

NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH ỨC CHẾ QUÁ TRÌNH TẠO CẶN POLYMER XẢY RA TRONG QUÁ TRÌNH CHẾ BIẾN PYROCONDENSATE CỦA CÁC HỢP CHẤT TỔNG HỢP TỪ SULFATE LIGNIN

TS. Đàm Thị Thanh Hải¹, TS. Đỗ Chiếm Tài¹, GS.TSKH. A.F.Gogatov²

¹Đại học Dầu khí Việt Nam

²Viện Hóa hữu cơ - Viện Hàn lâm Khoa học Liên bang Nga

Tóm tắt

Các phản ứng nitroso hóa và azo hóa lignin là phương pháp hiệu quả để tổng hợp các hợp chất có hoạt tính ức chế cao từ sulfate lignin và sản phẩm của các phản ứng trên - nitrosolignin và azolignin - có hoạt tính cao trong việc kìm hãm quá trình tạo cặn bẩn polymer thường xảy ra dưới tác dụng của nhiệt độ cao từ các hợp chất chưa bão hòa có trong pyrocondensate (sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon). Trong điều kiện phòng thí nghiệm, ở nồng độ 0,03% khối lượng (300ppmw) - nồng độ chất ức chế thường được sử dụng trong quy mô công nghiệp - hiệu quả ức chế quá trình tạo cặn polymer của nitrosolignin và azolignin tương ứng đạt 43% và 46%, cao hơn 2 lần so với hiệu quả ức chế của sulfate lignin ban đầu. Kết quả thực nghiệm cho thấy, việc đưa các nhóm chức mới vào cấu trúc lignin là hướng đi mới và hiệu quả để cải biến sulfate lignin và điều chế các chất ức chế quá trình polymer hóa hiệu quả cao cho các nhà máy sản xuất monomer hoặc cho quá trình ổn định các sản phẩm xăng.

Từ khóa: Chất ức chế, polymer hóa, nhiệt phân hydrocarbon, dẫn xuất adamantylphenol.

1. Giới thiệu

Phản ứng polymer hóa các hợp chất chưa bão hòa (các monomer) có ý nghĩa hết sức quan trọng trong công nghệ hóa học, đặc biệt là lĩnh vực sản xuất chất dẻo và nhựa. Tuy nhiên, phản ứng này cũng gây ra những hạn chế nhất định. Ví dụ, trong quá trình chế biến, bảo quản và vận chuyển monomer dưới tác dụng của nhiệt độ thường xảy ra phản ứng polymer hóa các hợp chất chưa bão hòa không bền nhiệt. Quá trình này sẽ tạo thành cặn bẩn polymer lắng đọng trên bề mặt của các đĩa chưng cất, bám trên bề mặt làm việc của các thiết bị gia nhiệt và đường ống, làm thất thoát các monomer... làm giảm hiệu suất làm việc của dây chuyền công nghệ nói riêng và hiệu quả sản xuất của nhà máy nói chung.

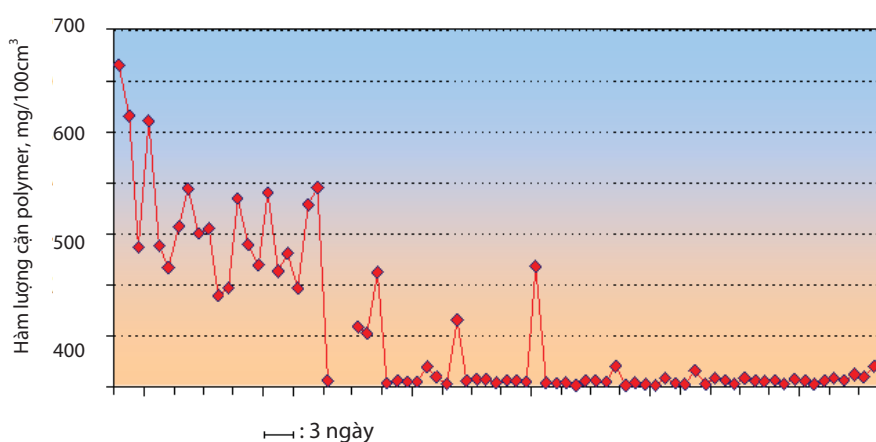
Hiện nay, phương pháp hiệu quả nhất để ngăn chặn quá trình tạo cặn bẩn polymer là sử dụng các chất ức chế polymer hóa - polymerisation inhibitors (gọi là chất ức chế). Theo nghiên cứu [1], các hợp chất dạng phenol đang được sử dụng rộng rãi trên thị trường do có hoạt tính ức chế cao; sử dụng được trong môi trường có hoặc không có oxy; ít độc hại và có tính công nghệ cao hơn các chất ức chế thuộc các nhóm chất khác (như nitroxyl radicals, các hợp chất chứa lưu huỳnh và nitơ); các sản phẩm chuyển hóa thứ cấp trong một số trường hợp có khả năng cho hiệu quả ức chế cao hơn hợp chất phenol ban đầu.

Quá trình khảo sát thực nghiệm hàm lượng cặn bẩn polymer tạo thành trong hỗn hợp hydrocarbon lỏng (C_5^+) tại tháp chưng cất K-27 của dây chuyền tinh luyện sản phẩm nhiệt phân phân đoạn xăng của Nhà máy Lọc dầu Angarsk, Liên bang Nga [2] cho thấy khi sử dụng chất ức chế hiệu quả cao 4-tert-butylpyrocatechol (TBPC) (Hình 4) thì hàm lượng cặn polymer giảm đáng kể theo thời gian sử dụng (Hình 2).

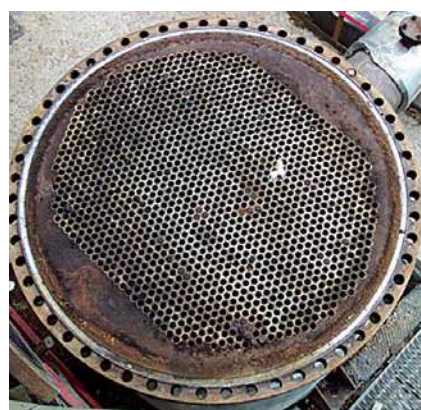
Quá trình kiểm tra tình trạng hoạt động của các thiết bị tháp chưng cất K-27 cho thấy, khi sử dụng chất ức chế hiệu quả dạng phenol bề mặt đĩa chưng cất gần như không bị làm bẩn bởi cặn polymer (Hình 3). Kết quả khảo sát định kỳ đã chứng minh hoạt tính ức chế cao và vai trò quan trọng của các chất ức chế dạng phenol.



Hình 1. Cặn bẩn polymer lắng đọng trên bề mặt đĩa tháp chưng cất



Hình 2. Sự thay đổi hàm lượng polymer tạo thành trong pyrocondensate tại tháp chưng cất K-27 theo thời gian



Hình 3. Bề mặt đĩa tháp chưng khí sử dụng chất ức chế hiệu quả TBPC

Hiện nay, việc lựa chọn chất ức chế dựa trên nhiều yếu tố như: hoạt tính ức chế, giá nguyên liệu để sản xuất chất ức chế và khả năng tài chính của nhà máy... Các đánh giá kinh tế nội bộ của Nhà máy Lọc hóa dầu Angarsk (Liên bang Nga) trong gần 40 năm qua cho thấy, chi phí để mua chất ức chế chiếm một khoản không nhỏ (khoảng 6% chi phí sản xuất monomer). Các chất ức chế đang được sử dụng trong nhà máy tuy có hiệu quả cao nhưng cũng có nhược điểm như: giá thành cao, giá không ổn định, phụ thuộc vào nhà cung cấp do được nhập khẩu chủ yếu từ Pháp, Italia... Điều này gây ảnh hưởng đáng kể đến kế hoạch sản xuất của nhà máy và sức cạnh tranh của các sản phẩm.

Việc nghiên cứu để tự sản xuất, mở rộng và tìm nguồn nguyên liệu giá rẻ (từ sản phẩm phụ của chính nhà máy, từ chất phế thải của các nhà máy lân cận) phục vụ sản xuất chất ức chế là hướng đi rất quan trọng ảnh hưởng lớn đến hoạt động sản xuất của nhà máy trong thời gian tới. Kết quả nghiên cứu [3] cho thấy cần phải tiếp tục nghiên cứu các phương pháp hiệu quả để điều chế các hợp chất có hoạt tính ức chế cao từ nguồn nguyên liệu rẻ sulfate lignin - chất thải của dây chuyền sản xuất giấy và cellulose.

Trong bài viết này, nhóm tác giả trình bày kết quả nghiên cứu hướng nâng cao hiệu quả ức chế của các hợp chất dạng guaiacol (các hợp chất mẫu) và kết quả đánh giá thực nghiệm hoạt tính ức chế của các hợp chất tổng hợp từ sulfate lignin theo hướng trên.

2. Thực nghiệm

2.1. Mục đích và đối tượng nghiên cứu

- Để nghiên cứu và tìm ra giải pháp tổng hợp các chất ức chế hiệu quả cao từ sulfate lignin, nhóm tác giả đã

Bảng 1. Các hợp chất chưa bão hòa chủ yếu trong pyrocondensate K-27, % khối lượng

Thành phần	Hàm lượng cấu tử, % khối lượng
Isoprene	0,53
Cyclopentene	0,85
3-ethyl-pentene-1	16,70
Hexene	0,76
Hexadiene	0,97
Cyclohexene	0,31
Stirene	7,05
Dicyclohexadiene	4,21
cis-Pentene	0,09
trans-Pentene	0,15
2-metyl-butene-2	0,04

nghiên cứu hoạt tính ức chế của một số hợp chất phenol mẫu dạng guaiacol - 2-methoxyphenol, 4-methoxyphenol - có cấu trúc tương tự cấu trúc đơn vị của sulfate lignin.

- Từ kết quả nghiên cứu trên hai hợp chất mẫu, nhóm tác giả đã nghiên cứu và sử dụng các phương pháp cải biến hóa học thích hợp để nâng cao hiệu quả các chất ức chế tổng hợp từ lignin. Sulfate lignin nguyên liệu được chiết tách từ chất thải của Tổ hợp sản xuất giấy và cellulose Baikal (Tp. Irkutsk, Liên bang Nga).

- Nhóm tác giả đã sử dụng phân đoạn hydrocarbon lỏng tại tháp chưng cất số 27 của dây chuyền công nghệ chế biến sản phẩm nhiệt phân hỗn hợp hydrocarbon của Nhà máy Angarsk (gọi tắt là pyrocondensate K-27 hay K-27) làm đối tượng nghiên cứu để tiến hành quá trình đánh giá thực nghiệm hoạt tính ức chế của các hợp chất được sử dụng trong nghiên cứu này. Quá trình đánh giá hoạt tính của các hợp chất trên được thực hiện trong phòng thí nghiệm ở điều kiện tương tự điều kiện sản xuất thực tế của Nhà máy Angarsk.

Bảng 2. Thành phần phân đoạn pyrocondensate

Nhiệt độ chưng cất (°C)	% thể tích pyrocondensate K-27									
Bắt đầu sôi	10	20	30	40	50	60	70	80	90	97,5
49	82	82,5	86,5	88,5	93	93,5	100	118	149	185

- Thành phần của pyrocondensate K-27 được Trung tâm nghiên cứu khoa học của Nhà máy Angarsk cung cấp (Bảng 1 - 3). Thành phần của pyrocondensate được xác định bằng phương pháp sắc ký khối phổ trên máy Hewlett Packard - 5MS, với việc sử dụng cơ sở dữ liệu của Nhà máy Lọc hóa dầu Angarsk. Thành phần phân đoạn được nghiên cứu bằng phương pháp xác định thành phần phân đoạn của các sản phẩm dầu trên máy "APH-ЛАБ-03".

2.2. Phương pháp tổng hợp nitrosolignin và azolignin từ sulfate lignin

2.2.1. Hóa chất

Hai hợp chất mẫu guaiacol: 2-methoxyphenol (I) và 4-methoxyphenol (II) có công thức phân tử C₇H₈O₂ là các tinh thể không màu, có mùi đặc trưng, có độ tinh khiết 99,5%, được sản xuất tại Liên bang Nga.

2.2.2. Tổng hợp nitrosolignin và azolignin từ sulfate lignin

Sulfate lignin nguyên liệu không tan trong nước, tan kém trong rượu, ethylacetate và nhiều dung môi hữu cơ khác. Để hòa tan lignin, dung dịch NaOH thường được sử dụng (NaOH sẽ tác dụng với nhóm -OH trong lignin và tạo thành sản phẩm dạng phenolate natrium tan rất tốt trong nước) [4].

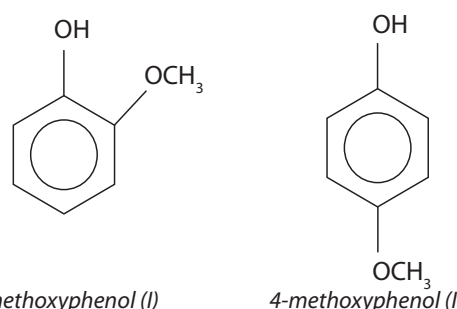
- Tổng hợp nitrosolignin: Cho vào bình cầu dung tích 250cm³ hỗn hợp 3,6g lignin (0,02mol) và 20cm³ dung dịch NaOH 1M. Cho thêm 50cm³ nước cất và hòa tan hỗn hợp trên. Sau đó, cho tiếp vào hỗn hợp 1,38g (0,02mol) muối NaNO₂ và lắc đều. Cho thêm acid HCl vào hỗn hợp để dung dịch có pH trong khoảng 3 - 4. Hỗn hợp được khuấy đều và giữ ở nhiệt độ từ 2 - 4°C trong 1 giờ (phản ứng được thực hiện trong bình phản ứng kín, đảm bảo không có sự tham gia của oxy). Sau 1 giờ phản ứng, sản phẩm nitrosolignin được lọc ra khỏi hỗn hợp, rửa bằng nước đến môi trường trung tính và làm khô bằng chân không đến khối lượng không đổi. Hiệu suất (tính theo lignin) của nitrosolignin đạt 94,6% khối lượng.

- Tổng hợp azolignin: quá trình tổng hợp được thực hiện qua 2 bước:

+ Điều chế muối diazonium aniline: Hòa tan 1mmol aniline với 3cm³ dung dịch acid HCl 1M, cho thêm 0,2cm³ dung dịch KBr 1M. Giữ nhiệt độ phản ứng của hỗn hợp

Bảng 3. Một số tính chất khác của pyrocondensate K-27

Tính chất	Pyrocondensate K-27
Chỉ số iodine, g I ₂ /100g pyrocondensate	80
Khối lượng phân tử trung bình	95
Thành phần nhóm	Chủ yếu là phân đoạn C ₆ -C ₁₀



Hình 4. Hai hợp chất mẫu được sử dụng trong đề tài nghiên cứu

trên từ 0 - 2°C trong vòng 1,5 giờ rồi từ từ cho tiếp 1,5cm³ dung dịch NaNO₂ 1M... Sau 30 phút, hỗn hợp trên được trung hòa bằng 1cm³ dung dịch urea 4M; sau đó cho thêm nước vào hỗn hợp trên để đạt được thể tích 100cm³.

+ Tổng hợp azolignin: Hòa tan 1mmol sulfate lignin vào 20cm³ dung dịch NaOH 0,1N, cho thêm 0,4mmol muối diazonium aniline (vừa điều chế được theo phương pháp trên) vào dung dịch và điều chỉnh độ pH của dung dịch về 8,5 - 9,5 (để tránh các phản ứng phụ). Sau 2,5 giờ xử lý hỗn hợp trên bằng acid HCl loãng và đưa pH = 2. Lọc sản phẩm azolignin tạo thành trong dung dịch, rửa sản phẩm kết tủa bằng nước đến khi đạt môi trường trung tính và làm khô bằng P₂O₅. Hiệu suất (tính theo lignin) của azolignin đạt 92,4% khối lượng.

2.3. Phương pháp đánh giá hoạt tính ức chế

2.3.1. Phương pháp xác định khối lượng cặn polymer tạo thành trong quá trình gia nhiệt pyrocondensate

Quá trình đánh giá hoạt tính của các chất ức chế được thực hiện trên máy "ΠOC-77M" theo "Phương pháp xác định hàm lượng nhựa theo Budarov" [5]. Phương pháp này đã được chuẩn hóa và áp dụng để đánh giá chất lượng các sản phẩm trung gian trong tổ hợp Nhà máy lọc dầu và sản xuất polymer. Các thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện tương tự điều kiện sản xuất tại Nhà máy Angarsk.

Các bước thực hiện và phương pháp xác định hiệu quả ức chế đã được nhóm tác giả trình bày trong nghiên cứu [6]. Hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa được tính theo công thức:

$$E(\%) = \frac{C_o - C_i}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó C_i và C_o là khối lượng cặn polymer tạo thành tương ứng trong mẫu thử có chất ức chế và không có chất ức chế.

2.3.2. Phương pháp xác định chỉ số iodine của pyrocondensate

Chỉ số iodine của pyrocondensate được xác định theo Tiêu chuẩn ГОСТ 2070-82 "Phương pháp xác định chỉ số iodine và hàm lượng của hydrocarbon không bão hòa" [7] của Liên bang Nga. Phương pháp này được sử dụng để xác định chỉ số iodine và hàm lượng của hydrocarbon không bão hòa trong xăng, nhiên liệu diesel và các sản phẩm nhẹ khác.

Phương pháp này được thực hiện bằng cách hòa dung dịch rượu của iodine vào sản phẩm dầu (xăng, pyrocondensate, nhiên liệu diesel và các sản phẩm khác). Sau đó tiến hành quá trình chuẩn độ bằng dung dịch sodium thiosulfate (natri thiosulfate) để xác định hàm lượng iodine tự do (chưa phản ứng với liên kết bội) và khối lượng iodine (tính bằng gam) đã tham gia phản ứng với các liên kết bội có trong 100g sản phẩm dầu.

Chỉ số iodine (Z) của pyrocondensate được tính theo công thức:

$$Z = \frac{100 \times (V_1 - V_2) \times 0,012692 \times F}{m} \quad (2)$$

Trong đó:

V_1 : Lượng dung dịch natri thiosulfate dùng để chuẩn độ iodine trong thí nghiệm không có pyrocondensate (ml);

V_2 : Lượng dung dịch natri thiosulfate dùng để chuẩn độ iodine trong thí nghiệm với mẫu pyrocondensate (ml);

Hệ số F: Đối với natri thiosulfate nồng độ 0,1N hệ số F có giá trị là 1;

m: Khối lượng pyrocondensate có trong mẫu nghiên cứu;

0,012692: Lượng iodine có trong 1ml dung dịch natri thiosulfate 0,1N.

Chỉ số iodine của pyrocondensate là giá trị trung bình của chỉ số tính được từ 4 thí nghiệm song song và được làm tròn đến 1 chữ số sau dấu phẩy.

Theo phương pháp chỉ số iodine, hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa được tính theo công thức:

$$E(\%) = \frac{(Z_{130,(2)} - Z_{130,(1)})}{(Z_{20} - Z_{130,(1)})} \times 100 \quad (3)$$

Trong đó:

$Z_{130,(1)}$ và $Z_{130,(2)}$: Chỉ số iodine của pyrocondensate sau khi gia nhiệt ở nhiệt độ 130°C tương ứng với trường hợp không sử dụng chất ức chế và sử dụng chất ức chế;

Z_{20} : Chỉ số iodine của pyrocondensate trước khi gia nhiệt (ở nhiệt độ phòng 20°C) khi không sử dụng chất ức chế.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu hoạt tính ức chế của các hợp chất phenol dạng guaiacol và phương pháp nâng cao hoạt tính của chúng

Trong sulfate lignin, cấu trúc dạng guaiacol (Hình 5a) là cấu trúc cơ sở. Hoạt tính ức chế của cấu trúc này sẽ quyết định hoạt tính ức chế của lignin. Kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy hoạt tính ức chế của sulfate lignin rất thấp và giá trị tối đa chỉ đạt 26 - 28% [3].

Theo nghiên cứu [8, 9], trong môi trường không có oxy hoạt tính ức chế của các hợp chất dạng phenol nói chung sẽ tỷ lệ thuận với khả năng cho nguyên tử hydro của nhóm phenolic hydroxyl (OH) để kết hợp với gốc tự do R• (sinh ra từ các monomer dưới tác dụng của nhiệt độ cao):



Các chất ức chế có hiệu quả càng cao thì quá trình (4) xảy ra càng nhanh ngay từ khi mới xuất hiện các gốc tự do R• đầu tiên trong môi trường phản ứng. Nhóm tác giả nhận định lignin có hoạt tính ức chế thấp do các cấu trúc guaiacol gặp khó khăn trong việc thực hiện phản ứng (4) bởi chúng có liên kết hydro nội phân tử tương đối bền giữa nhóm OH và nhóm OCH₃ (Hình 5b). Sự hình thành liên kết hydro nội phân tử trong các hợp chất phenol có cấu trúc như trên được trình bày chi tiết trong nghiên cứu [10, 11]. Liên kết hydro nội phân tử tương đối bền đã làm giảm khả năng bẻ gãy liên kết O-H và cản trở sự "thoát" ra của gốc tự do H• để tham gia phản ứng với gốc tự do R• theo sơ đồ (4).

Để làm sáng tỏ nhận định trên, nhóm tác giả đã tiến hành đánh giá hoạt tính ức chế (trong điều kiện hoàn toàn tương tự với điều kiện đánh giá hoạt tính ức chế của sulfate lignin) của các hợp chất có cấu trúc dạng

guaiacol (có liên kết hydro nội phân tử) và các hợp chất không có liên kết hydro nội phân tử. Nhóm tác giả đã sử dụng mẫu thử là hai hợp chất 2-methoxyphenol và 4-methoxyphenol. Hoạt tính ức chế của hai hợp chất này trên pyrocondensate K-27 được đánh giá theo phương pháp đã trình bày ở mục 2.3.1 (Hình 6 - 7).

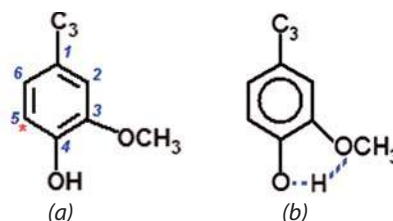
Khi không sử dụng chất ức chế, sau thời gian gia nhiệt ở nhiệt độ $(130 \pm 2)^\circ\text{C}$, một lượng lớn (~325mg) cặn polymer tạo thành trong pyrocondensate K-27. Tuy nhiên, khi sử dụng hợp chất 2-methoxyphenol trong vai trò chất ức chế với nồng độ từ 0,01 - 0,05% so với khối lượng của pyrocondensate thì lượng cặn bẩn giảm xuống còn 234 - 272mg. Khi sử dụng hợp chất 4-methoxyphenol, lượng cặn bẩn giảm xuống còn 194 - 253mg (Hình 6).

Hiệu quả kìm hãm quá trình tạo cặn bẩn polymer khi sử dụng các hợp chất trên trong vai trò chất ức chế với các nồng độ khác nhau được tính theo công thức (1) và thể hiện trên Hình 7.

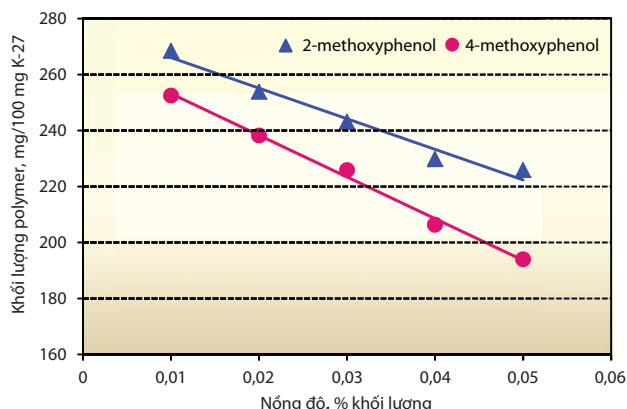
Kết quả Hình 7 cho thấy, hợp chất 2-methoxyphenol (có cấu trúc dạng guaiacol) có hiệu quả ức chế rất thấp, cụ thể với nồng độ từ 0,01 - 0,05%, hiệu quả ức chế quá trình tạo cặn polymer chỉ đạt 17 - 29%. Khi sử dụng 4-methoxyphenol cũng với nồng độ trên, hiệu quả ức chế quá trình tạo cặn polymer đã tăng lên và đạt 22 - 40%.

Sự chênh lệch về hiệu quả ức chế giữa 2-methoxyphenol và 4-methoxyphenol có thể giải thích dựa vào cấu trúc của chúng. Trong phân tử 2-methoxyphenol, hai nhóm chức -OH và -OCH₃ ở cạnh nhau nên xuất hiện liên kết hydro nội phân tử bền (Hình 8a), do đó làm giảm khả năng cho gốc tự do H• khi tương tác với gốc R• (sinh ra từ các monomer có trong pyrocondensate dưới tác dụng của nhiệt độ). Ngược lại, trong phân tử 4-methoxyphenol, nhóm chức -OCH₃ nằm tương đối xa nhóm chức -OH nên không hình thành liên kết hydro nội phân tử (Hình 8b). Vì vậy, hiệu quả ức chế của hợp chất 4-methoxyphenol cao hơn hợp chất 2-methoxyphenol và được chứng minh bằng kết quả thực nghiệm.

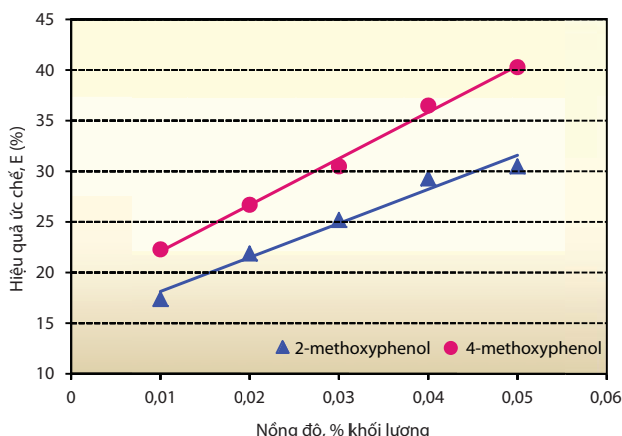
Từ kết quả trên, nhóm tác giả cho rằng để nâng cao hiệu quả ức chế của các hợp chất có cấu trúc dạng guaiacol nói chung và sulfate lignin nói riêng, cần phải thực hiện các phương pháp cải biến để phá vỡ liên kết hydro nội phân tử trong cấu trúc của chúng hoặc/và tạo ra một "trung tâm phản ứng" mới mà không tạo ra liên kết hydro nội phân tử. Một trong những phương pháp có thể được sử dụng là đưa một nhóm chức mới vào vị trí ortho- (so với nhóm chức -OH) của vòng thơm trong cấu



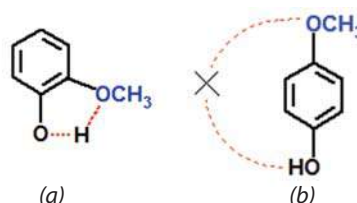
Hình 5. Công thức cấu tạo (a) và liên kết hydro nội phân tử (b) của cấu trúc guaiacol



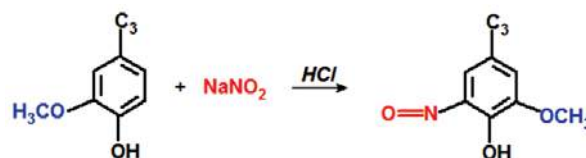
Hình 6. Hàm lượng cặn bẩn polymer tạo thành khi sử dụng các chất ức chế 2-methoxyphenol và 4-methoxyphenol



Hình 7. Hiệu quả ức chế của các hợp chất 2-methoxyphenol và 4-methoxyphenol xác định theo hàm lượng cặn bẩn polymer

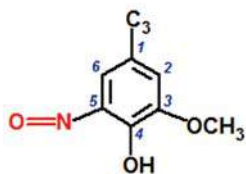


Hình 8. Liên kết hydro nội phân tử trong 2-methoxyphenol (a) và 4-methoxyphenol (b)

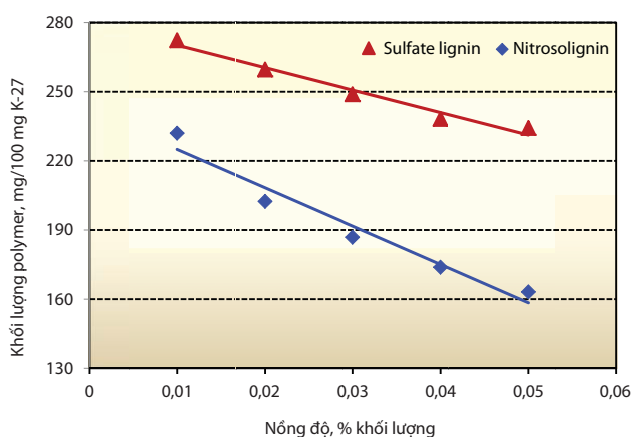


Hình 9. Sơ đồ phản ứng điều chế nitrosolignin

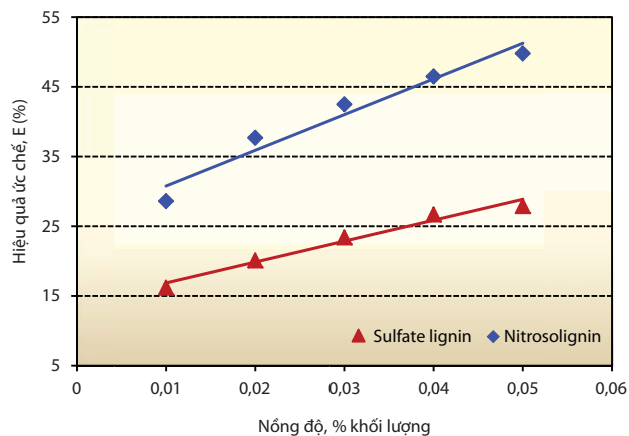
trúc guaiacol và chuyển “trung tâm phản ứng” từ nguyên tử H của nhóm chức -OH sang nhóm chức mới được đưa vào. Khi đó, liên kết hydro nội phân tử vốn tồn tại trong cấu trúc guaiacol có thể sẽ đồng thời bị phá vỡ.



Hình 10. Công thức cấu tạo



Hình 11. Hàm lượng cặn bản polymer tạo thành khi sử dụng sulfate lignin và nitrosolignin



Hình 12. Hiệu quả ức chế của sulfate lignin và nitrosolignin xác định theo hàm lượng cặn polymer

Bảng 4. Chỉ số iodine của pyrocondensate K-27 (sử dụng sulfate lignin và nitrosolignin làm chất ức chế)

		Nhiệt độ (°C)	Chỉ số iodine (Z) của pyrocondensate khi sử dụng chất ức chế với các nồng độ (% khối lượng) khác nhau				
			0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
Chất ức chế	KSD*	20**	80,0				
		130***	25,8				
	Sulfate lignin	130***	42,1	44,8	46,3	47,5	48,7
	Nitrosolignin	130***	49,0	53,5	56,9	58,5	60,5

KSD*: Chỉ số iodine của pyrocondensate xác định khi không sử dụng chất ức chế; **: Chỉ số iodine của pyrocondensate trước khi gia nhiệt
 ***: Chỉ số iodine của pyrocondensate sau khi gia nhiệt ở nhiệt độ 130°C

3.2. Nâng cao hoạt tính ức chế của sulfate lignin

So sánh cấu trúc của hợp chất 2-methoxyphenol và cấu trúc guaiacol của lignin cho thấy quá trình cải biến hóa học lignin bằng cách đưa thêm một nhóm chức mới vào vị trí ortho- (so với nhóm chức -OH) sẽ có tính chọn lọc cao vì trong vòng benzene vị trí C-3 (vị trí ortho-) và C-1 (vị trí para-) so với nhóm -OH đã bị thế bởi nhóm H₃CO- và mạch nhánh C₃ (Hình 5a). Do đó, cần chọn các tác nhân và điều kiện thích hợp sao cho phản ứng thế chủ yếu xảy ra ở vị trí nguyên tử carbon C-5 (C*) của vòng benzene.

Từ kết quả của nghiên cứu [12 - 15], nhóm tác giả cho rằng hiệu quả ức chế sẽ được tăng lên khi đưa các nhóm chức như nitroso (-NO), azo (-N = N-) và hydroxyl (-OH) do:

- + Các hợp chất nitroso thơm, pyrocatecol là những chất ức chế có hoạt tính cao [12, 14, 15];
- + Các hợp chất thơm chứa đồng thời hai nhóm chức -OH và -NO có khả năng tautomer hóa (tautomerisation) tạo thành các hợp chất dạng oxime-quinone có hoạt tính ức chế cao [12].

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tổng hợp hai hợp chất: nitrosolignin (đưa nhóm -NO) và azolignin (đưa nhóm -N = N-) vào vị trí C* (C-5) của vòng benzene trong cấu trúc lignin.

3.2.1. Nghiên cứu hoạt tính ức chế của nitrosolignin

Quá trình oxy hóa nhóm chức -OH và các mạch nhánh trong phân tử lignin dẫn đến sự tạo thành nhóm carboxyl -COOH thường làm giảm hoạt tính ức chế của sản phẩm điều chế được từ phản ứng [9]. Để tránh điều này, quá trình tổng hợp nitrosolignin được thực hiện trong bình kín để ngăn sự tiếp xúc của hỗn hợp phản ứng với oxy. Nitrosolignin được tổng hợp theo phương pháp đã trình bày ở mục 2.2.2. Sơ đồ phản ứng nitroso hóa sulfate lignin trong môi trường acid thể hiện trên Hình 9.

Hợp chất nitrosolignin có dạng tinh thể mịn, sau khi

tổng hợp đã được nghiên cứu bằng các phương pháp hóa lý khác nhau và có một số tính chất sau:

+ Màu sắc: màu nâu sẫm;

+ Thành phần nguyên tố (% khối lượng): C - 56,5, H - 5,3, O - 30,4, N - 7,8;

+ Tính tan: nitrosolignin tan kém trong pyrocondensate K-27 nhưng tan khá tốt trong rượu và các dung môi phân cực như dimethylsulfoxide (DMSO) và dimethylformamide (DMFA). So với sulfate lignin ban đầu, ở nhiệt độ phòng (~22 °C) độ tan của nitrosolignin trong rượu tăng lên ~2 lần;

+ Quang phổ hồng ngoại (KBr; ν , cm^{-1}): trên quang phổ hồng ngoại (IR) của nitrosolignin ghi nhận các peak đặc trưng của nhóm -NO tại 1.384cm^{-1} và 1.545cm^{-1} . Ngoài ra, trên phổ IR cũng ghi nhận được peak đặc trưng của nhóm -OH (liên kết trực tiếp với vòng benzene) tại $\sim 3.576\text{cm}^{-1}$;

+ Trên phổ NRM ^{13}C (CDCl_3): 148,92 (C-3), 134,97 (C-4), 144,62 (C-5 liên kết trực tiếp với nhóm -NO), 114,93 (C-2), 116,43 (C-6), 128,57 (tương ứng với C-1, do C-1 của vòng benzene thường liên kết trực tiếp với nhóm $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$);

+ Trên phổ NRM ^1H (CDCl_3): 5,99 (1H, OH), 6,85 (1H, C-2), 7,26 (1H, C-6), 3,83 (3H, OCH_3) và 3,85, 2,20 (H trong mạch nhánh liên kết với C-1 của vòng benzene).

Trong các hợp chất rượu chỉ có *n*-butanol được sử dụng làm dung môi trong quá trình ức chế phản ứng polymer hóa ở quy mô công nghiệp. Do nitrosolignin tan kém trong pyrocondensate nhưng tan tốt trong *n*-butanol nên nitrosolignin đã được hòa tan bằng *n*-butanol trước khi cho vào pyrocondensate K-27.

Hoạt tính ức chế của nitrosolignin được xác định theo hàm lượng cặn polymer (mục 2.3.1) và theo chỉ số iodine (mục 2.3.2) ở điều kiện phòng thí nghiệm (Hình 11 - 14).

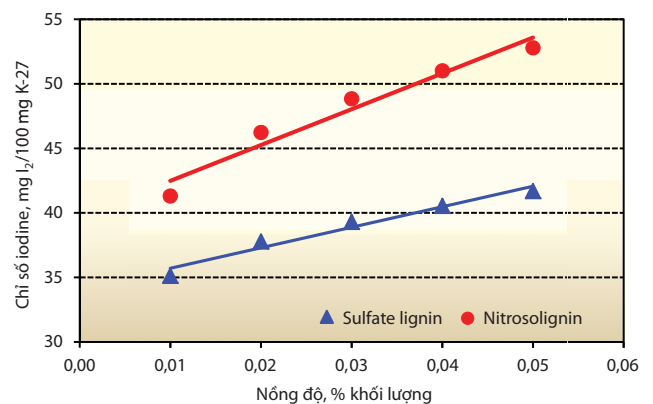
Kết quả ở Hình 11 cho thấy, khi sử dụng sulfate lignin với nồng độ từ 0,01 - 0,05% làm chất ức chế, hàm lượng cặn bản polymer tạo thành sau khi gia nhiệt pyrocondensate ở nhiệt độ $(130 \pm 2)^\circ\text{C}$ là (234 - 272)mg. Con số này giảm xuống còn (163 - 232)mg khi sử dụng nitrosolignin làm chất ức chế.

Theo kết quả Hình 12, sulfate lignin có hiệu quả ức chế thấp. Sulfate lignin với nồng độ 0,05% khối lượng, hiệu quả ức chế quá trình tạo cặn bản polymer cao nhất chỉ đạt khoảng 28%. Trong khi đó, với nồng độ 0,01 - 0,05%, hiệu quả ức chế quá trình tạo cặn bản polymer của nitrosolignin đạt 29 - 50% và tại bất kỳ nồng độ nào hiệu

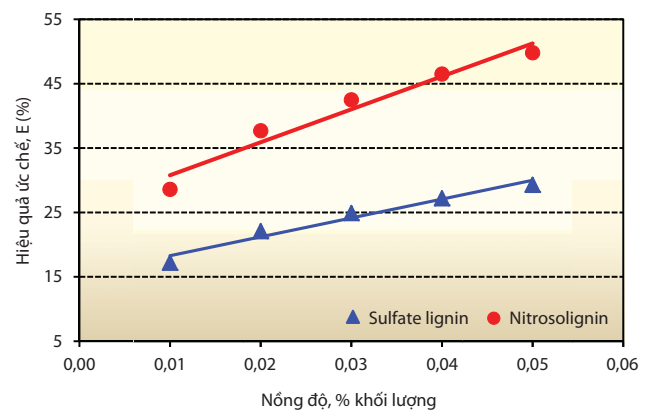
quả ức chế của nitrosolignin đều vượt trội so với sulfate lignin. Như vậy, sau quá trình nitroso hóa hoạt tính ức chế của sản phẩm đã tăng lên đáng kể so với lignin nguyên liệu ban đầu.

Nếu quá trình tạo cặn polymer xảy ra càng mạnh thì hàm lượng các hợp chất không no còn lại trong pyrocondensate sau khi gia nhiệt càng ít và ngược lại. Mặt khác, hàm lượng các hợp chất không no càng cao thì chỉ số iodine càng cao. Trên cơ sở lập luận này, nhóm tác giả đã sử dụng chỉ số iodine của pyrocondensate trước và sau quá trình gia nhiệt trong trường hợp sử dụng và không sử dụng chất ức chế như một phương pháp độc lập khác để đánh giá hoạt tính ức chế của sulfate lignin và nitrosolignin. Chỉ số iodine của pyrocondensate và hiệu quả ức chế khi sử dụng sulfate lignin và nitrosolignin ở các nồng độ khác nhau trong khoảng 0,01 - 0,05% khối lượng được xác định theo công thức (2), (3) và được trình bày trong Bảng 4 và Hình 13, 14.

Kết quả thực nghiệm cho thấy chỉ số iodine của pyrocondensate sau quá trình gia nhiệt khi sử dụng



Hình 13. Chỉ số iodine của pyrocondensate khi sử dụng sulfate lignin và nitrosolignin làm chất ức chế



Hình 14. Hiệu quả ức chế của sulfate lignin và nitrosolignin xác định theo chỉ số iodine

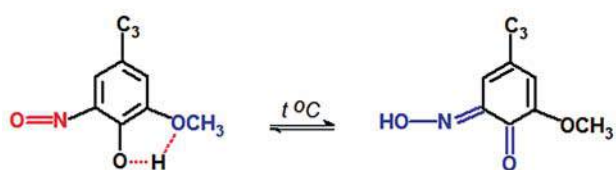
nitrosolignin trong vai trò chất ức chế cao hơn khi sử dụng sulfate lignin một lượng từ 7 - 13mg I₂/100mg pyrocondensate (Hình 13). Kết quả thực nghiệm chứng tỏ sau quá trình gia nhiệt hàm lượng các hợp chất chưa bão hòa còn lại trong pyrocondensate khi sử dụng sulfate lignin ít hơn khi sử dụng nitrosolignin.

Theo phương pháp chỉ số iodine, hiệu quả ức chế của sulfate lignin dao động trong khoảng 17 - 29% và nitrosolignin là 30 - 53% (Hình 14). Rõ ràng, với nồng độ 0,01 - 0,05% khối lượng so với pyrocondensate, hiệu quả ức chế của sản phẩm nhận được từ quá trình nitroso hóa cao hơn của lignin ban đầu từ 12 - 23%. Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu quả ức chế của sulfate lignin và nitrosolignin xác định bằng hai phương pháp độc lập có giá trị xấp xỉ bằng nhau. Sự sai lệch giữa hai phương pháp là 0,5 - 3,2%.

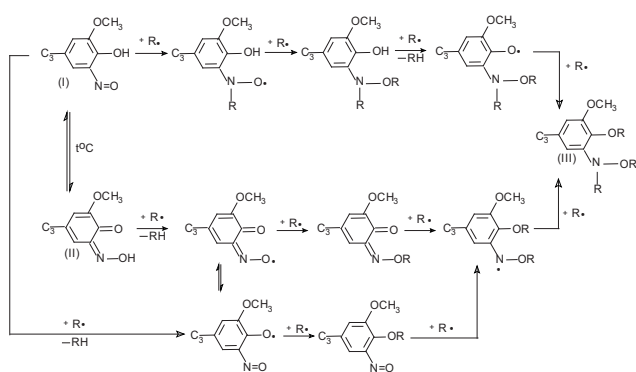
Sự tăng hoạt tính ức chế của sản phẩm cải biến lignin bằng phương pháp nitroso hóa so với sulfate lignin ban đầu trong môi trường acid được giải thích như sau:

- Trong cấu trúc của sản phẩm sau phản ứng nitroso hóa có chứa thêm nhóm chức -NO. Nhóm -NO có thể tham gia phản ứng với hai gốc tự do R[•] [16] và góp phần làm tăng hoạt tính ức chế của nitrosolignin;

- Phân tử nitrosolignin chứa đồng thời hai nhóm chức có hoạt tính ức chế cao -NO và -OH có thể tạo nên sự cộng hưởng về hoạt tính ức chế, làm cho hoạt tính ức chế của nitrosolignin cao hơn tổng hoạt tính ức chế của mỗi nhóm chức có được trong từng trường hợp riêng lẻ. Theo nghiên



Hình 15. Sơ đồ tautomer hóa nitrosolignin thành dạng oxime-quinone



Hình 16. Sơ đồ giả thiết quá trình ức chế phản ứng tạo cặn polymer bằng nitrosolignin

cứu [17], các hợp chất dạng nitrosophenol là các chất ức chế hiệu quả cao cho quá trình polymer hóa;

- Trong quá trình gia nhiệt pyrocondensate, dưới tác dụng của nhiệt độ nitrosolignin có khả năng chuyển hóa thành dạng oxime-quinone (Hình 15).

Trong trường hợp này, liên kết hydro nội phân tử không còn tồn tại và trung tâm hoạt động thể hiện hoạt tính ức chế của hợp chất nitrosolignin đã chuyển sang nhóm chức oxime (=N-OH) và quinone (C=O). Các nghiên cứu cho thấy các hợp chất thơm có chứa các nhóm chức oxime [18, 19] hoặc quinone [20] là các chất có hoạt tính ức chế cao.

Từ kết quả nghiên cứu hoạt tính ức chế của nitrosolignin bằng cả hai phương pháp độc lập, nhóm tác giả cho rằng trong quá trình gia nhiệt pyrocondensate nitrosolignin có thể đã tham gia với các gốc tự do theo sơ đồ Hình 16. Theo giả thiết của nhóm tác giả, mỗi phân tử nitrosolignin có thể tham gia tối đa với 4 gốc tự do R[•] được sinh ra từ các hợp chất không no có trong pyrocondensate.

Tóm lại, bằng phản ứng nitroso hóa sulfate lignin đã tổng hợp được hợp chất nitrosolignin có hiệu quả ức chế quá trình tạo cặn polymer cao (gấp ~2 lần hiệu quả ức chế của lignin ban đầu).

3.2.2. Nghiên cứu hoạt tính ức chế của hợp chất azolignin

Kết quả nghiên cứu hoạt tính ức chế của nitrosolignin cho thấy, ngoài quá trình đưa thêm nhóm chức mới vào cấu trúc guaiacol thì việc chuyển trung tâm phản ứng sang một nhóm chức khác có thể tạo thành một hợp chất mới có hoạt tính ức chế cao từ sulfate lignin ban đầu. Ngoài phản ứng nitroso hóa lignin, nhóm tác giả đã thực hiện phản ứng điều chế hợp chất azolignin có khả năng tautomer hóa [20] tạo sản phẩm dạng quinone có hoạt tính ức chế cao hơn các hợp chất dạng phenol [21].

Quá trình sử dụng chất ức chế tại Nhà máy sản xuất polymer Angarsk trong gần 40 năm qua và kết quả nghiên cứu [9] cho thấy đối với các chất ức chế có cấu trúc tương tự nhau thì tính tan của chất ức chế trong môi trường cần được ức chế (trong trường hợp nghiên cứu này là pyrocondensate) càng cao thì hiệu quả ức chế càng cao. Khi tính tan cao sẽ dễ tạo thành môi trường "pyrocondensate + chất ức chế" đồng nhất và tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng giữa các gốc tự do R[•] và chất ức chế. Xuất phát từ góc độ này, nhóm tác giả đã sử dụng aniline làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp azolignin. Cơ sở của việc chọn lựa này là do trong pyrocondensate K-27 chứa các hợp chất thơm C₆⁺ nên đưa thêm vòng

thơm benzene của aniline vào cấu trúc lignin sẽ làm tăng tính tan của sản phẩm dự kiến nhận được (azolignin) trong môi trường pyrocondensate. Quá trình tổng hợp tác nhân muối diazonium aniline và azolignin được thực hiện theo phương pháp đã trình bày trong mục 2.2.2 và được thể hiện trên Hình 17, 18.

Hợp chất azolignin sau khi tinh chế có các tính chất sau:

- + Màu sắc: màu anh đào (hơi sẫm màu);
- + Thành phần nguyên tố (% khối lượng): C - 67,6, H - 5,6, O - 17,1, N - 9,7;
- + Tính tan: so với sulfate lignin ban đầu, azolignin tan tốt trong pyrocondensate K-27, tan tốt trong rượu và các dung môi phân cực như dimethylsulfoxide (DMSO) và dimethylformamide (DMFA);
- + Trên quang phổ tia cực tím (UV), dung dịch kiểm của azolignin ghi nhận peak cực đại tại bước sóng $\lambda = 264\text{nm}$. Tuy nhiên, khi pH của dung dịch ở trong khoảng (2 - 5) hoặc sau quá trình gia nhiệt dung dịch ở nhiệt độ cao trên quang phổ UV xuất hiện peak cực đại tại bước sóng $\lambda = 495\text{nm}$ tương ứng với dạng quinone-hydrazol. Được biết rằng, trong môi trường acid các hợp chất azo có khả năng chuyển hóa (tautomer hóa) tạo thành hợp chất dạng quinone-hydrazol [21];
- + Quang phổ hồng ngoại (KBr; ν , cm^{-1}): trên quang phổ hồng ngoại của azolignin ghi nhận các peak đặc trưng của nhóm -N=N- tại 1.484cm^{-1} và của nhóm OH (liên kết với vòng benzene) tại $\sim 3.583\text{cm}^{-1}$;

+ Trên phổ NRM ^{13}C (CDCl_3): 128,49 (C_1 của vòng benzene thường liên kết trực tiếp với nhóm $\text{-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 115,21 (C_2), 151,71 (C_3), 161,41 (C_4), 140,25 (C_5), 120,71 (C_6), 56,01 (C trong nhóm OCH_3), 150,50 (C_7), 122,08 (C_8 và C_{12}), 129,19 (C_9 và C_{11}), 130,85 (C_{10});

+ Trên phổ NRM ^1H (CDCl_3): 15,36 (1H, OH), 6,82 (1H, C_2), 7,47 (1H, C_6), 3,83 (3H, OCH_3) và 3,79, 2,20 (H trong mạch nhánh liên kết với C_1), 8,03 (2H, C_8 và C_{12}), 7,49 (2H, C_9 và C_{11}), 7,51 (1H, C_{10}).

Mặc dù tan khá tốt trong pyrocondensate nhưng trước khi tiến hành kiểm tra hoạt tính ức chế azolignin cũng được hòa tan trong dung môi *n*-butanol để làm tăng độ tan của nó trong pyrocondensate, cũng như tăng tính đồng nhất của hệ "pyrocondensate + azolignin".

Hiệu quả ức chế của azolignin được đánh giá dựa trên hàm lượng cặn polymer thực tế tạo thành và theo phương pháp xác định chỉ số iodine (Hình 21 - 24).

Theo kết quả trong Hình 21, khi sử dụng azolignin

trong vai trò chất ức chế hàm lượng cặn bản polymer tạo thành sau quá trình gia nhiệt pyrocondensate đã giảm một lượng $\sim 66\text{mg}$ so với trường hợp sử dụng sulfate lignin ban đầu. Hình 22 cho thấy, hiệu quả ức chế quá trình tạo cặn bản polymer đã tăng từ 11% lên 26% khi sử dụng azolignin. Với nồng độ từ 0,01 - 0,05% khối lượng, hiệu quả ức chế của azolignin đạt 27 - 54% và cao hơn hiệu quả ức chế của sulfate lignin ban đầu tại mọi nồng độ. Hiệu quả kìm hãm của azolignin ở nồng độ thấp nhất 0,01% khối lượng đã đạt giá trị 27,2% tương đương với hiệu quả ức chế (27,9%) của sulfate lignin đạt được tại nồng độ cao nhất 0,05% khối lượng.

Tương tự với trường hợp nitrosolignin, để có thêm kết quả thực nghiệm về hiệu quả ức chế của azolignin nhóm tác giả đã xác định chỉ số iodine của pyrocondensate khi sử dụng azolignin và sulfate lignin trong quá trình gia nhiệt. Chỉ số iodine của pyrocondensate trong cả hai trường hợp trên được trình bày trong Bảng 5 và Hình 23.

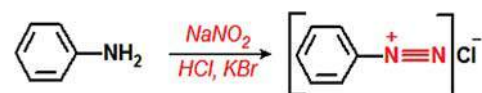
Khi sử dụng azolignin làm chất ức chế trong quá trình gia nhiệt pyrocondensate chỉ số iodine của pyrocondensate đã tăng trung bình khoảng 9,2mg $\text{I}_2/100\text{mg}$ pyrocondensate K-27 so với trường hợp sử dụng sulfate lignin ban đầu (Hình 23). Điều này có nghĩa là trong quá trình gia nhiệt, azolignin đã bảo vệ các hợp chất chưa bão hòa trong pyrocondensate khỏi quá trình polymer hóa tạo cặn bản hiệu quả hơn so với sulfate lignin.

Kết quả Hình 24 cho thấy, theo phương pháp chỉ số iodine hiệu quả ức chế của azolignin dao động trong khoảng 29 - 50%. Với nồng độ 0,01 - 0,05% khối lượng, hiệu quả ức chế của sản phẩm tổng hợp được từ phản ứng azo hóa lignin cao hơn lignin nguyên liệu từ 11 - 20%.

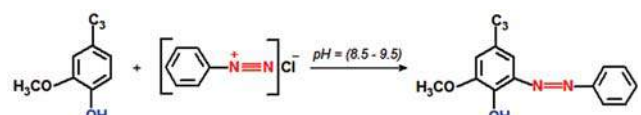
Sự tăng hiệu quả ức chế của azolignin so với sulfate lignin ban đầu có thể được giải thích như sau:

- Trong quá trình gia nhiệt pyrocondensate, dưới tác dụng của nhiệt độ azolignin có khả năng chuyển hóa thành dạng quinone-hydrazol [21] (Hình 25).

Rõ ràng, trong cấu trúc quinone-hydrazol liên kết hydro nội phân tử đã không còn tồn tại và trung tâm hoạt



Hình 17. Phản ứng tổng hợp muối diazonium aniline



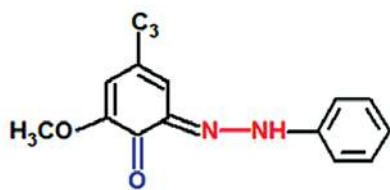
Hình 18. Sơ đồ phản ứng tổng hợp azolignin

động thể hiện hoạt tính ức chế của hợp chất azolignin đã chuyển sang nhóm chức hydrazol (N-NH) và quinone (-C=O) thường có hoạt tính ức chế cao hơn nhóm chức -OH trong cấu trúc lignin ban đầu.

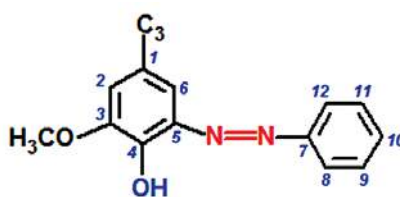
- Trong cấu trúc azolignin có 2 trung tâm phản ứng với gốc tự do R• là nhóm OH và liên kết đôi -N=N- (trong dạng quinone-hydrazol 2 trung tâm phản ứng là nhóm quinone C=O và nhóm =N-NH-). Do đó, có thể đã xảy sự cộng hưởng về hoạt tính ức chế của các nhóm chức trong azolignin và tạo nên hoạt tính tổng hợp cao hơn so với tổng hoạt tính của từng nhóm chức riêng lẻ;

- Ngoài ra, trong phân tử azolignin có chứa nhóm phenyl (C₆H₅-) đã góp phần làm tăng tính tan trong pyrocondensate, đồng thời làm tăng tính đồng nhất của hệ "pyrocondensate + chất ức chế". Nghiên cứu [9] chỉ ra rằng độ tan của chất ức chế trong môi trường cần được ức chế (hay nói cách khác là tính đồng nhất của hệ "chất ức chế + môi trường cần được ức chế") càng cao thì hiệu quả ức chế quá trình tạo cặn bản polymer càng cao.

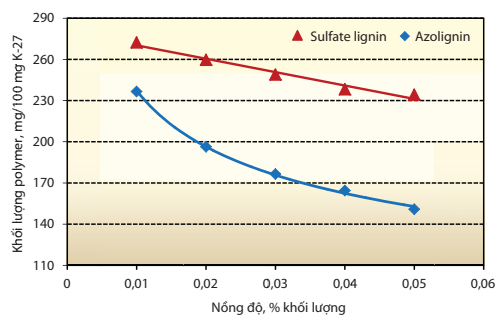
Kết quả nghiên cứu thực nghiệm bằng hai phương



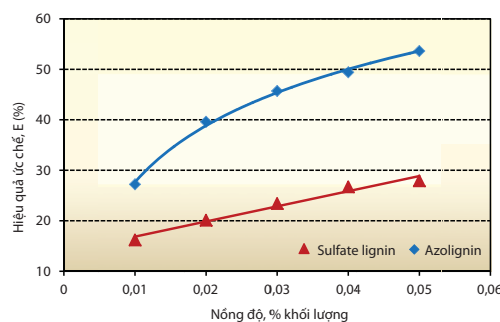
Hình 19. Dạng quinone-hydrazol



Hình 20. Công thức cấu tạo của azolignin



Hình 21. Hàm lượng cặn bản polymer tạo thành khi sử dụng sulfate lignin và azolignin



Hình 22. Hiệu quả ức chế của sulfate lignin và azolignin xác định theo hàm lượng cặn polymer

Bảng 5. Chỉ số iodine của pyrocondensate K-27 (sử dụng azolignin và sulfate lignin làm chất ức chế)

Chất ức chế	KSD*	Nhiệt độ (°C)	Chỉ số iodine (Z) của pyrocondensate khi sử dụng chất ức chế với các nồng độ (% khối lượng) khác nhau				
			0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
			20**	80,0			
	130***	25,8					
	Sulfate lignin	130***	34,6	37,6	39,5	40,9	41,9
	Azolignin	130***	40,5	47,3	50,6	52,6	54,9

KSD*: Chỉ số iodine của pyrocondensate xác định khi không sử dụng chất ức chế; **: Chỉ số iodine của pyrocondensate trước khi gia nhiệt
***: Chỉ số iodine của pyrocondensate sau khi gia nhiệt ở nhiệt độ 130°C

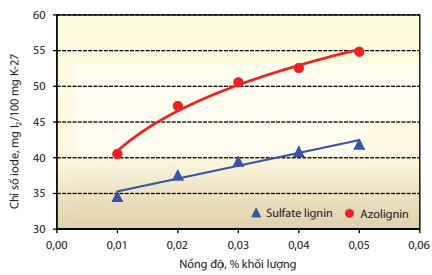
pháp độc lập đã chứng minh azolignin có hoạt tính ức chế cao hơn ~ 2 lần so với lignin ban đầu và tương đương với hoạt tính của nitrosolignin. Dựa trên cấu trúc của azolignin có thể giả thiết sơ đồ ức chế quá trình tạo cặn bản polymer xảy ra như Hình 26. Theo đó, mỗi phân tử azolignin có thể tham gia tối đa với 4 gốc tự do R• nên hiệu quả cao hơn nhiều so với sulfate lignin ban đầu.

4. Kết luận

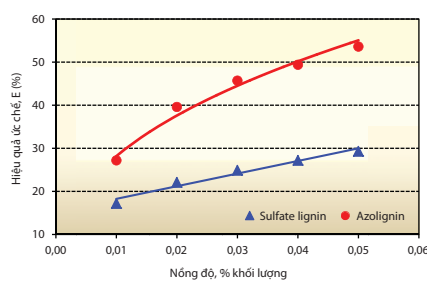
- Kết quả nghiên cứu thực nghiệm hoạt tính ức chế của các hợp chất 2-methoxyphenol và sulfate lignin cho thấy các hợp chất trên có hiệu quả rất thấp trong việc kìm hãm quá trình tạo cặn polymer từ các hợp chất chưa bão hòa dưới tác dụng của nhiệt độ. Số liệu thực nghiệm chứng minh rằng, liên kết hydro nội phân tử trong các hợp chất dạng phenol làm giảm đáng kể hoạt tính ức chế quá trình tạo cặn bản polymer trong pyrocondensate.

- Bằng các phản ứng đơn giản như nitroso hóa và azo hóa đã tổng hợp được các hợp chất nitrosolignin và azolignin với hiệu suất cao từ sulfate lignin. Kết quả

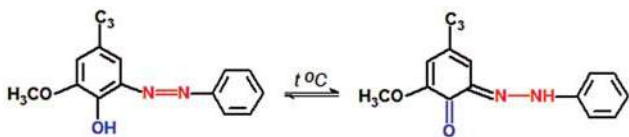
nghiên cứu hoạt tính ức chế bằng 2 phương pháp thực nghiệm độc lập đã chứng minh các hợp chất nitrosolignin và azolignin có tính ức chế gấp ~2 lần so với sulfate lignin ban đầu. Điều này chứng tỏ sự tạo ra một trung tâm phản ứng mới và phá vỡ liên kết hydro nội phân tử là phương pháp rất hiệu quả để tổng hợp các chất ức chế có hoạt tính cao từ các hợp chất dạng guaiacol nói chung



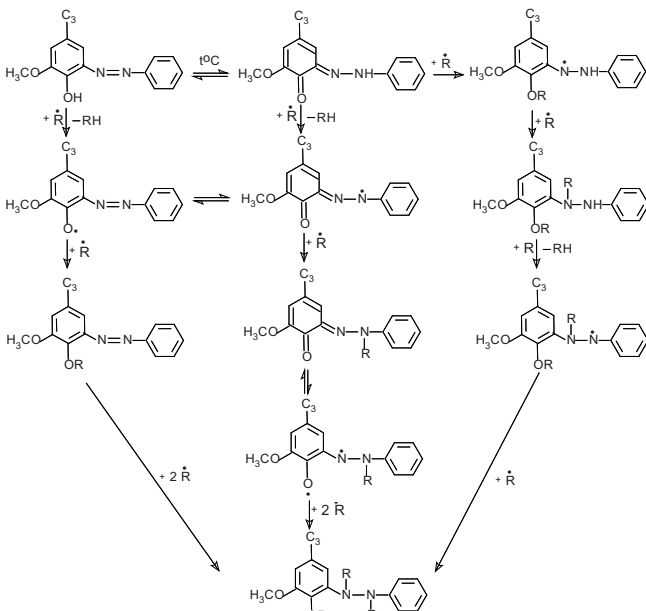
Hình 23. Chỉ số iodine của pyrocondensate khi sử dụng sulfate lignin và azolignin làm chất ức chế



Hình 24. Hiệu quả ức chế của sulfate lignin và azolignin xác định theo chỉ số iodine



Hình 25. Sơ đồ tautomer hóa azolignin thành dạng quinone-hydrazol



Hình 26. Sơ đồ giả thiết quá trình ức chế phản ứng tạo cặn polymer bằng azolignin

và sulfate lignin nói riêng. Kết quả nghiên cứu đã mở ra một hướng đi mới trong việc tổng hợp các chất ức chế hiệu quả cao từ nguồn nguyên liệu giá rẻ là lignin - chất thải của các nhà máy sản xuất giấy và cellulose.

- Kết quả nghiên cứu trên pyrocondensate - sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon của Nhà máy sản xuất polymer Angarsk - trong điều kiện phòng thí nghiệm đã chứng minh rằng, các hợp chất nitrosolignin và azolignin thể hiện hoạt tính ức chế cao và có thể được sử dụng để thay thế dần các chất ức chế nhập khẩu đang sử dụng tại nhà máy. Việc sử dụng nitrosolignin và azolignin trong vai trò chất ức chế được đánh giá là có khả năng đem lại hiệu quả kinh tế cao. Tuy nhiên, để ứng dụng rộng rãi trong các dây chuyền công nghệ của nhà máy cần phải tiến hành đánh giá thử nghiệm trên quy mô công nghiệp.

- Với những ưu điểm đã được chứng minh về hoạt tính của các hợp chất nitrosolignin và azolignin cùng với nguồn nguyên liệu sản xuất rẻ, phương pháp tổng hợp rất đơn giản, việc nghiên cứu ứng dụng các hợp chất tổng hợp từ sulfate lignin vào vai trò chất ức chế, chất ổn định hóa tại các cơ sở lọc hóa dầu, các nhà máy sản xuất monomer, chất ổn định các sản phẩm xăng trong nước là cần thiết. Tuy nhiên, để đánh giá chính xác hiệu quả kinh tế cần phải thực hiện các nghiên cứu tiếp theo trên các sản phẩm cụ thể và trong điều kiện của từng dây chuyền công nghệ cụ thể.

Tài liệu tham khảo

1. Курбатов В.А., Ликумович А.Г., Кирпичников П.А. *Практика использования фенольных ингибиторов в процессах получения мономеров*. Нефтехимия. 1983; 23(1): С. 118 - 120.
2. Турова А.В. *Эффективность теплообмена в условиях ингибирования термополимеризации при ректификации продуктов пиролиза*. Дисс...канд. техн. наук., Ангарск. 2006: С. 123 -129.
3. Дам Т.Т.Х., Гоготов А.Ф. *Лигнин как потенциальный источник фенольных ингибиторов полимеризации*. Материалы научно-практической конференции «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств», посвященной 80-летию ИргТУ и химико-металлургического факультета, Иркутск: Изд. ИргТУ. 2010: С. 133 - 136.
4. Гоготов А.Ф. *Реакции лигнина с азотсодержащими реагентами*. Дисс...докт. хим. наук, Иркутск. 1998: С. 374 - 377.
5. ГОСТ 8489-85. *Топливо моторное. Метод определения фактических смол (по Бударову)*. М: Изд-во стандартов. 1985: С. 1 - 3.
6. Đỗ Chiếm Tài, A.F.Gogotov, Đàm Thị Thanh Hải, Hoàng Thịnh Nhân. *Nghiên cứu sử dụng chất ức chế mới dạng phenol trong quá trình polymer hóa các sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon*. Tạp chí Dầu khí. 2012; 9: trang 33 - 37.
7. ГОСТ 2070-82. *Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов*. М.: Изд-во стандартов. 1983: С.1 - 6.

8. Завьялов А.Н., Ю.М.Гольдшмидт, Л.В.Касилова. *Древесносмоляной и другие ингибиторы цепных процессов*. М.: ВНИПИЭИлеспром. 1978: С. 3 - 18.
9. Левчук А.А. *Ингибирование полимеризационных процессов фенолами различного происхождения в жидких продуктах пиролиза*. Дисс...канд. техн. наук, Томск. 2010: С. 17 - 35.
10. Тихонов И.В. *Антиоксидантная активность полифенолов при окислении стирола и метиллинолеата в растворе*. Автореф. дисс...канд. хим. наук, Иваново. 2009: С. 4 - 16.
11. Соколов Н.Д. Водородная связь. *Успехи физических наук*. Т. LVII. 1955: С. 205 - 278.
12. Беляев Е.Ю., Гидаспов Б.В. *Ароматические нитрозосоединения*. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние. 1989: 173 С.
13. Козлов Е.Е., Тельнов С.В. *Получение n-нитрозофенола и оценка его ингибирующей активности*. Труды НГТУ. 2004; 45: С. 45 - 47.
14. Рогинский В.А. *Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность*. М.: Наука. 1988: 247 С.
15. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володьки А.А. *Пространственно затрудненные фенолы*. М.: Химия. 1972: 351 С.
16. Иванчев С.С. *Радикальная полимеризация*. Л.: Химия. 1985: 280 С.
17. Лазарева Е.В., Сидоров В.А. *Стабилизация мономеров*. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1973: 100 С.
18. Гоготов А.Ф., Заказов А.Н., Сайбель Л.И., Батура И.И. *Ингибирующая композиция термopolyмеризации стирола на основе диоксимхинона и метоксилированных фенолов*. Нефтепереработка и нефтехимия. 1999; 12: С. 23 - 26.
19. Гоготов А.Ф., Халиуллин А.К. *Ингибирование термopolyмеризации стирола композициями на основе диоксима хинона и пространственно затрудненных фенолов*. Журнал прикладной химии. 2002; 75(5): С. 829 - 831.
20. Гоготов А.Ф. *Азопроизводные лигнина. 1. Хинон-гидразонная таутомерия азолигнинов*. Химия древесины. 1985; 5: С. 66 - 69.
21. Каракулева Г.И., Беляев В.А. *Ингибирование полимеризации диолефинов в процессах их выделения и хранения*. М.: ЦНИИТЭ Нефтехим. 1974: 58 С.

Study on the inhibitory activity of compounds synthesised from sulfate lignin in inhibiting the formation of polymer deposits in pyrocondensate processing

Dam Thi Thanh Hai¹, Do Chiem Tai¹, A.F.Gogatov²

¹Petrovietnam University

²A.E Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry - Russian Academy of Sciences

Summary

The reactions between sulfate lignin and nitrous acid or between sulfate lignin and diazonium salt of aniline are efficient methods for synthesising organic compounds with high inhibitory activity from sulfate lignin. Experimental results demonstrated that the products - nitrosolignin and azolignin - obtained from these reactions are highly effective in inhibiting the formation of polymer deposits from unsaturated compounds in pyrocondensate (liquid products of the pyrolysis of hydrocarbon), which often occurs under high temperature. In laboratory conditions, at the inhibitor concentration of 0.03ppmw - the concentration normally used in industrial scale - the inhibitory effect of nitrosolignin and azolignin reached 43% and 46%, respectively, and twice higher than the inhibitory effect of raw sulfate lignin. Experimental data showed that the injection of new reactive groups into the lignin structure is a new and efficient way of modifying sulfate lignin to obtain highly effective polymerisation inhibitors for production of monomers, or for stabilisation of petroleum products.

Key words: Polymerisation inhibitor, pyrocondensate, pyrolysis of hydrocarbon, adamantylphenols.