phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este và dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

Theo một trong các phương án của sáng chế, lượng ức chế ăn mòn của chất phụ gia ức chế ăn mòn do axit naphthenic nằm trong khoảng từ 1 đến khoảng 2000ppm.

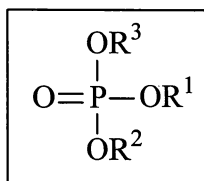
Theo một trong các phương án của sáng chế, phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được chọn từ các hợp chất có một trong những cấu trúc I, II hoặc III sau:



I



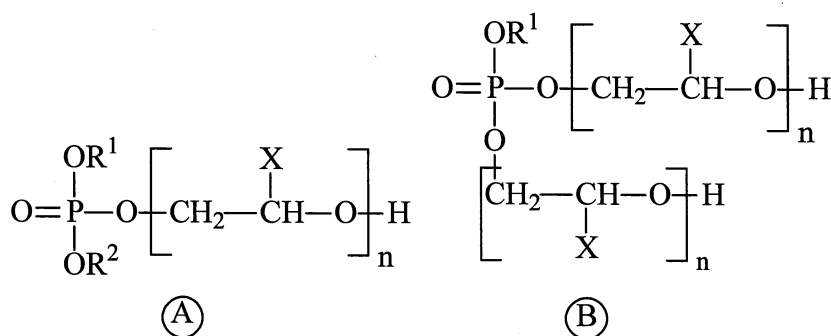
II



III

trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 , R^2 và R^3 là este polyisobutylen succinat có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 - 10.000 dalton.

Theo một trong các phương án của sáng chế, dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được chọn từ các hợp chất có cấu trúc A hoặc B dưới đây:



trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 và R^2 là este polyisobutylen succinat có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 - 10.000 dalton;

X là H, CH_3 hoặc C_2H_5 ; và

n nằm trong khoảng từ 1 đến 20.

Theo một trong số các phương án được ưu tiên của sáng chế, nguyên liệu bao gồm dầu thô, nguyên liệu thô, các dòng hydrocacbon hoặc các phân đoạn của chúng.

Việc xử lý cột chưng cất, đĩa chưng cất, hệ thống ống dẫn của bơm hồi lưu, và các thiết bị liên quan rất có ích cho việc ngăn ngừa sự ăn mòn do axit naphtenic, khi hơi ngưng tụ từ dòng lưu chất hydrocacbon đã qua chưng cất tiếp xúc với các thiết bị kim loại ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 400°C để ngăn ngừa, về cơ bản, tình trạng nghiêm trọng do sự ăn mòn do axit naphtenic.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, nói chung chất phụ gia được bổ sung vào sản phẩm chung cất ngưng tụ và sản phẩm chung cất ngưng tụ được cho tiếp xúc với bề mặt kim loại của cột chưng cất, thành cột, đĩa chưng cất, hệ thống ống dẫn bơm hồi lưu và các thiết bị liên quan khi mà sản phẩm chung cất ngưng tụ đi xuống cột và vào trong bình chưng cất. Sản phẩm chưng cất cũng có thể được thu làm sản phẩm. Chất ức chế ăn mòn chưa được phản ứng của sáng chế vẫn còn lại trong sản phẩm thu được.

Trong thực tế thương mại, chất phụ gia theo sáng chế có thể được bổ sung lại vào sản phẩm chưng cất hồi lưu để kiểm soát sự ăn mòn ở đĩa chưng cất và đệm của tháp chưng cất trong khi vẫn có thể bổ sung bơm phun dầu lần thứ hai trực tiếp phía dưới các đệm và đĩa của tháp ở bên dưới đĩa tháo sản phẩm chưng cất.

Chú ý rằng vị trí bổ sung chất phụ gia theo sáng chế không có tính quyết định miễn là chất phụ gia này được bổ sung vào sản phẩm chưng cất mà sau đó được đưa trở lại bình chưng cất, hoặc là sản phẩm tiếp xúc với bề mặt kim loại phía trong của cột chưng cất, đĩa chưng cất, ống dẫn của bơm và các thiết bị liên quan sao cho các bề mặt này về cơ bản được bảo vệ khỏi sự ăn mòn do axit naphtenic.

Theo một phương án, sáng chế đề cập đến việc sử dụng các chất phụ gia được chọn từ phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este và dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este dùng làm các chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu thô, các dòng hydrocacbon.

Theo một phương án khác, sáng chế cũng đề cập đến việc sử dụng các chất phụ gia được chọn từ phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este và dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este dùng làm các chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu thô, các dòng hydrocacbon bằng cách sử dụng phương pháp ức chế theo sáng chế.

Bây giờ sáng chế sẽ được giải thích bằng các ví dụ sau đây, các ví dụ này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn để giải thích phương án tốt nhất thực hiện sáng chế và không được dự định giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ 1:

Bước I: Điều chế anhydrit polyisobutenyl succinic:

Cho polyisobutylen hoạt tính cao với lượng khoảng 89,48% theo khối lượng phản ứng với anhydrit maleic với lượng khoảng 10,52% theo khối lượng bằng cách thực hiện các bước sau:

1. Cho polyisobutylen hoạt tính cao vào bình bốn cổ khô và sạch được lắp đầu vào của khí nitơ, cánh khuấy và nhiệt kế;
2. Nâng nhiệt độ lên đến khoảng 125°C;
3. Bắt đầu sục khí Nitơ và duy trì trong khoảng 10 phút;
4. Ngừng hoặc giảm tốc độ sục khí N₂ và loại bớt độ ẩm của mẫu;
5. Bổ sung anhydrit maleic ở tại nhiệt độ khoảng 125°C;
6. Sau khi bổ sung anhydrit maleic, tăng nhiệt độ lên khoảng 170°C và giữ ở nhiệt độ này trong khoảng 2 giờ đồng thời sục khí nitơ;
7. Sau khi hoàn thành quá trình ở bước 6, tăng nhiệt độ lên khoảng 205°C, và đun nóng với tốc độ sao cho nhiệt độ nằm trong khoảng từ 170°C đến 205°C trong khoảng 3 giờ, và tốc độ này vào khoảng 5°C/25 phút;
8. Duy trì khối phản ứng trên ở khoảng 205°C trong khoảng 6 giờ;
9. Sau khi hoàn thành giai đoạn khoảng 6 giờ ở nhiệt độ khoảng 205°C nói trên, làm lạnh hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ khoảng 170°C;
10. Tăng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng lên khoảng 205°C trong khi làm chân không từ từ, quá trình này được thực hiện liên tục trong khoảng 2 giờ ở mức chân không khoảng 10mm;

Sau 2 giờ, mẫu - I theo dõi về trị số axit và axit maleic tự do và sau 3 giờ mẫu theo dõi – II về trị số axit và axit maleic tự do được lấy ra.

Anhydrit polyisobutenyl succinic được điều chế được phát hiện là có trị số axit vào khoảng 110mg KOH/g. Thông thường, khoảng này là từ 70 - 120mg KOH/g.

Bước II: Điều chế polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy [HRPIB]:

Cho một lượng khoảng 79,89% theo khối lượng polyisobutylen succinic anhydrit[PIBSA] được điều chế ở bước – I phản ứng với khoảng 20,11% theo khối lượng mono etylen glycol để tạo thành polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy [HRPIB], trong đó PIBSA được pha loãng bằng toluen với nồng độ khoảng 85%, [trong Ví dụ này nó có nồng độ 85,714%] bằng cách thực hiện các bước sau:

1. Nạp PIBSA đã pha loãng và mono etylen glycol vào bình Dean - Stark;
2. Tăng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng tới khoảng 190°C trong khi loại bỏ toluen và nước ra khỏi thiết bị Dean Stark để đạt được nhiệt độ mong muốn và trong khi sục khí nitơ;
3. Duy trì Nhiệt độ khoảng 190°C để đạt được trị số axit mong muốn vào khoảng 5mg KOH/g hoặc thấp hơn.

Ví dụ 2:

Điều chế phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este:

Điều chế phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este theo sáng chế bằng cách cho polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy [HRPIB] được điều chế ở bước 2 của Ví dụ 1 phản ứng với phospho pentoxit theo quy trình sau:

Ví dụ 2a:

Để điều chế phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este có hàm lượng phospho vào khoảng 2,5% chất phụ gia, cho một lượng khoảng 94,23% theo khối lượng polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy [HRPIB] được điều chế ở bước 2 của Ví dụ 1 phản ứng với khoảng 5,77% theo khối lượng phospho pentoxit bằng cách thực hiện các bước sau:

1. Nạp HRPIB với lớp khí nitơ trong khi tăng nhiệt độ tới khoảng 90°C;
2. Thêm phospho pentoxit (P_2O_5) chia làm 2 lần trong khoảng 15 phút, theo dõi sự tỏa nhiệt của phản ứng.
3. Sau đó, thêm lưu huỳnh pentoxit, khuấy hỗn hợp phản ứng liên tục trong khoảng 15 phút và tăng nhiệt độ đến 140°C cùng với lớp khí nitơ;
4. Duy trì nhiệt độ trên trong khoảng 1 giờ sau đó làm lạnh đến 70°C và pha loãng đến nồng độ 50% [khoảng 1:1] bằng dung môi toluen;
5. Lọc bằng bộ lọc Hiflow hoặc sét để loại bỏ các tạp chất và để tạo thành phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

Mẫu phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được điều chế như trên được làm khô bằng lò được thấy là có trị số axit vào khoảng 55,3mg KOH/g.

Ví dụ 2b:

Để điều chế phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este có hàm lượng phospho khoảng 3,0% của chất phụ gia, cho một lượng khoảng 93,09% theo khối lượng polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy [HRPIB] được điều chế ở Bước 2 của Ví dụ 1 phản ứng với khoảng 6,91% theo khối lượng phospho pentoxit theo phương pháp như trên.

Mẫu phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được điều chế trong Ví dụ 2b như trên được làm khô bằng lò được phát hiện là có trị số axit vào khoảng 62,51mg KOH/g.

Ví dụ 3:

Điều chế dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este:

Ví dụ 3a:

Để tạo thành các dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este có hàm lượng phospho khoảng 2,30% của chất phụ gia, cho một lượng khoảng 91,74% theo khối lượng phosphat este polyme của polyisobutylen succinat

este được điều chế trong Ví dụ 2a ở trên phản ứng với một lượng khoảng 8,26% theo khối lượng 1,2 butylen oxit bằng cách thực hiện các bước sau:

Trị số axit được thấy là 55,3mg KOH/g ở Ví dụ 2a, trị số axit này bị giảm đột ngột xuống khoảng 3mg KOH/g ở Ví dụ 3a đối với dẫn xuất oxit.

1. Nạp phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được điều chế ở Ví dụ 2 trên cùng với 1,2 butylen oxit chia làm 2 lần trong khoảng thời gian 15 phút, trong đó theo dõi sự tỏa nhiệt của quá trình này ở tại 10°C – 150°C;
2. Tăng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng lên khoảng 60°C;
3. Duy trì nhiệt độ trên trong khoảng 2 giờ khi mà mẫu được lấy ra sau khoảng 1 giờ, thì phải có trị số axit trong khoảng từ 0 đến 5mg KOH/g đối với các sản phẩm của Ví dụ 2.

Mẫu dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được điều chế như trên được thấy là có trị số axit khoảng 3,0mg KOH/g.

Ví dụ 3b:

Để tạo thành dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este có hàm lượng phospho khoảng 3,0% của chất phụ gia, cho một lượng khoảng 90,90% theo khối lượng phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được điều chế ở Ví dụ 2b ở trên phản ứng với một lượng khoảng 9,10% theo khối lượng 1,2 butylen oxit bằng cách thực hiện các bước như đối với Ví dụ 3a.

Mẫu dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được điều chế như trên ở Ví dụ 3b được thấy là có trị số axit khoảng 2,5mg KOH/g.

Trị số axit của dẫn xuất oxit [Ví dụ 3b] được thấy là bị giảm đột ngột xuống khoảng 2,5mg KOH/g so với trị số axit của este tương ứng ở Ví dụ 2b, chất mà được thấy là có trị số axit khoảng 62,5mg KOH/g.

Có thể lưu ý rằng dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este đột ngột giảm trị số axit so với phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

Do đó, dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của chất phụ gia polyisobutylen succinat este là sự lựa chọn thích hợp nhất theo sáng chế.

Ví dụ 4:

Thử nghiệm sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao

Trong ví dụ này, những lượng khác nhau của chất phụ gia 50% được điều chế theo như Ví dụ 2 và 3, được thử nghiệm về hiệu suất ức chế ăn mòn trên các mẫu thép cacbon trong dầu nóng chứa axit naphtenic. Thử nghiệm tổn hao trọng lượng với mẫu thép nhúng được thực hiện để đánh giá hợp chất sáng chế về hiệu quả ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ 290°C. Liều lượng khác nhau như 300, 400 và 600ppm của hợp chất sáng chế được dùng dưới dạng dung dịch hoạt tính 50%.

Một thử nghiệm tĩnh trên mẫu thép cũng được tiến hành mà không sử dụng bất kỳ chất phụ gia nào của sáng chế. Thử nghiệm này đưa ra giá trị thử nghiệm trắng.

Các thiết bị phản ứng gồm có một bình đáy tròn 4 cổ loại 1 lít được trang bị bình ngưng nước, ống thổi khí N₂, nhiệt kế bỏ túi với nhiệt kế và thanh khuấy. Cho vào trong bình 600g (khoảng 750 ml) dầu hydrocacbon parafin (D – 130). Quá trình thổi khí N₂ được bắt đầu với tốc độ dòng vào khoảng 100 cc trên phút và nhiệt độ được nâng đến khoảng 100°C, nhiệt độ này được duy trì trong khoảng 30 phút.

Bổ sung các hợp chất phụ gia ở Ví dụ 2 và 3 vào các mẻ thử nghiệm riêng. Khuấy hỗn hợp phản ứng trong khoảng 15 phút ở nhiệt độ khoảng 100°C. Sau khi khuấy xong, tăng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng lên khoảng 290°C. Nhúng chìm mẫu thép cacbon CS 1010 cần xác định tổn hao trọng lượng đã được cân từ trước với kích thước (76mm x 13mm x 1,6mm). Sau khi duy trì điều kiện này khoảng từ 1 - 1,5 giờ, bổ sung vào hỗn hợp phản ứng khoảng 31g axit naphtenic (loại thương phẩm với trị số axit khoảng 230mg KOH/g). Lấy ra một mẫu có khối lượng 1g của hỗn hợp phản ứng để xác định trị số axit, trị số axit này được thấy là đạt xấp xỉ 11,7mg KOH/g. Điều kiện này được duy trì trong 4 giờ. Sau quá trình này, mẫu kim loại được lấy ra, rửa sạch dầu dư, loại bỏ sản phẩm ăn mòn dư ra khỏi bề mặt kim loại. Sau đó cân mẫu kim loại và tốc độ ăn mòn được tính bằng mil/năm.

Tính toán hiệu suất 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 trắng (không có chất phụ gia nào).

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

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

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

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

Kết quả của các thực nghiệm được trình bày trong bảng I và II.

Bảng I: Hàm lượng Phospho 2,5% với mẫu không được xử lý với butylen oxit và Hàm lượng Phospho 2,3% với mẫu được xử lý với oxit butylen

Số thứ tự thực nghiệm	Hợp chất	Liều lượng (ppm)	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổn hao trọng lượng (mg)	Tốc độ ăn mòn (MPY)	Hiệu suất ức chế ăn mòn (%)
1	Mẫu trắng	--	--	89	445	--
2	Ví dụ 2a	600 400	300 200	18,4 20,7	92 103	79 77
3	Ví dụ 3a	600 400 200	300 200 100	1 5,4 23,5	5 27 117	99 94 74

Trong bảng trên, Ví dụ 2a đưa ra các dữ liệu thử nghiệm về phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được điều chế theo Ví dụ 2a và Ví dụ 3a đưa

ra các dữ liệu thử nghiệm về dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được điều chế theo Ví dụ 3a.

Từ bảng trên có thể thấy rằng chất phụ gia của Ví dụ 2a cho hiệu quả bảo vệ ăn mòn khoảng 79% với hàm lượng hiệu quả là 300ppm. Tuy nhiên, với chất phụ gia ở Ví dụ 3a, mức độ bảo vệ đột ngột tăng. Hiệu suất cao nhất được theo dõi đối với chất phụ gia ở Ví dụ 2a chỉ bằng 79% với hàm lượng hoạt tính là 300ppm, trong khi với chất phụ gia ở Ví dụ 3a hiệu suất ức chế ăn mòn đạt khoảng 99% với cùng hàm lượng và khoảng 94% với hàm lượng hiệu quả khoảng 200ppm.

Dữ liệu trên rõ ràng chứng minh rằng dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este thực sự có hiệu suất ức chế ăn mòn cao ngay cả với những hàm lượng thấp so với phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este tương ứng.

Bởi vậy, dẫn xuất oxit của chất phụ gia phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este là lựa chọn thích hợp nhất của sáng chế.

Có thể lưu ý rằng các thực nghiệm trên được thực hiện chỉ với hàm lượng hiệu quả tới 300ppm cho các chất ức chế của sáng chế và hiệu suất ức chế ăn mòn được thấy là đạt 99% đối với trường hợp dẫn xuất oxit của chất phụ gia phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este. Thậm chí có thể đạt tới hiệu suất cao hơn bằng cách sử dụng lượng các chất ức chế trong sáng chế cao hơn.

Bảng II: Hàm lượng Phospho 3,0% với mẫu không được xử lý bằng butylen oxit và hàm lượng Phospho 2,7% với mẫu được xử lý bằng butylen oxit

Số thứ tự thực nghiệm	Hợp chất	Liều lượng (ppm)	Liều lượng hiệu quả ppm	Tồn hao trọng lượng (mg)	Tốc độ ăn mòn (MPY)	Hiệu suất ức chế ăn mòn (%)
1	Mẫu trắng	--	--	89	445	--
2	Ví dụ 2b	600	300	16,1	80	82
3	Ví dụ 3b	600	300	3,1	16	96
		400	200	6,8	34	92
		300	150	10,4	52	88

Trong bảng trên, Ví dụ 2b đưa ra các dữ liệu thử nghiệm về phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được điều chế theo Ví dụ 2b và Ví dụ 3b đưa

ra các dữ liệu thử nghiệm về dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este được điều chế theo Ví dụ 3b.

Theo dõi từ Bảng trên có thể thấy rằng chất phụ gia của Ví dụ 2b cho hiệu quả bảo vệ ăn mòn đạt khoảng 82% với hàm lượng hiệu quả là 300ppm. Tuy nhiên, chất phụ gia của Ví dụ 3b, mức độ bảo vệ tăng đột ngột. Hiệu suất cao nhất quan sát được đối với chất phụ gia của Ví dụ 2b chỉ đạt 82% ở hàm lượng hoạt tính là 300ppm, trong khi đối với chất phụ gia của Ví dụ 3b thì hiệu suất ức chế ăn mòn đạt khoảng 96% ở cùng hàm lượng và khoảng 92% ở hàm lượng hiệu quả vào khoảng 200ppm, và khoảng 88% ở hàm lượng hiệu quả vào khoảng 150ppm.

Các thử nghiệm ức chế ăn mòn theo ví dụ trên cũng được thực hiện đối với chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật ở Bước 2 của Ví dụ 1. Kết quả được trình bày ở Bảng III. Chất phụ gia ở Bước 2 của Ví dụ 1 là polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy. Và chất phụ gia 1, 2 đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật là 2 etyl hexyl phosphat, (tham khảo chi tiết về chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật ở phần phân tích nhiệt).

Bảng III : Thử nghiệm sự ức chế ăn mòn của chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật và Polyme có đầu cuối là nhóm hydroxy

Chi tiết	Hoạt tính (ppm) (100%)	Tổn hao (mg) sau khi thử nghiệm	MPY sau khi thử nghiệm	Hiệu suất (%) sau khi thử nghiệm
Chất phụ gia 1 đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật (11,7% phospho)	100	12,1	60,6	86,4
Chất phụ gia 2 đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật (15,4% Phospho)	100	7,87	39,04	91,2
Ví dụ 1 Bước 2, Este polyisobutylen có đầu cuối là nhóm hydroxy (Không có phospho)	500	70,0	350	21,3

Bảng trên đưa ra các giá trị ức chế ăn mòn của các chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật 2-ethyl hexyl phosphat có hàm lượng phospho khác nhau. Quan sát thấy rằng ở 100ppm các chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật cho hiệu quả bảo vệ cao nhất đạt 91,2%. Chất phụ gia 1 đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật có hàm lượng phospho 11,7% và chất phụ gia 2 đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật có hàm lượng phospho 15,4%. Nếu như hàm lượng được tính bằng phần trăm thì hàm lượng phospho sẽ cho biết hàm lượng phospho được sử dụng đối với việc bảo vệ ăn mòn. Do vậy, đối với chất phụ gia 1 đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật, hàm lượng phospho sử dụng cho việc bảo vệ ăn mòn là 11,7ppm và đối với chất phụ gia 2 đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật thì hàm lượng đó là 15,4ppm.

Khi so sánh các giá trị trên với dữ liệu của các chất phụ gia sáng chế được trình bày ở các Bảng 1 và 2, có thể kết luận rằng trong trường hợp Ví dụ 3a và Ví dụ 3b, hàm lượng phospho được sử dụng để bảo vệ ăn mòn chỉ khoảng 4,8ppm cho hiệu quả 94% và 5,4ppm cho hiệu quả 92%. Những người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hiểu rõ rằng phospho là một chất độc mạnh đối với chất xúc tác được sử dụng trong các quá trình hydrocracking. Việc sử dụng chất phụ gia có hàm lượng phospho thấp nhất là được mong muốn. Bởi vậy, các chất phụ gia, đặc biệt là chất phụ gia oxit của sáng chế là sự lựa chọn thích hợp nhất.

Ví dụ 5:

Thử nghiệm động học về sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ cao:

Thử nghiệm động học được thực hiện bằng cách sử dụng phương tiện quay mẫu được tạo ra trong nồi hấp có kiểm soát nhiệt độ và được thực hiện bằng cách sử dụng các mẫu thép thụ động. Thử nghiệm động học trên mẫu thép được thực hiện mà không sử dụng bất kỳ chất phụ gia nào. Thử nghiệm này đưa ra giá trị thử nghiệm trắng. Quy trình thụ động hóa được giải thích dưới đây:

Quá trình thụ động hóa:

Cho khoảng 600g dầu hydrocacbon parafin (D – 130) vào trong bình phản ứng gồm có bình đáy tròn 4 cổ được trang bị bình ngưng nước, ống thổi N_2 , nhiệt kế bỏ túi với nhiệt kế và thanh khuấy. Sục khí N_2 . Để thụ động hóa mẫu thép, bổ sung vào hỗn

hợp phản ứng này các lượng khác nhau của hợp chất ở Ví dụ 3a từ 200 - 400ppm, (mỗi mẫu gồm hợp chất phụ gia hoạt tính 50%). Khuấy hỗn hợp phản ứng trong khoảng 15 phút ở nhiệt độ khoảng 100°C. Sau khi khuấy xong, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được tăng lên khoảng 290°C. Nhúng chìm vào đó mẫu thép CS 1010 cần xác định tổn hao trọng lượng được cân từ trước với kích thước 76mm x 13mm x 1,6mm. Sau khi duy trì trạng thái này khoảng 4 giờ, mẫu thép được lấy ra, rửa sạch dầu dư, và làm khô mẫu. Cân mẫu kim loại. Quá trình này hình thành mẫu thụ động hóa sẵn.

Trong ví dụ này, những lượng khác nhau của chất phụ gia khoảng 50% được điều chế theo Ví dụ 3a được thử nghiệm động học về hiệu suất ức chế ăn mòn trên các mẫu thép trong dầu nóng có chứa axit naphtenic. Thử nghiệm động học trên thép nhúng xác định tổn hao trọng lượng được sử dụng để đánh giá hợp chất sáng chế về hiệu quả của nó trong việc ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic ở nhiệt độ 290°C trong điều kiện động học.

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

1. Nồi hấp có kiểm soát nhiệt độ
2. Mẫu thép cacbon CS 1010 để xác định tổn hao trọng lượng được cân sẵn với kích thước 76mm x 13mm x 1,6mm.
3. Các phương tiện quay mẫu, để tạo ra vận tốc ngoại vi trên 3m/giây.

Nguyên liệu:

1. Dầu hydrocacbon parafin (D – 130) được bổ sung axit naphtenic để có được trị số trung hòa axit xấp xỉ 2mg/KOH.
2. Khí nitơ trong môi trường bay hơi

Kẹp hai mẫu thép cacbon để xác định tổn hao trọng lượng đã được cân sẵn và thụ động hóa sẵn vào bộ phận quay của nồi hấp. Tiến hành thử nghiệm động học ở khoảng 290°C trong khoảng 4 giờ. Trong một thử nghiệm chỉ sử dụng mẫu thụ động và trong thử nghiệm khác mẫu thụ động được bổ sung thêm 30ppm sản phẩm. Sau khi thử nghiệm, lấy các mẫu ra, rửa bỏ dầu dư, loại bỏ sản phẩm ăn mòn dư khỏi bề mặt mẫu. Cân các mẫu và tính tốc độ ăn mòn theo mil/năm. Kết quả của thử nghiệm động học này được trình bày trong Bảng IV.

Trong Bảng IV, thực nghiệm số 2 chỉ sử dụng các mẫu thụ động, thực nghiệm số 3 sử dụng mẫu thụ động và bổ sung 30ppm chất phụ gia. Từ Bảng này có thể thấy rằng chỉ có các chất phụ gia của sáng chế cho hiệu quả bảo vệ vượt trội cả khi thụ động hóa.

Bảng IV Dữ liệu thử nghiệm động học

Số thứ tự thực nghiệm	Hợp chất	Liều lượng ppm (100%)	Liều lượng hiệu quả (ppm)	Tổn hao trọng lượng (mg)	Tốc độ ăn mòn (MPY)	Hiệu suất ức chế ăn mòn	Liều lượng thụ động hóa (ppm)
1	Mẫu trắng	--	--	7,5	37,5	--	--
2	Ví dụ 3a	--	--	0 0,2	0 1	100 97	200 100
3	Ví dụ 3a	30	15	0 0	0 0	100 100	200 100

Xu hướng kết vảy của các chất phụ gia theo sáng chế:

Xu hướng kết vảy của các chất phụ gia theo sáng chế được xác định bằng cách đun nóng một dung dịch 1% của chất phụ gia trong dầu ở khoảng 290°C trong khoảng 2 giờ. Các chất phụ gia ở Ví dụ 3a và 3b được thấy là không cho khói hoặc kết tủa chứng tỏ rằng không xảy ra sự kết vảy. Lượng không đáng kể chất kết tủa được thấy đối với Ví dụ 2a và 2b. Chất phụ gia 1 và 2 đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật (tham khảo chi tiết về chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật ở phần phân tích nhiệt) cho chất kết tủa nặng. Tributyl Phosphat khác sử dụng phổ biến làm chất phụ gia ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic cũng cho lượng khói bụi cao. Các kết quả trên chứng minh các ưu điểm của phosphat este polyme.

Phân tích tính ổn định nhiệt:

Các nghiên cứu về tính ổn định nhiệt được so sánh với các chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật là este 2 etyl hexyl phosphat, chất mà được điều chế bằng cách cho 2- Etyl Hexanol 73,34% theo khối lượng phản ứng với Phospho Pentoxit 26,66%

theo khối lượng, mà ở trong Bảng dưới đây được xác định là Giải pháp kỹ thuật 1, và được thấy là có hàm lượng phospho vào khoảng 11,5% theo khối lượng; và chất được điều chế bằng cách cho 2-Etyl Hexanol 64,72% theo khối lượng phản ứng với Phospho Pentoxit 35,28% theo khối lượng, mà ở trong Bảng dưới đây được xác định là Giải pháp kỹ thuật 2, và được thấy là có hàm lượng phospho khoảng 15,4% theo khối lượng, và các kết quả về tính ổn định nhiệt được đưa ra ở Bảng V dưới đây.

Bảng V : Phân tích nhiệt trọng

Sản phẩm	Phospho, %	Nhiệt độ (°C) khi tổn thất 50%	Lượng chất dư (%) tại 600°C
Giải pháp kỹ thuật 1	11,5	220	28,5632
Giải pháp kỹ thuật 2	15,4	192	36,9247
Ví dụ 2a	2,50	393	9,0379
Ví dụ 3a	2,28	384	5,9965
Ví dụ 2b	3,0	390	7,3786

Thử nghiệm phân tích nhiệt cho các chất phụ gia của sáng chế và các chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật được thực hiện trong Thiết bị phân tích nhiệt trọng Mettler Toledo. Mẫu với khối lượng đã biết được đun nóng trong thiết bị phân tích từ 30°C - 600°C với tốc độ 10°C/phút trong môi trường nitơ. Nhiệt độ mà tại đó xảy ra tổn hao trọng lượng của mẫu là 50% được hiểu như là sự biểu hiện về tính ổn định nhiệt. Khối lượng của chất dư thu được ở 600°C, và nhiệt độ tại đó tổn hao trọng lượng 50% được thể hiện trong Bảng V. Khối lượng chất dư 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 tắc nghẽn thiết bị trong quá trình thực tế.

Thảo luận về tính ổn định nhiệt:

Từ Bảng trên có thể thấy rằng hợp chất sáng chế (Ví dụ 2a đến Ví dụ 3a, Ví dụ 2b) nhiệt độ mà tổn hao trọng lượng là 50% thay đổi từ (393°C, 384°C đến 390°C) tương ứng. Các giá trị này cao hơn nhiều so với các chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật mà có giá trị chỉ đạt 220°C và 192°C. Những phát hiện này chỉ ra một cách rõ ràng về tính ổn định nhiệt cao hơn của các hợp chất sáng chế so với các hợp chất đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật.

Những người có trình độ trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hiểu rằng mong muốn có các chất phụ gia với tính ổn định nhiệt cao hơn bởi vì chúng sẽ không phân hủy thành các sản phẩm dễ bay hơi gây ra kết vảy và nhiễm bẩn vào các dòng khác. Ưu điểm khác của hợp chất ổn định nhiệt chính là chúng giữ được hiệu suất ức chế ăn mòn ở nhiệt độ cao hơn.

Dữ liệu trên chứng tỏ rõ ràng rằng dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este thực sự có tính ổn định nhiệt cao ở nhiệt độ cao so với phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este tương ứng.

Cũng có thể thấy rằng việc xử lý phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este bằng butylen oxit theo sáng chế dẫn đến sự giảm hàm lượng phospho và cả lượng chất dư ở 600°C.

Từ bảng trên cũng thấy rằng hợp chất sáng chế để lại lượng chất dư thấp hơn rất nhiều tại 600°C. Lượng dư thu được đối với hợp chất sáng chế (thực nghiệm 2a, 2b, 3b trong bảng trên) thấp hơn nhiều so với các chất phụ gia đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật [Giải pháp kỹ thuật 1 và Giải pháp kỹ thuật 2] mà giá trị của chúng là 28,5632 và 38,9247% (theo Bảng). Dữ liệu trên chỉ ra rõ ràng rằng hợp chất sáng chế sẽ có xu hướng phân hủy ít nhất ở các khu vực của buồng đốt.

Từ những phát hiện trên, dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este là sự lựa chọn thích hợp nhất của sáng chế.

Theo đó, có thể hiểu rõ ràng rằng các chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic, đặc biệt là dẫn xuất oxit ở sáng chế, và được điều chế theo sáng chế, các chất mà được thấy là có bản chất polyme có khả năng khắc phục các mặt hạn chế và các vấn đề đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Cũng như khi được chứng minh bằng các ví dụ đã được đề cập, chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic của sáng chế được thấy là có hiệu quả và có tính ổn định nhiệt ở nhiệt độ cao. Các chất ức chế này được thấy là không bị phân hủy và kết lắng ở bề mặt kim loại của bình phản ứng/thiết bị chưng cất. Các chất ức chế được thấy là không gây kết vảy và các vấn đề liên quan khác, và do đó, chúng có khả năng xử lý

một cách hiệu quả dầu thô Ấn Độ, và dầu thô ở các nước như Trung Quốc, châu Phi và châu Âu mà không gây ra ăn mòn do sự có mặt của axit naphtenic.

Ngoài ra, chất ức chế ăn mòn của sáng chế cũng được thấy là có hiệu quả đối với những nồng độ có thể của axit naphtenic trong nguyên liệu mà cũng không gây ra những bất lợi liên quan.

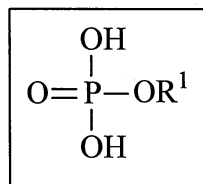
Hơn nữa, các thực nghiệm trên cũng chứng tỏ rằng chất ức chế, đặc biệt là dẫn xuất oxit ở sáng chế có tính axit thấp hơn và được thấy là không làm tăng tính axit của dòng nguyên liệu đang được xử lý, và được biết là có lượng phospho thấp hơn mà vẫn hiệu quả.

Có thể ghi nhận rằng hiệu quả của các chất ức chế này đã được kiểm tra đối với dầu thô chứa axit naphtenic, nhưng các chất này lại thích hợp đối với dầu thô có chứa axit naphtenic và các hợp chất lưu huỳnh.

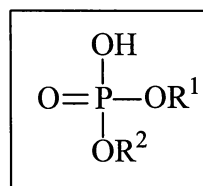
Rõ ràng từ phần trình bày trên đây thấy rằng sáng chế bao gồm các mục sau đây:

1. Chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic bao gồm phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu thô, hoặc dòng hydrocacbon chứa axit naphtenic, và có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C - 400°C.

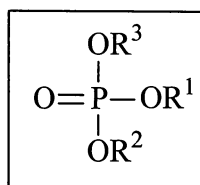
2. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 1, trong đó este này được chọn từ phosphat este polyme có một trong số các cấu trúc I, II hoặc III sau:



I



II

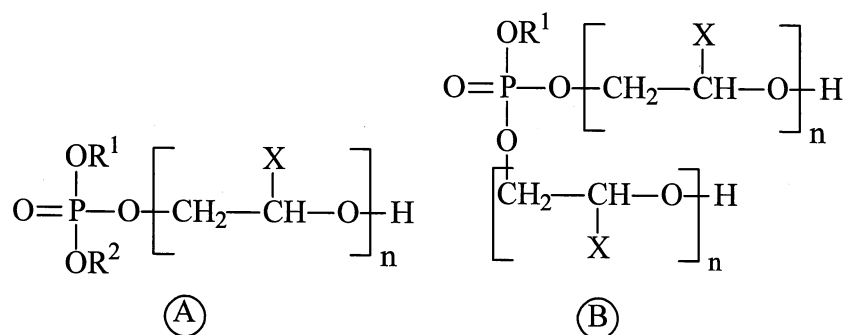


III

trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 , R^2 và R^3 là polyisobutylen succinat este có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 - 10.000 dalton.

3. Chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic bao gồm dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu thô, hoặc dòng hydrocacbon chứa axit naphtenic, và có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C - 400°C.

4. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 3, trong đó dẫn xuất oxit này được chọn từ phosphat este polyme có một trong số các cấu trúc A hoặc B dưới đây:



trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 và R^2 là polyisobutylen succinat este có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 - 10.000 dalton;

X là H, CH_3 hoặc C_2H_5 ; và

n nằm trong khoảng từ 1 đến 20.

5. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất ức chế này có tính ổn định nhiệt vào khoảng 50% tổn hao trọng lượng khi được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng trong khoảng nhiệt độ từ 350°C - 400°C, độ axit nằm trong khoảng từ 1mg KOH/g đến 80mg KOH/g khi

được xác định bằng cách chuẩn độ các mẫu với KOH trong rượu thông thường, và hàm lượng phospho nằm trong khoảng từ 2% đến 5% chất ức chế.

6. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất ức chế này được điều chế bằng cách cho polyisobutylen succinic anhydrit [PIBSA] phản ứng với glycol để tạo thành polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy, este này khi được cho phản ứng với phospho pentoxit tạo ra phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

7. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 6, trong đó glycol này được chọn từ mono-glycol, glycol béo, aryl glycol, di-glycol, và di-glycol béo, aryl di-glycol, cụ thể là mono-glycol, glycol béo, aryl glycol, cụ thể hơn là etylen glycol.

8. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 6 hoặc 7, trong đó glycol và PIBSA này được cho vào với tỉ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:0,4 mol đến 1:1 mol.

9. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 6, trong đó phospho pentoxit này và polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy này được cho phản ứng với tỉ lệ của P_2O_5 với polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy là 0,01 đến 4 mol P_2O_5 trên 1 mol polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy.

10. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 6, trong đó PIBSA này được điều chế bằng cách cho polyisobutylen hoạt tính cao phản ứng với với anhydrit maleic.

11. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 10, trong đó polyisobutylen hoạt tính cao này được cho phản ứng với anhydrit maleic sau khi đưa vào với tỷ lệ mol polyisobutylen : anhydrit maleic nằm trong khoảng từ 1:0,5 đến khoảng 1:1.

12. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 3 hoặc 4, trong đó dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este này được điều chế bằng cách cho phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este ở điểm 1 hoặc 2 phản ứng với hợp chất oxiran tạo ra dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

13. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 12, trong đó hợp chất oxiran này được chọn từ etylen oxit, propylen oxit và butylen oxit, hợp chất oxiran tốt hơn là butylen oxit, tốt hơn nữa là 1,2 butylen oxit.

14. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 12 hoặc 13, trong đó chất ức chế này có tính ổn định nhiệt vào khoảng 50% tổn hao trọng lượng khi được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng trong khoảng nhiệt độ từ 350°C - 400°C, và độ axit nằm trong khoảng từ 1mg KOH/g - 20mg KOH/g khi được xác định bằng cách chuẩn độ các mẫu với các mẫu KOH trong rượu thông thường và hàm lượng phospho nằm trong khoảng từ 1% - 5% hàm lượng chất ức chế.

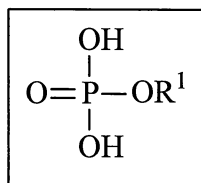
15. Phương pháp ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trên bề mặt kim loại của các thiết bị công nghệ xử lý dòng chứa axit naphtenic trong bình phản ứng bao gồm các bước sau:

- a) đun nóng dòng chứa axit naphtenic để cho bay hơi một phần dòng này;
- b) cho hơi của dòng này đi lên trong cột chưng cất;
- c) ngưng tụ một phần hơi của dòng này qua cột chưng cất để tạo ra sản phẩm chưng cất;
- d) bổ sung vào sản phẩm chưng cất một lượng đủ chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic để thực hiện việc ức chế ăn mòn do axit naphtenic;
- e) cho sản phẩm chưng cất chứa chất ức chế axit naphtenic tiếp xúc với gần như toàn bộ bề mặt kim loại của thiết bị chưng cất để hình thành lớp màng bảo vệ trên đó, nhờ vậy mà bề mặt trên được ức chế ăn mòn;

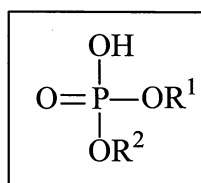
trong đó phương pháp trên khác biệt ở việc bổ sung hàm lượng thành phần ức chế ăn mòn của chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic này mà được chọn từ phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este và dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

16. Phương pháp theo điểm 15, trong đó hàm lượng thành phần ức chế ăn mòn của chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic này nằm trong khoảng từ 1 - 2000ppm.

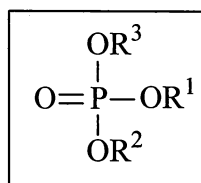
17. Phương pháp theo điểm 15, trong đó phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este này được chọn từ các hợp chất có một trong số các cấu trúc I, II hoặc III sau:



I



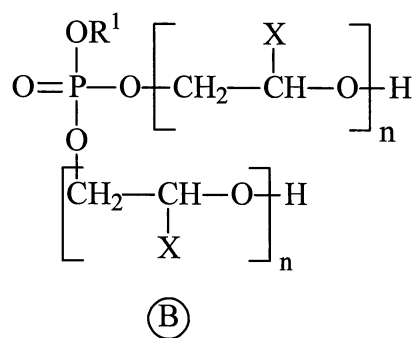
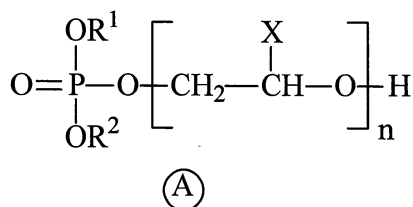
II



III

trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 , R^2 và R^3 là polyisobutylen succinat este có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 - 10.000 dalton.

18. Phương pháp theo điểm 15, trong đó dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este này được chọn từ các hợp chất có một trong số các cấu trúc A hoặc B sau:



trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 và R^2 là polyisobutylen succinat este có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 - 10.000 dalton;

X là H, CH_3 hoặc C_2H_5 ; và

n nằm trong khoảng từ 1 đến 20.

19. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 18, trong đó dòng này gồm có dầu thô, nguyên liệu thô, và các dòng hydrocacbon hoặc các phân đoạn của chúng.

20. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 19, trong đó chất ức chế này được bổ sung vào sản phẩm chưng cất mà sau đó được đưa trở lại bình phản ứng, hoặc là sản phẩm này tiếp xúc với các bề mặt kim loại bên trong bình phản ứng sao cho các bề mặt kim loại về cơ bản được bảo vệ khỏi sự ăn mòn do axit naphtenic.

21. Chất phụ gia phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este theo điểm 1 hoặc 2 được sử dụng làm chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu thô, hoặc các dòng hydrocacbon.

22. Chất phụ gia là dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este theo điểm 3 hoặc 4 được sử dụng làm chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu thô, hoặc các dòng hydrocacbon.

23. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic về cơ bản như được mô tả ở đây viện dẫn đến các ví dụ thực hiện sáng chế nêu trên.

24. Phương pháp ức chế ăn mòn do axit naphtenic về cơ bản như được mô tả ở đây viện dẫn đến các ví dụ thực hiện sáng chế nêu trên.

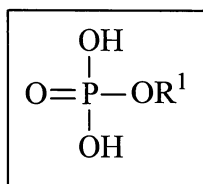
25. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic được sử dụng để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu, hoặc các dòng hydrocacbon về cơ bản như được mô tả ở đây viện dẫn đến các ví dụ thực hiện sáng chế nêu trên.

Trong các yêu cầu bảo hộ sau đây hoặc trong phần mô tả trước đó của sáng chế, trừ khi có yêu cầu khác do ngôn ngữ thể hiện hoặc ý nghĩa cần thiết, từ “bao

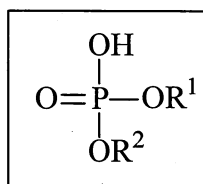
gồm” dưới dạng động từ ở ngôi số nhiều hoặc các dạng biến thể khác của nó được sử dụng theo ý nghĩa bao gồm, tức là để xác định rõ sự có mặt của các điểm đặc trưng nhưng không loại trừ được sự có mặt hoặc sự bổ sung của các dấu hiệu khác trong các phương án khác nhau của sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

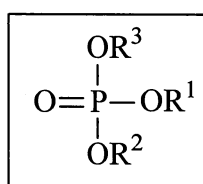
1. Chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic bao gồm phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu thô, hoặc dòng hydrocacbon chứa axit naphtenic, và có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C - 400°C.
2. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 1, trong đó este này được chọn từ phosphat este polyme có một trong số các cấu trúc I, II hoặc III sau:



I



II

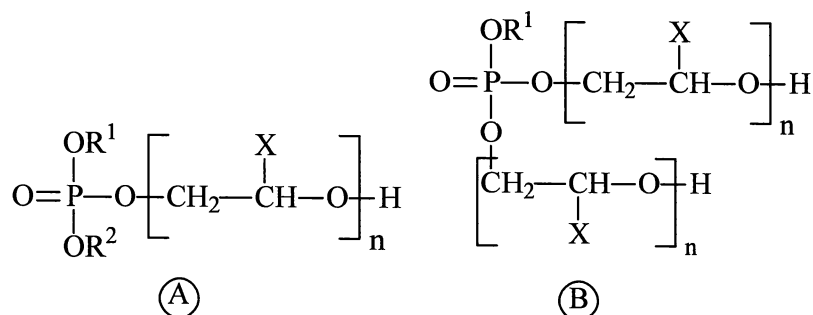


III

trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 , R^2 và R^3 là polyisobutylen succinat este có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 - 10.000 dalton.

3. Chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic bao gồm dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este để ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trong dầu thô, nguyên liệu thô, hoặc dòng hydrocacbon chứa axit naphtenic, và có tính ổn định nhiệt cao hơn ở nhiệt độ cao nằm trong khoảng từ 200°C - 400°C.

4. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 3, trong đó dẫn xuất oxit này được chọn từ các phosphat este polyme có một trong số các cấu trúc A hoặc B dưới đây:



trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 và R^2 là este polyisobutylen succinat có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 - 10.000 dalton;

X là H, CH_3 hoặc C_2H_5 ; và

n nằm trong khoảng từ 1 đến 20.

5. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó chất ức chế này có tính ổn định nhiệt vào khoảng 50% tổn hao trọng lượng khi được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng trong khoảng nhiệt độ từ 350°C - 400°C , độ axit nằm trong khoảng từ 1mg KOH/g đến 80mg KOH/g khi được xác định bằng cách chuẩn độ các mẫu với KOH trong rượu thông thường, và hàm lượng phospho nằm trong khoảng từ 2% đến 5% chất ức chế.

6. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 1 hoặc 2, trong đó chất ức chế này được điều chế bằng cách cho polyisobutylen succinic anhydrit [PIBSA] phản ứng với glycol để tạo thành polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy, este này khi được cho phản ứng với phospho pentoxit tạo ra phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

7. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 6, trong đó glycol này được chọn từ mono-glycol, glycol béo, aryl glycol, di-glycol, và di-glycol béo, và aryl di-glycol.

8. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 6 hoặc 7, trong đó glycol này được chọn từ mono-glycol, glycol béo, aryl glycol.

9. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8, trong đó glycol này là etylen glycol.
10. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 9, trong đó glycol và PIBSA này được cho vào với tỉ lệ mol nằm trong khoảng từ 1:0,4 mol đến 1:1 mol.
11. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 6, trong đó phospho pentoxit này và polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy này được cho phản ứng với tỉ lệ của P_2O_5 với polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy là 0,01 đến 4 mol P_2O_5 với 1 mol polyisobutylen succinat este có đầu cuối là nhóm hydroxy.
12. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 6, trong đó PIBSA này được điều chế bằng cách cho polyisobutylen hoạt tính cao phản ứng với với anhydrit maleic.
13. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 12, trong đó polyisobutylen hoạt tính cao này được cho phản ứng với anhydrit maleic sau khi đưa vào với tỷ lệ mol polyisobutylen : anhydrit maleic nằm trong khoảng từ 1:0,5 đến 1:1.
14. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 3 hoặc 4, trong đó dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este này được điều chế bằng cách cho phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este ở điểm 1 hoặc 2 phản ứng với hợp chất oxiran tạo ra dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.
15. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 14, trong đó hợp chất oxiran này được chọn từ etylen oxit, propylen oxit và butylen oxit.
16. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 14 hoặc 15, trong đó hợp chất oxiran này là butylen oxit.
17. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 14 đến 16, trong đó hợp chất oxiran này là 1,2 butylen oxit.
18. Chất ức chế ăn mòn do naphtenic theo điểm 14 hoặc 15, trong đó chất ức chế này có tính ổn định nhiệt vào khoảng 50% tổn hao trọng lượng khi được xác định bằng

phương pháp phân tích nhiệt trọng trong khoảng nhiệt độ từ 350°C - 400°C, và độ axit nằm trong khoảng từ 1mg KOH/g - 20mg KOH/g khi được xác định bằng cách chuẩn độ các mẫu với các mẫu KOH trong rượu thông thường và hàm lượng phospho nằm trong khoảng từ 1% - 5% hàm lượng chất ức chế.

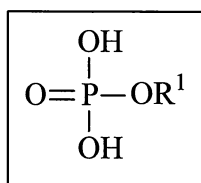
19. Phương pháp ức chế sự ăn mòn do axit naphtenic trên bề mặt kim loại của các thiết bị công nghệ xử lý dòng chứa axit naphtenic trong bình phản ứng bao gồm các bước sau:

- a) đun nóng dòng chứa axit naphtenic để cho bay hơi một phần của nó;
- b) cho hơi của dòng này đi lên trong cột chưng cất;
- c) làm ngưng tụ một phần hơi của dòng này qua cột chưng cất để tạo ra sản phẩm chưng cất;
- d) bổ sung vào sản phẩm chưng cất một lượng đủ chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic để đạt được sự ức chế ăn mòn do axit naphtenic; và
- e) cho sản phẩm chưng cất chứa chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic tiếp xúc với gần như toàn bộ bề mặt kim loại của thiết bị chưng cất để hình thành lớp màng bảo vệ trên đó, nhờ vậy mà bề mặt trên được ức chế sự ăn mòn;

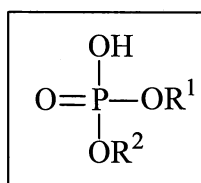
trong đó phương pháp này khác biệt ở việc bổ sung hàm lượng thành phần ức chế ăn mòn của chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic này mà được chọn từ phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este và dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este.

20. Phương pháp theo điểm 19, trong đó hàm lượng thành phần ức chế ăn mòn của chất ức chế ăn mòn do axit naphtenic này nằm trong khoảng từ 1 - 2000ppm.

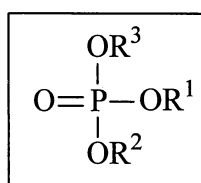
21. Phương pháp theo điểm 19, trong đó phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este này được chọn từ các hợp chất có một trong số các cấu trúc I, II hoặc III sau:



I



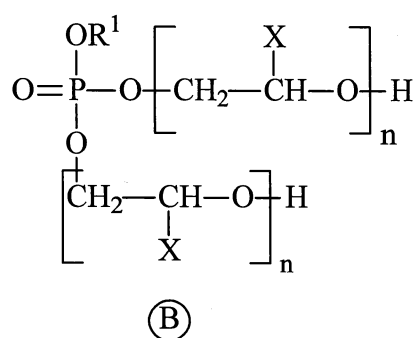
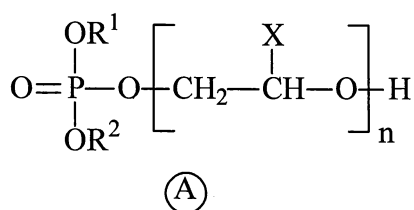
II



III

trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 , R^2 và R^3 là este polyisobutylen succinat có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 - 10.000 dalton.

22. Phương pháp theo điểm 19, trong đó dẫn xuất oxit của phosphat este polyme của polyisobutylen succinat este này được chọn từ các hợp chất có một trong số các cấu trúc A hoặc B sau:



trong đó ít nhất một trong số các nhóm R^1 và R^2 là este polyisobutylen succinat có đầu cuối hydroxy có trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 800 - 10.000 dalton;

X là H, CH_3 hoặc C_2H_5 ; và

n nằm trong khoảng từ 1 đến 20.

23. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 22, trong đó dòng này gồm có dầu thô, nguyên liệu thô, các dòng hydrocacbon hoặc các phân đoạn của chúng.

24. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 19 đến 23, trong đó chất ức chế này được bổ sung vào sản phẩm chưng cất mà sau đó được đưa trở lại bình phản ứng, hoặc là sản phẩm này tiếp xúc với các bề mặt kim loại bên trong bình phản ứng sao cho các bề mặt kim loại về cơ bản được bảo vệ khỏi sự ăn mòn do axit naphthenic.