

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan, đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của GS.TS. Vũ Thị Thu Hà. Một số kết quả đã được công bố trong bài báo chuyên ngành và đã được sự xác nhận của các đồng tác giả dưới dạng văn bản, cho phép tôi được sử dụng các kết quả này trong luận án.

**Hà Nội, ngày tháng năm 2021**

**Tác giả**

**Bùi Duy Hùng**

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc đến GS.TS. Vũ Thị Thu Hà đã tận tình chỉ bảo, gợi mở những ý tưởng khoa học, hướng dẫn em trong suốt thời gian nghiên cứu luận án bằng tất cả tâm huyết và sự quan tâm hết mực của Cô.

Tôi xin chân thành cảm ơn các anh, chị, em đồng nghiệp Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu đã tạo điều kiện tốt nhất, giúp đỡ tôi tìm kiếm tài liệu và kinh nghiệm để tôi hoàn thành chương trình nghiên cứu sinh và luận án tiến sĩ.

Tôi xin chân thành cảm ơn Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu và Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình nghiên cứu.

Tôi xin chân thành cảm ơn các đơn vị đối tác của Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu đã phối hợp và tạo điều kiện thuận lợi giúp tôi hoàn thành các nội dung nghiên cứu hiệu quả của phụ gia ở qui mô phòng thí nghiệm và ở qui mô hiện trường.

Tôi xin chân thành cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ đã cấp kinh phí thực hiện Nhiệm vụ nghiên cứu khoa học mà luận án nằm trong khuôn khổ.

Cuối cùng, tôi xin chân thành cảm ơn gia đình, đặc biệt là vợ và con luôn bên cạnh quan tâm và là động lực cho tôi trên con đường khoa học này.

Xin chân thành cảm ơn!

**Bùi Duy Hùng**

# MỤC LỤC

MỞ ĐẦU .....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN .....	4
1.1. Tổng quan về các biện pháp tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải động cơ diesel.....	4
1.1.1. Cải tiến động cơ .....	4
1.1.2. Cải tiến nhiên liệu .....	6
1.2. Tổng quan về các phương pháp điều chế hệ vi nhũ tương nói chung .....	15
1.3. Tổng quan về các phương pháp chế tạo hệ phụ gia nhiên liệu trên cơ sở nano oxide kim loại/kim loại.....	16
1.4. Phương pháp điều chế chất HĐBM không ion .....	19
1.4.1. Vai trò của chất HĐBM không ion trong chế tạo vi nhũ nước trong dầu diesel .....	19
1.4.2. Sơ lược về chất HĐBM không ion và ứng dụng của chúng. 21	
1.4.3. Các phương pháp tổng hợp chất HĐBM không ion.....	22
1.4.4. Giới thiệu phương pháp qui hoạch hóa thực nghiệm .....	31
1.5. Tình hình nghiên cứu trong nước.....	33
1.5.1. Nhiên liệu nhũ tương .....	34
1.5.2. Phụ gia tiết kiệm nhiên liệu .....	35
1.5.3. Chất HĐBM .....	37
1.6. Nội dung chính của Luận án .....	38
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM .....	41
2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị.....	41
2.2. Phương pháp tổng hợp chất hoạt động bề mặt sử dụng trong phụ gia vi nhũ .....	44

2.2.1. Phương pháp tổng hợp chất HĐBM không ion trên cơ sở ethoxyl hóa alkanolamide từ dầu mỡ động thực vật .....	44
2.2.2. Phương pháp tổng hợp chất HĐBM trên cơ sở dẫn xuất của amidoamine .....	47
2.2.3. Phương pháp tổng hợp chất HĐBM trên cơ sở ester của polyethylene glycol với acid béo .....	50
2.3. Phương pháp điều chế phụ gia nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới dùng cho động cơ diesel.....	51
2.3.1. Thực nghiệm điều chế phụ gia vi nhũ nước trong dầu .....	51
2.3.2. Thực nghiệm pha chế phụ gia vi nhũ chứa nano oxide sắt... 52	
2.3.3. Thực nghiệm pha chế tổ hợp phụ gia vi nhũ thể hệ mới .....	53
2.4. Các phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng sản phẩm .....	54
2.4.1. Các phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng chất HĐBM .....	54
2.4.3. Đánh giá các chỉ tiêu hóa lý của phụ gia vi nhũ thể hệ mới . 55	
2.4.4. Các phân tích các chỉ tiêu của nhiên liệu và nhiên liệu pha phụ gia .....	55
2.5. Đánh giá tính an toàn của nhiên liệu pha phụ gia đối với vật liệu tiếp xúc với nhiên liệu.....	56
2.6. Thực nghiệm thử nghiệm nhiên liệu pha phụ gia trên băng tải động lực học cao.....	57
2.7. Thử nghiệm hiệu quả của phụ gia trên đối với xe tải khai thác mỏ.....	60
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	63
3.1. Nghiên cứu điều chế chất HĐBM phù hợp để điều chế phụ gia vi nhũ thể hệ mới .....	63
3.1.1. Nghiên cứu điều chế chất HĐBM trên cơ sở ethoxyl hóa alkanolamide từ dầu mỡ động thực vật .....	63

3.1.2. Nghiên cứu điều chế chất HĐBM trên cơ sở dẫn xuất của amidoamine từ dầu mỡ động thực vật và polyamine .....	85
3.1.3. Nghiên cứu điều chế chất HĐBM trên cơ sở polyethylene glycol ester của acid béo .....	102
3.2. Điều chế phụ gia vi nhũ thể hệ mới .....	106
3.2.1. Nghiên cứu sử dụng hỗn hợp chất HĐBM trong pha chế phụ gia vi nhũ.....	106
3.2.2. Điều chế phụ gia vi nhũ chứa nano oxide sắt .....	111
3.2.3. Điều chế phụ gia vi nhũ thể hệ mới .....	112
3.3. Đánh giá tính chất của phụ gia vi nhũ thể hệ mới.....	115
3.3.1. Xác định tỉ lệ pha chế phụ gia vi nhũ thể hệ mới vào nhiên liệu dầu diesel.....	115
3.3.2. Đánh giá chất lượng diesel pha phụ gia.....	117
3.3.3. Khảo sát khả năng tương thích đối với các chi tiết tiếp xúc trực tiếp với nhiên liệu của động cơ diesel của nhiên liệu dầu DO 0,05S pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới .....	120
3.4. Khảo sát hoạt tính của phụ gia vi nhũ thể hệ mới.....	122
3.4.1. Thử nghiệm nhiên liệu pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới trên bộ thử.....	122
3.4.2. Thử nghiệm phụ gia vi nhũ thể hệ mới trên xe tải khai thác mỏ .....	127
3.5. Đề xuất cơ chế hoạt động của phụ gia vi nhũ thể hệ mới .....	129
KẾT LUẬN .....	131
CÁC ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN .....	133
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ .....	134
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	136



## DANH MỤC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Diễn giải
<b>CDEA</b>	Diethanolamide dầu dừa (Coco Diethanolamide)
<b>CRT</b>	Phương pháp xử lý khí thải dạng bẫy tái sinh liên tục (Continuously Regenerating Technology)
<b>DO</b>	Dầu diesel
<b>E-DD</b>	Ethoxylated từ dầu dừa
<b>E-MB</b>	Ethoxylated từ mỡ bò
<b>E-PFAD</b>	Ethoxylated từ PFAD
<b>EGR</b>	Công nghệ luân hồi khí xả (Exhaust Gas Recirculation)
<b>FAME</b>	Methyl ester của các acid béo (Fatty Acid Methyl Esters)
<b>GC</b>	Phương pháp sắc ký khí (Gas Chromatography)
<b>HC</b>	Hydrocacbon chưa cháy hết
<b>HDBM</b>	Chất hoạt động bề mặt
<b>HLB</b>	Chỉ số cân bằng giữa hai tính chất ưa nước và ưa béo (Hydrophilic–Lipophilic Balance)
<b>HPLC</b>	Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao (High performance Liquid)
<b>IR</b>	Phương pháp phổ hồng ngoại (Infrared Spectroscopy)
<b>MS</b>	Phương pháp phổ khối lượng (Mass spectrum)
<b>NMR</b>	Phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân (Nuclear Magnetic Resonance)
<b>ODEA</b>	Oleyl diethanolamide
<b>PFAD</b>	Acid béo từ quá trình tinh luyện dầu cọ (Palm Fatty Acid Disstillate)
<b>PM</b>	Muội (Particulate matters)
<b>SCR</b>	Phương pháp khử chọn lọc bằng xúc tác (Selective

<b>Chữ viết tắt</b>	<b>Diễn giải</b>
	Catalytic Redution)
<b>RSM</b>	Phương pháp bề mặt đáp ứng (Response Surface Methodology)
<b>W/O</b>	Nhũ tương nước trong dầu



## DANH MỤC BẢNG

Bảng 2.1. Danh mục nguyên vật liệu, hóa chất sử dụng trong Luận án .....	41
Bảng 2.2. Môi quan hệ giữa khả năng hòa tan trong nước và khoảng giá trị HLB .....	55
Bảng 2.3. Thông số kỹ thuật của động cơ D4DB .....	58
Bảng 2.4. Diễn giải các chế độ của chu trình thử ECE R49 .....	59
Bảng 3.1. Các mức nghiên cứu của thực nghiệm tối ưu hóa .....	64
Bảng 3.2. Kết quả thiết kế thí nghiệm và kết quả thực nghiệm thu được.....	65
Bảng 3.3. Kết quả của các thực nghiệm kiểm chứng.....	66
Bảng 3.4. Kết quả tổng hợp diethanolamide từ methyl ester dầu dừa.....	67
Bảng 3.5. Hiệu suất thu sản phẩm và nhiệt độ phản ứng.....	71
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất tinh chế.....	75
Bảng 3.7. Ảnh hưởng của số lần chiết đến hiệu suất tinh chế .....	75
Bảng 3.8. Khảo sát tính chất mẫu phụ gia vi nhũ được điều chế từ các chất HDBM ethoxyl hóa .....	77
Bảng 3.9. Ảnh hưởng của số nhóm ethylene oxide trong chất HDBM ethoxyl hóa đến hiệu quả của hệ phụ gia vi nhũ .....	80
Bảng 3.10. Tóm tắt kết quả phân tích phổ IR mẫu diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa .....	83
Bảng 3.11. Sức căng bề mặt của sản phẩm ethoxyl hóa.....	83
Bảng 3.12. Điều kiện thích hợp của phản ứng điều chế chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa.....	84
Bảng 3.13. Các mức nghiên cứu của tối ưu hóa .....	85
Bảng 3.14. Kết quả thiết kế thí nghiệm và kết quả thu được.....	86
Bảng 3.15. Điều kiện tối ưu cho phản ứng tổng hợp amidoamine .....	88
Bảng 3.16. Kết quả của các thực nghiệm kiểm chứng.....	88
Bảng 3.17. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất tinh chế.....	91
Bảng 3.18. Sự phụ thuộc hiệu suất vào tỷ lệ mol amine:acid .....	92
Bảng 3.19. Sự phụ thuộc hiệu suất vào nhiệt độ giai đoạn 1 .....	93
Bảng 3.20. Sự phụ thuộc hiệu suất vào nhiệt độ giai đoạn 2.....	94

Bảng 3.21. Ngoại quan sản phẩm thay đổi theo thời gian phản ứng .....	96
Bảng 3.22. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất tinh chế.....	96
Bảng 3.23. Ảnh hưởng của số lần tinh chế đến hiệu suất tinh chế .....	97
Bảng 3.24. Hàm lượng amine tổng có trong sản phẩm hydroxyethyl imidazoline .....	100
Bảng 3.25. Sức căng bề mặt của hydroxyethyl imidazoline.....	100
Bảng 3.26. Đặc trưng tính chất của hệ phụ gia vi nhũ pha chế từ chất HĐBM hydroxyethyl imidazoline.....	101
Bảng 3.27. Tính chất HĐBM của sản phẩm ethoxyl hóa và hydroxyethyl imidazoline .....	103
Bảng 3.28. Một số PEG ester và giá trị HLB tương ứng .....	103
Bảng 3.29. Tính chất của phụ gia vi nhũ khi sử dụng hỗn hợp chất HĐBM....	107
Bảng 3.30. Tính chất của phụ gia pha chế hỗn hợp 3 chất HĐBM .....	109
Bảng 3.31. Kết quả xác định tính chất mẫu phụ gia vi nhũ nước trong dầu.....	111
Bảng 3.32. Độ bền và kích thước phụ gia nano oxide sắt.....	112
Bảng 3.33. Các tính chất của phụ gia chứa nano oxide sắt.....	112
Bảng 3.34. Đánh giá ngoại quan và kích thước hạt nhũ với các tỷ lệ khác nhau của các phụ gia trong phụ gia vi nhũ thế hệ mới .....	113
Bảng 3.35. Kết quả xác định tính chất của phụ gia vi nhũ thế hệ mới .....	114
Bảng 3.36. Ngoại quan và kích thước hạt nhũ nhiên liệu pha phụ gia vi nhũ thế hệ mới với các tỷ lệ phối trộn khác nhau .....	115
Bảng 3.37. Chỉ tiêu chất lượng, tính chất nhiên liệu dầu diesel thương mại và dầu diesel pha phụ gia vi nhũ thế hệ mới.....	118
Bảng 3.38. Hàm lượng Fe-Mn và hàm lượng nhựa thực tế của mẫu dầu DO có phụ gia và dầu DO.....	119
Bảng 3.39. Biến đổi khối lượng của các mẫu nghiên cứu .....	122

## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cơ chế vi nổ của nhiên liệu nhũ tương nước trong dầu.....	7
Hình 1.2. Cơ chế vi nổ của nhiên liệu nhũ nước trong dầu, chứa kim loại .....	15
Hình 1.3. Minh họa hạt mixen đảo trong hệ nhũ nước trong dầu.....	17
Hình 1.4. Các giai đoạn hình thành hạt nano C với các chất phản ứng A và B được hòa tan trong 2 hạt nhũ, chất B dư.....	18
Hình 1.5. Mô tả cấu tạo chất HĐBM.....	21
Hình 1.6. Thiết kế Box-Behnken cho 3 yếu tố - (a) dưới dạng hình học và (b) dưới dạng thiết kế.....	33
Hình 2.1. Các qui trình/công đoạn cần khảo sát trong nghiên cứu điều chế chất HĐBM.....	44
Hình 2.2. Sơ đồ khối phương pháp tổng hợp alkanolamide .....	45
Hình 2.3. Sơ đồ khối phương pháp alkanolamide ethoxyl hóa.....	47
Hình 2.4. Sơ đồ khối phương pháp tổng hợp hydroxyethyl imidazoline .....	49
Hình 2.5. Sơ đồ khối phương pháp tổng hợp polyethylene glycol ester .....	51
Hình 2.6. Sơ đồ khối phương pháp điều chế phụ gia vi nhũ nước trong dầu .....	52
Hình 2.7. Sơ đồ khối phương pháp điều chế phụ gia vi nhũ chứa oxide sắt .....	53
Hình 2.8. Động cơ thử nghiệm trên bộ thử .....	57
Hình 2.9. Chu trình thử ECE R49.....	59
Hình 2.10. Quy trình thử nghiệm xác định tiêu hao nhiên liệu .....	61
Hình 2.11. Thử nghiệm phụ gia vi nhũ thế hệ mới trên xe tải mở 36 tấn.....	61
Hình 3.1. Khối lập phương thể hiện tương tác của 3 yếu tố tỷ lệ mol amine:ester, nhiệt độ và thời gian lên hiệu suất phản ứng (màu đỏ: cao, màu vàng: trung bình, màu xanh nước biển: thấp).....	65
Hình 3.2. Đồ thị minh họa sự phụ thuộc của hiệu suất vào các yếu tố.....	66
Hình 3.3. Phổ IR của mẫu diethanolamide dầu dừa.....	68
Hình 3.4. Phổ <sup>1</sup> H NMR (a) và Phổ <sup>13</sup> C NMR (b) của diethanolamide dầu dừa .	68
Hình 3.5. Phổ MS của diethanolamide dầu dừa.....	69
Hình 3.6. Sự phụ thuộc hiệu suất phản ứng vào thời gian .....	71
Hình 3.7. Phổ LC mẫu sản phẩm diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa.....	72

Hình 3.8. Phổ MS mẫu sản phẩm diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa .....	72
Hình 3.9. Phổ MS mẫu E-DD .....	76
Hình 3.10. Phổ MS mẫu E-PFAD .....	76
Hình 3.11. Phổ MS mẫu E-MB .....	77
Hình 3.12. Phổ MS của mẫu DDE-1 .....	78
Hình 3.13. Phổ MS của mẫu DDE-2 .....	79
Hình 3.14. Phổ MS của mẫu DDE-3 .....	79
Hình 3.15. Phổ <sup>1</sup> H NMR mẫu sản phẩm ethoxyl hóa .....	82
Hình 3.16. Phổ IR mẫu ethoxyl hóa .....	82
Hình 3.17. Sản phẩm diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa trong nước sau khi đã khuấy trộn mạnh .....	84
Hình 3.18. Mô hình bề mặt đáp ứng, thể hiện sự tương tác của 3 yếu tố tỷ lệ mol amine:ester, nhiệt độ và thời gian lên hiệu suất phản ứng .....	87
Hình 3.19. Phổ <sup>1</sup> H NMR mẫu amidoamine .....	89
Hình 3.20. Phổ IR của mẫu amidoamine .....	89
Hình 3.21. Phổ MS của mẫu amidoamine .....	90
Hình 3.22. Sự phụ thuộc hiệu suất vào thời gian phản ứng .....	95
Hình 3.24. Phổ <sup>1</sup> H NMR mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline .....	98
Hình 3.25. Phổ <sup>13</sup> C NMR mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline .....	98
Hình 3.26. Phổ IR mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline .....	99
Hình 3.27. Phổ MS mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline .....	99
Hình 3.28. Hydroxyethyl imidazoline và nước, sau khi khuấy mạnh .....	101
Hình 3.29. Phổ LC-MS mẫu methyl ester dầu dừa .....	104
Hình 3.30. Phổ LC-MS của PEG 400 .....	104
Hình 3.31. Phổ LC-MS mẫu PEG 400 diester .....	105
Hình 3.32. Dải phân bố kích thước hạt nhũ nước trong dầu DO, sử dụng phụ gia vi nhũ nước trong dầu (1/8.000 v.v) .....	111
Hình 3.33. Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của mẫu của mẫu phụ gia chứa oxide sắt .....	112

Hình 3.34. Hình ảnh các mẫu phụ gia hợp phân: Phụ gia vi nhũ chứa oxide sắt (a), phụ gia vi nhũ nước trong dầu (b) và phụ gia vi nhũ thể hệ mới (c).....	114
Hình 3.35. Mô phỏng hiệu quả giảm tiêu hao nhiên liệu và tăng công suất của các tỉ lệ pha chế phụ gia theo đường đặc tính ngoài .....	116
Hình 3.36. Mô phỏng phát thải của động cơ ở các tỉ lệ pha chế phụ gia theo đường đặc tính ngoài .....	116
Hình 3.37. Dải phân bố kích thước hạt nhũ nước trong mẫu nhiên liệu pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới (tỉ lệ pha chế theo thể tích 1/8.000).....	120
Hình 3.38. Ảnh SEM hình thái bề mặt của mẫu gioăng làm kín được ngâm trong: a) mẫu ban đầu b) mẫu DO không có phụ gia và c) mẫu DO pha phụ gia .....	121
Hình 3.39. Ảnh SEM hình thái bề mặt của mẫu piston bơm cao áp được ngâm trong: a) mẫu ban đầu, b) mẫu DO không có phụ gia và c) mẫu DO pha phụ gia .....	121
Hình 3.40. Kết quả đo công suất và suất tiêu hao nhiên liệu theo đường đặc tính ngoài .....	123
Hình 3.41. Kết quả đo phát thải CO, HC, NO <sub>x</sub> theo đường đặc tính ngoài.....	123
Hình 3.42. Sự thay đổi công suất, suất tiêu hao nhiên liệu và phát thải của động cơ khi sử dụng diesel pha phụ gia so với diesel thông thường theo đường đặc tính tốc độ.....	124
Hình 3.44. Sự thay đổi công suất, suất tiêu hao nhiên liệu và phát thải của động cơ khi sử dụng diesel pha phụ gia so với diesel thông thường theo đường đặc tính tải.....	125
Hình 3.45. Sự thay đổi công suất, suất tiêu hao nhiên liệu và phát thải của động cơ khi sử dụng diesel pha phụ gia so với diesel thông thường theo đường đặc tính tải tại 3.500 vòng/phút .....	126
Hình 3.46. Sự thay đổi phát thải CO, HC, NO <sub>x</sub> và PM của DO pha phụ gia so với DO-0,05S theo chu trình ECER 49.....	127
Hình 3.47. Kết quả thử nghiệm đo lượng nhiên liệu tiêu hao.....	128
Hình 3.48. Kết quả thử nghiệm đo phát thải trên ô tô tải.....	128

## MỞ ĐẦU

Đứng trước nguy cơ nguồn nguyên liệu hóa thạch đang dần cạn kiệt và thách thức về tình trạng ô nhiễm môi trường do khói thải từ các phương tiện giao thông ngày một gia tăng, bên cạnh việc tìm kiếm các nguồn năng lượng mới, sạch, các quốc gia trên thế giới vẫn luôn tìm kiếm các giải pháp tiết kiệm nhiên liệu, giảm ô nhiễm khói thải từ động cơ. Song song với việc nghiên cứu phát triển các giải pháp cải tiến phương tiện giao thông theo hướng tiết kiệm nhiên liệu, giảm phát thải khí ô nhiễm, các biện pháp cải tiến nhiên liệu trong đó có việc sử dụng nhiên liệu nhũ tương và sử dụng phụ gia tiết kiệm nhiên liệu luôn được quan tâm.

Nhiên liệu diesel nhũ tương là nhiên liệu trong đó nước phân tán dưới dạng các hạt nhũ có kích thước cỡ từ micro mét đến nano mét. Phụ gia tiết kiệm nhiên liệu cho diesel thường là bao gồm phụ gia tạo nhũ tương nước trong dầu và phụ gia tiết kiệm nhiên liệu trên có sở các nano oxide kim loại.

Nhiều công trình nghiên cứu điều chế nhiên liệu diesel nhũ tương, chứng minh được hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải của loại nhiên liệu này thông qua các ứng dụng thử nghiệm. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu một cách hệ thống và toàn diện từ khâu điều chế chất hoạt động bề mặt đáp ứng yêu cầu chế tạo hệ vi nhũ, điều chế phụ gia, pha chế phụ gia vào nhiên liệu đến khâu đánh giá tác động của nhiên liệu pha phụ gia đến tính an toàn trong vận hành, trong bảo quản, vận chuyển, đánh giá tính hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải. Nhìn chung, mỗi công trình nghiên cứu chỉ chú trọng đến một khía cạnh của vấn đề trong khi để có thể đưa được một loại phụ gia vào ứng dụng rộng rãi, phải quan tâm tới mọi khía cạnh, về kinh tế, kỹ thuật, môi trường, an toàn cháy nổ. Đặc biệt, hầu như không có công trình nào nghiên cứu về ảnh hưởng của phụ gia hay nói một cách trực tiếp là của chất hoạt động bề mặt đến hàm lượng nhựa trong nhiên liệu, ảnh hưởng của chất hoạt động đến an toàn vận hành của động cơ (việc tạo nhựa có thể dẫn đến hiện tượng làm tắc vòi phun, bầu lọc,...). Hơn nữa, lượng phụ gia sử dụng vẫn còn khá cao, đôi khi đến 1% khối lượng mới cho kết quả rõ rệt, do kích thước vi nhũ thường lớn, nằm trong khoảng 20 – 100 nm. Điều này không những làm cho chi

phụ gia cho một đơn vị nhiên liệu tăng lên mà còn có thể gây ảnh hưởng lên các tính chất, đặc tính của nhiên liệu pha phụ gia dẫn đến các nguy cơ mất an toàn trong vận hành phương tiện.

Về phụ gia tiết kiệm nhiên liệu trên cơ sở nano oxide kim loại, hầu như chưa có công trình nghiên cứu một cách hệ thống và bài bản phụ gia tiết kiệm nhiên liệu diesel trên cơ sở nano oxide kim loại trong khi nhu cầu tiết kiệm nhiên liệu diesel và giảm phát thải từ động cơ diesel cũng rất cao, không thua kém nhu cầu đối với nhiên liệu xăng.

Trong những năm gần đây, sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ nano góp phần vào việc thúc đẩy sự phát triển của nhiều ngành khoa học có liên quan, đặc biệt là phụ gia nhiên liệu. Công nghệ chế tạo phụ gia cũng được cải thiện đáng kể khi ứng dụng công nghệ nano. Các phụ gia nhiên liệu trên cơ sở công nghệ nano đem lại hiệu quả cao về mặt kỹ thuật và kinh tế. Một lượng nhỏ phụ gia nano đã có thể đem lại hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải rất đáng kể. Việc ứng dụng công nghệ nano trong chế tạo phụ gia hứa hẹn khả năng giải quyết được nhiều vấn đề còn tồn tại từ trước khi công nghệ nano ra đời.

Vì những lý do đó, việc nghiên cứu phát triển một cách hệ thống và toàn diện thể hệ phụ gia nhiên liệu vi nhũ mới, dựa trên công nghệ nano, dùng cho động cơ diesel nhằm giảm tiêu thụ nhiên liệu và phát thải độc hại là cấp thiết và rất có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

Trên cơ sở đó, ý tưởng của đề tài luận án là nghiên cứu chế tạo hệ phụ gia nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới cho nhiên liệu diesel, được tổ hợp từ hai loại hệ vi nhũ nước trong dầu có cấu tạo hoàn toàn khác nhau. Hệ phụ gia này đảm nhiệm chức năng tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải khí ô nhiễm theo hai cơ chế khác nhau gồm cơ chế vi nổ của các hạt nhũ tương nước trong dầu và cơ chế xúc tác cho quá trình cháy hoàn toàn nhờ các hạt nano oxide sắt. Ưu điểm nổi bật của hệ phụ gia là các thành phần đều có kích cỡ ở cấp độ nano mét nên thể hiện được đầy đủ các đặc tính đặc biệt ưu việt của vật liệu nano. Nhờ thế, chỉ cần sử dụng một lượng phụ gia rất nhỏ nhưng có thể mang lại hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải đáng kể. Việc sử dụng lượng nhỏ phụ gia còn có ý nghĩa đặc biệt quan trọng vì nó không đủ nhiều về mặt khối lượng để có thể làm

ảnh hưởng tới các tính chất của nhiên liệu và đặc biệt không ảnh hưởng tới sự an toàn trong vận hành động cơ, an toàn trong bảo quản, vận chuyển nhiên liệu. Những nghiên cứu cơ bản về bản chất của mối liên hệ giữa thành phần phụ gia và kích thước hạt vi nhũ, kích thước hạt vi nhũ và hiệu quả cháy của nhiên liệu pha phụ gia sẽ giúp xây dựng cơ sở khoa học cho việc điều chỉnh thành phần phụ gia nhằm đạt được hiệu quả cao nhất. Trong đó, vấn đề cốt lõi trong nghiên cứu điều chế phụ gia vi nhũ nước trong dầu là việc nghiên cứu tổng hợp và sử dụng chất HDBM có HLB thấp, dao động trong khoảng từ 4 – 15, thường là các chất HDBM không ion. Chất HDBM được sử dụng có tác dụng biến đổi giao diện của các mixen, giảm sức căng bề mặt giao diện, giảm độ cong và tăng độ linh động của các mixen làm cho các hạt mixen có thể trao đổi, “nhập – tách”, dẫn tới sự tái phân bố các chất phản ứng (chẳng hạn như trong phản ứng phản ứng hình thành các nano oxide kim loại). Việc nghiên cứu thử nghiệm phụ gia trên thực tế sẽ góp phần làm tăng khả năng ứng dụng của hướng nghiên cứu của đề tài luận án.

Do vậy, mục tiêu của Luận án “ **Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát hoạt tính của hệ phụ gia vi nhũ thế hệ mới cho nhiên liệu diesel**” là: Nghiên cứu tổng hợp hệ phụ gia nhiên liệu vi nhũ thế hệ mới, trên cơ sở nước, chất hoạt động bề mặt nguồn gốc tự nhiên và nano oxide kim loại, dùng cho động cơ diesel.



## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

### 1.1. Tổng quan về các biện pháp tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải động cơ diesel

#### 1.1.1. Cải tiến động cơ

Do có ưu điểm hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao hơn động cơ xăng và nhiên liệu sử dụng rẻ hơn xăng, động cơ diesel luôn được ưu tiên sử dụng trong các lĩnh vực giao thông vận tải, công nghiệp nặng và máy móc nông nghiệp. Tuy nhiên, khí thải từ động cơ diesel cũng là một trong những nguyên nhân chính gây ô nhiễm môi trường. Chất ô nhiễm chính phát ra từ động cơ diesel là các hạt bụi mịn (Particulate Matter – PM), oxide nitơ ( $\text{NO}_x$ ), oxide lưu huỳnh ( $\text{SO}_x$ ), các hydrocarbon chưa cháy hết (HC), carbon monoxit (CO), và carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) [1]. Các qui định về môi trường ngày càng nghiêm ngặt đối với khí thải dẫn đến những nỗ lực nghiên cứu trong phát triển động cơ nhằm giảm phát thải các chất ô nhiễm [2].

Các giải pháp cải tiến thiết kế động cơ để kiểm soát ô nhiễm môi trường có thể kể đến như:

- Công nghệ luân hồi khí xả ERG (Exhaust Gas Recirculation): Thành phần khí thải chủ yếu bao gồm carbon dioxide, nitrogen,... và nó có nhiệt dung cao hơn so với không khí. Khí luân hồi, thay thế một lượng khí mới nạp vào trong buồng đốt động cơ, bao gồm chủ yếu là carbon dioxide và hơi nước. Nhờ vậy, lượng ôxi trong không khí nạp vào động cơ giảm xuống và làm giảm hệ số A/F (không khí/nhiên liệu). Việc giảm tỷ lệ A/F làm giảm đáng kể các thành phần phát thải độc hại trong khí thải động cơ diesel. Thêm vào đó, việc đưa các thành phần khí thải có nhiệt dung riêng cao kết hợp với không khí mới làm giảm nhiệt độ ngọn lửa cháy trong buồng đốt. Như vậy, việc giảm lượng ôxy cung cấp và giảm nhiệt độ ngọn lửa cháy trong buồng đốt giúp cho việc giảm lượng  $\text{NO}_x$  hình thành [3].
- Công nghệ tăng áp động cơ (Turbocharger): Giúp tăng áp suất phun nhiên liệu tới khoảng 2.000 bar hoặc cao hơn giúp cho nhiên liệu được

phun thành các giọt nhỏ hơn do đó cải thiện quá trình đốt cháy nhờ sử dụng tác động của dòng khí xả [4].

- Hệ thống cung cấp nhiên liệu Common Rail, trong đó áp suất phun được thực hiện cho mỗi vòi phun một cách riêng rẽ, nhiên liệu có áp suất cao được chứa trong ống chứa (Rail) và được phân phối theo yêu cầu đến từng vòi phun) [5].

Song song với các công nghệ trên là các giải pháp công nghệ phối hợp quá trình phun nhiên liệu với kết cấu buồng đốt nhằm đảm bảo cho quá trình hình thành hỗn hợp cháy tốt nhất.

Bên cạnh đó, các biện pháp xử lý sau quá trình đốt cháy cũng được đặc biệt quan tâm chẳng hạn như hệ thiết bị xử lý khí thải dạng bẫy tái sinh liên tục (CRT - Continuously Regenerating Trap) [6] có thể loại đến 90% hạt rắn và loại gần như hoàn toàn hydrocarbon và carbon monoxide. Hệ thiết bị này là sự kết hợp của hệ thiết bị xúc tác oxi hóa và một bộ lọc chất thải hạt bằng gốm. Trong đó, modul xúc tác oxi hóa có tác dụng oxi hóa hoàn toàn CO, các hydrocarbon và một phần chất thải hạt thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>. Bộ lọc bằng gốm có tác dụng lọc các hạt bụi mịn (PM) ra khỏi dòng khí thải. Công nghệ trên có hiệu quả rất tốt trong việc giảm hàm lượng CO, hydrocarbon và hạt rắn trong khí thải nhưng chưa giảm được NO<sub>x</sub>. Việc kết hợp cả 2 công nghệ CRT và SCR (Selective catalytic reduction – xúc tác khử chọn lọc, cho phép khử NO<sub>x</sub>) [6 - 8] sẽ tạo ra hệ thiết bị xử lý khí thải có khả năng giảm được cả CO, HC, muội và NO<sub>x</sub>.

Tuy nhiên, các công nghệ cải tiến trên đi kèm với giá thành cao và chỉ phù hợp với các thiết kế động cơ mới, khó can thiệp vào các động cơ có thiết kế cũ đang vận hành. Vì vậy, việc phát triển công nghệ thích hợp có thể áp dụng cho các động cơ hiện có là cần thiết. Một trong những giải pháp không cần can thiệp vào “phần cứng” động cơ là cải tiến nhiên liệu, nhằm kiểm soát quá trình đốt cháy theo hướng tăng công suất động cơ, tiết kiệm nhiên liệu, giảm phát thải.

### ***1.1.2. Cải tiến nhiên liệu***

Có hai hướng chính cải tiến hiệu quả sử dụng nhiên liệu bao gồm sử dụng nhiên liệu nhũ tương và sử dụng nhiên liệu chứa phụ gia tiết kiệm nhiên liệu, giảm phát thải.

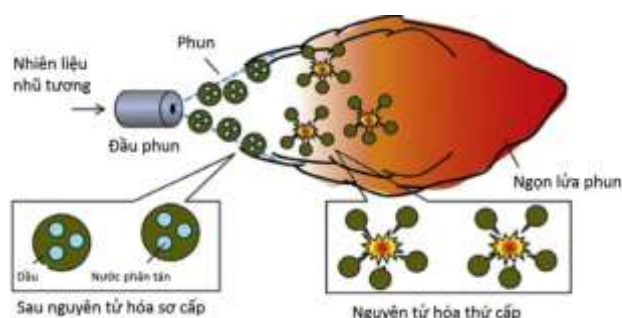
#### ***1.1.2.1. Nhiên liệu nhũ tương diesel***

Nhiên liệu nhũ tương diesel là nhũ tương của nước trong dầu diesel. Nhũ tương này được cấu tạo bởi một pha liên tục (pha dầu) và một pha phân tán (pha nước). Hai pha này là những chất lỏng không tự trộn lẫn với nhau. Nhiên liệu nhũ tương có thể là nhũ tương thường (macroemulsion) hoặc là vi nhũ (microemulsion). Sự khác biệt chủ yếu giữa hai dạng nhũ tương này là tính ổn định nhũ (vi nhũ tương là các hệ bền nhiệt động, trong khi nhũ tương thường không bền động học) và sự phân bố kích thước hạt (các vi nhũ tương được hình thành một cách tự nhiên và có kích thước giọt nhũ từ 10 đến 200 nm, trong khi nhũ tương thường được hình thành bởi một quá trình chia cắt và kích thước giọt nhũ từ 100 nm đến hơn 1  $\mu\text{m}$ ). Hệ vi nhũ tương có tính đẳng hướng về mặt quang học và được ổn định về mặt nhiệt động học giống một dung dịch lỏng, trong khi đó hệ nhũ tương thường dễ bị kết tụ và có kích thước hạt thay đổi theo thời gian [9]. Cả hai dạng đều sử dụng chất hoạt động bề mặt (HĐBM) làm chất tạo nhũ (hay còn gọi là chất nhũ hóa) và có thể là hệ liên tục (dạng nhũ tương thuận - dầu trong nước (O/W) hoặc dạng nhũ tương đảo - nước trong dầu (W/O)) hoặc bán liên tục (còn gọi là đa nhũ tương hay nhũ tương phức tạp).

Nhiên liệu nhũ tương nước trong dầu với pha liên tục là dầu được ứng dụng trong chế tạo hệ nhũ tương diesel (hoặc kerosene hoặc nhiên liệu hỗn hợp của biodiesel) và nước. Loại nhiên liệu này có chứa từ 5 – 30% khối lượng nước.

Nhiên liệu vi nhũ tương W/O, được báo cáo lần đầu tiên bởi Gillberg và Friberg, từ năm 1976 được sử dụng như là một nhiên liệu. Trong hệ nhũ tương nước trong dầu, nước được phân tán dạng giọt bên trong pha dầu diesel nhờ sự có mặt của các chất HĐBM. Các tác động tích cực của việc sử dụng nhiên liệu nhũ tương thay cho các nhiên liệu truyền thống trong vấn đề phát thải chất ô

nhiệm và hiệu quả cháy của nhiên liệu đã được báo cáo trong nhiều tài liệu [10 - 15]. Một trong những hiệu ứng hấp dẫn nhất được quan sát là hiện tượng tán sương thứ cấp khác thường của các giọt chất lỏng khi được phun vào trong môi trường nhiệt độ cao. Hai giai đoạn của quá trình tán sương thứ cấp chủ yếu bao gồm phụt (puffing), khi hơi nước phụt nhanh ra khỏi bề mặt giọt ở dạng các hạt mịn, và vi nổ (micro - explosion) - khi các giọt đột nhiên bị vỡ tạo thành các hạt nhỏ hơn và bốc hơi ngay (hình 1.1). Nguyên nhân là do nước, có nhiệt độ sôi thấp hơn nhiệt độ sôi của diesel, sẽ hóa hơi trước. Khi các giọt nhũ tương được làm nóng bởi quá trình đối lưu và bức xạ từ môi trường, các giọt nước bên trong được bao quanh bởi diesel có thể vượt quá điểm sôi và trở nên siêu nóng. Nếu quá trình tăng nhiệt tiếp tục, các bong bóng hơi nước sẽ bắt đầu phát triển phía bên trong giọt nhũ tương, dẫn đến sự hóa hơi nhanh và sự nổ của các giọt diesel. Các giọt mịn hơn được tạo thành từ sự nổ này thường được lan truyền trên một thể tích lớn hơn, được trộn với không khí tốt hơn, dẫn đến tăng cường hiệu quả cháy.



**Hình 1.1. Cơ chế vi nổ của nhiên liệu nhũ tương nước trong dầu**

Hiện tượng vi nổ này bị ảnh hưởng bởi độ bay hơi của nhiên liệu nền, dạng nhũ tương, hàm lượng nước, kích thước giọt của pha phân tán, vị trí của pha phân tán và điều kiện bên ngoài chẳng hạn như áp suất và nhiệt độ. Quá trình phun nhiên liệu và đường đi của nhiên liệu nhũ tương qua khe hẹp của đầu phun được cho rằng có ảnh hưởng tới giọt chất lỏng phân tán trong nhiên liệu.

Theo B.S. Bidita [10] vi nhũ tương nước trong dầu diesel có thể điều chế một cách trực tiếp bằng phương pháp nhũ tương hóa năng lượng cao, sử dụng chất HDBM Triton X-100. Khoảng nồng độ chất HDBM thay đổi từ 0,25% - 0,40% thể tích so với diesel còn hàm lượng nước thay đổi từ 0,50% - 0,90% thể tích so với diesel. Kết quả nghiên cứu cho thấy, kích thước giọt vi nhũ được tạo

thành, dao động trong khoảng từ 17 - 400 nm tại các tỷ lệ chất HDBM : nước khác nhau. Hệ vi nhũ bền trong 16 ngày. Hệ vi nhũ có hiệu quả giảm phát thải tốt nhất là hệ chứa chất HDBM với nồng độ 0,40% thể tích, nước với nồng độ 0,9% thể tích.

Wenzel và cộng sự [11] đã nghiên cứu chế tạo hệ vi nhũ bền, bao gồm nhiên liệu, nước, một ancol và một hỗn hợp chất HDBM nhiều thành phần, trong đó có muối natri hoặc amoni của acid béo mạch dài, acid béo tự do mạch dài chưa bão hòa hoặc hỗn hợp của acid béo tự do mạch dài bão hòa và chưa bão hòa và chất HDBM không ion, là sản phẩm của quá trình ngưng tụ ethylene oxide hoặc ester hóa của ethylene oxide và acid béo.

Abu-Zaid và cộng sự [12] đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của sự nhũ hóa nước trong nhiên liệu diesel đến hiệu suất động cơ và nhiệt độ khí thải. Thử nghiệm được tiến hành trên động cơ diesel PETTER PHIW một xilanh, với bộ phận phun nhiên liệu trực tiếp ở dải tốc độ thử nghiệm 1.200 - 3.300 vòng/phút. Nhiên liệu với các tỉ lệ thể tích khác nhau của nước/diesel, lần lượt là 0, 5, 10, 15 và 20, đã được phun trực tiếp vào động cơ. Các kết quả đã chỉ ra rằng việc thêm nước vào nhiên liệu giúp tăng cường hiệu quả cháy cho động cơ diesel, do đó tăng cường hiệu suất động cơ. Mômen xoắn, công suất và hiệu suất nhiệt hãm tăng khi tỉ lệ nước trong hệ nhiên liệu nhũ tương tăng. Đồng thời, suất tiêu hao nhiên liệu và nhiệt độ khí thải giảm khi tỷ lệ nước trong nhiên liệu nhũ tương tăng lên. Hiệu suất nhiệt khi phanh tăng trung bình khoảng 3,5% và suất tiêu hao nhiên liệu giảm tối đa 15% trên toàn dải tốc độ thử nghiệm, khi sử dụng nhiên liệu nhũ tương chứa 20% nước. Độ giảm của suất tiêu hao nhiên liệu được tính toán trên cơ sở lượng diesel sử dụng, không bao gồm lượng nước trong nhiên liệu. Nếu lượng nhiên liệu tiêu thụ là tổng lượng diesel và nước trong nhiên liệu thì kết quả suất tiêu hao nhiên liệu tăng theo chiều tăng hàm lượng nước.

Trong nghiên cứu của Kannan và cộng sự [13], ảnh hưởng của khả năng cháy của nhiên liệu nhũ tương nước trong diesel đến hiệu suất hãm, suất tiêu hao nhiên liệu, phát thải  $\text{NO}_x$  và HC đã được báo cáo. Thử nghiệm được tiến hành trên động cơ diesel bốn kỳ một xilanh với bộ phận phun nhiên liệu trực tiếp ở

tốc độ 1.500 vòng/phút, với áp suất phun nhiên liệu là 200 bar. Các loại nhiên liệu diesel thương mại và diesel nhũ tương chứa 10, 20% thể tích nước, được sử dụng trong các thử nghiệm này. Kết quả cho thấy, nhiên liệu nhũ tương có khả năng cải tiến hiệu suất nhiệt hãm và suất tiêu hao nhiên liệu của động cơ. Phát thải  $\text{NO}_x$  giảm 10% và 25% khi hàm lượng nước tương ứng là 10 và 20%. Phát thải HC cũng có xu hướng giảm khi tăng hàm lượng nước trong diesel nhũ tương. Kết quả tương tự về hiệu suất nhiệt hãm, suất tiêu hao nhiên liệu của nhiên liệu nhũ tương nước trong dầu diesel cũng được báo cáo trong nghiên cứu của Jamil Ghojel và cộng sự [14].

Al-Sabagh và cộng sự [15] đã nghiên cứu chế tạo nano nhũ tương nước trong nhiên liệu diesel với sự có mặt của chất HDBM không ion, bằng phương pháp năng lượng cao. Ba hệ nhũ tương được chế tạo tương ứng với ba hàm lượng nước khác nhau, lần lượt là 5, 10 và 14% (về thể tích). Các hạt nano nhũ tương được bền hóa nhờ một hỗn hợp của 20% sorbitan monooleate và 80% polyethoxylated (20 EO) sorbitan trioleate. Kích thước hạt nhũ, độ bền nhũ của nhiên liệu và các đặc tính phát thải của động cơ, khi sử dụng nhiên liệu nano nhũ tương, đã được nghiên cứu chi tiết. Kết quả cho thấy, kích thước giọt nhũ tương thay đổi từ 19,3 nm đến 39 nm tùy thuộc vào hàm lượng nước và nồng độ chất nhũ hóa. So với sử dụng nhiên liệu diesel thương mại, nhiên liệu nano nhũ tương diesel cháy tốt hơn, cho nồng độ khí  $\text{NO}_x$  thấp hơn, nồng độ  $\text{CO}_2$  cao hơn, nhiệt độ khí thải và nhiệt trị thấp hơn.

Hệ nhiên liệu có pha phân tán là các alcol mạch ngắn cũng được công bố trong một số nghiên cứu. Tuy nhiên, do nhược điểm bay hơi nhanh, hệ nhiên liệu kiểu này được cho là không hiệu quả bằng các hệ nhiên liệu nhũ tương nước trong dầu [16].

Glyxerin – một nguyên liệu thông dụng cho tổng hợp phụ gia nhiên liệu - cũng được sử dụng là pha phân tán trong một số hệ vi nhũ tương [17]. So với hệ nhũ tương nước trong dầu, kích thước hạt nhũ tương lớn hơn đáng kể, khoảng trên 100 nm.

Nhiên liệu diesel trên cơ sở dầu thực vật cũng được quan tâm đáng kể, với vai trò tiềm năng trong việc thay thế nhiên liệu diesel, nhờ có ưu điểm

không độc hại và có nguồn gốc tái tạo. Tuy nhiên, các loại dầu thực vật không thể sử dụng trực tiếp để thay thế được dầu diesel vì độ nhớt cao, gây ra quá trình nguyên tử hóa nghèo trong các động cơ diesel, khi được phun trực tiếp. Điều này dẫn đến một số vấn đề cho động cơ như tắc kim phun và xilanh, đồng thời, tích tụ nhiên liệu không cháy trong các-te, tạo lớp bôi trơn dày. Xuất phát từ đó, một số phương pháp khác nhau đã được phát triển nhằm giảm độ nhớt của dầu thực vật. Đáng chú ý là nghiên cứu tạo ra hệ nhiên liệu vi nhũ tương của dầu thực vật hoặc hỗn hợp của dầu thực vật và diesel với nước.

Tohren C.G. Kibbey và cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp hệ nhiên liệu vi nhũ nước trong dầu thực vật/diesel. Dầu thực vật sử dụng là dầu cọ, dầu hạt cải và dầu vi tảo. Chất HDBM oleylamine và chất đồng HDBM là rượu octanol, được sử dụng trong nghiên cứu này, nhằm ổn định các hạt vi nhũ. Kết quả cho thấy trong trường hợp lượng nước sử dụng là không đáng kể, sự có mặt của những giọt vi nhũ ít có tác động đến độ nhớt của nhiên liệu nhũ tương. Độ nhớt của pha liên tục và nhiên liệu thu được có sự chênh lệch lớn [18].

Noukamol Arpornpong và cộng sự [19] đã nghiên cứu chế tạo hệ nhiên liệu vi nhũ tương ethanol trong dầu cọ/diesel (tỉ lệ 1:1 về thể tích). Với mục tiêu tối ưu hóa chất HDBM trên cơ sở nhiên liệu sinh học, ảnh hưởng của cấu trúc chất HDBM không ion (có chứa nhóm no, chưa no và ethylene oxide) đến sự phân bố pha, độ nhớt và kích thước giọt vi nhũ tương đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, trong số bốn chất HDBM không ion được khảo sát, chất HDBM methyl oleate (có chứa nhóm chưa no) có thể làm giảm đáng kể độ nhớt và tạo ra kích thước hạt vi nhũ đồng nhất, trong khi chỉ cần sử dụng một lượng nhỏ chất HDBM, cho việc phân tán ethanol trong dầu. Kết quả về phân bố kích thước giọt vi nhũ cho thấy hệ methyl oleate có phân bố kích thước hạt nằm trong dải thấp (kích thước giọt dưới 200 nm), với kích thước trung bình của giọt là 21,86 nm, trong khi ba hệ còn lại, kích thước giọt chủ yếu phân bố ở dải cao hơn, cỡ macro mét.

Qi và cộng sự [20] cũng đã nghiên cứu chế tạo nhiên liệu vi nhũ tương có thành phần gồm hỗn hợp dầu hạt cải/diesel, ethanol và chất HDBM. Kết quả thực nghiệm đã chỉ ra độ nhớt và tỉ trọng của hệ vi nhũ tương được giảm đi và

xấp xỉ của diesel thương mại, khi lượng ethanol thêm vào vi nhũ tương đạt 30% thể tích. Thời gian bắt cháy của vi nhũ tương muộn hơn so với diesel và áp suất đỉnh, tốc độ tăng áp đỉnh của xilanh và tốc độ phóng nhiệt đỉnh cao hơn so với diesel. Góc quay tương ứng bị trễ khi tăng hàm lượng ethanol. Thời gian bắt cháy của vi nhũ tương hơi ngắn hơn so với diesel, khi chạy thử nghiệm ở tốc độ thấp và hầu như tương đương với diesel, khi chạy ở tốc độ cao. Điều này được lý giải là do trị số xetan của ethanol thấp, dẫn đến thời gian bắt cháy trễ dài hơn. Ngoài ra, với nhiên liệu vi nhũ tương, suất tiêu hao nhiên liệu khi thắng hơi cao hơn, trong khi hầu hết tương đương với suất tiêu hao động cơ khi thắng. Sự giảm mạnh khói thải động cơ thu được khi thử nghiệm ở tốc độ cao. Phát thải  $\text{NO}_x$  của động cơ sử dụng nhiên liệu vi nhũ tương cũng thấp hơn một chút so với diesel.

Sử dụng các chất phụ gia như nano nhôm [21],  $\text{CeO}_2$  [22, 23], ống nano carbon [24], dimethyl ete, diethyl ete [25],... cho tổng hợp các hệ vi nhũ tương cũng được nghiên cứu trong thời gian gần đây. Hệ nano nhũ tương nước trong dầu chứa kim loại Al/ $\text{H}_2\text{O}$ /diesel cũng được nghiên cứu bởi Rakhi N. Mehta và cộng sự [21] với hàm lượng nước trong hệ là 1% thể tích và hàm lượng nhôm thay đổi từ 0,1 – 1% khối lượng. Kết quả cho thấy hệ nano nhũ tương có chứa đồng thời 1% nước và 0,1% Al là bền nhiệt động học, kích thước hạt nhũ tương dưới 2 nm. Khi tăng hàm lượng Al lên 0,5% khối lượng, hệ nano nhũ tương thu được kém bền, có kích thước các giọt nhũ khoảng 100 nm.

#### *1.1.2.2. Phụ gia tiết kiệm nhiên liệu*

Nhóm phụ gia tiết kiệm nhiên liệu thứ nhất đã được khảo sát cho xăng và dầu diesel, gồm các phụ gia không chứa kim loại, như các hợp chất chứa ôxi - alcohol, ester và ether; hợp chất chứa nitơ - một số amine, nitrile hoặc hợp chất chứa nitơ, ôxi - các nitrat, amid [26]. Nhóm thứ hai gồm các phụ gia chứa hợp chất của kim loại như ferrocene và hợp chất chứa Ce, Ca, Ba, Ni như naphthenate, sulphate, carbonate [26]. Nghiên cứu về phụ gia Ca, Ba, Fe, Ni naphthenate cho thấy Ca và Ba có hiệu quả nhất trong việc giảm sự hình thành muối và tăng cường sự oxi hóa muối [27]. Hệ phụ gia nano nhằm cải thiện khả



năng cháy của nhiên liệu trên cơ sở nano kim loại và/hoặc nano oxide kim loại là một trong những hệ phụ gia có hiệu quả nhất hiện nay. Các phân tử của hệ phụ gia có khả năng xúc tác cho quá trình oxi hóa các hydrocarbon có mặt trong nhiên liệu, trong quá trình đốt cháy nhiên liệu. Nhờ vậy, suất tiêu thụ nhiên liệu sẽ giảm đi. Mặt khác, các hạt nano khi có mặt trong nhiên liệu lỏng tạo ra một bề mặt xúc tác có khả năng cung cấp oxi cho quá trình đốt [28, 29].

Nano kim loại hoặc nano oxide kim loại, hoặc kết hợp cả 2 loại, khi được thêm vào nhiên liệu làm tăng nhiệt cháy. Quá trình đốt cháy (quá trình ôxi hóa các hydrocarbon) có thể xảy ra nhanh hơn, nhờ phản ứng dị thể trên bề mặt xúc tác rắn (của các hạt nano), so với các quá trình oxi hóa tương tự trong các phản ứng pha khí đồng thể không có kim loại và các hạt oxide kim loại. Phân tử kim loại hoặc oxide kim loại có kích thước nano phù hợp làm chất xúc tác cho phản ứng đốt cháy các nhiên liệu, có khả năng đi qua bộ lọc nhiên liệu và tự đốt cháy, hoặc thăng hoa, hoặc được tiêu thụ, sao cho sự phát thải được giảm thiểu hoặc loại bỏ. Để đạt được điều đó, đường kính của hạt nano phải nhỏ hơn 10 nm.

Ali Keskin và cộng sự [30] đã nghiên cứu sử dụng phức của kim loại Ni, Pd với N,N-dimethyl-N'-2-chlorobenzoylthiourea làm phụ gia nhiên liệu cho động cơ diesel, nhằm cải thiện hiệu suất động cơ và giảm lượng khí phát thải xảy ra sau quá trình đốt cháy. Hiệu quả của việc bổ sung các phức bis- (N, N-dimethyl-N'-2-chlorobenzoylthioureato) paladi (II), kí hiệu là PdL<sub>2</sub>, và bis- (N, N-dimethyl-N'-2-chlorobenzoylthioureato) nicken (II), kí hiệu là NiL<sub>2</sub> vào nhiên liệu diesel như một phụ gia kim loại đã được nghiên cứu. Các phức PdL<sub>2</sub> và NiL<sub>2</sub> được thêm vào diesel với hàm lượng 50 và 100 ppm. Các đặc tính kỹ thuật của từng nhiên liệu bao gồm tỷ trọng, độ nhớt, nhiệt trị, chỉ số xetan, hàm lượng lưu huỳnh, điểm chớp cháy, điểm chảy và ăn mòn tấm đồng đã được đánh giá và cho thấy việc bổ sung các phụ gia kim loại này không làm thay đổi hầu hết các tính chất của nhiên liệu diesel, ngoại trừ đặc tính về điểm chảy giảm nhẹ và nhiệt độ chớp cháy tăng nhẹ so với diesel ban đầu. Các thử nghiệm đánh giá hiệu suất động cơ và phát thải của nhiên liệu chứa phụ gia được tiến hành trên động cơ diesel bốn kỳ một xi lanh. Kết quả cho thấy, việc bổ sung các phụ gia

phức kim loại PdL2 và NiL2 không có ảnh hưởng đáng kể đến mômen xoắn và công suất hãm của động cơ. Trong khi đó, phát thải CO, NO<sub>x</sub> và khói giảm đáng kể. Suất tiêu thụ nhiên liệu nhìn chung có xu hướng giảm trung bình từ 1,29% đến 3,28%, trên toàn dải tốc độ, giảm tối đa 7,75% ở tốc độ 1.600 rpm đối với nhiên liệu diesel pha 100 ppm PL2.

Ngoài ra, Ali Keskin và cộng sự [31] cũng nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia trên cơ sở kim loại đến hiệu suất và khí thải của động cơ diesel. Các chất phụ gia trên cơ sở kim loại đã được chế tạo bằng phản ứng tổng hợp của acid abietic với MnO<sub>2</sub> hoặc MgO. Các phụ gia này được pha vào nhiên liệu diesel với tỷ lệ 8 μmol/lít và 16 μmol/lít. Các tính chất của nhiên liệu diesel sau khi pha hai phụ gia kim loại như độ nhớt, điểm chớp cháy, điểm sương và điểm chảy đều được cải thiện. Trong quá trình thử nghiệm động cơ, các nhiên liệu được phun trực tiếp vào động cơ diesel một xilanh, ở chế độ chạy toàn tải. Kết quả cho thấy, tính trung bình trên toàn dải tốc độ, việc bổ sung thêm phụ gia giúp giảm tối đa suất tiêu hao nhiên liệu 4,16%, phát thải CO và muội giảm tương ứng 16,35% và 29,82%, phát thải NO<sub>x</sub> tăng và phát thải CO<sub>2</sub> thay đổi không đáng kể.

Mặc dù các phụ gia đã được khảo sát ít nhiều đều có tác dụng đối với việc tăng hiệu suất cho nhiên liệu, yêu cầu cải tiến các phụ gia nhiên liệu có hiệu quả cao vẫn luôn được đặt ra [32]. Trong những thập kỉ trước, khả năng sử dụng nước và chất HĐBM để tạo hệ phụ gia nhũ tương nước dầu có tác dụng giảm thải độc, giảm tiêu thụ nhiên liệu và tăng công suất động cơ đã thu hút nhiều nghiên cứu [33]. Một số nghiên cứu khảo sát hệ phụ gia vi nhũ, với sự tổ hợp giữa hạt nano và nước, nhằm mục đích kết hợp và tăng cường được những ưu điểm của cả 2 loại phụ gia nêu trên.

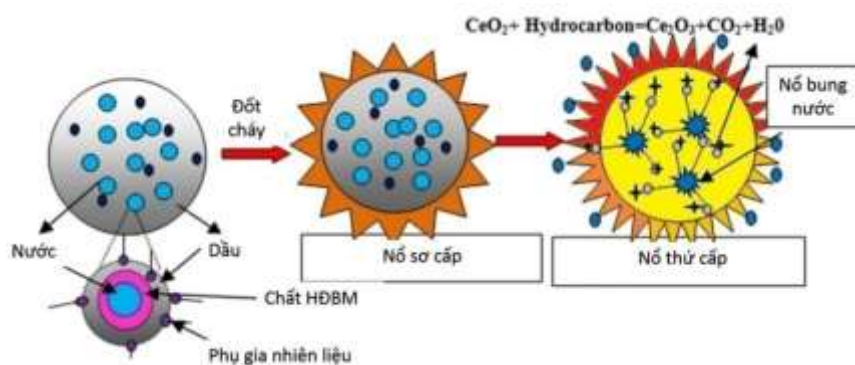
Shafii và cộng sự [34] đã tổng hợp phụ gia nhiên liệu diesel dùng cho động cơ bốn kỳ từ chất lỏng từ, gồm các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trong nước. Dung dịch tetra methyl ammoni hydroxide được dùng làm chất HĐBM bao quanh hạt nano từ tính và tạo ra lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt trong môi trường nước, làm cho chất lỏng từ này ổn định và không tách pha ngay cả trong từ trường mạnh. Kết quả cho thấy hệ phụ gia này làm giảm suất tiêu thụ nhiên liệu khoảng 11%, giảm

phát thải  $\text{NO}_x$  (nhưng phát thải CO lại tăng). Các hạt nano từ tính có thể được thu hồi từ khí thải, tránh thải ra môi trường.

Y. Gan và cộng sự [35] đã chế tạo phụ gia trên cơ sở huyền phù nano nhôm và micro nhôm trong n-decan và ethanol, nhằm tăng cường khả năng cháy của nhiên liệu. Kết quả cho thấy trong huyền phù chứa hạt nano, các hạt nano nhôm chuyển động hỗn độn, trong khi đó các hạt micro nhôm chuyển động dạng đối lưu trong lòng chất lỏng. Điều đó ảnh hưởng rõ rệt đến quá trình cháy của nhiên liệu. Ngoài ra, ảnh hưởng của bản chất hạt, nồng độ hạt và loại chất lỏng mang, đến chất lượng hệ nhũ, khả năng đốt cháy nhiên liệu, cũng được các tác giả trên nghiên cứu đối với phụ gia chứa hạt nano B và Fe [36, 37]. Khi nồng độ của hệ nhũ tương nano tương đối lớn, ở giai đoạn nhiên liệu đã cháy hết, một phần hạt nano kết tụ thành các tiểu phân có kích thước lớn. Những tiểu phân này đôi khi có thể bị đốt cháy nếu nhiệt độ cháy của chất lỏng mang như n-decan cung cấp đủ năng lượng (khác với trường hợp chất lỏng mang là ethanol). Khác với Al và B, một số tiểu phân Fe kết tụ lớn nở ngay sau khi đánh lửa, bắn các tia lửa ra xung quanh. Điều này được giải thích là do với cỡ hạt tăng lên khi kết tụ, nhiệt tạo ra sau khi đánh lửa, gây ra sự không ổn định trên bề mặt, đã làm vỡ hạt. Đối với nồng độ của nhũ tương nano nhỏ, các hạt nano sẽ cháy hết cùng nhiên liệu. Quá trình cháy đồng thời của hạt và nhiên liệu xảy ra là do hạt được đưa ra khỏi bề mặt của giọt nhiên liệu và đưa tới vùng ngọn lửa. Cơ chế của sự tách hạt ra khỏi giọt nhiên liệu khi có chất HDBM là do sự phá vỡ giọt nhiên liệu khi có sự chênh lệch điểm sôi giữa chất lỏng mang và chất HDBM.

Tác giả Bidita và cộng sự [22] đã nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia nhiên liệu  $\text{CeO}_2$  tới sự hình thành và các tính chất cháy của nhiên liệu nhũ tương nước trong dầu. Trong nghiên cứu này, tác giả đã sử dụng chất HDBM Triton X-100 với tỉ lệ 0,25 - 0,4% thể tích và hàm lượng nước 0,7% - 1%. Đối với mẫu chứa phụ gia nhiên liệu  $\text{CeO}_2$ , hàm lượng  $\text{CeO}_2$  được duy trì khoảng 80 ppm. Các mẫu đều được đồng nhất hóa bằng phương pháp siêu âm. Kết quả thu được cho thấy hệ nhiên liệu nhũ tương có pha phụ gia  $\text{Ce}_2\text{O}$  cho suất tiêu hao nhiên liệu, dòng khí thải và nhiệt độ khí thải thấp hơn mẫu diesel ban đầu, trong khi lại có hiệu suất nhiệt cao hơn khi tiến hành thử nghiệm trên động cơ công suất 2,2

KW, 2.600 vòng/phút và vận hành ở 50% công suất. Các hàm lượng khí thải CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> cũng thấp hơn so với khi sử dụng dầu diesel. Để đạt được điều này, tác giả giải thích, ngoài hiệu ứng vi nổ làm hạ nhiệt độ khí thải (tức là nhiệt độ đốt cháy đã giảm xuống), như đã đề cập ở phần trên, còn xuất hiện vai trò của CeO<sub>2</sub> tích trữ ôxi, hỗ trợ quá trình oxi hóa hoàn toàn các hydrocarbon thành CO<sub>2</sub>.



**Hình 1.2. Cơ chế vi nổ của nhiên liệu nhũ nước trong dầu, chứa kim loại**

Kết quả là, muội đen cũng như tiêu hao nhiên liệu đã được giảm đáng kể. Cơ chế của quá trình này được mô tả ở hình 1.2.

## 1.2. Tổng quan về các phương pháp điều chế hệ vi nhũ tương nói chung

Các nano nhũ tương là các hệ không cân bằng, năng lượng cung cấp từ bên ngoài là cần thiết cho việc điều chế chúng. Có hai phương pháp để điều chế phụ gia vi nhũ là phương pháp nhũ hóa năng lượng thấp (phương pháp ngưng tụ) và phương pháp nhũ hóa năng lượng cao (thường sử dụng máy trộn cắt, máy đồng hóa áp lực cao và/hoặc siêu âm cường độ cao, ...).

Phương pháp nhũ hóa năng lượng thấp không áp dụng đối với sản xuất công nghiệp do yêu cầu hàm lượng chất HDBM cao và qui trình điều chế phức tạp [38]. Năng lượng cần thiết cho quá trình nhũ hóa năng lượng cao có thể được cung cấp bởi sự hỗ trợ của quá trình rung cơ học, như quá trình khuấy, trộn cắt cao, đồng hóa áp lực cao hoặc siêu âm cường độ cao. Hai phương pháp đồng hóa áp lực cao và siêu âm cường độ cao đã được chứng minh là tốt hơn cả, vì nhũ tương thu được trong mờ với pha phân tán có kích thước nhỏ hơn 100 nm [39].

Nguyên liệu cho quá trình đồng hóa áp lực là hệ nhũ tương thô, với kích thước giọt khoảng 10 $\mu$ m, được điều chế nhờ máy nghiền keo rotor-stator. Nhũ tương thô được đẩy vào một buồng và cưỡng bức ở áp suất rất cao (trên 1.000 bar) thông qua một van hẹp (van đồng hóa) hoặc chia thành hai dòng hơi đi qua các vi kênh và sau đó va chạm với nhau ở tốc độ rất cao để bị chia cắt thành các vi giọt. Công nghệ đồng hóa áp lực cao có một số nhược điểm, như tiêu thụ nhiều năng lượng, vệ sinh thiết bị khó khăn, điều kiện làm việc phức tạp do vận hành ở áp suất rất cao, chi phí thiết bị cao [40].

Hiện nay, công nghệ siêu âm đang được phát triển nhanh chóng, thay thế cho công nghệ đồng hóa áp lực cao [12, 39, 41]. Phương pháp sử dụng sóng siêu âm cường độ cao được coi là phương pháp rất hiệu quả trong việc chế tạo hệ nhũ tương. Sóng siêu âm khi được chiếu vào hệ chất lỏng tạo ra một chu trình giãn nở trong thời gian rất ngắn, làm xuất hiện các vị trí nén và giãn kế tiếp nhau rất nhanh, nhờ thế mà các hạt nhũ tương (hoặc các thành phần phụ gia khác) được phân tán đều trong pha liên tục. Ưu điểm của công nghệ siêu âm so với công nghệ đồng hóa áp lực cao là đầu tư thiết bị không cao, ít yêu cầu hỗ trợ kỹ thuật, dễ dàng vệ sinh thiết bị. Ngoài ra, so với phương pháp đồng hóa, khi sử dụng phương pháp siêu âm, kích thước của hạt nhũ nhỏ hơn và tốc độ tách pha thấp hơn dẫn đến hiệu ứng vi nổ mạnh mẽ hơn, hiệu quả cháy vì thế cao hơn, tốc độ tiêu thụ nhiên liệu thấp hơn, phát thải CO ít hơn [12].

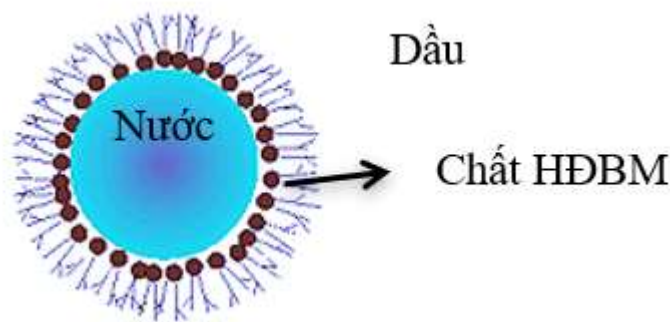
### **1.3. Tổng quan về các phương pháp chế tạo hệ phụ gia nhiên liệu trên cơ sở nano oxide kim loại/kim loại**

Các phụ gia nhiên liệu trên cơ sở nano oxide kim loại/kim loại có thể được đưa trực tiếp vào trong nhiên liệu bằng cách phân tán các nano oxide kim loại/kim loại trong sự có mặt của chất HDBM và sự hỗ trợ của khuấy từ, khuấy siêu âm, hoặc nghiền bi. Các nano oxide kim loại/kim loại có thể được tổng hợp bằng các phương pháp hóa học hoặc vật lý khác nhau như sol-gel, thủy nhiệt, nhiệt phân, thủy nhiệt – vi sóng, ... R.W. Tock và cộng sự [28] đã đưa ra phương pháp đưa các hạt nano oxide kẽm, điều chế bằng phương pháp hóa học, từ muối

kẽm, vào các nhiên liệu khác nhau, như xăng, kerosen, diesel, ethanol, biodiesel, ...

Các phụ gia nano oxide kim loại/kim loại cũng có thể được đưa gián tiếp vào trong nhiên liệu bằng cách chế tạo một hệ phân tán chứa các nano oxide kim loại/kim loại có khả năng tương thích tốt với nhiên liệu. Do có diện tích bề mặt riêng lớn, năng lượng bề mặt cao nên các hạt nano trong hệ có khuynh hướng kết tụ và việc sử dụng chất HĐBM là một kỹ thuật quan trọng thường dùng để tăng cường độ bền cho hệ phân tán. Tuy nhiên, việc sử dụng chất HĐBM cần được lưu ý với những ứng dụng ở nhiệt độ cao. Những chất HĐBM có thể dễ dàng tạo thành dạng huyền phù trong thành phần nhiên liệu, ngăn ngừa keo tụ, phát triển sự tương thích giữa các hạt nano và nhiên liệu.

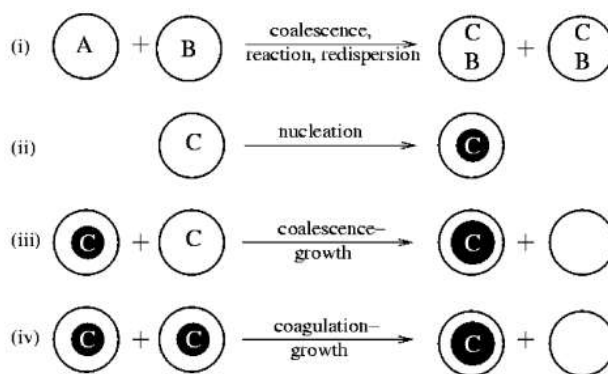
Hệ phân tán có thể là dạng huyền phù chứa hạt nano [28] hoặc dạng nhũ nước trong dầu chứa hạt nano [42, 43]. Trong đó, phương pháp tổng hợp sử dụng hệ nhũ tương nước trong dầu có nhiều ưu thế hơn cả do tránh được quá trình sấy khô, lưu giữ, vận chuyển và khuếch tán hạt nano nên giảm được sự kết tụ của hạt nano và tăng độ ổn định của hệ.



**Hình 1.3. Minh họa hạt mixen đảo trong hệ nhũ nước trong dầu**

Trong quá trình tổng hợp sử dụng hệ vi nhũ nước trong dầu, xảy ra đồng thời sự hình thành và phân tán hạt trong dung dịch. Phản ứng hình thành các nano oxide kim loại diễn ra ngay trong các “lõi nước” của hạt nhũ. Các lõi nước này được bảo vệ bởi lớp chất HĐBM bền vững, tạo ra các giọt nhũ phân tán trong dầu (hình 1.3). Do đó, quá trình phát triển hạt bị ngăn cản, các nano oxide kim loại tạo ra có kích thước nhỏ và không bị kết tụ lại với nhau. Phân tử của nhiều chất HĐBM khi ở trong các dung môi không phân cực tạo ra các hạt mixen đảo, có khả năng hòa tan nước và các dung môi phân cực khác. Môi

trường nước tan trong các mixen nghịch có các đặc tính đặc biệt khác với nước thường như độ nhớt, tính ái nucleophile và độ phân cực thấp hơn [44]. Các vi nhũ nước trong dầu hay hạt mixen nghịch được dùng như một “bình phản ứng” cỡ nano cho phản ứng hình thành hạt nano kim loại/oxide kim loại, gồm cả quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể. Lớp chất HDBM sẽ cản trở sự kết tụ của các hạt vừa tạo thành, tạo ra sự ổn định của hệ về mặt không gian. Cơ chế về sự hình thành hạt nano trong vi nhũ được trình bày trong hình 1.4 [45]. Theo đó, khi hai hệ vi nhũ với các mixen chứa các chất phản ứng được trộn vào nhau, chuyển động Brown của các giọt mixen dẫn tới sự va đập giữa các hạt và khi sự va chạm đủ năng lượng làm cho lớp chất HDBM mở ra và các mixen hợp nhất. Khi đó, lượng chất trong các giọt nhũ được trộn lẫn (dimer - giọt kép), phản ứng giữa các chất tham gia phản ứng tạo phân tử sản phẩm xảy ra và sau đó giọt kép sẽ tách trở lại thành 2 giọt nhũ (quá trình “nhập - tách”) nhưng thành phần sẽ bao gồm sản phẩm phản ứng và các chất phản ứng dư sẽ được phân bố (đối với sản phẩm) và tái phân bố (đối với các chất phản ứng dư).



**Hình 1.4. Các giai đoạn hình thành hạt nano C với các chất phản ứng A và B được hòa tan trong 2 hạt nhũ, chất B dư**

Sự phát triển hạt có thể là sự hợp nhất mầm hạt với các phân tử trong giọt nhũ kép và/hoặc sự kết tụ các mầm trong giọt nhũ kép. Các khảo sát ở nồng độ chất phản ứng nhỏ cho thấy sự kết tụ mầm được giới hạn do cỡ tinh thể không thể vượt quá kích thước của giọt nhũ ban đầu, vì nếu tinh thể đạt tới đường kính của giọt nhũ, các nhóm ưa nước của phân tử chất HDBM bao quanh giọt sẽ hấp phụ vật lý trên bề mặt hạt và giữ chặt trong giọt nhũ [45]. Với nồng độ lớn hơn, hạt phát triển có kích thước lớn hơn và khi trọng lực đủ lớn sẽ làm hạt lắng xuống, hệ nhũ không còn ổn định.

## **1.4. Phương pháp điều chế chất HDBM không ion**

### ***1.4.1. Vai trò của chất HDBM không ion trong chế tạo vi nhũ nước trong dầu diesel***

Có thể thấy rằng hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu, giảm phát thải các chất ô nhiễm môi trường từ khí thải động cơ và độ bền của nhiên liệu nhũ tương phụ thuộc rất nhiều vào kích thước hạt nhũ. Điều này lại phụ thuộc gần như hoàn toàn vào chủng loại, cấu trúc của chất HDBM. Ngoài tính hiệu quả cao trong việc tạo nhũ, chất HDBM được sử dụng nên có đặc tính dễ cháy và không tạo bồ hóng, lưu huỳnh và nitơ tự do [46]. Ngoài ra, chúng không được gây ảnh hưởng không tốt đến các tính chất hóa - lý của nhiên liệu. Lượng chất HDBM thường được sử dụng với hàm lượng 0,5 - 5% về thể tích trong nhiên liệu [10]. Chất HDBM thông dụng nhất được sử dụng để chế tạo nhũ tương nước trong dầu chủ yếu là các chất HDBM không ion như sorbitan monooleate [21, 47, 48] và hỗn hợp polyethylene glycol sorbitan monooleate [12, 49-51]; hỗn hợp polyethylene glycol sorbitan monooleate (poly- sorbate 80) và sorbitol sesquioleate [52], sorbitan monolaurate [53], polyoxyethylene nonylphenyl ether [54-56], polysorbate 20 [57]; các amine, amide (oleylamine, polyamine, ...) [17, 58-59], chất HDBM cation như Tetradecyl trimethyl ammonium bromide, chất HDBM anion như solgen 40 and noigen TDS-30 [60], gemini [48], ...

Đã có một số tác giả quan tâm nghiên cứu ảnh hưởng của chất HDBM đến các đặc tính nhiên liệu vi nhũ tương [21, 48]. Chẳng hạn, Nadeem và các đồng nghiệp đã nghiên cứu sử dụng nhiên liệu nhũ tương nước trong dầu diesel với chất HDBM thương mại (sorbitan monooleate) và Gemini. Kết quả cho thấy, với hàm lượng nước 15% đã làm giảm 71% lượng phát thải PM với chất HDBM gemini trong nhũ tương dầu diesel [48].

Chất HDBM sử dụng cho hệ nhũ tương nước trong dầu cần có HLB thấp, dao động trong khoảng từ 4 - 15. HLB là cân bằng giữa hai tính chất ưa nước và ưa béo của một chất HDBM. Chất HDBM được sử dụng có tác dụng biến đổi giao diện của các mixen, giảm sức căng bề mặt giao diện, giảm độ cong



và tăng độ linh động của các mixen làm cho các hạt mixen có thể trao đổi dẫn tới sự tái phân bố các chất phản ứng [61].

Theo công bố của Marchand và cộng sự [62], đối với phản ứng tổng hợp hạt nano molybden sulfide bằng phương pháp axit hóa lõi nước trong hạt vi nhũ đảo chứa tiền chất AOT (Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate) trong dung môi n-heptan, khi sử dụng chất đồng HDBM không ion polyoxyethylene(5)nonylphenylether (NP-5) với một nồng độ thấp hơn so với chất HDBM anion sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate sử dụng theo phương pháp thông thường, các hạt mixen có kích thước giảm từ 25 nm còn 21 nm và kích thước hạt nano  $\text{MoS}_x$  thu được có kích thước giảm từ 8 nm còn 4 nm so với khi không sử dụng thêm chất đồng HDBM.

Rakhi N. Mehta và cộng sự [21] đã nghiên cứu ảnh hưởng của loại chất HDBM đến độ bền và tính chất nhiệt động của nhiên liệu nano nhũ tương nước trong diesel. Các loại chất HDBM được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm chất HDBM không ion Triton X-100, Sorbitan monooleate (Span 80), chất HDBM mono-cation Tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB) và chất HDBM di-cation gemini. Kết quả cho thấy, gemini có khả năng tạo nhũ kém nhất, hệ nano nhũ tương tạo ra không đồng nhất, tách lớp sau khi pha chế. Trong khi đó, Triton X-100, Span 80 và TTAB có khả năng tạo nhũ tốt hơn, hệ nhiên liệu nano nhũ tương không bị tách lớp sau pha chế. Tuy nhiên, hệ nhũ tương trên cơ sở TTAB tạo thành dạng dung dịch sữa màu trắng sau 2 giờ.

Schwab và cộng sự [59] đã chế tạo nhiên liệu lai trên cơ sở vi nhũ tương từ dầu thực vật và dung dịch ancol với chất HDBM ion trialkyl amine. Thành phần cơ bản của chất HDBM trialkyl amine bao gồm một trialkyl tan trong nước có nhóm alkyl là methyl, ethyl, propyl hoặc butyl. Khi được sử dụng một mình, trialkyl amine tạo thành hệ chất HDBM không ion có khả năng giảm bớt độ nhớt của nhiên liệu lai. Khi các amine phản ứng với acid béo mạch dài là các acid monocarboxylic có chiều dài mạch carbon từ C9 - C22 và hỗn hợp của chúng, sản phẩm tạo thành là xà phòng trialkyl amine có khả năng chịu nước tốt hơn các trialkyl amine. Các hệ nhiên liệu vi nhũ tương sử dụng các chất HDBM trialkyl amine có tính bền nhiệt động. Tuy nhiên, quan sát giản đồ pha của hệ

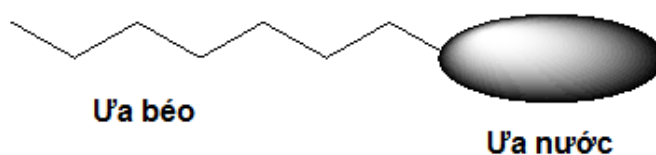
nhiên liệu vi nhũ tương, có thể thấy rằng, lượng chất HDBM ion cần thiết cho chế tạo hệ vi nhũ là tương đối cao (từ 27 – 32% thể tích) so với các hệ nhiên liệu vi nhũ tương khác sử dụng chất HDBM không ion.

Có thể nói, chất HDBM không ion hiện vẫn là lựa chọn hàng đầu trong các nghiên cứu chế tạo hệ nhũ tương nước trong dầu, với vai trò tăng cường độ bền nhiệt động của các giọt nhũ tương nước trong dầu, ngăn cản quá trình phá vỡ hạt, kết tụ hạt, sa lắng hoặc tách pha.

#### **1.4.2. Sơ lược về chất HDBM không ion và ứng dụng của chúng**

Chất HDBM không ion là các chất HDBM khi tan vào nước không bị ion hóa vì nhóm ưa nước của chúng là một là các nhóm chức không bị phân ly, như rượu, phenol, ete, ester, hoặc amide.

Cấu tạo chung của chất HDBM không ion gồm 2 phần chính, phần ưa béo và phần ưa nước (hình 1.5).



**Hình 1.5. Mô tả cấu tạo chất HDBM**

Trong thời gian qua, thị phần của chất HDBM không ion liên tục tăng và đang chiếm khoảng 50% tổng sản lượng chất HDBM trên toàn thế giới (2018) [63].

Chất HDBM không ion không tạo ra các ion trong dung dịch nước, do đó chúng tương thích với các loại chất HDBM khác và chúng thường là sự lựa chọn đầu tiên để thêm vào hỗn hợp phức tạp. Vì vậy, chúng có mặt trong rất nhiều sản phẩm thương mại. Chúng ít nhạy cảm với chất điện giải, đặc biệt là các cation hóa trị hai, so với chất HDBM ion, và có thể được sử dụng với độ mặn cao hoặc nước cứng.

Một số ứng dụng chính của chất HDBM không ion:

- Dùng làm chất tẩy rửa và sản xuất mỹ phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân như dầu gội đầu, sữa tắm, .v.v.;

- Dùng trong công nghiệp dệt may, sợi và công nghiệp sản xuất đồ da và lông thú;
- Ứng dụng trong khai thác mỏ và tuyển nổi quặng như tăng khả năng thu hồi dầu trong khai thác dầu thô và làm thuốc tuyển quặng apatit, .v.v.;
- Ứng dụng trong sản xuất dược phẩm với vai trò là các chất nhũ hóa, đồng thể hóa nhằm tăng tính tan, tăng tính hấp thụ, và tăng sinh khả dụng của thuốc;
- Sản xuất thuốc bảo vệ thực vật và kiểm soát sâu bệnh, như làm chất phân tán, nhũ hóa các hoạt chất và nước, tăng tính thấm ướt của hoạt chất lên sâu, .v.v.;
- Ứng dụng làm chất làm mát cho gia công, cắt gọt kim loại;
- Chế tạo hệ vi nhũ tương nước trong dầu làm phụ gia cho nhiên liệu.

#### ***1.4.3. Các phương pháp tổng hợp chất HDBM không ion***

Có rất nhiều phương pháp tổng hợp chất HDBM không ion. Tuy nhiên, một cách tổng quát, chúng ta có thể phân loại các phương pháp dựa trên một số phản ứng điển hình như: phản ứng ester hóa, phản ứng trao đổi ester hóa, phản ứng alkoxy hóa (ethoxy hóa), phản ứng amit hóa và phản ứng ether hóa.

##### ***1.4.3.1. Chất HDBM tổng hợp thông qua phản ứng ester hóa – trao đổi ester hóa***

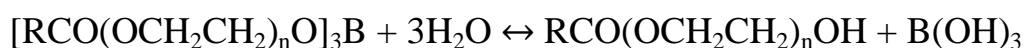
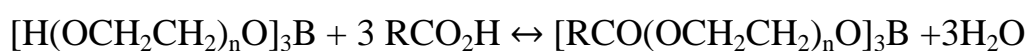
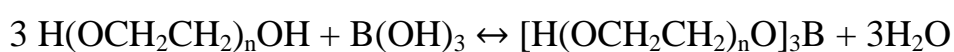
###### ***a. Chất HDBM dạng ester acid béo và polyethylene glycol***

Trong tất cả các chất HDBM không ion được nghiên cứu, sản xuất và sử dụng, các dẫn xuất của polyoxyethylene là phổ biến và chiếm nhiều nhất về sản lượng và đóng vai trò quan trọng nhất về mặt ứng dụng. Các chất HDBM dạng này có thể được biểu diễn bằng công thức chung  $RX(CH_2CH_2O)_nH$ , trong đó, X là O, N hoặc một nhóm chức có chức năng liên kết giữa phần ưa nước và phần kỵ nước (như CO, CON, ...).

Phương pháp truyền thống để điều chế các polyoxyethylene là sử dụng phản ứng ester hóa giữa acid béo và polyoxyethylene với tỷ lệ mol 2 : 1 để tạo diester. Trong phản ứng này, các xúc tác kiềm, acid, có thể được sử dụng. Nhiệt

độ phù hợp cho phản ứng này nằm trong khoảng từ 150 đến 250<sup>0</sup>C. Trong phản ứng này methyl ester của acid béo có thể được sử dụng như là chất đầu thay thế cho acid béo tự do thông qua phản ứng trao đổi ester với sự hiện diện của xúc tác kiềm.

Một phương pháp khác thường được sử dụng để tổng hợp mono ester của polyethylene glycol là sử dụng phản ứng ester hóa giữa acid béo và polyethylene glycol có một nhóm OH ở cuối mạch đã được bảo vệ, khi đó acid boric thường được lựa chọn và sử dụng như là tác nhân bảo vệ cho nhóm OH trong trường hợp này.



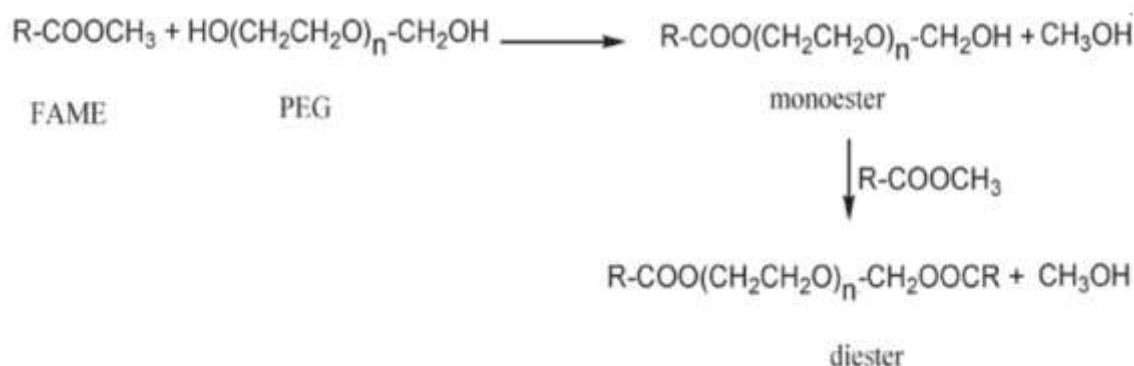
Các phương pháp chính để tổng hợp polyoxyethylene là ethoxyl hóa, ester hóa và transester hóa, trong đó :

- Phản ứng ethoxyl hóa: Trong công nghiệp các PEG mono ester được tổng hợp thông qua phản ứng ethoxyl hóa (hay còn gọi là phản ứng ngưng tụ giữa các hợp chất hữu cơ chứa nguyên tử hydro linh động như các acid béo, ancol, phenol, amine, amid với ethylene oxide), với sự có mặt của xúc tác (NaOH, BF<sub>3</sub>, đất sét, ...)
- Phản ứng ester hóa: Đây là phản ứng được sử dụng phổ biến nhất, PEG ester được tạo thành từ phản ứng giữa acid béo và polyethylene glycol. Trong phản ứng này, các xúc tác kiềm, acid, đồng thể hay dị thể đều có thể được sử dụng. Nhiệt độ phù hợp cho phản ứng nằm trong khoảng từ 150 đến 260<sup>0</sup>C. Sản phẩm của phản ứng này có thể là mono hoặc diester [64]. Hàm lượng của chúng trong sản phẩm tùy thuộc vào tỷ lệ mol giữa acid béo và polyoxyethylene ban đầu. Thông thường, với tỷ lệ mol acid béo : polyoxyethylene = 2 : 1 thì sản phẩm thu được là diester. Để tổng hợp monoester, cần thiết phải bảo vệ 1 trong 2 nhóm OH của polyethylene glycol. Khi đó acid boric thường được lựa chọn và sử dụng như là tác nhân bảo vệ cho nhóm OH.

- Phản ứng transester hóa: Climent và cộng sự [65] đã nghiên cứu một cách có hệ thống các phản ứng transester hóa, trên cơ sở các xúc tác bazơ Lewis hoặc Bronsted, cũng như những điều kiện phản ứng cơ bản để đạt được hiệu suất tối ưu nhất.

Xúc tác được nhóm nghiên cứu của Climent và sử dụng trong phản ứng là hydrotalcite. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra được khả năng chọn lọc của các xúc tác dị thể được khảo sát như sau:  $\text{Li-Y Al}_2\text{O}_3 > \text{KF/alumina} > \text{MgO} > \text{HTr} > \text{HTc-Al/Li} > \text{HTc-Al/Mg} > \text{CeO}_2 > \text{XCs}$ . Xúc tác KF/alumina có hoạt tính cao nhưng lại gây ra vấn đề về môi trường khi sinh ra fluoride. Xúc tác MgO dù khả năng hoạt động cao hơn nhưng độ chọn lọc cũng như độ chuyển hóa đều không bằng HTc.

Tác giả đã mô tả chi tiết các thí nghiệm phản ứng transester hóa giữa PEG và ester của acid béo - methyl oleate, với tỷ lệ mol 1 : 1. Phản ứng được thực hiện ở 493K, trong vòng một giờ, dưới áp suất  $\text{N}_2$ , sử dụng các xúc tác bazơ dị thể.



Đây là phản ứng gồm hai giai đoạn và để hạn chế sản phẩm diester cần cho dư PEG. Ngoài ra để tạo chuyển dịch cân bằng theo chiều thuận cần loại bỏ methanol trong hỗn hợp sản phẩm.

Phản ứng transester hóa cũng được nghiên cứu trên đối tượng triglycerol và fatty methyl ester [66, 67], sử dụng xúc tác MgO, ZnO,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , với điều kiện nhiệt độ phản ứng là  $220^\circ\text{C}$ , tỷ lệ nguyên liệu là 1 : 1, xúc tác chiếm 2,7% khối lượng nguyên liệu, thời gian phản ứng 6 giờ. Trong số các xúc tác được khảo sát,  $\text{La}_2\text{O}_3$  có độ chuyển hóa tốt nhất, đạt 97%, độ chọn lọc monoester đạt 28% và diester đạt 61%.

*b. Các ester của sorbitan (Span) và dẫn xuất ethoxyl hóa của chúng (Tween)*

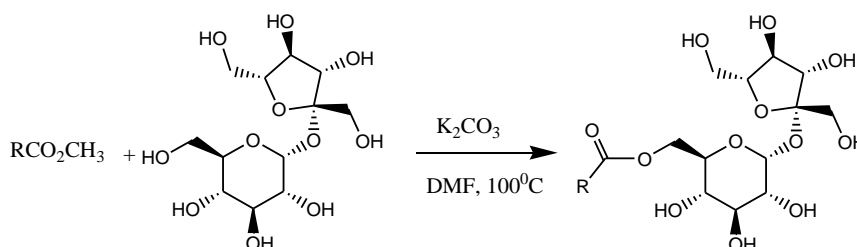
Ester sorbitan (tên thương mại là Span) là các chất HDBM an toàn đối với cơ thể con người, thường được sử dụng rộng rãi như một phụ gia thực phẩm trong quá trình chế biến và sản xuất thực phẩm (chất nhũ hoá). Ester sorbitan cũng được biết đến với vai trò là chất nhũ hoá trong dược phẩm và trong một số ứng dụng khác. Có hai quy trình thường được áp dụng để sản xuất ester sorbitan đó là quy trình sản xuất một giai đoạn và quy trình sản xuất hai giai đoạn. Đối với quy trình sản xuất một giai đoạn, phản ứng ester hóa trực tiếp giữa sorbitol với các acid béo được thực hiện trong sự có mặt của các chất xúc tác acid hoặc kiềm [64]. Đối với quy trình sản xuất hai giai đoạn, giai đoạn đầu tiên là phản ứng tách nước từ sorbitol để tạo thành sorbitan. Giai đoạn 2 là phản ứng ester hóa của sorbitan với acid béo, được xúc tác bởi acid hoặc kiềm, như  $H_2SO_4$ , p-toluenesulfonic, KOH, NaOH,  $K_2CO_3$  [68].

Các dẫn xuất ethoxyl hóa của ester sorbitan (tên thương mại là Tween) được sản xuất bởi phản ứng của ethoxyl hóa trên bất kỳ nhóm hydroxyl còn lại của Span.

*c. Chất HDBM từ mono và polysaccharit*

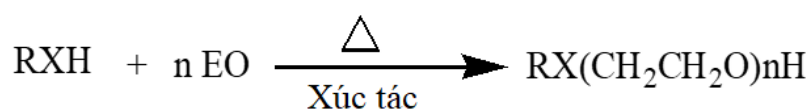
Một số chất HDBM đã được tổng hợp từ mono hoặc oligosaccharides dựa trên phản ứng của các nhóm hydroxyl. Ở đây việc gắn một nhóm kỵ nước một cách chọn lọc vào một trong các nhóm hydroxyl là rất khó khăn. Tuy nhiên, một số chất HDBM đã được tổng hợp qua phản ứng ester hóa và phản ứng trao đổi ester hóa, ví dụ ester acid béo của đường sacarozơ với các acid béo [69-72].

Deshpande và cộng sự [73] đã nghiên cứu mô hình hóa động học của quá trình tổng hợp chất HDBM thông qua phản ứng trao đổi ester giữa methyl ester của acid béo dầu dừa và đường sacarozơ.



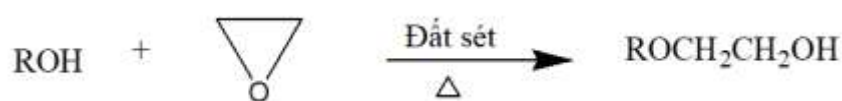
### 1.4.3.2. Chất HDBM tổng hợp thông qua phản ứng alkoxy hóa (ethoxyl hóa)

Ngày nay, trong công nghiệp các polyoxyethylene mono ester và các chất HDBM không ion khác cùng dạng (như amine béo ethoxyl hóa, ancol béo ethoxyl hóa, anky phenol ethoxyl hóa,...) được sản xuất theo một quy trình chung thông qua phản ứng ethoxyl hóa, hay còn gọi là phản ứng ngưng tụ giữa các hợp chất hữu cơ chứa nguyên tử hydro linh động như các acid béo, ancol, phenol, amine, amid với ethylene oxide để tạo thành ete, với sự có mặt của xúc tác.

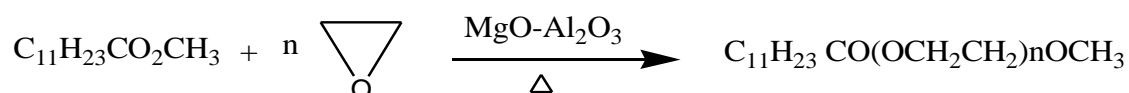


Xúc tác kiềm, ví dụ NaOH, đã được sử dụng cho phản ứng này như trong nghiên cứu của Schönfeld [74] và trong sản xuất công nghiệp. Xúc tác acid Lewis ( $\text{BF}_3$ ) cũng đã được Fainermain [75] mô tả trong phản ứng tổng hợp chất HDBM không ion.

Một số công trình công bố sử dụng xúc tác dị thể, từ khoáng vật đất sét (Clay) cho phản ứng hydroxyl ethyl hóa, như công trình của Sallay và cộng sự [76]. Chất xúc tác này có tính chọn lọc cao đối với phản ứng monohydroxy ethyl hóa [77] (các sản phẩm phụ được dihydroxy ethyl hóa chỉ tạo ra với lượng rất nhỏ).



Hana và cộng sự [78-79] đã nghiên cứu tổng hợp chất HDBM thông qua phản ứng ethoxyl hóa trực tiếp của methyl ester của acid béo, trên xúc tác rắn gồm oxide của Al và Mg.



Sản phẩm của quá trình ethoxyl hóa là hỗn hợp của các oligo (poly) ethylene glycol. Do đó, các tính chất của chất HDBM không ion phụ thuộc vào số nhóm ethylene oxide được thêm vào (số nhóm EO trung bình được thêm vào phân tử), các loại nguyên liệu ban đầu và các loại xúc tác sử dụng.

### 1.4.3.3. Tổng hợp chất HDBM qua phản ứng amit hóa

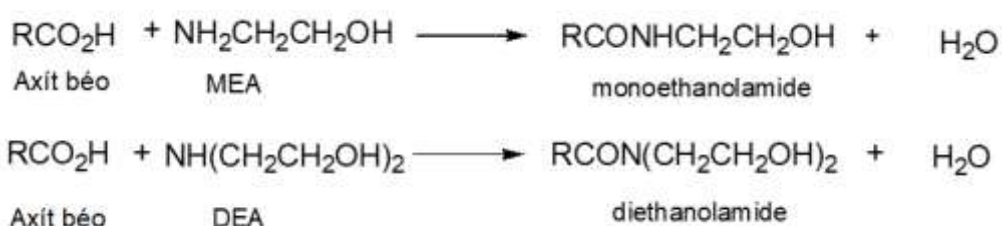
Chất HDBM không ion điển hình được điều chế qua phản ứng amide hóa là các alkanolamide và dẫn xuất ethoxyl hóa của chúng.

Alkanolamide là những sản phẩm ngưng tụ của các phản ứng của alkanolamine bậc 1 và bậc 2 với acid béo, methyl ester của acid béo, hoặc một triglyceride, ví dụ, dầu dừa. Các thuộc tính thành phần và chức năng của alkanolamide thay đổi đáng kể, tùy thuộc vào các chất phản ứng được sử dụng và các điều kiện phản ứng. Chúng được sử dụng với vai trò chất thấm ướt, chất tạo bọt, chất ổn định bọt, chất nhũ hóa, chất ức chế ăn mòn.

Alkanolamide của acid béo được chia làm 4 nhóm chính: (1) monoethanolamides (MEA), (2) diethanolamide (DEA), (3) monoisopropanolamides (MIPA), và (4) PEG alkanolamide. Mỗi nhóm có các nhóm chức đặc trưng, được thể hiện trong công thức cấu tạo.

Kritchevsky là người đầu tiên mô tả các thí nghiệm được dùng để tổng hợp alkanolamide [80, 81]. Các thí nghiệm này mô tả các phản ứng ngưng tụ của acid béo, triglycerides, ester, amit, các anhydrit, halogenua và với một alkanolamine. Phản ứng được thực hiện tại 100 - 300°C, ở áp suất khí quyển.

Khi alkanolamine phản ứng với acid béo, theo tỷ lệ 1: 1 ở 140 - 160°C, N-alkylolamides được tạo thành:



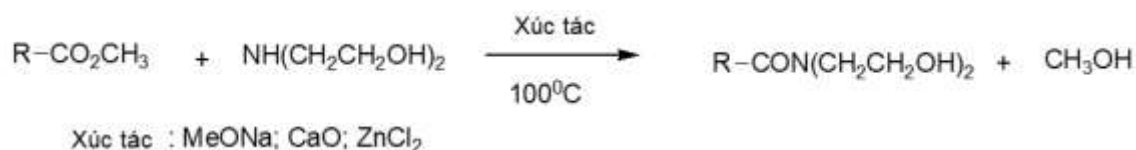
Phản ứng này là phản ứng hai giai đoạn, với sự hình thành của xà phòng alkanolamine, tiếp theo là quá trình mất nước để tạo thành alkanolamide. Đồng thời, có một lượng đáng kể các sản phẩm phụ, là các ester amine và ester amide, được tạo thành.



Phản ứng giữa dialkanolamine và acid béo, theo tỷ lệ mol 2:1, cho sản phẩm chính là các alkanolamide, hỗn hợp sản phẩm sau phản ứng có khả năng tan trong nước.



Một cải tiến quan trọng đã được thực hiện bởi Meade [82], sử dụng một oxide kim loại kiềm như một chất xúc tác ở 100°C trong môi trường không khí, ở điều kiện giảm áp so với áp suất khí quyển.

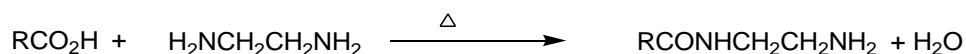


Các thí nghiệm trong điều kiện êm dịu hơn đã được thực hiện bởi Tesoro [83], người đã tiến hành các phản ứng tại 55 - 75°C trong điều kiện hút chân không, với áp suất 4 - 8 kPa.

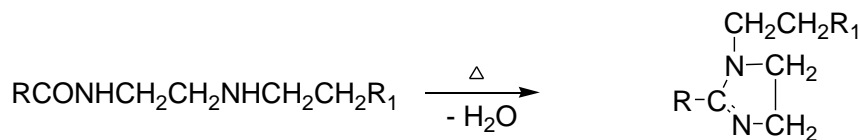
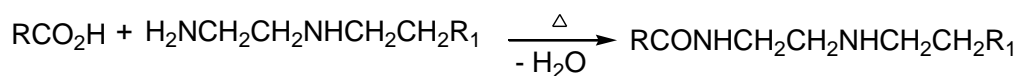
Schurman [84] đã được cấp bằng sáng chế cho việc ứng dụng thiết bị phản ứng màng mỏng trong quá trình sản xuất liên tục để tổng hợp alkanolamide. Theo đó, quá trình phản ứng xảy ra với tốc độ cao, với thời gian tiếp xúc ngắn, và thường áp dụng để sản xuất các alkanolamide có độ tinh khiết cao [85].

Phản ứng của methyl ester của acid béo với alkanolamines, theo tỷ lệ mol 1:1, được dùng để sản xuất các sản phẩm alkanolamide có độ tinh khiết cao trong thương mại. Khác với alkanolamide điều chế từ acid béo, sản phẩm này chỉ chứa một lượng nhỏ các sản phẩm phụ hoặc nguyên liệu ban đầu không phản ứng. Trong quá trình này, có hai phản ứng cạnh tranh là phản ứng tạo amide và phản ứng tạo ester. Để nâng cao hiệu suất của quá trình tạo amide, lên trên 90%, việc giảm áp suất, giảm nhiệt độ phản ứng và tăng nồng độ chất xúc tác là cần thiết [79]. Điều kiện phản ứng được sử dụng để sản xuất alkanolamide, theo phương pháp này là 0,3 - 0,5% chất xúc tác, nhiệt độ 70 - 75°C, trong điều kiện giảm áp, 4 kPa hoặc ít hơn.

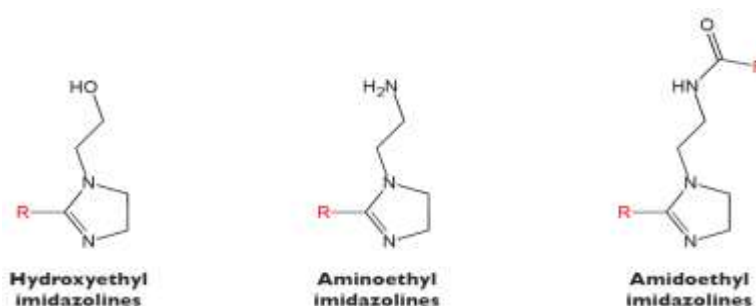
Các hợp chất thu được từ phản ứng của một acid béo hoặc ester của chúng với một polyamine (ethylenediamine, diethylenetriamine, trimethylenetetramine, v.v.) tạo ra một họ hợp chất HDBM quan trọng, đã được thương mại hóa. Ví dụ, ethylenediamine phản ứng với acid béo, theo tỷ lệ 1:1, tạo ra amidoamine:



Diethylenetriamine phản ứng với acid béo hoặc ester của acid béo cũng tạo ra một amidoamine. Khi kéo dài thời gian phản ứng, bằng cách đun nóng trong điều kiện giảm áp suất để loại nước, imidazoline được tạo ra [86].

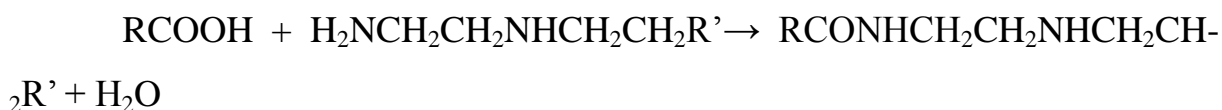
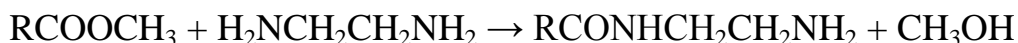
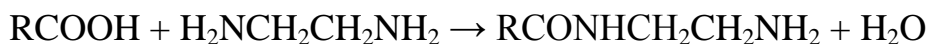


Với  $\text{R}_1$  khác nhau, ta có các dạng chất hoạt động khác nhau như sau [87]:



Ngoài ra còn một số chất HDBM không ion có cấu tạo đặc biệt cũng được nghiên cứu và phát triển gần đây như các chất HDBM không ion của sulphonamide [88].

Amidoamine được tạo ra trong phản ứng giữa acid béo (stearic, oleic, palmitic, lauric, ...) hoặc ester của chúng với một polyamine (ethylenediamine, diethylenetriamine, trimethylenetetramine, v.v.). Tỷ lệ mol giữa các chất tham gia phản ứng thường là 1:1 [89, 90].



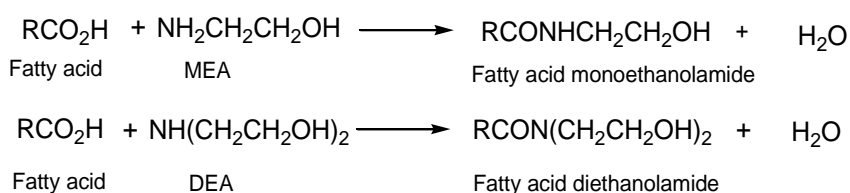
Phản ứng có thể tiến hành theo phương pháp gia nhiệt truyền thống hoặc dưới tác động của vi sóng. Phương pháp gia nhiệt thông thường có thời gian phản ứng dài, hiệu suất thấp. Phương pháp chiếu xạ vi sóng có một số ưu điểm như thời gian phản ứng ngắn, hiệu suất cao, sản phẩm có chất lượng tốt, tuy nhiên phản ứng đòi hỏi trang thiết bị phức tạp, chuyên biệt, khó triển khai trên qui mô lớn.

Là sản phẩm kết hợp giữa hai phương pháp amit hóa và ethoxyl hóa, nhóm chất HDBM không ion trên cơ sở ethoxyl hóa alkanolamide từ dầu mỡ động thực vật có nhiều tính chất bề mặt ưu việt. Nhóm chất này được tổng hợp từ dầu mỡ động thực vật qua 2 giai đoạn là:

- Amide hóa acid béo, methyl ester của acid béo hoặc dầu mỡ động thực vật để tạo thành alkanolamide;
- Ethoxyl hóa alkanolamide.

Giai đoạn amide hóa xảy ra phản ứng ngưng tụ giữa alkanolamine bậc 1, bậc 2 với acid béo, alkyl ester của acid béo, triglycerides ... ở nhiệt độ cao (100 - 300°C). Các thuộc tính thành phần và chức năng của sản phẩm alkanolamide tạo ra trong giai đoạn này thay đổi đáng kể, tùy thuộc vào tác chất và điều kiện phản ứng [85]. Ví dụ:

- Khi alkanolamine phản ứng với acid béo, theo tỷ lệ 1: 1 ở 140 - 160°C, N-alkylolamide được tạo thành:



Phản ứng này là một phản ứng hai giai đoạn với sự hình thành ban đầu của xà phòng alkanolamine, tiếp theo là quá trình mất nước để tạo thành alkanolamide. Đồng thời, có một lượng đáng kể các sản phẩm phụ là các ester amine và ester amide được tạo thành bởi các phản ứng phụ. Trong sản phẩm này (gọi là alkanolamide loại 1) thường có chứa sản phẩm phụ là amine ester và amide ester.

- Phản ứng của alkanolamine và ester của acid béo theo tỷ lệ 2:1 tạo ra sản phẩm alkanolamide loại 2 (hay còn gọi là Krichevsky). Sản phẩm có chứa khoảng 60 - 70% alkanolamide. Nếu amine là diethanolamine thì sản phẩm phụ thường là morpholine và piperazin. Phản ứng của alkanolamine và ester của acid béo theo tỷ lệ 1:1, được dùng để sản xuất các sản phẩm alkanolamide có độ tinh khiết cao trong thương mại - được gọi là siêu amide (superamide). Đây là alkanolamide loại 3 với hàm lượng

alkanolamide trong sản phẩm chiếm hơn 90%. Khác với alkanolamide điều chế từ acid béo, sản phẩm alkanolamide loại 3 chỉ chứa một lượng nhỏ các sản phẩm phụ hoặc nguyên liệu ban đầu không phản ứng.

- Phản ứng của alkanolamine và triglycerides tạo ra sản phẩm alkanolamide loại 4. Sản phẩm phụ glyxerin có thể không cần tách ra khỏi sản phẩm. Sản phẩm alkanolamide loại 4 chứa khoảng 80 - 85% alkanolamide, 5 - 7% amine, vết xà phòng và sản phẩm phụ. Loại alkanolamide này thường được sử dụng làm phụ gia cho chất tẩy rửa.

Phản ứng amide hóa có thể tiến hành trong sự có hoặc vắng mặt xúc tác. Xúc tác cho phản ứng amide hóa có thể là muối, oxide của kim loại hoặc enzyme, ví dụ  $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  ... So với quá trình không xúc tác [91, 92], các quá trình sử dụng xúc tác [93 - 99] được tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn và trong thời gian ngắn hơn. Tuy nhiên, quá trình đòi hỏi công đoạn tách xúc tác khỏi hỗn hợp sản phẩm.

#### ***1.4.4. Giới thiệu phương pháp qui hoạch hóa thực nghiệm***

Trong khuôn khổ Luận án, phương pháp bề mặt đáp ứng RSM được ứng dụng trong một số khảo sát điều chế chất hoạt động bề mặt. Phương pháp bề mặt đáp ứng (Response surface methodology: RSM) được phát triển từ những năm 50 của thế kỉ trước bởi nhà khoa học Box và đồng sự. Phương pháp bề mặt đáp ứng bao gồm một nhóm các kĩ thuật toán học và thống kê dựa trên sự phù hợp của mô hình thực nghiệm để các dữ liệu thực nghiệm thu được liên quan đến thiết kế thí nghiệm. Theo hướng mục tiêu này, các hàm đa thức bậc hai hay bậc nhất được sử dụng để mô tả hệ nghiên cứu đó và khảo sát các điều kiện thực nghiệm để tìm ra sự tối ưu. Ứng dụng kĩ thuật tối ưu RSM cần trải qua các bước sau: (1) Lựa chọn các biến độc lập ảnh hưởng quan trọng tới hệ nghiên cứu trong phạm vi giới hạn của nghiên cứu đó theo mục tiêu và kinh nghiệm của người nghiên cứu; (2) Thiết kế thí nghiệm và tiến hành thực hiện các thí nghiệm đó theo một ma trận đã vạch ra trước đó; (3) Xử lý về mặt thống kê toán học các dữ liệu thực nghiệm thu được thông qua sự tương thích của hàm đa thức; (4) Đánh giá tính tương thích của mô hình; (5) Xác minh tính khả thi và tính thiết

yếu để tiến hành chuyển hướng sang ranh giới tối ưu; (6) Tiến hành thí nghiệm dựa trên kết quả tối ưu cho từng biến.

Trong khuôn khổ Luận án, mô hình thiết kế Box-Behnken (BBD) dựa trên RSM được áp dụng. Cụ thể thiết kế Box-Behnken làm đầy cho một khối đa diện, xấp xỉ một hình cầu. Nó được áp dụng cho 3 mức yếu tố (chạy 15 thí nghiệm), trong đó có 3 thí nghiệm ở tâm. BBD là sự kết hợp giữa thiết kế 2 nhân tố 2 cấp với thiết kế block chưa đầy đủ (hình 1.6).

Trong nghiên cứu tối ưu hóa các điều kiện thực nghiệm cho quá trình phản ứng hóa học đề cập trong Luận án này, các điều kiện thí nghiệm được tiến hành theo phương pháp leo dốc ứng với 3 yếu tố khảo sát gọi là biến độc lập ( $x_i$ ). Hiệu suất phản ứng được gọi là biến phụ thuộc (hàm số  $Y$ , %).

Phương trình hồi qui có dạng:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{1,2,3}(x_1 x_2 x_3) + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$$

Với:

$x_1$  - Biến số mã hóa của biến thực 1

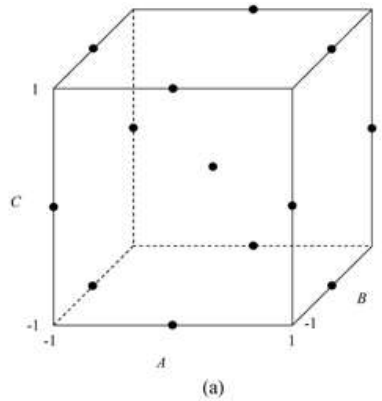
$x_2$  - Biến số mã hóa của biến thực 2

$x_3$  - Biến số mã hóa của biến thực 3

$Y$  - Hàm mục tiêu

$b_0, b_1, b_2, b_3 \dots$  - Các hệ số của phương trình hồi qui.

Dựa vào các thông số trên, phần mềm xử lý sẽ đưa ra các thông số thí nghiệm cần thực hiện với các yếu tố biến thực tương ứng. Từ các kết quả xác định hàm mục tiêu (ở đây là hiệu suất phản ứng), nhập lại số liệu vào phần mềm tính toán xác định hệ số tương quan của phương trình hồi qui, đánh giá mức độ phù hợp của mô hình khảo sát.



Run	Factors		
	A	B	C
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0

(b)

**Hình 1.6. Thiết kế Box-Behnken cho 3 yếu tố - (a) dưới dạng hình học và (b) dưới dạng thiết kế**

### 1.5. Tình hình nghiên cứu trong nước

Việt Nam đứng trong top 10 nước ô nhiễm không khí trên thế giới (*Theo The Environmental Performance Index*). Bên cạnh đó, một nghiên cứu về hơn 190 quốc gia cho thấy Việt Nam đứng thứ 23 trong số các nền kinh tế dễ bị tổn thương nhất đối với biến đổi khí hậu.

Việt Nam cũng đang đứng trước thách thức về nguy cơ thiếu hụt năng lượng trong vòng một thập kỷ tới. Giai đoạn tới có thể xuất hiện sự mất cân đối giữa khả năng cung cấp và nhu cầu sử dụng các nguồn năng lượng nội địa, và Việt Nam chuyển từ nước xuất khẩu thành nước nhập khẩu năng lượng, mức độ phụ thuộc vào năng lượng nhập khẩu ngày một tăng. Theo thống kê sơ bộ của Tổng cục Hải quan, nhập khẩu xăng dầu các loại năm 2019 đạt 9,8 triệu tấn, trị giá 5,95 tỷ USD, giá trung bình 607,7 USD/tấn. Riêng tháng 12/2019 nhập khẩu 952.468 tấn xăng dầu, tương đương 561,85 triệu USD, giá trung bình 589,9 USD/tấn, giảm 4,7% về lượng, giảm 5,3% về kim ngạch và giảm 0,6% về giá so với tháng 11/2019, nhưng so với cùng tháng năm 2018 thì tăng mạnh 36,3% về

lượng, tăng 46,4% về kim ngạch và tăng 7,4% về giá. Tuy nhiên, nhập khẩu xăng dầu các loại trong quý 1/2020 giảm cả về lượng, kim ngạch và giá so với cùng kỳ năm 2019, với mức giảm tương ứng 11,5%, 20,1% và 9,7%, đạt 1,84 triệu tấn, trị giá 980,13 triệu USD, giá trung bình 532,4 USD/tấn [100], nguyên nhân là do tác động to lớn của Đại dịch COVID-19. Với việc phụ hồi trở lại của nền kinh tế hậu COVID, dự báo khả năng tăng trưởng nhanh, mạnh về lượng, kim ngạch nhập khẩu tăng nhanh, mạnh trong nửa cuối năm 2020.

### ***1.5.1. Nhiên liệu nhũ tương***

Đứng trước những thách thức về nguy cơ ô nhiễm do sử dụng nhiên liệu diesel truyền thống, các nhà nghiên cứu trong nước đã tìm cách cải tiến quá trình cháy của nhiên liệu diesel bằng cách pha chế các phụ gia khác nhau vào nhiên liệu.

Năm 2011, Phan Minh Tân và cộng sự [101] đã thực hiện đề tài của Sở Khoa học công nghệ thành phố Hồ Chí Minh về nghiên cứu chế tạo nhiên liệu nhũ tương nước trong diesel 0,05% S, với hàm lượng nước trong khoảng 15 - 20%, sử dụng các chất tạo nhũ tương khác nhau, bao gồm một số chất được nhập khẩu và một số chất tự tổng hợp từ Polyethylene glycol và acid oleic, với các chỉ số hydroxyl khác nhau. Kết quả nghiên cứu cho thấy, nhũ tương diesel có thể tồn trữ đến 60 ngày. Kích thước hạt nhũ tương đối lớn, từ 2 - 4 $\mu$ m và tăng dần theo thời gian bảo quản. Kết quả thử nghiệm trên xe bus, xe cầu Tadano và với xe container Renault có tải trọng 22 tấn, chạy tuyến TP. Hồ Chí Minh - Vũng Tàu - TP. Hồ Chí Minh, trên quãng đường 270 km cho thấy, dùng nhiên liệu nhũ tương tiết kiệm được trên dưới 10% chi phí nhiên liệu, động cơ máy mát hơn, hàm lượng CO, NO<sub>x</sub> và muối trong khói thải giảm so với khi sử dụng DO thông thường. Tuy nhiên, khi tính hiệu quả kinh tế, các tác giả đã không tính chi phí nước khử khoáng để trộn vào nhiên liệu mà chỉ nói là “nước máy rất rẻ”. Thực tế, nước máy không thể dùng làm nhiên liệu nhũ tương được vì các khoáng chất trong đó sẽ làm tắc vòi phun và đóng cặn trên các bộ phận tiếp xúc với nhiên liệu. Tuy nhiên, với các kết quả ban đầu đã thu được như vậy, đây cũng là một hướng nghiên cứu triển khai rất khả quan.

Đỗ Huy Thanh và cộng sự [102] đã nghiên cứu chế tạo hệ nhiên liệu vi nhũ tương của ethanol trong diesel với sự có mặt của các chất phụ gia khác nhau như các chất HDBM (Oleyl-bis-2 hydroxyethylamine - HYAEA, acid oleic) hoặc các chất trợ tan (như isopropanol - IPA, ethyl acetate - EA, methyl ester của acid béo - FAME). Kết quả cho thấy, độ tan của ethanol trong diesel tăng lên khi có mặt các phụ gia trong hệ, trong đó, phụ gia HYAEA là tốt nhất, sau đó đến EA và FAME, còn IPA là kém nhất. Ngoài ra, nghiên cứu về độ bền nhũ tương cũng cho thấy HYAEA có khả năng nhũ hóa cao nhất. Tuy nhiên, HYAEA có giá thành cao, EA và FAME có giá rẻ hơn nên có thể mang lại hiệu quả kinh tế cao hơn. Kết quả đánh giá về đặc tính kỹ thuật và hiệu quả cháy của nhiên liệu vi nhũ tương cho thấy, so với diesel ban đầu, nhiên liệu vi nhũ tương có suất tiêu hao nhiên liệu tăng không đáng kể, mômen xoắn giảm không nhiều, hàm lượng CO<sub>2</sub> và NO<sub>x</sub> giảm ở tất cả các chế độ tải, tương ứng từ 2,1 – 26,85% và từ 4,3 – 29,9%. Tuy nhiên, nhược điểm của việc sử dụng nhiên liệu vi nhũ tương ethanol/diesel là nhiệt độ chớp cháy giảm mạnh từ 71 xuống khoảng 30°C do sự có mặt của hợp phần ethanol trong nhiên liệu. Đây cũng là hạn chế của loại nhiên liệu này. Ngoài ra, nghiên cứu này cũng chưa khảo sát một cách hệ thống độ ổn định của nhiên liệu, ảnh hưởng của nhiên liệu đến các chi tiết và vận hành của phương tiện.

Ngoài ra, Nguyễn Huỳnh Hưng Mỹ và cộng sự [103] đã thực hiện đề tài thuộc Đề án phát triển Nhiên liệu sinh học đến năm 2015, tầm nhìn 2025, nhằm mục đích xây dựng qui trình công nghệ sản xuất nhiên liệu nhũ tương của bio-oil trong DO (hệ nhũ tương bicontinuous) làm nguyên liệu cho các máy nông nghiệp với hàm lượng bio-oil trong khoảng từ 0-25% khối lượng. Trong đó, bio-oil được tổng hợp từ quá trình nhiệt phân nhanh các nguồn nguyên liệu sinh khối trong nước như rơm, trấu, bã mía và lõi ngô. Theo cách này, hạt nhũ bio-oil trong dầu có kích thước khoảng 300 nm đến 10 µm và nhũ tương bền trong khoảng 7 ngày. Các chất HDBM sử dụng thường có HLB trong khoảng 8-10.

### ***1.5.2. Phụ gia tiết kiệm nhiên liệu***

Không nằm ngoài xu hướng thế giới, việc triển khai đón bắt ứng dụng các phụ gia nano tiết kiệm nhiên liệu ở Việt Nam đã được quan tâm thể hiện qua



một số chương trình thử nghiệm thực tế. Năm 2006, thông qua việc phối hợp với các nhà khoa học thuộc Tập đoàn Phương Chính (PKUBOYA) - Đại học Bắc Kinh, Công ty Phát triển ứng dụng kỹ nghệ mới (SAV) đã tiến hành chương trình thử nghiệm phụ gia nhiên liệu trên cơ sở nhũ tương nước trong dầu, với kích thước hạt nước phân tán trong diesel cỡ vài nano mét, trên động cơ trong phòng thí nghiệm và trên một số xe thực địa của Tập đoàn Công nghiệp Than-Khoáng sản Việt Nam và Tổng công ty Công nghiệp Xi măng Việt Nam. Kết quả bước đầu cho thấy phụ gia nano giúp tiết kiệm bình quân 5% nhiên liệu diesel, giảm khói thải độc hại, động cơ chạy khỏe hơn, êm hơn, thiết bị hoạt động ổn định, khi tiến hành bảo dưỡng không thấy có hiện tượng khác thường nào trên động cơ và các chi tiết tiếp xúc với nhiên liệu. Mặt khác, việc pha chế phụ gia với nhiên liệu đơn giản dễ dàng và không phát sinh thêm nhiều chi phí. Đây là loại phụ gia tiên tiến, có tác dụng tăng cường quá trình cháy sạch của nhiên liệu thông qua cơ chế vật lý - vi nổ của các hạt vi nhũ tương nước trong dầu có kích thước cỡ nano mét [104].

Hiệu quả của loại phụ gia tiết kiệm nhiên liệu diesel chứa các hạt nano oxide kim loại cũng thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước.

Trần Thị Như Mai và cộng sự đã tổng hợp hạt nano  $\text{CeO}_2$  ứng dụng làm phụ gia cho nhiên liệu diesel [105]. Nhóm tác giả trên đã tạo ra được hạt nano  $\text{CeO}_2$  kích thước 5 nm bằng phương pháp thủy phân muối cerium oleate trong môi trường PVA. Kết quả thử nghiệm nhiên liệu pha hạt nano  $\text{CeO}_2$  trên động cơ trong phòng thí nghiệm cho thấy các chỉ tiêu về CO, HC và độ khói và mức tiêu hao nhiên liệu đều giảm. Điều này cho thấy khả năng ôxi hóa của nano  $\text{CeO}_2$  có hiệu quả cao trong việc xúc tiến cho quá trình oxi hóa hoàn toàn nhiên liệu. Tuy nhiên hàm lượng phát thải  $\text{NO}_x$  tăng do hiệu quả cháy tăng.

Cù Huy Thành [106] đã nghiên cứu tổng hợp hạt nano  $\text{CeO}_2$ , bằng phương pháp thủy phân muối  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  làm phụ gia cho nhiên liệu diesel để giảm tiêu hao nhiên liệu và thành phần phát thải của động cơ. Chất HDBM BP (hợp chất carboxyl hóa) cho thấy khả năng phân tán hiệu quả hạt nano  $\text{CeO}_2$  trong dầu diesel. Với phụ gia nano điều chế được, suất tiêu hao nhiên liệu giảm tới 7%,  $\text{NO}_x$  giảm tới 22,26%, HC giảm tới 34,61%, CO giảm tới 28%,  $\text{CO}_2$  giảm tới

5,5%, độ khói giảm tới 25%. Thử nghiệm cho nhiên liệu diesel chạy xe tăng cho thấy với hệ vi nhũ chứa 15 ppm hạt  $\text{CeO}_2$  cỡ 5 nm, suất tiêu thụ nhiên liệu giảm 14% mà không làm giảm các đặc tính vận hành của thiết bị.

Từ năm 2013 đến năm 2020, nhóm tác giả Vũ Thị Thu Hà và cộng sự đã tập trung nghiên cứu phát triển một số phụ gia tiết kiệm nhiên liệu, giảm phát thải, trong đó nổi bật là các nhiệm vụ khoa học công nghệ sau:

- Nhiệm vụ khoa học công nghệ cấp Bộ Công thương “Nghiên cứu chế tạo tổ hợp phụ gia nano cho xăng nhằm tiết kiệm nhiên liệu xăng và giảm phát thải ô nhiễm” [107], phụ gia điều chế được sau khi pha vào xăng: trị số octan tăng 0,43%, lượng nhiên liệu tiết kiệm so với khi chưa pha chế là 2,07%, giảm 24,43% hàm lượng hydrocarbon và 13,99% carbon monoxide trong khói thải. Đã chứng minh xăng pha phụ gia nano oxide sắt và nano oxide kẽm đảm bảo các chỉ tiêu chất lượng theo TCVN 6776 và nhiên liệu pha phụ gia không gây ảnh hưởng đối với các chi tiết tiếp xúc với nhiên liệu trong động cơ. Đặc biệt, nhiệm vụ đã thăm dò thử nghiệm ứng dụng hệ phụ gia nano oxide sắt cho nhiên liệu diesel và thu được kết quả là lượng nhiên liệu tiết kiệm so với khi chưa pha chế là 6,09%, hàm lượng hydrocarbon, carbon monoxide và muội trong khói thải giảm tương ứng là 8,8%, 9,94% và 20,42%.

- Đề tài Độc lập cấp Nhà nước “Nghiên cứu công nghệ chế tạo phụ gia nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới dùng cho động cơ diesel” năm 2018 [108].

### ***1.5.3. Chất HĐBM***

Việc nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng các chất HĐBM khác nhau cũng được thu hút sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong nước.

Ngô Thị Thuận và cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp chất nhũ hóa trên cơ sở monoglyceride từ dầu hạt cao su [109], chất HĐBM không ion từ dầu trẩu [110] hoặc trên cơ sở dầu thực vật [111].

Nguyễn Bá Xuân và cộng sự đã tiến hành tổng hợp chất HĐBM monoester trên cơ sở sacarozơ (từ đường mía) và ester của acid béo (từ nguồn dầu mỡ động thực vật) và chất HĐBM cocomonoglyxerit sunfat natri trên cơ sở glyxerin và dầu dừa [112].

Nguyễn Hoài Vân và đồng nghiệp [113] đã nghiên cứu chế tạo thành công chất HDBM Gemini dạng anion từ acid oleic (Lauryl 9,10-dihydroxy octadecanoat) và ứng dụng chúng trong tuyển nổi quặng Apatit Lào Cai.

Trong lĩnh vực khoan, khai thác dầu khí, Phan Văn Minh và đồng nghiệp [114] đã nghiên cứu phối trộn hai chất HDBM ưa nước và ưa dầu, nhập ngoại, nhằm tạo ra hệ nhũ hóa thích hợp, giúp tăng cường độ bền của nhũ tương acid trong dầu, có khả năng làm việc trong điều kiện nhiệt độ cao ở vỉa vùng lân cận đáy giếng.

Vũ An và cộng sự đã nghiên cứu tổng hợp chất HDBM oleyl diethanolamide (ODE) từ methyl ester của dầu bông để tổ hợp với các hoạt chất khác, bao gồm natrimetasilicat (SMS), natri lauryl ete sunfat (SLES), coco dimethyl betain (betain), alkylbenzen sulfonat mạch thẳng (LABS), ứng dụng để xử lý mùn khoan thải trong hoạt động tìm kiếm thăm dò, khai thác dầu khí ở Việt Nam [115].

## **1.6. Nội dung chính của Luận án**

Qua các thông tin tổng quan đã trình bày ở mục trên có thể rút ra một số nhận xét sau đây:

- Hiện nay, sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ nano góp phần vào việc thúc đẩy sự phát triển của nhiều ngành khoa học có liên quan, đặc biệt là phụ gia nhiên liệu. Công nghệ chế tạo phụ gia cũng được cải thiện đáng kể khi ứng dụng công nghệ nano. Các phụ gia nhiên liệu trên cơ sở công nghệ nano đem lại hiệu quả cao về mặt kỹ thuật và kinh tế. Một lượng nhỏ phụ gia nano đã có thể đem lại hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải rất đáng kể. Việc ứng dụng công nghệ nano trong chế tạo phụ gia hứa hẹn khả năng giải quyết được nhiều vấn đề còn tồn tại từ trước khi công nghệ nano ra đời.
- Nhiên liệu diesel nhũ tương và phụ gia tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải là những biện pháp hiệu quả nhằm nâng cao hiệu quả cháy trong động cơ diesel dẫn đến tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải khí độc hại;
- Nhiên liệu diesel nhũ tương là nhiên liệu trong đó nước phân tán dưới dạng các hạt nhũ có kích thước cỡ từ micro mét đến nano mét;

- Phụ gia tiết kiệm nhiên liệu cho diesel thường là bao gồm phụ gia tạo nhũ tương nước trong dầu và phụ gia tiết kiệm nhiên liệu trên cơ sở các nano oxide kim loại;
- Chất HDBM dùng trong pha chế nhiên liệu nhũ tương hoặc phụ gia vi nhũ thường là các chất HDBM không ion như hợp chất ethoxyl hóa alkanolamide từ dầu mỡ động thực vật và chất HDBM trên cơ sở dẫn xuất của amidoamine từ dầu mỡ động thực vật và polyamine. Ở Việt Nam, có một số nhóm tác giả nghiên cứu tổng hợp chất HDBM cho quá trình tạo nhũ nói chung. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu tổng hợp hợp chất HDBM trên cơ sở ethoxyl hóa alkanolamide từ dầu mỡ động thực vật và chất HDBM trên cơ sở dẫn xuất của amidoamine từ dầu mỡ động thực vật và polyamine, nhằm ứng dụng trong chế tạo vi nhũ tương nước trong dầu với kích thước hạt nhũ vài nm, có độ ổn định cao.
- Đã có nhiều công trình nghiên cứu điều chế và ứng dụng thử nghiệm nhiên liệu diesel nhũ tương. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu một cách hệ thống và toàn diện từ khâu điều chế chất HDBM đáp ứng yêu cầu chế tạo hệ vi nhũ, điều chế phụ gia, pha chế phụ gia vào nhiên liệu đến khâu đánh giá tác động của nhiên liệu pha phụ gia đến tính an toàn trong vận hành, trong bảo quản, vận chuyển, đánh giá tính hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải. Nhìn chung, mỗi công trình nghiên cứu chỉ chú trọng đến một khía cạnh của vấn đề trong khi để có thể đưa được một loại phụ gia vào ứng dụng rộng rãi, phải quan tâm tới mọi khía cạnh, về kinh tế, kỹ thuật, môi trường, an toàn cháy nổ. Đặc biệt, hầu như không có công trình nào nghiên cứu về ảnh hưởng của phụ gia hay nói một cách trực tiếp là của chất HDBM đến hàm lượng nhựa trong nhiên liệu, ảnh hưởng của chất hoạt động đến an toàn vận hành của động cơ (việc tạo nhựa có thể dẫn đến hiện tượng làm tắc vòi phun, bầu lọc,...). Hơn nữa, phần lớn các công trình đều sử dụng một lượng lớn phụ gia để pha trộn với diesel (có khi lên đến gần 1% khối lượng);
- Có nhiều công trình nghiên cứu về phụ gia tiết kiệm nhiên liệu trên cơ sở nano oxide kim loại cho nhiên liệu xăng. Tuy nhiên, có rất ít công trình nghiên cứu một cách hệ thống và bài bản phụ gia tiết kiệm nhiên liệu diesel trên cơ sở

nano oxide kim loại trong khi nhu cầu tiết kiệm nhiên liệu diesel và giảm phát thải từ động cơ diesel rất cấp bách.

Vì vậy, việc nghiên cứu phát triển phụ gia nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới dùng cho động cơ diesel nhằm giảm tiêu thụ nhiên liệu và phát thải độc hại, một cách hệ thống và toàn diện, là cấp thiết và rất có ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

Để đạt được mục tiêu của Luận án, NCS tiến hành thực hiện các nội dung sau:

- Nghiên cứu điều chế chất/hệ HĐBM đạt chất lượng làm nguyên liệu chế tạo phụ gia vi nhũ;
- Nghiên cứu điều chế phụ gia nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới dùng cho động cơ diesel;
- Nghiên cứu đánh giá các tính chất của phụ gia và nhiên liệu pha phụ gia;
- Nghiên cứu thử nghiệm phụ gia vi nhũ thể hệ mới trên băng thử phòng thí nghiệm và hiện trường;
- Tìm hiểu và đề xuất cơ chế của phụ gia vi nhũ thể hệ mới;

## CHƯƠNG 2.THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Nguyên vật liệu, hóa chất sử dụng trong Luận án có nguồn gốc từ Sigma Aldrich, Merck, Trung Quốc, Việt Nam,.. được trình bày trong bảng 2.1. Các hóa chất được sử dụng mà không cần phải xử lý thêm.

**Bảng 2.1. Danh mục nguyên vật liệu, hóa chất sử dụng trong Luận án**

HÓA CHẤT			
STT	Hóa chất	Hàm lượng	Nhà cung cấp
1	Diethanolamine	≥ 98 %	Merck
2	Acid lauric	≥ 98%	Trung Quốc
3	Dầu dừa	≥ 98 %	Việt Nam
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	≥ 98 %	Trung Quốc
5	NaOH	≥ 99%	Trung Quốc
6	Ethyl acetate	Tinh khiết phân tích	Trung Quốc
7	Bromophenol blue	Tinh khiết phân tích	Trung Quốc
8	HCl	1N	Merck
9	Nước deion	Tinh khiết	Việt Nam
10	Ethylene oxide	≥ 99 %	Merck
11	KOH	≥ 99%	Merck
12	Ethanol	≥ 99,5%	Trung Quốc
13	Diethyl ete	≥ 99,5%	Trung Quốc
14	Isopropanol	≥ 99,5%	Trung Quốc
15	Span 80	≥ 90 %	Singapore
16	Acid Oleic	≥ 98%	Trung Quốc
17	NH <sub>3</sub>	28%	Trung Quốc
18	n-butanol	99%	Trung Quốc

19	Methanol	$\geq 99\%$	Trung Quốc
20	Ethylene diamine	$\geq 98\%$	Merck
21	Acid béo dầu cọ (PFAD)	Chỉ số acid: 178 mgKOH/g, Hàm lượng cặn cơ học: 0,01 % kl Hàm lượng nước: 0,2 % kl	Việt Nam
22	Mỡ bò	Chỉ số acid: 1,3 mgKOH/g, Hàm lượng cặn cơ học: 0,03 % kl Hàm lượng nước: 0,2 % kl	Việt Nam
23	Acid béo dầu tall	Acid oleic $\geq 85\%$	Trung Quốc
24	Ethyl acetate	$\geq 98\%$	Trung Quốc
25	Polyethylene glycol 400 (PEG 400)	$\geq 98\%$	Merck
26	NaCl	$\geq 98\%$	Merck
27	MgO	$\geq 98\%$	Việt Nam
28	Hydrotalcite đã xử lý nhiệt	$\geq 98\%$	Việt Nam
29	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	$\geq 97\%$	Merck
30	Dung dịch NH <sub>3</sub> 28%	$\geq 28\%$	Merck
31	Triton X	$\geq 99\%$	Merck
32	Hexanol	$\geq 99\%$	Merck
33	Dầu tall, chỉ số acid tối thiểu 140 mgKOH/g, độ ẩm tối đa 0,5%	chỉ số acid tối thiểu 140 mgKOH/g, độ ẩm tối đa 0,5%	Trung Quốc

34	n-butanol, hàm lượng $\geq 99,5\%$	$\geq 99,5\%$	Merck
35	Hỗn hợp các hydrocarbon phân đoạn DO, từ C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub>	-	Việt Nam
<b>DỤNG CỤ VÀ THIẾT BỊ</b>			
<b>STT</b>	<b>Tên</b>	<b>Đặc tính</b>	<b>Xuất xứ</b>
1	Cốc thủy tinh 250 – 10.000 ml	-	Đức
2	Phễu thủy tinh	-	Đức
3	Bình cầu 3 cổ 250 ml, 500 ml	-	Đức
4	Sinh hàn	-	Đức
5	Bếp khuấy từ, có gia nhiệt	-	Đức
6	Bơm chân không vòng nước 2 cấp	-	Đức
7	Nhiệt kế 200°C	-	Đức
9	Autoclave	Thể tích 500 ml	Đức
10	Tủ sấy chân không	-	Đức
11	Hệ Chemglass 10	-	Đức
12	Bơm chân không	-	Đức
13	Phễu chiết	-	Đức
14	Máy khuấy cần	-	Ý
15	Cân kỹ thuật	Sai số 0,1 g	Ý
16	Cân phân tích	Sai số 0,001 g	Ý
17	Thiết bị siêu âm đầu dò 750W	Công suất tối đa 750 W	Mỹ
18	Hệ thiết bị siêu âm đầu dò ISP-3000	Tần số hoạt động 20 kHz, công suất tối đa 3.000W	Mỹ



## 2.2. Phương pháp tổng hợp chất hoạt động bề mặt sử dụng trong phụ gia vi nhũ

Có thể tóm tắt các bước thực nghiệm ở phần 2.2 bằng sơ đồ trình bày ở hình 2.1.

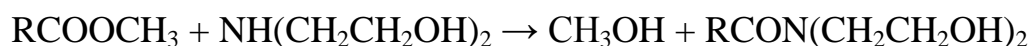


**Hình 2.1. Các quy trình/công đoạn cần khảo sát trong nghiên cứu điều chế chất HDBM**

### 2.2.1. Phương pháp tổng hợp chất HDBM không ion trên cơ sở ethoxyl hóa alkanolamide từ dầu mỡ động thực vật

#### 2.2.1.1. Tổng hợp alkanolamide

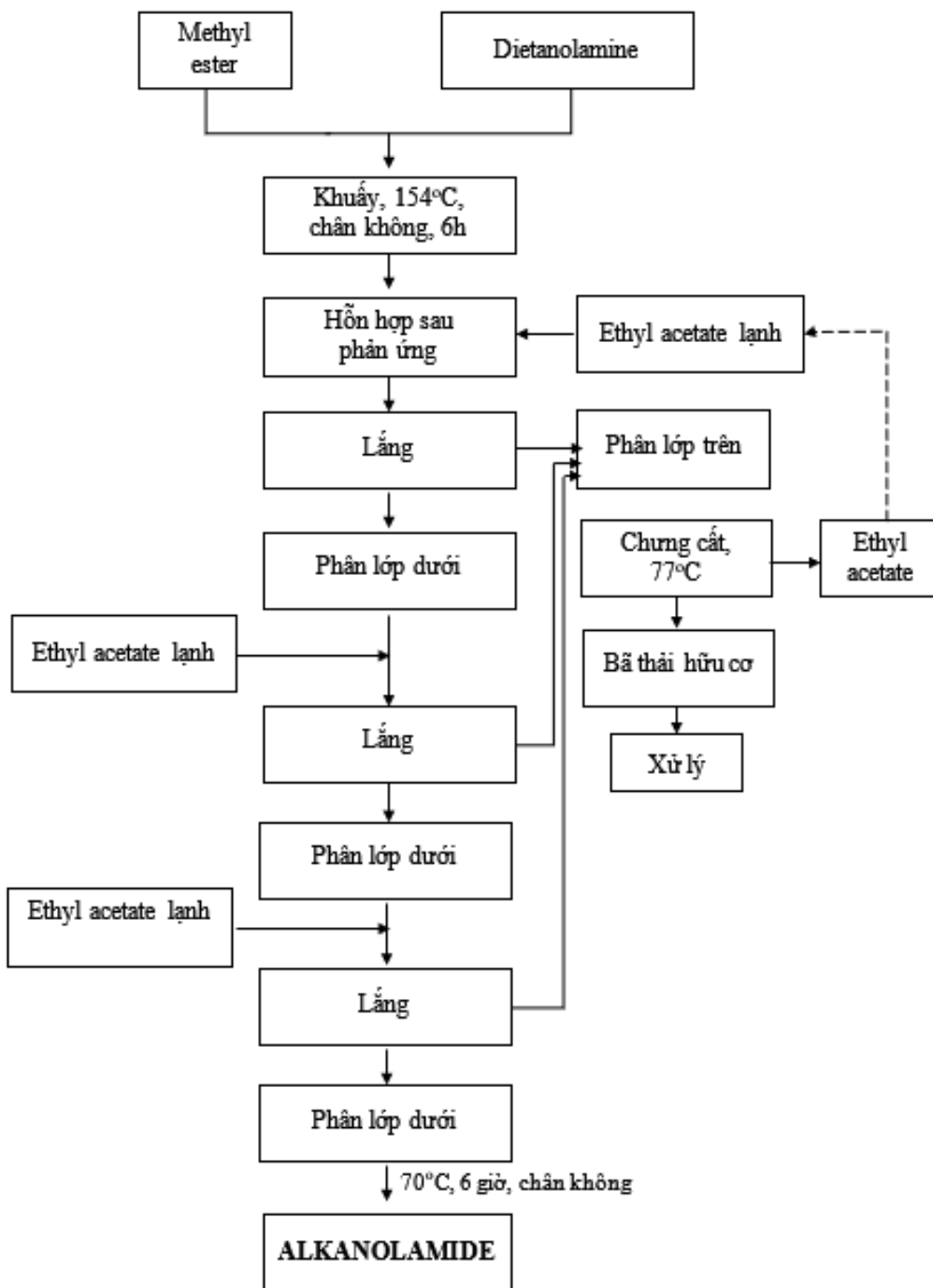
Alkanolamide được điều chế bởi phản ứng amide hóa giữa diethanolamine và methyl ester của dầu thực vật, theo phương trình phản ứng:



Một ví dụ cụ thể về phương pháp điều chế alkanolamide được trình bày ở sơ đồ khối trên hình 2.2:

141 g methyl ester dầu dừa và 85,5 g diethanolamine (DEA) được đưa vào bình cầu 3 cổ có trang bị nhiệt kế, khuấy từ, sinh hàn, bình ngưng tụ và bơm chân không (tạo áp suất khoảng 200 mmHg). Khuấy và gia nhiệt hỗn hợp lên 154°C và giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 6 giờ. Sau đó, chuyển hỗn hợp sang phễu chiết và để lắng trong 2 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng tách thành 2 phân lớp. Phân lớp trên nhạt màu, chứa phần lớn là ester dư. Phân lớp dưới đậm màu, chứa phần lớn là sản phẩm. Tách riêng 2 phân lớp và rửa phân lớp dưới bằng ethyl acetate lạnh (0 - 5°C) 2 - 3 lần, mỗi lần 200 ml (đến khi phân lớp trên sau

rửa có pH trung tính). Sau đó sấy sản phẩm ở nhiệt độ 70°C trong tủ sấy chân không trong 6 giờ. Sản phẩm thu được là chất lỏng có màu vàng nâu, hơi nhớt.



**Hình 2.2. Sơ đồ khối phương pháp tổng hợp alkanolamide**

### 2.2.1.2. Ethoxyl hóa alkanolamide

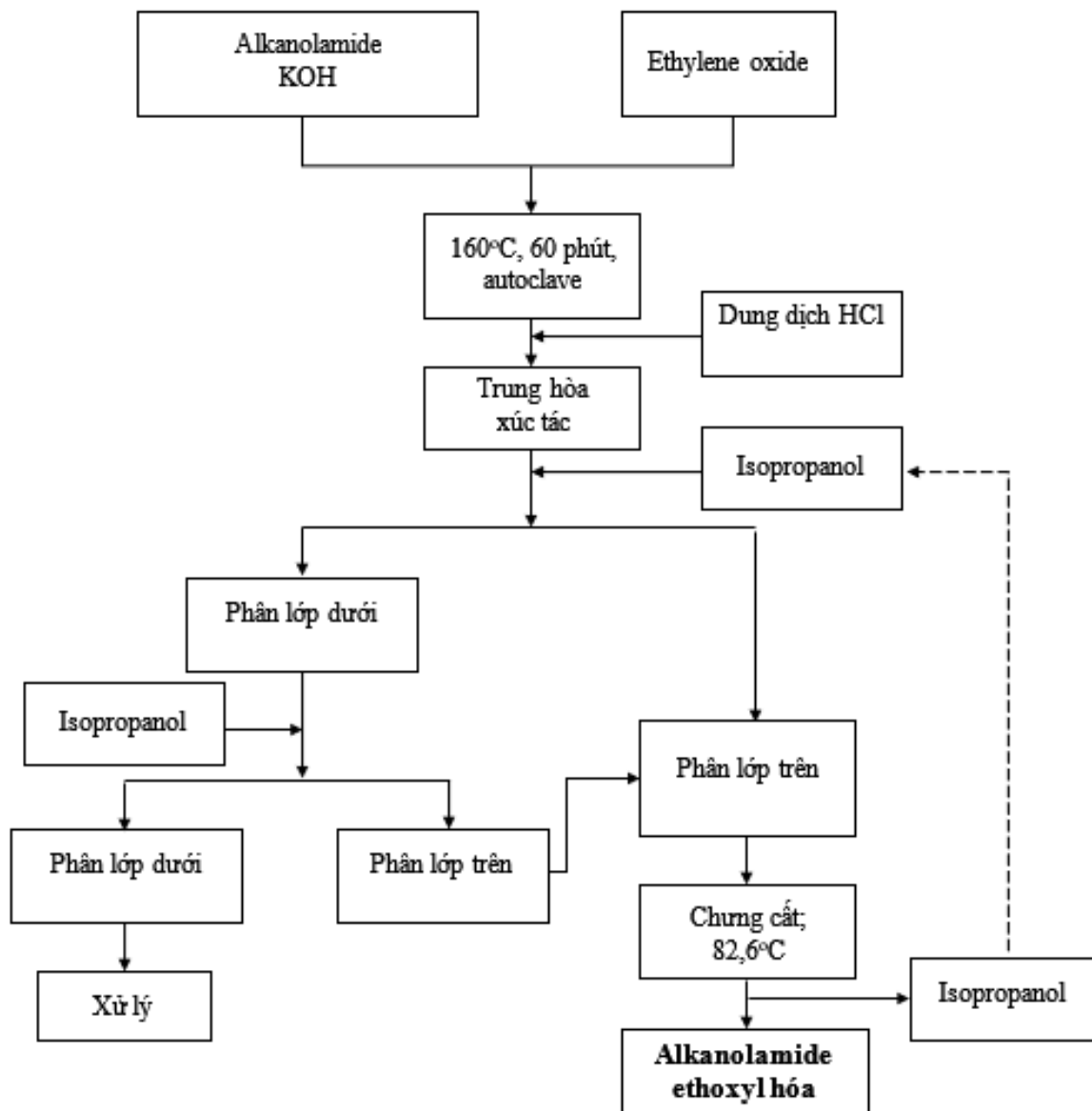
Alkanoamide được ethoxyl hóa bằng cách cho alkanolamide và KOH vào autoclave, phản ứng với khí ethylenene oxide ở 160°C, trung hòa xúc tác bằng dung dịch HCl, tinh chế bằng isopropanol, theo phương trình phản ứng:



Một ví dụ cụ thể về phương pháp ethoxyl hóa alkanolamide được trình bày dưới đây (hình 2.3).

Trước tiên, 130 g diethanolamide từ dầu dừa và 1,3 g KOH được đưa vào autoclave thể tích 1.000 ml có trang bị khuấy, nhiệt kế và đồng hồ đo áp. Vặn kín autoclave và đuổi không khí trong autoclave bằng khí N<sub>2</sub> trong 10 phút. Bật thiết bị khuấy và khuấy hỗn hợp với tốc độ 200 vòng/phút. Gia nhiệt autoclave đến nhiệt độ 160°C trong điều kiện có khuấy. Khi đạt nhiệt độ, nạp ethylene oxide (EO) với lượng đã tính toán vào autoclave thông qua van nạp. Sau khi nạp đủ EO, khóa van nạp và duy trì phản ứng ở điều kiện này cho đến khi áp suất trong hệ trở về áp suất ban đầu. Sau đó, tắt gia nhiệt, mở van xả áp. Lưu ý là đường xả khí của autoclave cần kết nối sẵn với bình sục đựng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> để hấp thu EO chưa phản ứng hết. Để nguội hỗn hợp trong autoclave về nhiệt độ thường.

Hỗn hợp sau phản ứng được trung hòa bằng dung dịch HCl đến pH trung tính. Chiết sản phẩm ra khỏi hỗn hợp bằng isopropanol 2 - 3 lần. Tiến hành chưng cất hỗn hợp isopropanol và sản phẩm ở 82,6°C để đuổi isopropanol và thu sản phẩm. Sau đó sấy trong tủ sấy chân không ở 90°C trong 6 giờ. Sản phẩm thu được không màu, nhớt.



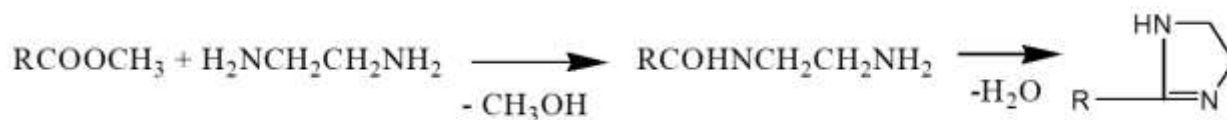
**Hình 2.3. Sơ đồ khối phương pháp alkanolamide ethoxyl hóa**

### 2.2.2. Phương pháp tổng hợp chất HDBM trên cơ sở dẫn xuất của amidoamine

Hai đại diện thuộc 2 nhóm dẫn xuất của amidoamine là imidazoline và hydroxyethyl imidazoline được nghiên cứu tổng hợp.

#### 2.2.2.1. Tổng hợp imidazoline

Quá trình tổng hợp imidazoline trải qua 2 giai đoạn: tổng hợp amidoamine và tổng hợp imidazoline từ amidoamine thu được, phương trình phản ứng như sau:



- *Tổng hợp amidoamine*

Bình cầu 3 cổ dung tích 500 ml chứa hỗn hợp phản ứng gồm 344,6 g methyl ester của dầu dừa và 90,4 g ethylenediamine (EDA) được gia nhiệt lên tới nhiệt độ 135°C trong điều kiện sinh hàn hồi lưu, có khuấy và giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 5 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, tiến hành chưng cất thu hồi ethylenediamine dư ở nhiệt độ 116°C. Sau đó, chuyển hỗn hợp sang cốc thủy tinh (dung tích 250 ml) và để nguội về nhiệt độ phòng.

Tiến hành lọc rửa bằng dung môi ethyl acetate cho đến khi nước rửa có màu trong suốt. Sản phẩm amide thu được ở thể rắn, có màu trắng đến vàng nhạt. Sấy trong tủ sấy chân không ở 70°C trong 6 giờ.

- *Tổng hợp imidazoline từ amidoamine*

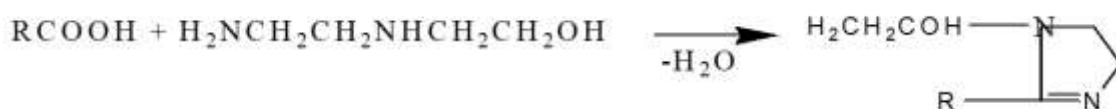
300 g amidoamine (là sản phẩm ở trên) được đưa vào bình cầu 3 cổ có trang bị sinh hàn, nhiệt kế, khuấy từ và kết nối với bơm chân không. Bật khuấy từ và khuấy trộn đều. Gia nhiệt hệ lên 250°C, bật bơm hút chân không cho đến khi đạt áp suất 5 mmHg. Giữ ở điều kiện này trong 2 giờ. Kết thúc phản ứng, tắt bơm chân không và thiết bị gia nhiệt, để hệ phản ứng trở về áp suất và nhiệt độ thường.

Hòa tan hỗn hợp sau phản ứng vào ethyl acetate nóng, lọc nóng và thu dịch lọc. Làm lạnh dịch lọc về 0°C, tách lấy phần chất rắn và sấy trong tủ sấy chân không ở 70°C trong 6 giờ.

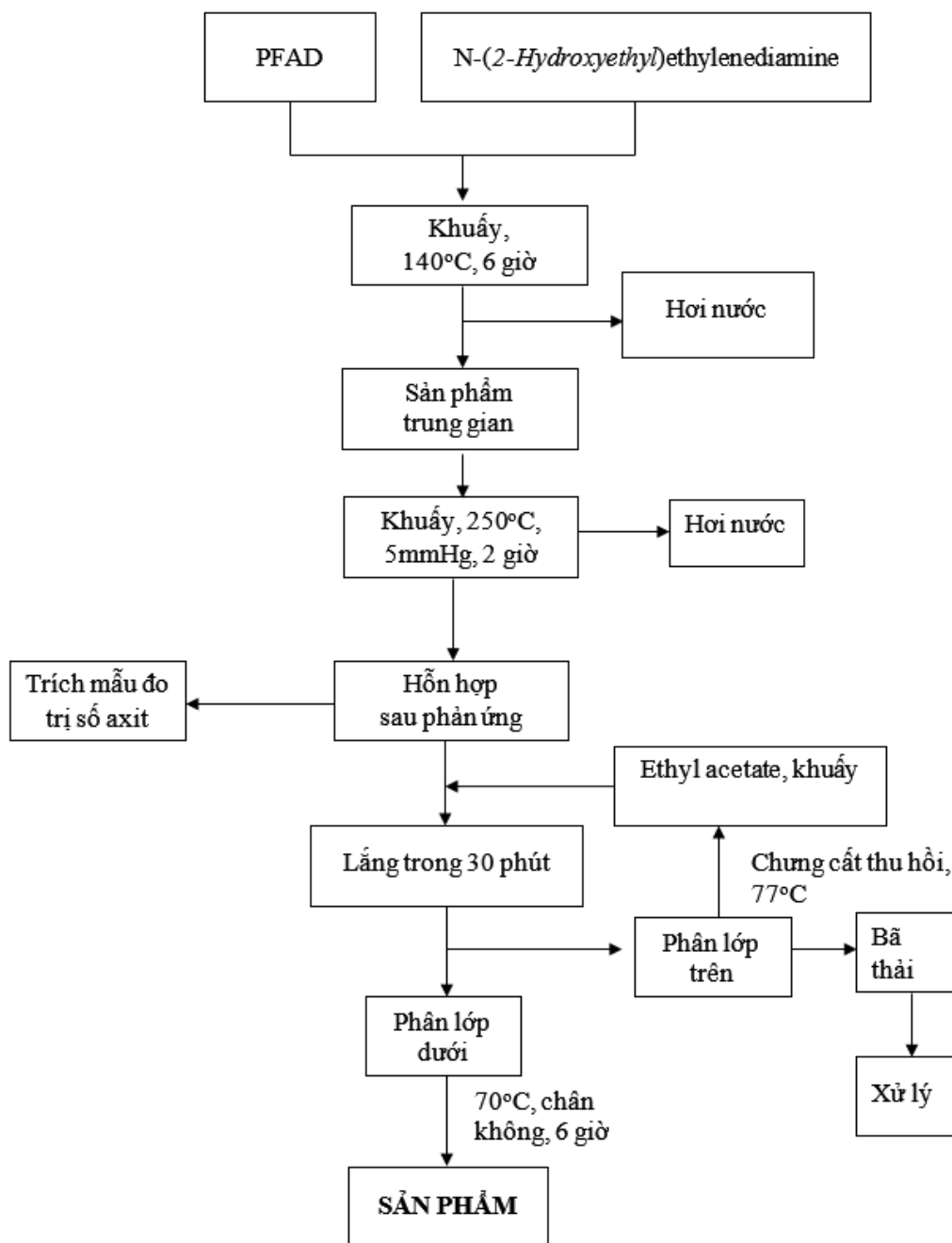
2.2.2.2. *Tổng hợp hydroxyethyl imidazoline*

Acid béo dầu tall và N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamine phản ứng ở 140°C trong 6 giờ. Sau đó giảm áp suất (5 mmHg) nâng nhiệt lên 250°C trong 2 giờ. Tinh chế bằng ethyl acetate, thu sản phẩm ở phân lớp dưới.

Phương trình phản ứng như sau:



Một ví dụ cụ thể về phương pháp hydroxyethyl imidazoline được trình bày dưới đây (hình 2.4).



**Hình 2.4. Sơ đồ khối phương pháp tổng hợp hydroxyethyl imidazoline**

Đưa vào bình cầu 3 cổ thể tích 1.000 ml một hỗn hợp gồm 282 g acid béo của dầu tall và 105,2 g N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamine. Bật khuấy từ và khuấy trộn đều hỗn hợp phản ứng. Gia nhiệt lên 140°C và giữ ở điều kiện này trong 6 giờ. Sau đó, kết nối hệ phản ứng với bơm chân không. Bật bơm chân không cho đến khi đạt áp suất 5 mmHg. Gia nhiệt lên 250°C và giữ ở điều kiện

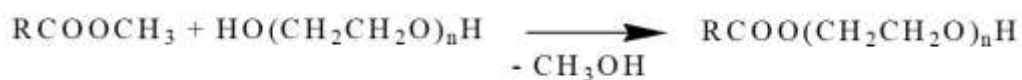
này trong 2 giờ. Sau khi kết thúc phản ứng, tắt bơm chân không, tắt thiết bị gia nhiệt và để hệ phản ứng trở về áp suất và nhiệt độ thường.

Rửa hỗn hợp sản phẩm 2 - 3 lần bằng dung môi ethyl acetate. Phân lớp dưới chứa chủ yếu là hydroxyethyl imidazoline được sấy ở 70°C trong tủ sấy chân không. Sản phẩm hydroxyethyl imidazoline thu được là chất lỏng, sánh, màu vàng nâu.

### **2.2.3. Phương pháp tổng hợp chất HDBM trên cơ sở ester của polyethylene glycol với acid béo**

Methyl ester dầu dừa phản ứng với polyethylene glycol được gia nhiệt tới 200°C, thêm xúc tác MgO, duy trì ở 200°C trong 2 giờ. Lọc xúc tác, rửa bằng nước muối nóng bão hòa, tách lấy pha hữu cơ, sấy thu sản phẩm.

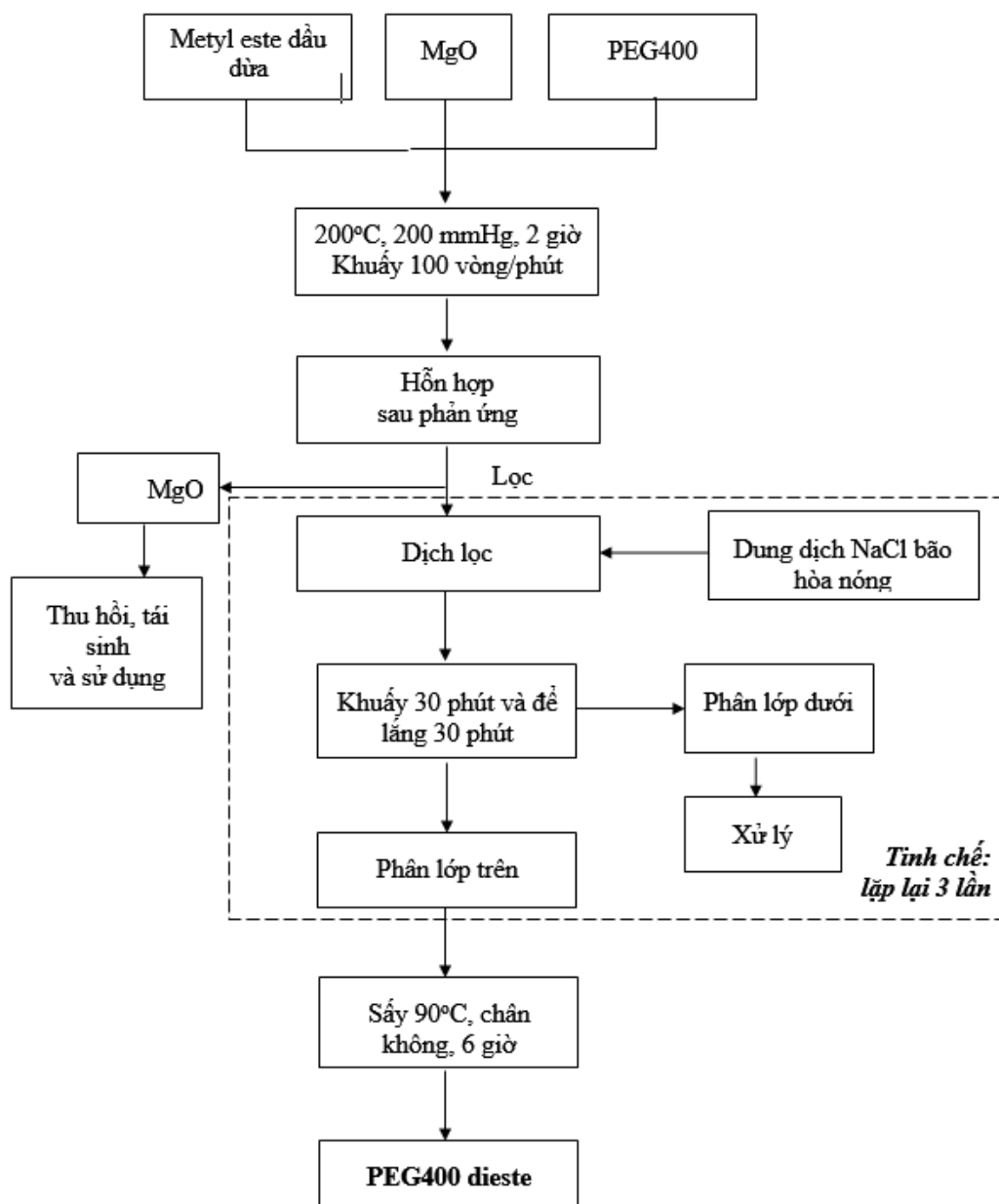
Phương trình phản ứng như sau:



Một ví dụ cụ thể về quá trình tổng hợp ester của polyethylene glycol được mô tả như sau (hình 2.5).

99 g methyl ester dầu dừa và 266,67 g polyethylene glycol (khối lượng phân tử 400 g/mol) PEG 400 được đưa vào bình cầu 3 cổ dung tích 1.000 ml có trang bị khuấy từ, sinh hàn và bơm chân không. Gia nhiệt hỗn hợp phản ứng lên 200°C. Khi đạt nhiệt độ, đưa vào bình 18,3 g bột MgO. Duy trì phản ứng ở 200°C trong chân không trong 2 giờ.

Kết thúc phản ứng, để nguội hỗn hợp, sau đó tiến hành lọc tách xúc tác, thu dung dịch sau phản ứng và rửa bằng dung dịch muối nóng bão hòa 3 lần. Tách pha hữu cơ và sấy trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 90°C trong 6 giờ. Sản phẩm thu được là chất lỏng màu vàng, hơi sánh.



**Hình 2.5. Sơ đồ khối phương pháp tổng hợp polyethylene glycol ester**

### 2.3. Phương pháp điều chế phụ gia nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới dùng cho động cơ diesel

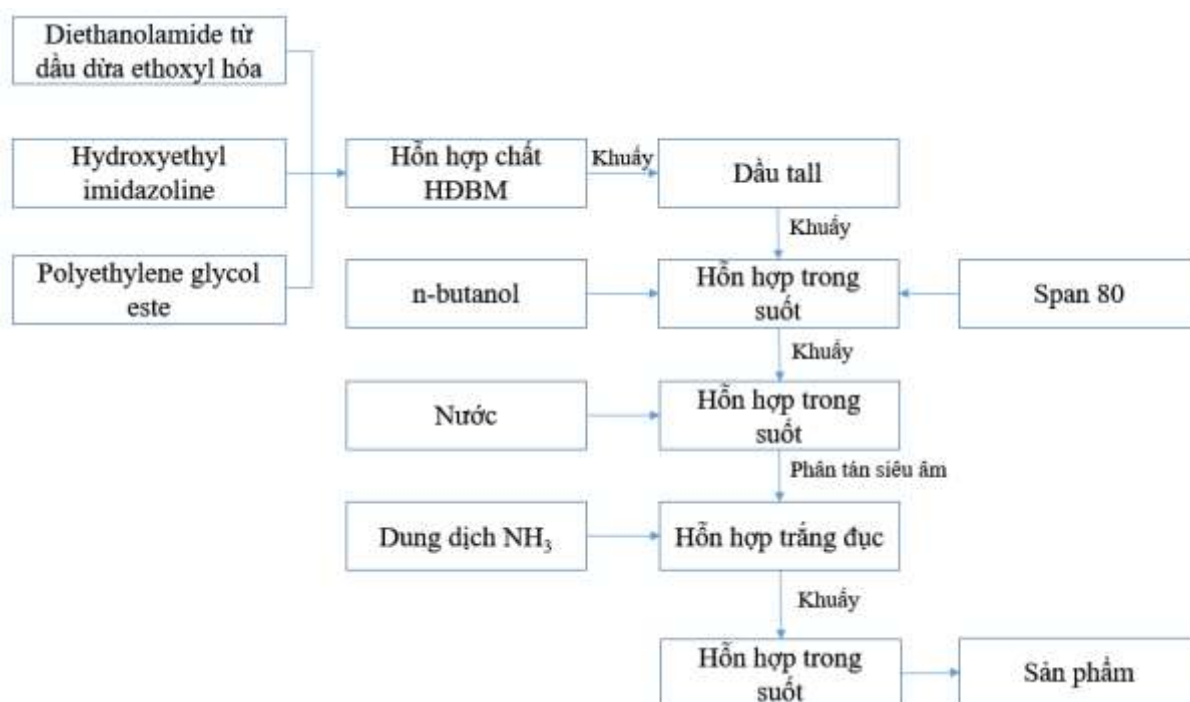
#### 2.3.1. Thực nghiệm điều chế phụ gia vi nhũ nước trong dầu

Một ví dụ điển hình về pha chế phụ gia vi nhũ nước trong dầu được trình bày dưới đây (hình 2.6).

Cho 60 g hỗn hợp diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa/hydroxyethyl imidazoline/polyethylene glycol ester theo tỉ lệ 3/2/1 về khối lượng, vào cốc chứa 290 g dầu tall, 80 g n-butanol và 15 g Span-80, khuấy ở tốc độ 120 vòng/phút, thu được hỗn hợp trong suốt. Giữ hỗn hợp ổn định trong 15 phút.



Thêm 100 g H<sub>2</sub>O, siêu âm ở 20 kHz trong 90 giây, công suất siêu âm 200 W. Cuối cùng, bổ sung thêm 20 g dung dịch NH<sub>3</sub> 28%. Hệ vi nhũ W/O thu được có dạng trong suốt và không bị phân tách, khi quan sát bằng mắt thường.



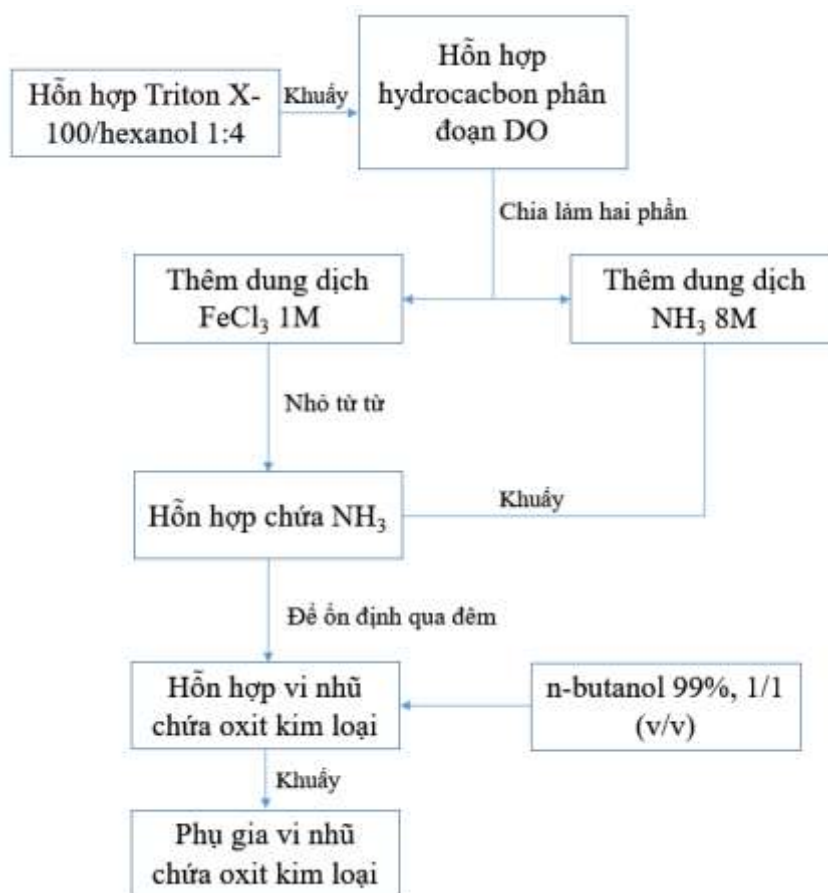
**Hình 2.6.** Sơ đồ khối phương pháp điều chế phụ gia vi nhũ nước trong dầu

### 2.3.2. Thực nghiệm pha chế phụ gia vi nhũ chứa nano oxide sắt

Một ví dụ điển hình về pha chế phụ gia vi nhũ chứa nano oxide sắt được trình bày dưới đây (hình 2.7).

Pha 156 g Triton X-100 và 102 g n-hexanol vào hỗn hợp hydrocarbon phân đoạn diesel, tạo thành pha dầu có thể tích 1.000 L, khuấy đều với tốc độ 200 vòng/phút, trong 15 phút. Chia hỗn hợp trên thành 2 phần bằng nhau, chứa trong hai cốc 2.000 ml. Phần thể tích thứ nhất được trộn với 20 ml dung dịch FeCl<sub>3</sub> 1M. Phần thể tích thứ hai được trộn với 20 ml dung dịch NH<sub>3</sub> 28%. Khuấy trộn đều hai hỗn hợp trên máy khuấy từ ở 200 vòng/phút trong 10 phút cho đến khi thu được hai hệ vi nhũ trong suốt. Tiến hành nhỏ từ từ hệ vi nhũ của muối sắt vào hệ vi nhũ của NH<sub>3</sub>, khuấy 200 vòng/phút cho tới khi hỗn hợp thu được là trong suốt. Hệ vi nhũ được để ổn định trong 5 giờ. Sau đó, 1.000 ml hệ vi nhũ điều chế ở trên và 1.000 ml n-butanol 99% được cho vào cốc 5.000 ml và được trộn đều bằng máy khuấy cần ở tốc độ khoảng 200 vòng/phút, thời gian khuấy 10 phút.

Sản phẩm thu được có thể bảo quản trong bình thủy tinh trung tính (hoặc chai nhựa đục PP) 1.000 ml; bảo quản nơi râm mát, tránh nhiệt độ và ánh sáng trực tiếp.



**Hình 2.7. Sơ đồ khối phương pháp điều chế phụ gia vi nhũ chứa oxide sắt**

### 2.3.3. Thực nghiệm pha chế tổ hợp phụ gia vi nhũ thế hệ mới

Phụ gia vi nhũ nước trong dầu và phụ gia vi nhũ nano oxide kim loại được phối trộn theo tỉ lệ 4/1 về thể tích tạo thành phụ gia vi nhũ thế hệ mới.

Một ví dụ điển hình về pha chế tổ hợp phụ gia vi nhũ thế hệ mới được trình bày dưới đây.

400 ml phụ gia vi nhũ nước trong dầu và 100 ml phụ gia vi nhũ nano oxide kim loại được cho vào cốc 1.000 ml và được trộn đều bằng máy khuấy cầm ở tốc độ khoảng 200 vòng/phút, thời gian khuấy 10 phút.

Sản phẩm thu được có thể bảo quản trong chai HDPE hoặc dụng cụ chứa phù hợp; bảo quản nơi râm mát, tránh nhiệt độ và ánh sáng trực tiếp.

## **2.4. Các phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng sản phẩm**

### **2.4.1. Các phương pháp phân tích, đánh giá chất lượng chất HĐBM**

#### *2.4.1.1. Đặc trưng cấu trúc sản phẩm trung gian và sản phẩm cuối cùng*

Chất lượng sản phẩm được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và phổ khối (MS). Trong đó:

- Phổ hồng ngoại được đo trên máy Shimadzu FT IRAffinity 1S (Khoa Hóa, Đại học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội).
- Phổ NMR được đặc trưng trên máy Bruker AM500 FT - NMR (Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam).
- Phổ MS được đo trên máy Agilent 1100 MS (Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam), theo phương pháp ESI Electrospray Ionization.
- Phổ HPLC được đo trên máy Agilent 1100 Ion Trap SL (Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam), sử dụng cột C18 4,6 x 150 mm. Hệ dung môi dùng để phân tích là MeOH - H<sub>2</sub>O, theo chế độ gradient từ 20% MeOH tới 100% MeOH, trong 30 phút. Mẫu được bơm với lưu lượng dòng 1 ml/phút. Nguồn ion hóa kiểu ESI, nhiệt độ 150°C, áp suất khí 30 psi, sử dụng khí nitơ sạch (99,9%), điện áp 3,8 KV.

#### *2.4.1.2. Xác định chỉ số amine*

Chỉ số amine tổng được xác định theo phương pháp ASTM D2073-92.

Các thực nghiệm xác định chỉ số amine được thực hiện tại Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu.

#### *2.4.1.3. Đặc trưng sức căng bề mặt*

Sức căng bề mặt được đo trên máy SEO-DST30M, Surface & Electro-Optics (Phòng Thí nghiệm Lọc - Hóa dầu, trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội). Mẫu được đo ở điều kiện nhiệt độ 20°C, áp suất 1 bar.

#### 2.4.1.4. Xác định giá trị HLB

Thực nghiệm xác định HLB của sản phẩm được thực hiện tại PTNTĐ Công nghệ lọc, hoá dầu.

Khoảng HLB của chất HDBM được đánh giá thông qua khả năng tạo nhũ của nó với nước, dựa theo tham khảo tài liệu [116]. Khả năng hòa tan trong nước cho biết độ ưa nước- kỵ nước của chất. Mối liên hệ giữa khả năng hòa tan trong nước và khoảng HLB của chất HDBM được đưa ra trong bảng 2.2.

**Bảng 2.2. Mối quan hệ giữa khả năng hòa tan trong nước và khoảng giá trị HLB**

<b>Khả năng hòa tan trong nước</b>	<b>Khoảng HLB</b>
Không phân tán trong nước	1 - 4
Phân tán kém trong nước	3 - 6
Phân tán sau khi khuấy mạnh	6 - 8
Sữa ổn định	8 - 10
Hơi mờ	10 - 13
Dung dịch trong suốt	> 13

#### 2.4.3. Đánh giá các chỉ tiêu hóa lý của phụ gia vi nhũ thể hệ mới

Các chỉ tiêu hóa lý của phụ gia vi nhũ thể hệ mới được đánh giá bởi Phòng thử nghiệm Xăng – Dầu – Khí, Trung tâm Kỹ thuật Đo lường Chất lượng I, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng và Phòng Phân tích – PTN TĐ Công nghệ lọc, hóa dầu.

Đối với phụ gia vi nhũ thể hệ mới, dải phân bố kích thước hạt trong nhiên liệu pha phụ gia được đo trên máy Zetasizer Nano ZS tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam bằng phương pháp DLS.

#### 2.4.4. Các phân tích các chỉ tiêu của nhiên liệu và nhiên liệu pha phụ gia

- Đối với phụ gia vi nhũ thể hệ mới, lượng phụ gia 10 ml được bơm bằng xi lanh từ từ vào dòng chảy nhiên liệu đang được bơm vào bồn chứa, tổng thể

tích nhiên liệu là 80 L, tương đương tỉ lệ thể tích phối trộn phụ gia/nhiên liệu là 1/8.000.

Chất lượng của nhiên liệu diesel và nhiên liệu diesel pha phụ gia được đánh giá theo tiêu chuẩn TCVN 5689:2018. Phép đo được tiến hành tại PTNTĐ Công nghệ lọc, hoá dầu và tại Phòng thử nghiệm Xăng Dầu Khí - Trung tâm Kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 1 (Quatest 1) - Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng.

## **2.5. Đánh giá tính an toàn của nhiên liệu pha phụ gia đối với vật liệu tiếp xúc với nhiên liệu**

Trước tiên, nhiên liệu không pha phụ gia và nhiên liệu pha phụ gia sẽ được đánh giá khả năng ăn mòn vật liệu bằng phương pháp ăn mòn tấm đồng, theo TCVN 2694-2007 “Sản phẩm dầu mỏ - Phương pháp xác định độ ăn mòn đồng bằng phép thử tấm đồng”.

Tiếp theo, tiến hành các thực nghiệm trên mẫu chi tiết thực, , trên cơ sở tham khảo các phương pháp trong [117, 118]. Cụ thể như sau:

- Ngâm các chi tiết, bằng vật liệu kim loại hoặc phi kim, sao cho tiếp xúc trực tiếp với nhiên liệu, trong 60 ngày, ở điều kiện nhiệt độ  $55^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Dụng cụ để ngâm là chai thủy tinh trung tính đạt tiêu chuẩn phòng thí nghiệm;
- Kết thúc quá trình ngâm, tiến hành đánh giá tác động của nhiên liệu đối với các chi tiết được ngâm, thông qua các thông số:
  - o Khối lượng: Đánh giá sự thay đổi khối lượng mẫu trước và sau khi ngâm đối với cùng loại nhiên liệu pha hoặc không pha phụ gia và giữa nhiên liệu không pha và pha phụ gia;
  - o Cấu trúc tế vi: Cấu trúc bề mặt của các chi tiết được đo bằng phương pháp chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (SEM) trước và sau khi ngâm 60 ngày. Phép đo này được thực hiện trên kính hiển vi điện tử Hitachi S-4800 tại Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

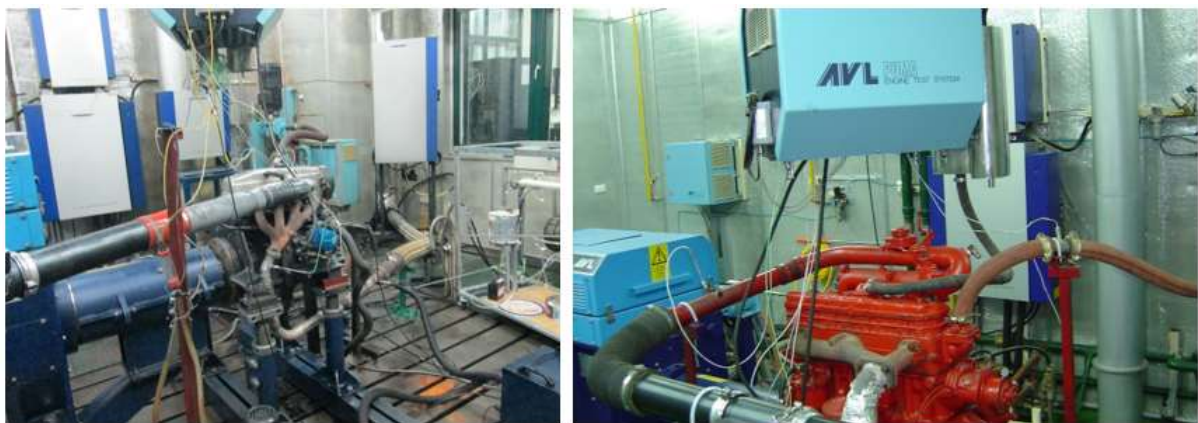
## 2.6. Thực nghiệm thử nghiệm nhiên liệu phụ gia trên băng tải động lực học cao

Tiến hành đánh giá hiệu quả của nhiên liệu phụ gia theo tỉ lệ pha theo thể tích khuyến nghị là 1/8.000 (các nhiên liệu thử nghiệm đạt TCVN 5689:2018) trên động cơ trên bộ thử (động cơ diesel) theo các phương pháp thử theo tiêu chuẩn hoặc phương pháp thử đối chứng. Các thử nghiệm này được thực hiện tại Trung tâm nghiên cứu Động cơ, nhiên liệu và khí thải, Viện Cơ khí động lực - Đại học Bách khoa Hà Nội.

Băng thử động cơ động lực học cao (High Dynamic Engine Testbed) (hình 2.8) với mục đích thực hiện các thử nghiệm phục vụ công tác nghiên cứu và phát triển động cơ, được trang bị nhiều thiết bị hiện đại và đồng bộ như:

- Phanh điện APA 100;
- Thiết bị làm mát dầu bôi trơn AVL 554;
- Thiết bị làm mát nước làm mát AVL 553;
- Thiết bị đo tiêu hao nhiên liệu AVL 733S;
- Bộ ổn định nhiệt độ nhiên liệu AVL 753;
- Bộ điều khiển tay ga THA 100.

Các thiết bị phụ trợ khác như: DiGas 4000, DiSmoke 4000, Opacimeter 439, Smokemeter 415S, dùng cho việc nghiên cứu độ phát thải của động cơ (thành phần khí thải, độ mờ khói, độ đen khí thải, mật độ thành phần dạng hạt).



**Hình 2.8. Động cơ thử nghiệm trên bộ thử**

Động thử nghiệm là động cơ Hyundai D4DB (Hàn Quốc) với các thông số của động cơ được trình bày ở bảng 2.3.

**Bảng 2.3. Thông số kỹ thuật của động cơ D4DB**

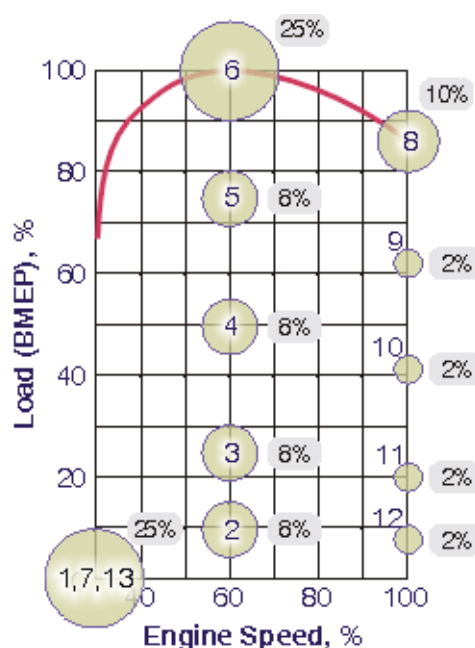
Model động cơ		Hyundai D4DB
Dung tích xy lanh (cc)		3.907
Đường kính x hành trình (mm)		104 x 105
Công suất lớn nhất (Hp/vòng phút)		130/2.900
Mô-men lớn nhất (kg.m/vòng phút)		37/1.600
Kích thước (mm)	Dài	815
	Rộng	695
	Cao	765,5
Trọng lượng khô (kg)		350
Loại động cơ (kỳ)		4
Số xy lanh		4
Bố trí xy lanh		Thẳng hàng
Thứ tự cháy		1 - 3 - 4 - 2
Tỉ lệ nén		18:1
Dẫn động cam		Curoa

Các thí nghiệm được tiến hành theo phương pháp nội bộ của Trung tâm nghiên cứu Động cơ, nhiên liệu và khí thải, Viện Cơ khí động lực - Đại học Bách khoa Hà Nội trên cơ sở thử nghiệm đối chứng động cơ với từng cặp mẫu nhiên liệu theo các bước cơ bản sau:

- Kiểm tra và hiệu chỉnh các thiết bị thử nghiệm;
- Chạy ổn định động cơ trong thời gian 3 tiếng với chế độ chạy 200Nm tương ứng 70% tải trước khi đo;
- Ổn định nhiệt độ nước làm mát, nhiệt độ dầu bôi trơn và nhiệt độ nhiên liệu;
- Đo đặc tính động cơ theo đường đặc tính ngoài (100% tải). Tại các điểm trên đường đặc tính ngoài, lượng nhiên liệu cung cấp cho 1 chu trình,  $g_{ct}$ , là không đổi khi thử nghiệm với các loại nhiên liệu khác nhau;

- Đo suất tiêu hao nhiên liệu và các thành phần phát thải theo đường đặc tính tải ở tốc độ vòng/phút xác định, với mỗi tốc độ thay đổi mômen tương ứng 10%, 25%, 50%, 75% và 100% tải. Mômen tại các điểm tương ứng trên đường đặc tính tải được giữ bằng nhau khi thử nghiệm với các nhiên liệu khác nhau ( $g_{ct}$  thay đổi tùy thuộc vào hiệu suất cháy của nhiên liệu);
- Đo các thành phần phát thải ở chế độ không tải.
- Đánh giá đối chứng kết quả thử nghiệm công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và phát thải của động cơ với từng cặp nhiên liệu.

Đối với thử nghiệm theo chu trình ECE R49, các chế độ thử được mô tả ở hình 2.9 và Bảng 2.4.



**Hình 2.9. Chu trình thử ECE R49**

**Bảng 2.4. Diễn giải các chế độ của chu trình thử ECE R49**

Điểm đo	Chế độ thử nghiệm	Tải (%)	Trọng số (%)	Thời gian (phút)
1	Không tải	-	25/3	6
2	Mômen lớn nhất	10	8	6
3		25	8	6
4		50	8	6
5		75	8	6
6		100	10	6



6		100	25	6
7	Không tải	-	25/3	6
8	Công suất lớn nhất	100	10	6
9		75	2	6
10		50	2	6
11		25	2	6
12		10	2	6
13	Không tải	-	25/3	6

## 2.7. Thử nghiệm hiệu quả của phụ gia trên đối với xe tải khai thác mỏ

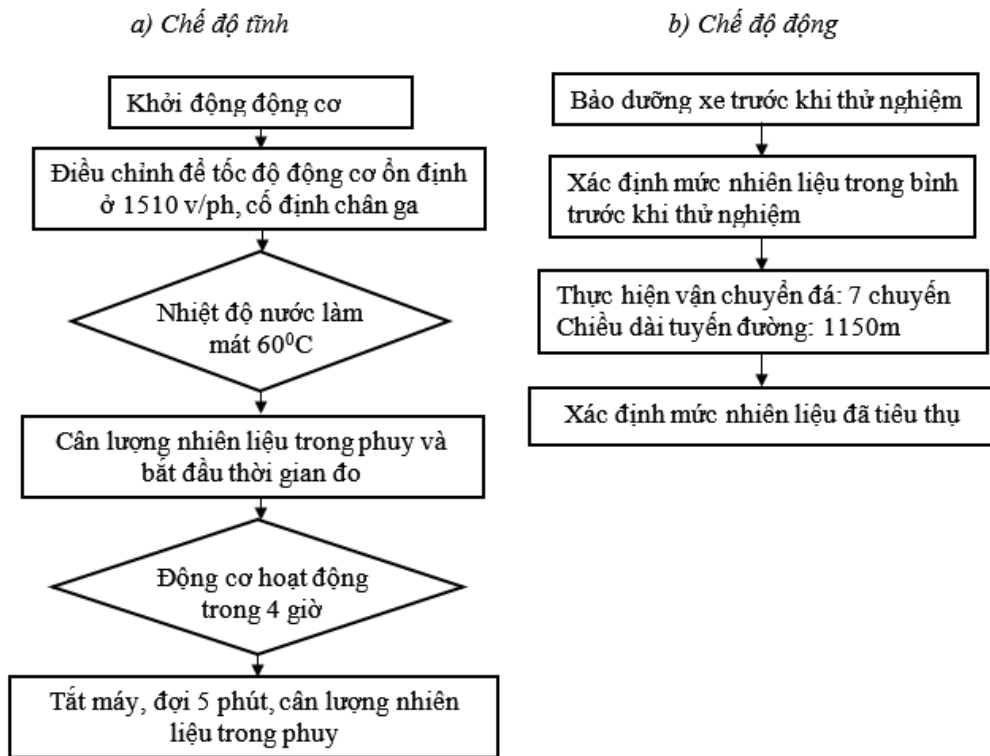
Thử nghiệm hiện trường được thực hiện tại Xưởng khai thác đá vôi Tràng Kênh – Công ty xi măng Vicem Hải Phòng theo phương pháp đối chứng trên xe tải ở các chế độ tĩnh và động nhằm đánh giá hiệu quả của phụ gia vi nhũ thể hệ mới trong điều kiện vận hành thực tế. Đối tượng thử nghiệm là 02 xe tải CAT 769D sử dụng động cơ CAT 3408E, đây là xe tải tự đổ của hãng Caterpillar (Mỹ) thường sử dụng làm phương tiện vận chuyển trên các công trình xây dựng, mỏ khai thác.

Nhiên liệu thử nghiệm là dầu DO thương mại và dầu DO pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới theo tỉ lệ thể tích 1/8.000.

Mức tiêu hao nhiên liệu được so sánh đối chứng ở chế độ tĩnh và chế độ động. Quy trình thử nghiệm đo tiêu hao nhiên liệu ở chế độ tĩnh và chế độ động được mô tả ở hình 2.10.

Thử nghiệm tiến hành với xe sử dụng nhiên liệu diesel không phụ gia trước, sau đó chuyển sang với nhiên liệu diesel có phụ gia. Trong quá trình thay nhiên liệu, nhiên liệu không phụ gia được rút sạch, nhiên liệu có phụ gia được điền vào, sau đó động cơ hoạt động ở không tải trong 30 phút trước khi thực hiện thử nghiệm nhiên liệu pha phụ gia.

Các bãi phụ phục vụ chất tải và dỡ tải được tạo ra để tăng tính tương đồng trong các chuyến vận chuyển, đồng thời thử nghiệm được thực hiện đối với 2 xe để tăng tính khách quan.



**Hình 2.10. Quy trình thử nghiệm xác định tiêu hao nhiên liệu**

Chọn các khảo sát có điều kiện tương đồng để làm căn cứ đối chứng/sơ sánh. Loại bỏ các số liệu thống kê ở các khảo sát có sự cố làm mất tương đồng trong quá trình khảo nghiệm: xe hỏng bộ phận, xe hỏng lốp, xe mất điều hòa, tình trạng kỹ thuật của xe không ổn định,... lái xe sức khỏe bất thường, xe chạy ngoằn ngoèo chen lấn, xuất hiện tình trạng ùn tắc giao thông cục bộ,... mưa gió bất chợt.

Đối với mỗi loại nhiên liệu thử nghiệm, khí thải sẽ được đo tại vị trí đầu ống khói của mỗi xe. Lấy ít nhất 3 giá trị nồng độ CO và NO<sub>x</sub> ổn định tại các chế độ máy chạy không tải ở các vòng tua máy khác nhau. Đối với độ khối HSU%, giá trị đo được xác định tại vòng tua máy lớn nhất.



**Hình 2.11. Thử nghiệm phụ gia vi nhũ thể hệ mới trên xe tải mở 36 tấn**



## CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Nghiên cứu điều chế chất HDBM phù hợp để điều chế phụ gia vi nhũ thể hệ mới

#### 3.1.1. Nghiên cứu điều chế chất HDBM trên cơ sở ethoxyl hóa alkanolamide từ dầu mỡ động thực vật

##### 3.1.1.1. Tổng hợp diethanolamide dầu dừa từ methyl ester dầu dừa và diethanolamine

Các điều kiện thích hợp để tổng hợp diethanolamide dầu dừa từ methyl ester dầu dừa và diethanolamine được xác định bởi phương pháp quy hoạch hóa thực nghiệm. Trước tiên, nhằm loại trừ sự ảnh hưởng của các yếu tố nhiễu khi nghiên cứu trên nguyên liệu methyl ester dầu dừa (chứa các methyl ester của acid béo từ C12 đến C18), methyl laurat (là thành phần chiếm gần 50% khối lượng của methyl ester dầu dừa) được lựa chọn làm nguyên liệu model. Khi đó, sản phẩm tạo thành sẽ là lauryl diethanolamide. Kết quả nghiên cứu từ nguyên liệu methyl laurat sẽ được áp dụng cho nguyên liệu thực là methyl ester của dầu dừa.

Để tìm được điều kiện tối ưu cho phản ứng tổng hợp lauryl diethanolamide, các thực nghiệm được thiết kế theo mô hình Box Behnken, với sự trợ giúp của phần mềm Modde 5.0. Các yếu tố bao gồm tỷ lệ mol amine: ester, nhiệt độ, thời gian được khảo sát với các mức khác nhau và được mã hóa như bảng 3.1. Nhìn chung, các mức nghiên cứu của thực nghiệm tối ưu hóa được nêu trong bảng 3.1 được xác định thông qua các khảo sát thăm dò ban đầu.

Các yếu tố này gọi là biến độc lập ( $x_i$ ). Hiệu suất phản ứng được gọi là biến phụ thuộc (hàm số Y, %).

Phương trình hồi qui có dạng:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{1,2,3}(x_1 x_2 x_3) + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$$

Với:

$x_1$  - Biến số mã hóa của biến thực 1 – tỷ lệ mol amine:ester;

$x_2$  - Biến số mã hóa của biến thực 2 – nhiệt độ phản ứng;

$x_3$  - Biến số mã hóa của biến thực 3 - thời gian phản ứng;

Y - Hàm mục tiêu (hiệu suất phản ứng);

$b_0, b_1, b_2, b_3 \dots$  - Các hệ số của phương trình hồi quy.

**Bảng 3.1. Các mức nghiên cứu của thực nghiệm tối ưu hóa**

Biến nghiên cứu	Mã hóa	Đơn vị	Mức nghiên cứu				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Tỷ lệ mol amine:ester	$X_1$	-	-0,2	1,2	1,4	1,6	+0,2
Nhiệt độ	$X_2$	°C	-10	150	160	170	+10
Thời gian	$X_3$	giờ	-2	4	6	8	+2

Kết quả thiết kế thí nghiệm tổng hợp lauryl diethanolamide, do phần mềm Modde 5.0 đưa ra, trên cơ sở các biến độc lập nêu trên, gồm 15 thí nghiệm.

Bảng 3.2 trình bày kết quả thiết kế thí nghiệm và kết quả thực nghiệm thu được.

Nhập kết quả thực nghiệm vào phần mềm Modde 5.0, nhận được phương trình hồi quy như sau:

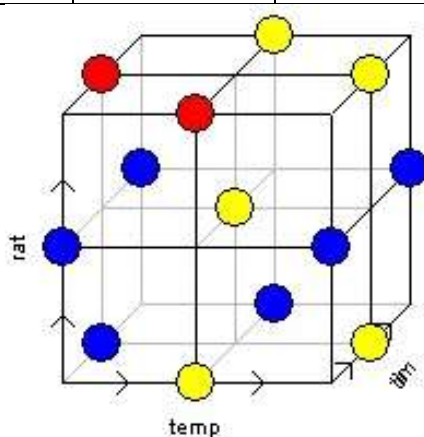
$$Y = 81,48 + 7,26626X_1 - 0,4325X_2 - 1,35625X_3 + 2,56625X_1^2 - 9,61625X_2^2 - 6,67875X_3^2 - 7,635X_1 X_2 - 0,262497X_1 X_3 - 0,439999X_2 X_3$$

Phương trình có hệ số tương quan  $R^2 = 0,965$ , chứng tỏ mô hình khảo sát là phù hợp.

Hình 3.1 là khối lập phương mô tả tương tác của các yếu tố tỷ lệ mol amine:ester, nhiệt độ và thời gian đến hiệu quả phản ứng. Theo đó, hiệu suất đạt cao nhất khi các yếu tố trên tương tác tại các điểm màu đỏ.

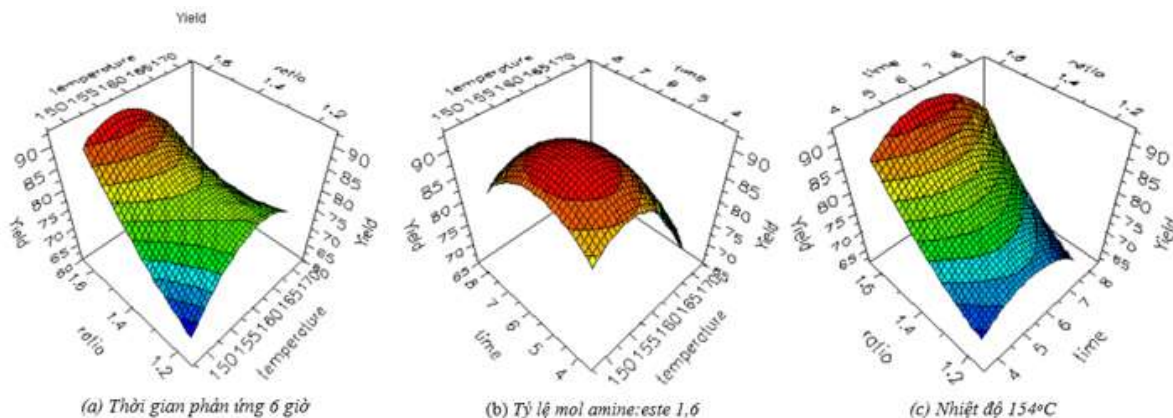
**Bảng 3.2. Kết quả thiết kế thí nghiệm và kết quả thực nghiệm thu được**

Tên mẫu	Tỷ lệ mol amine:ester	Nhiệt độ (°C)	Thời gian phản ứng (giờ)	Hiệu suất (%)
N1	1,2	150	6	60,51
N2	1,6	150	6	92,57
N3	1,2	170	6	71,56
N4	1,6	170	6	73,08
N5	1,2	160	4	73,44
N6	1,6	160	4	86,24
N7	1,2	160	8	69,02
N8	1,6	160	8	80,77
N9	1,4	150	4	63,74
N10	1,4	170	4	67,11
N11	1,4	150	8	64,14
N12	1,4	170	8	65,75
N13	1,4	160	6	81,33
N14	1,4	160	6	81,95
N15	1,4	160	6	81,16



**Hình 3.1. Khối lập phương thể hiện tương tác của 3 yếu tố tỷ lệ mol amine:ester, nhiệt độ và thời gian lên hiệu suất phản ứng (màu đỏ: cao, màu vàng: trung bình, màu xanh nước biển: thấp)**

Đồ thị minh họa sự phụ thuộc của hiệu suất vào các yếu tố tỷ lệ mol amine : ester, nhiệt độ và thời gian được trình bày trên hình 3.2.



**Hình 3.2. Đồ thị minh họa sự phụ thuộc của hiệu suất vào các yếu tố**

Hình 3.2 là đồ thị bề mặt 3 chiều tương tác được xây dựng với trục Z là hiệu suất phản ứng và 2 biến độc lập bất kỳ, trong khi duy trì biến còn lại ở mức tối ưu của chúng. Phân tích ảnh hưởng yếu tố kết hợp và từng yếu tố độc lập cho thấy: khi tỷ lệ mol amine:ester tăng, hiệu suất tăng. Khi tăng nhiệt độ từ 150°C lên 160°C, hiệu suất có tăng, nhưng tiếp tục tăng nhiệt độ lên 170°C thì hiệu suất lại giảm nhẹ. Thời gian phản ứng tăng lên 6 giờ, dẫn tới hiệu suất tăng, kéo dài thời gian phản ứng lên trên 6 giờ không làm thay đổi đáng kể về mặt hiệu suất. Trong 3 yếu tố khảo sát, mức độ ảnh hưởng tới hiệu suất được sắp xếp từ ít tới nhiều như sau: thời gian < nhiệt độ < tỷ lệ mol amine:ester. Chạy chương trình tối ưu hóa trên phần mềm Modde 5.0 với kết quả từ 15 mẻ thực nghiệm thu được bộ thông số tối ưu như sau: tỷ lệ mol amine:ester= 1,6, nhiệt độ 154°C, thời gian 6 giờ. Ở điều kiện này, hiệu suất đạt 92,69 %. Tiến hành thực nghiệm với các điều kiện tối ưu trên để kiểm chứng lại kết quả dự đoán trên phần mềm đưa ra. Kết quả (bảng 3.3) cho thấy, hiệu suất thực tế thu được khoảng 92,26 %.

**Bảng 3.3. Kết quả của các thực nghiệm kiểm chứng**

STT	Tỷ lệ amine:ester	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Hiệu suất (%)
1	1,6	154	6	92,59
2	1,6	154	6	92,14
3	1,6	154	6	92,06
<b>Hiệu suất trung bình, %</b>				<b>92,26</b>

Khi áp dụng bộ thông số ở điều kiện tối ưu của phản ứng giữa diethanolamine và methyl laurat cho phản ứng giữa diethanolamine với methyl ester của dầu dừa, hiệu suất phản ứng đạt khoảng 91,02% (mô tả ở bảng 3.4). Điều đó cho thấy, điều kiện tối ưu đối với phản ứng tổng hợp diethanolamide từ đối tượng methyl laurat phù hợp khi áp dụng với đối tượng methyl ester của dầu dừa.

**Bảng 3.4. Kết quả tổng hợp diethanolamide từ methyl ester dầu dừa**

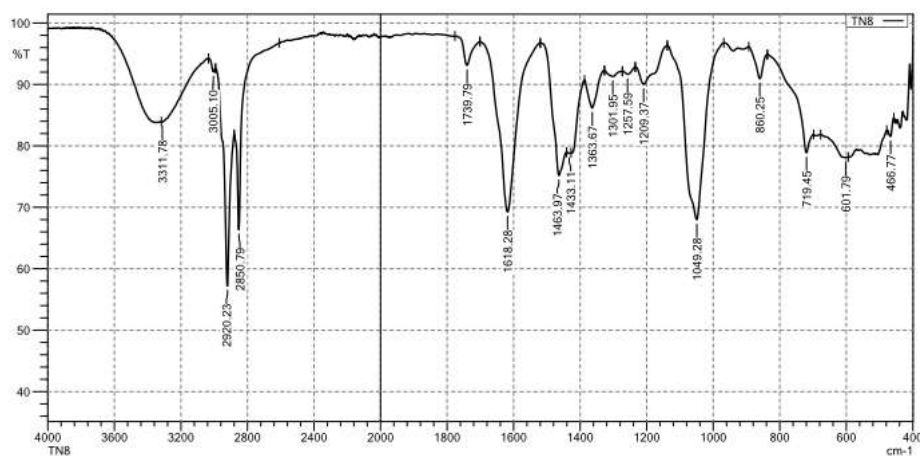
STT	Tỷ lệ amine:ester	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Hiệu suất (%)
1	1,6	154	6	90,47
2	1,6	154	6	91,52
3	1,6	154	6	91,07
<b>Hiệu suất trung bình, %</b>				<b>91,02</b>

Kết quả đặc trưng cấu trúc của sản phẩm diethanolamide dầu dừa, bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phổ cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) và phổ khối (MS) được trình bày dưới đây.

Trên phổ IR của mẫu (hình 3.3) thấy xuất hiện các pic sau:

- Pic có chân pic rộng, ở  $3.338,78\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho liên kết O-H;
- Các pic sắc nhọn, cường độ mạnh, ở  $2.922,16\text{ cm}^{-1}$  và  $2.850,79\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động bất đối xứng và đối xứng của liên kết C-H trong phân tử amide. Liên kết này còn có các dao động biến dạng cho pic ở  $1.463,97\text{ cm}^{-1}$ .
- Các pic ở  $1.616,35\text{ cm}^{-1}$  (cường độ mạnh) và  $1.363,67\text{ cm}^{-1}$  (cường độ yếu) đặc trưng cho liên kết C=O và C-N của amide. Điều này cho thấy phản ứng đã diễn ra thành công. Sản phẩm tạo thành có chứa nhóm chức amide.
- Pic ở  $1.049,28\text{ cm}^{-1}$  cường độ mạnh, đặc trưng cho liên kết C-OH.

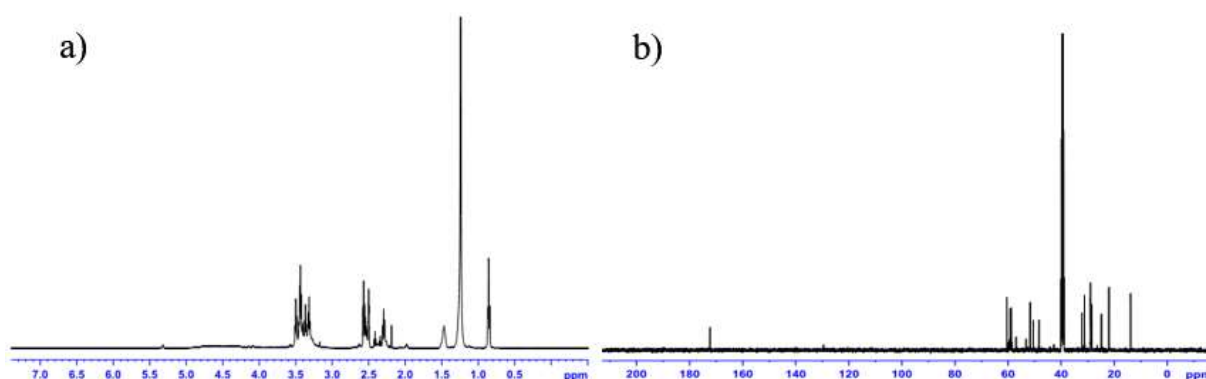




**Hình 3.3. Phổ IR của mẫu diethanolamide dầu dừa**

Hình 3.4 trình bày kết quả phân tích phổ  $^1\text{H}$  NMR và  $^{13}\text{C}$  NMR của mẫu.

Ta thấy trên phổ  $^1\text{H}$  NMR của mẫu diethanolamide dầu dừa (hình 3.4a) xuất hiện tín hiệu của H nhóm  $\text{CH}_3$  với độ dịch chuyển  $\sigma = 0,841 - 0,868$  ppm; tín hiệu của các H của gốc alkyl với độ dịch chuyển  $\sigma = 1,240$  ppm,  $1,467 - 1,479$  ppm và  $2,187 - 2,580$  ppm. Tín hiệu của các H ( $\text{CH}_2$ ) của nhóm  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  với độ dịch chuyển  $3,304 - 3,510$  ppm.

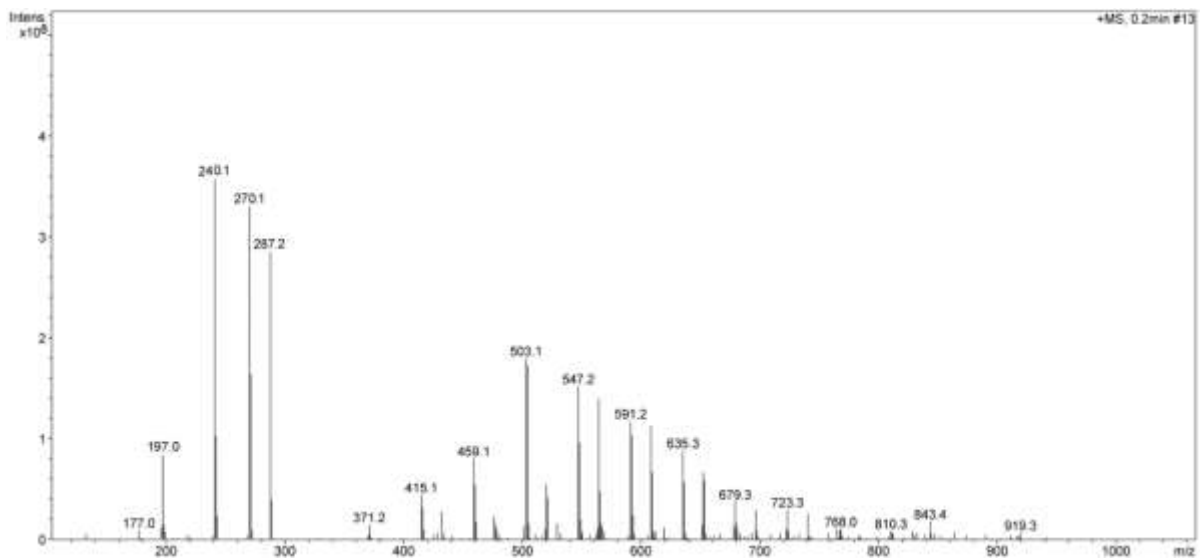


**Hình 3.4. Phổ  $^1\text{H}$  NMR (a) và Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR (b) của diethanolamide dầu dừa**

Trên phổ  $^{13}\text{C}$  NMR của mẫu diethanolamide dầu dừa (hình 3.4b) xuất hiện tín hiệu của C thuộc nhóm  $\text{CH}_3$ , với độ dịch chuyển  $\sigma = 13,88$  ppm, các C của các nhóm  $\text{CH}_2$  trong gốc alkyl, với độ dịch chuyển  $\sigma = 22,04 - 40,00$  ppm. Nguyên tử C của các nhóm  $\text{CH}_2$  liên kết trực tiếp với nhóm amide CON cho tín hiệu với độ dịch chuyển  $\sigma = 48,28$  ppm. Các C thuộc nhóm  $\text{CH}_2$  liên kết với nguyên tử N cho tín hiệu với độ dịch chuyển  $\sigma = 50,50 - 51,64$  ppm. Các C thuộc nhóm  $\text{CH}_2$  liên kết với nguyên tử O cho tín hiệu với độ dịch chuyển  $\sigma =$

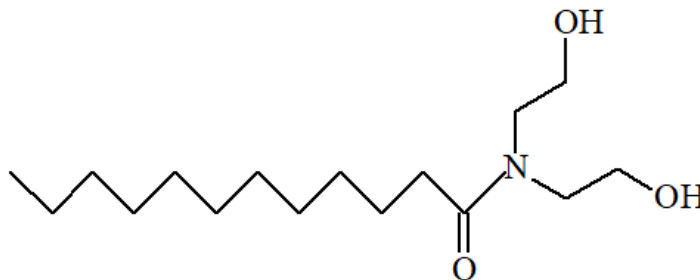
58,87 - 60,42 ppm. Nguyên tử C trong nhóm chức amide CON cho tín hiệu với độ dịch chuyển  $\sigma = 172,33$  ppm.

Phổ MS của mẫu diethanolamide dầu dừa được trình bày trong hình 3.5.



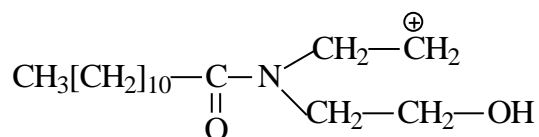
**Hình 3.5. Phổ MS của diethanolamide dầu dừa**

Ta thấy trên phổ MS xuất hiện các pic chính với  $m/z = 287$  đặc trưng cho phân tử lauryl diethanolamide.

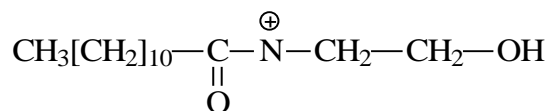


Các pic chính quan sát thấy trên phổ MS của mẫu diethanolamide dầu dừa ( $m/z = 270; 253; 242; 225; 197$ ) cho thấy thành phần chính của diethanolamide từ dầu dừa là lauryl diethanolamide, với các phân mảnh có thể có như sau :

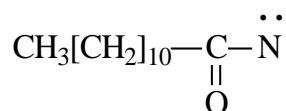
a)  $m/z = 270$



b)  $m/z = 242$



c)  $m/z = 197$



Các kết quả trên đây cho phép xây dựng được bộ thông số tối ưu để tổng hợp ethanolamide dầu dừa, như dưới đây.

Hỗn hợp gồm diethanolamine và methyl ester của dầu dừa, với tỷ lệ mol amine:ester = 1,6 trong bình cầu 3 cổ có trang bị khuấy từ, sinh hàn và nhiệt kế, được gia nhiệt lên 154°C trong điều kiện sinh hàn hồi lưu, khuấy 500 vòng/phút và giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 6 giờ. Sau đó, chuyển hỗn hợp sang phễu chiết và để lắng trong một giờ. Hỗn hợp sau phản ứng tách thành 2 phân lớp. Phân lớp trên nhạt màu, chứa phần lớn là methyl laurat dư. Phân lớp dưới đậm màu, chứa phần lớn là sản phẩm. Tách riêng 2 phân lớp và rửa phân lớp dưới bằng ethyl acetate lạnh (0 - 5°C) 5 lần. Sản phẩm thu được được sấy ở nhiệt độ 70°C trong chân không, trong 6 giờ. Hiệu suất quá trình đạt 91%.

### 3.1.1.2. Nghiên cứu điều chế diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa

Các yếu tố được khảo sát trong quá trình nghiên cứu tổng hợp dẫn xuất ethoxyl hóa của diethanolamide dầu dừa, bằng phản ứng ethoxyl hóa của diethanolamide dầu dừa và ethylene oxide, bao gồm nhiệt độ, thời gian phản ứng và dung môi tinh chế. Bên cạnh đó, các đối tượng nguyên liệu diethanolamide dầu mỡ động thực vật, gồm diethanolamide dầu dừa, mỡ cá, acid béo thu được từ quá trình tinh luyện dầu cọ (PFAD) cũng được khảo sát.

#### a) Ảnh hưởng của nhiệt độ

Bảng 3.5 trình bày hiệu suất thu sản phẩm diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau.

Kết quả cho thấy hiệu suất tăng nhanh, từ 76,55% lên 91,21%, khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 140°C lên 160°C. Sau đó, tiếp tục tăng nhiệt độ, từ 160°C lên 180°C, hiệu suất tăng nhưng không đáng kể. Do vậy, nhiệt độ thích hợp cho phản ứng được lựa chọn là 160°C.

**Bảng 3.5. Hiệu suất thu sản phẩm và nhiệt độ phản ứng**

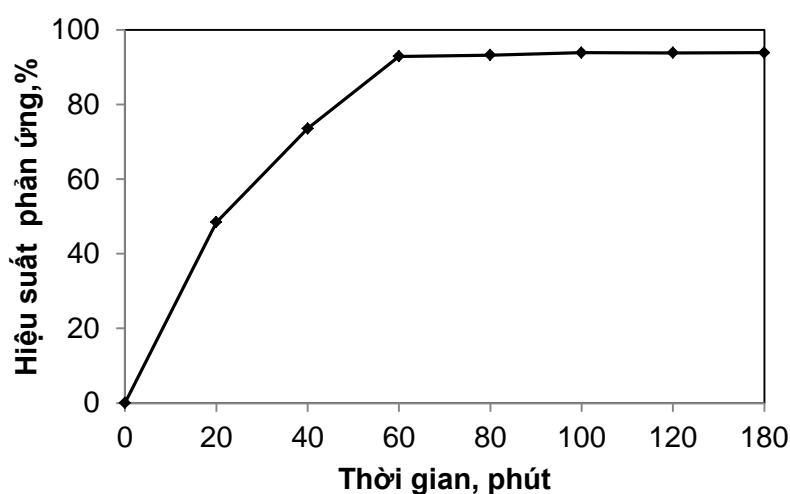
(Điều kiện phản ứng: tỷ lệ mol amide:ethylene oxide = 1:10; 60 phút)

STT	Hiệu suất thu sản phẩm (%)	Nhiệt độ phản ứng (°C)
1	76,55	140
2	86,54	150
3	91,21	160
4	91,70	170
5	92,36	180

b) Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Sự phụ thuộc hiệu suất vào thời gian phản ứng được trình bày trên hình

3.6.



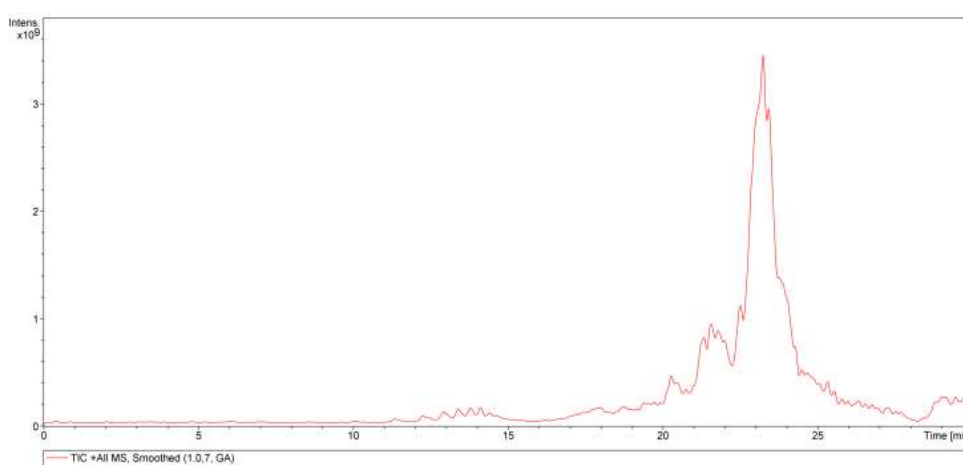
**Hình 3.6. Sự phụ thuộc hiệu suất phản ứng vào thời gian**

(Điều kiện phản ứng: tỷ lệ mol amide:ethylene oxide =1:10; nhiệt độ 160°C)

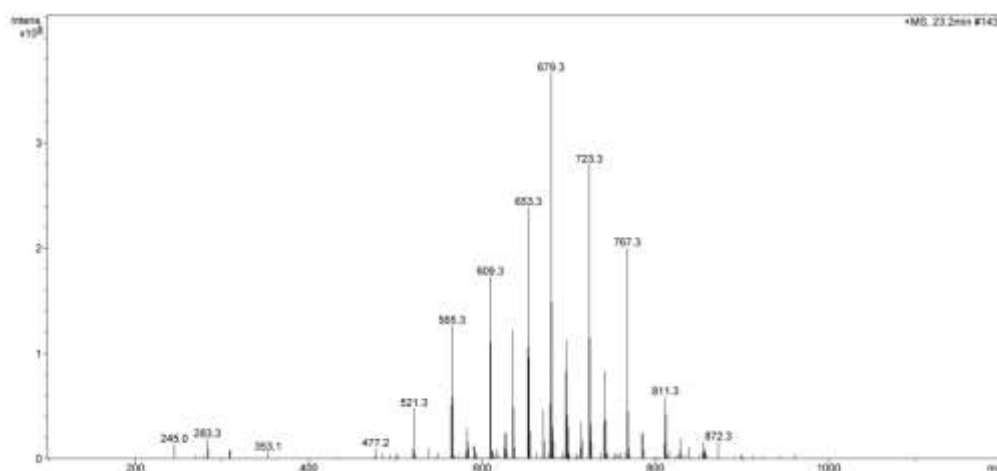
Có thể thấy hiệu suất phản ứng tăng nhanh khi tăng thời gian phản ứng từ 0 lên 60 phút. Tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng lên 80-180 phút không làm thay đổi đáng kể hiệu suất. Như vậy, thời gian phản ứng được lựa chọn là 60 phút.

Khi tăng độ dài mạch ethylene oxide, nghĩa là tăng số nhóm ưa nước trong phân tử ethoxyl hóa, sẽ dẫn đến sự giảm giá trị HLB của phân tử này. Với mục đích tổng hợp loại phụ gia có khả năng tạo hệ nhũ nước trong dầu, HLB cần đảm bảo trong khoảng giá trị trung bình, không quá thấp. Chính vì vậy, phương pháp phổ LC-MS đã được sử dụng để xác định số nhóm ethylene oxide trong sản phẩm ethoxyl hóa, thu được ở thời điểm 60 phút phản ứng, để từ đó xác định khoảng HLB của sản phẩm có phù hợp với yêu cầu hay không.

Phổ LC và MS của mẫu ethoxyl hóa tổng hợp trong thời gian 60 phút được trình bày trên các hình 3.7 và 3.8.



**Hình 3.7. Phổ LC mẫu sản phẩm diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa**



**Hình 3.8. Phổ MS mẫu sản phẩm diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa**

Ta thấy trên phổ MS của mẫu sản phẩm xuất nhiều pic với bước nhảy về khối lượng là 44 - 44,1 đặc trưng cho mảnh  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ . Pic m/e ion phân tử tại 274,1 đặc trưng cho mảnh  $\text{RCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ . Từ phổ MS có thể thấy sản phẩm

ethoxyl hóa với số đơn vị ethylene oxide (n+m) từ 1 - 16, trong đó chủ yếu là sản phẩm ethoxyl hóa với số đơn vị ethylene oxide từ 7 - 10.

HLB của sản phẩm ethoxyl hóa với số đơn vị EO = 10 nằm trong khoảng 6. Do vậy, thời gian phản ứng nên được khống chế để không vượt quá 60 phút, nhằm đảm bảo thu được sản phẩm ethoxyl hóa có thể đáp ứng yêu cầu như là phụ gia cho hệ vi nhũ nước trong dầu.

### *c) Nghiên cứu qui trình tinh chế sản phẩm*

Dung môi có thể được phân thành 3 nhóm, gồm dung môi không phân cực, phân cực không chứa hydro linh động và phân cực chứa hydro linh động. Độ phân cực của dung môi được sử dụng nhằm đánh giá sơ bộ khả năng tan của các chất phản ứng và sản phẩm phản ứng trong dung môi.

Phản ứng tổng hợp sản phẩm ethoxyl hóa diễn ra trong sự có mặt của xúc tác kiềm. Sau phản ứng, xúc tác được trung hòa bằng dung dịch acid. Để tách được sản phẩm ra khỏi pha nước, cần lựa chọn dung môi kém phân cực hơn nước. Tuy nhiên, dung môi này lại cần chứa H linh động, để tăng độ tương thích đối với sản phẩm cần tách. Trên cơ sở đó, nhóm dung môi kém phân cực có chứa H linh động đã được nhắm tới. Ngoài ra, trong qui trình tinh chế sản phẩm thường có bước cất đuổi dung môi để thu sản phẩm nên trong các tiêu chí lựa chọn dung môi còn phải xem xét về khả năng bay hơi của chúng. Căn cứ vào các tiêu chí này, isopropanol có vẻ là dung môi thích hợp để nghiên cứu tinh chế sản phẩm.

Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của khối lượng dung môi sử dụng đến khối lượng sản phẩm thu được sau tinh chế được trình bày trong bảng 3.6.

Từ kết quả trên có thể thấy hiệu suất tinh chế tăng khi lượng dung môi isopropanol tăng từ 15 lên 20 ml. Khi tăng lượng dung môi sử dụng lên 40 ml, hiệu suất tinh chế có tăng thêm, tuy nhiên không đáng kể. Cùng với sản phẩm, lượng nước hòa tan vào pha isopropanol cũng tăng thêm khi tăng lượng isopropanol, dẫn đến thời gian sấy sản phẩm phải kéo dài. Ngoài ra, sử dụng nhiều dung môi sẽ tiêu tốn nhiều năng lượng khi thu hồi. Cân nhắc đến yếu tố kinh tế, lượng dung môi thích hợp nên là 20 ml.

Như vậy, tỷ lệ thích hợp của dung môi tinh chế so với sản phẩm cần tinh chế là 20 ml isopropanol/10 g sản phẩm cần tinh chế.

**Bảng 3.6. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất tinh chế**  
(*Khối lượng mẫu tinh chế: 10 g*)

<b>STT</b>	<b>Dung môi (ml)</b>	<b>Hiệu suất tinh chế (%)</b>
<b>1</b>	15	89,13
<b>2</b>	20	92,76
<b>3</b>	25	93,03
<b>4</b>	30	93,55
<b>5</b>	40	93,01

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của số lần chiết bằng dung môi đến hiệu suất quá trình tinh chế, được trình bày trong bảng 3.7.

Kết quả thu được cho thấy hiệu suất tinh chế tăng khi tăng số lần chiết. Tuy nhiên, sau 3 - 4 lần chiết, khối lượng sản phẩm thu được tăng không đáng kể so với khối lượng sản phẩm thu được sau 2 lần chiết. Do đó, số lần chiết thích hợp được lựa chọn là 2 lần.

**Bảng 3.7. Ảnh hưởng của số lần chiết đến hiệu suất tinh chế**  
(*Khối lượng mẫu tinh chế: 10 g, lượng dung môi sử dụng: 20 ml isopropanol*)

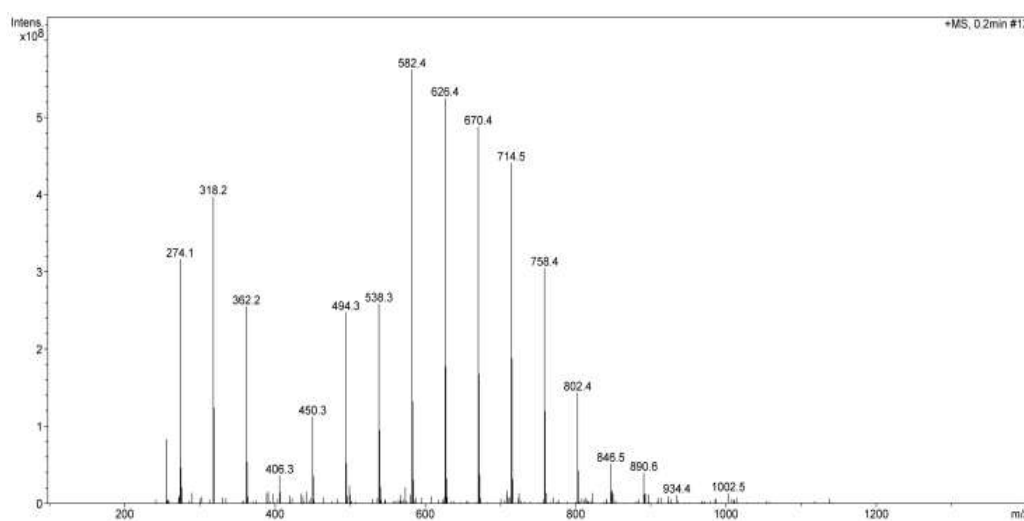
<b>STT</b>	<b>Số lần chiết</b>	<b>Hiệu suất tinh chế (%)</b>
<b>1</b>	1	93,61
<b>2</b>	2	92,25
<b>3</b>	3	96,04
<b>4</b>	4	95,82

*d) Nghiên cứu ảnh hưởng của loại nguyên liệu diethanolamide dầu mỡ động thực vật*



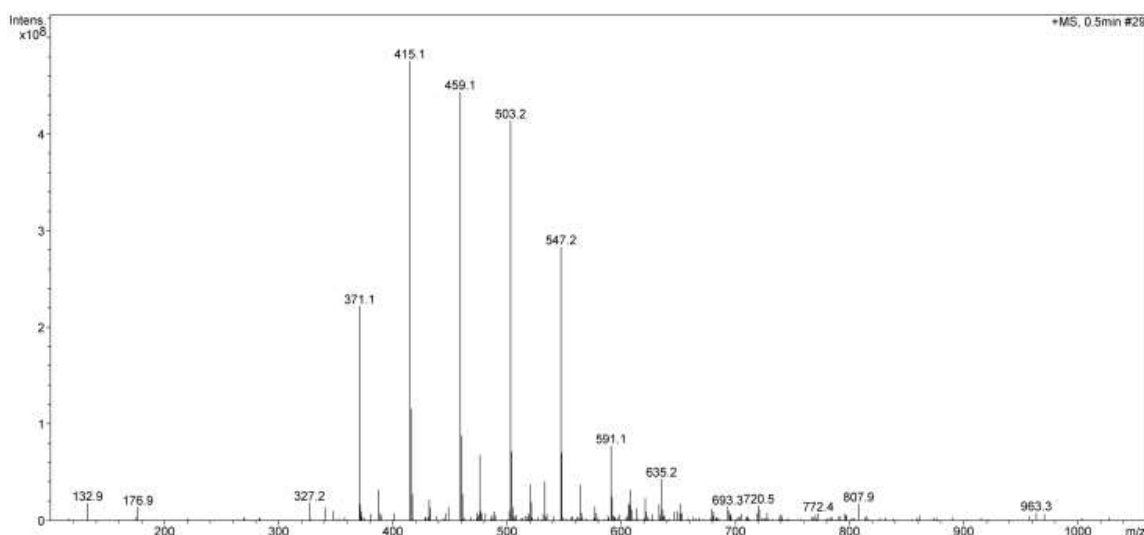
Các nguyên liệu, gồm diethanolamide dầu dừa, diethanolamide mỡ bò và diethanolamide acid béo từ quá trình tinh luyện dầu cọ (PFAD), được điều chế bởi PTNTĐ Công nghệ lọc, hóa dầu, đã được sử dụng cho các thực nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của nguyên liệu diethanolamide dầu mỡ động thực vật đến quá trình ethoxyl hóa.

Sản phẩm ethoxyl hóa từ dầu dừa (ký hiệu là E-DD) được đặc trưng bằng phương pháp MS. Kết quả (hình 3.9) cho thấy sản phẩm E-DD có chứa số đơn vị ethylene oxide (n+m) dao động trong khoảng từ 1 - 16, trong đó chủ yếu là ethoxyl hóa với số đơn vị ethylene oxide từ 7 - 10.



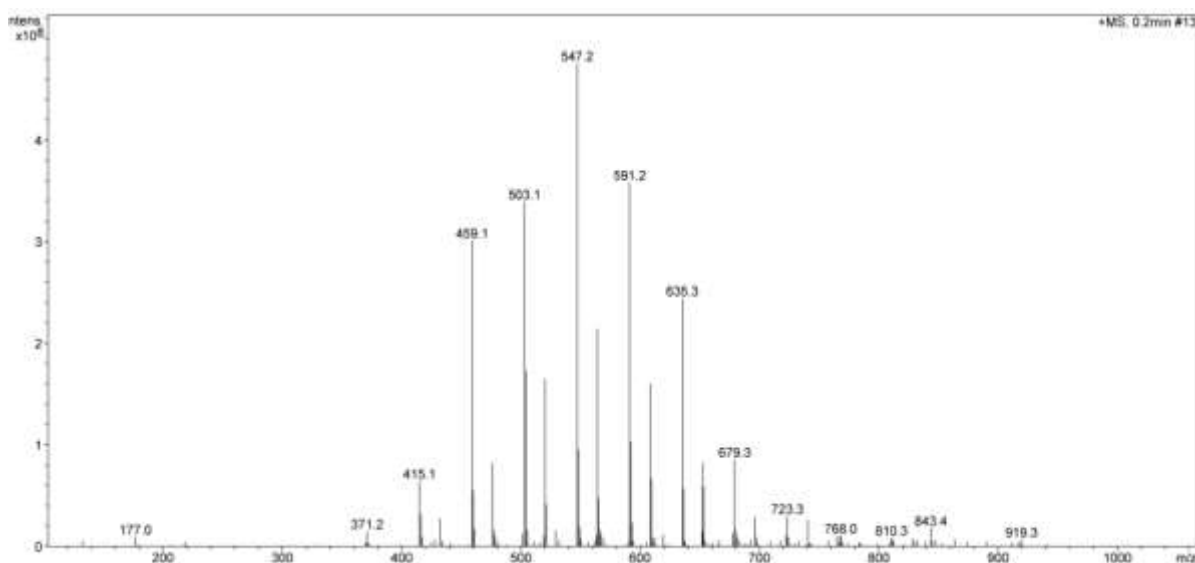
**Hình 3.9. Phổ MS mẫu E-DD**

Phổ MS của mẫu sản phẩm ethoxyl hóa từ PFAD (E-PFAD) (hình 3.10) cho thấy sản phẩm này chứa số đơn vị ethylene oxide từ 1 - 12, trong đó chủ yếu là số đơn vị ethylene oxide từ 7 - 8.



**Hình 3.10. Phổ MS mẫu E-PFAD**

Phổ MS của sản phẩm ethoxyl hóa từ mỡ bò (ký hiệu là E-MB) (hình 3.11) cho thấy sản phẩm chứa số đơn vị ethylene oxide từ 1 - 14, trong đó chủ yếu là số đơn vị ethylene oxide từ 7 - 8.



**Hình 3.11. Phổ MS mẫu E-MB**

Kết quả khảo sát sơ bộ về tính chất của các mẫu phụ gia vi nhũ, được phối trộn bằng cách sử dụng các chất HDBM đã điều chế được ở trên, được trình bày trong bảng 3.8.

**Bảng 3.8. Khảo sát tính chất mẫu phụ gia vi nhũ được điều chế từ các chất HDBM ethoxyl hóa**

Chất HDBM	Ngoại quan	Kích thước hạt nhũ nước trong DO (nm)	
		Ngay sau khi pha phụ gia	Sau một tháng bảo quản
E-MB	Đục	-	-
E-PFAD	Trong suốt, đục sau 15 ngày	11	-
E-DD	Trong suốt, ổn định trong một tháng	8	17

*Điều kiện : Cho 6 g chất HDBM vào cốc chứa 29 g pha dầu hoặc hỗn hợp pha dầu cần khảo sát, khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút, thu được hỗn hợp*

trong suốt, ổn định trong 15 phút. Tiếp tục thêm 8 g *n*-butanol và 3 g Span 80, khuấy ổn định trong 15 phút. Thêm 10 g H<sub>2</sub>O trong điều kiện khuấy mạnh trong 30 phút. Cuối cùng bổ sung thêm 2 g dung dịch NH<sub>3</sub>.

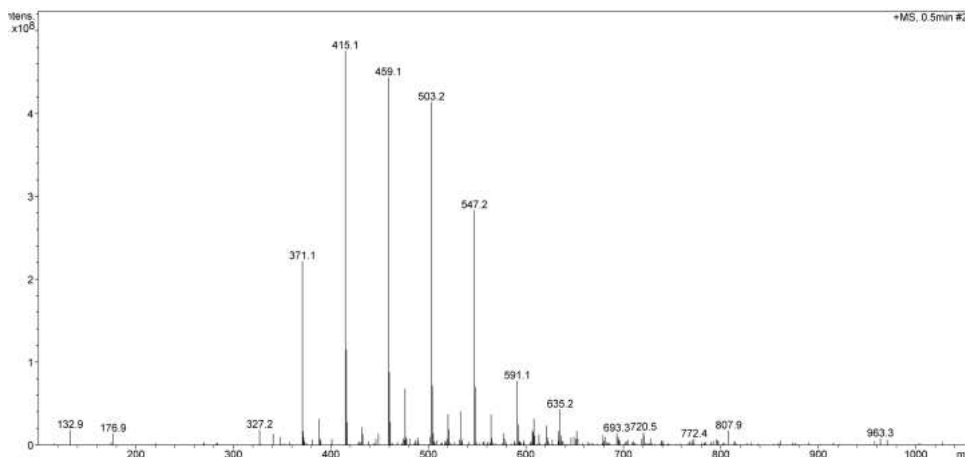
Kết quả cho thấy, trong số các chất HDBM ethoxyl hóa đã được khảo sát, chỉ có mẫu chất HDBM ethoxyl hóa được tổng hợp từ methyl ester dầu dừa (E-DD) cho kết quả tạo hệ phụ gia có ngoại quan tốt nhất, đồng thời tạo được hệ vi nhũ tương nước trong dầu (khi pha phụ gia vào nhiên liệu DO) bền sau một tháng bảo quản.

Các kết quả khảo sát ban đầu này cho phép Luận án định hướng tập trung khảo sát một cách hệ thống đối tượng chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa trong tổng hợp hệ phụ gia vi nhũ.

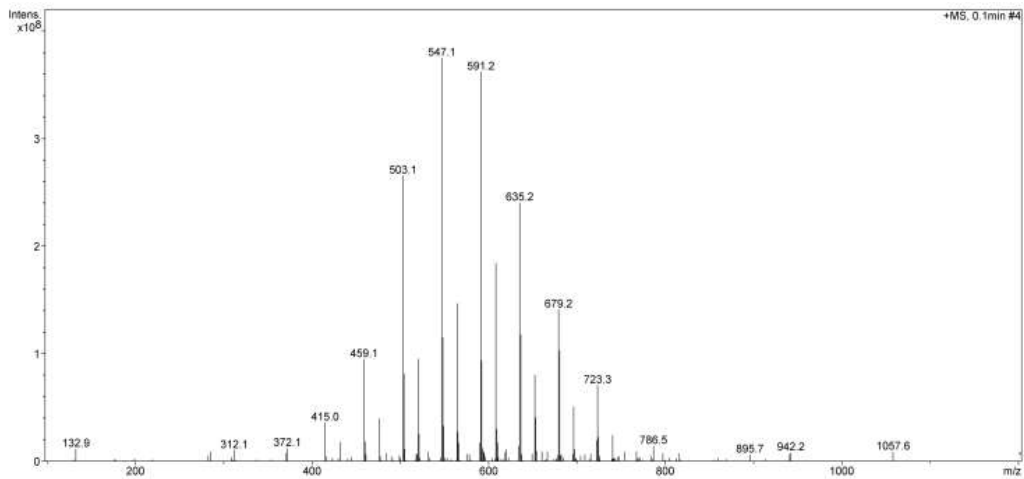
### 3.1.1.3. Nghiên cứu tính chất HDBM của diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa

#### a) Nghiên cứu ảnh hưởng của số nhóm ethylene oxide

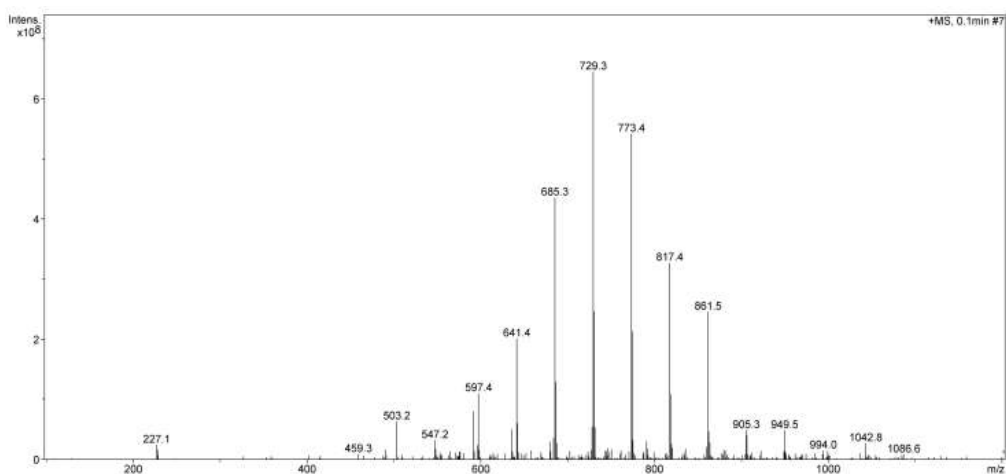
Để nghiên cứu ảnh hưởng của số nhóm ethylene oxide trong diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa đến tính chất HDBM của diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa, các mẫu ethoxyl hóa, được tổng hợp ở cùng điều kiện (160°C, 60 phút) nhưng với tỷ lệ mol amide:ethylene oxide khác nhau đã được sử dụng làm đối tượng để pha chế phụ gia vi nhũ. Để đơn giản các mẫu được tổng hợp với tỷ lệ mol amide:ethylene oxide lần lượt là 10, 12 và 14 được ký hiệu tương ứng là DDE-1, DDE-2 và DDE-3. Phổ MS của các mẫu này được trình bày trên các hình từ 3.12 đến 3.14.



Hình 3.12. Phổ MS của mẫu DDE-1



**Hình 3.13. Phổ MS của mẫu DDE-2**



**Hình 3.14. Phổ MS của mẫu DDE-3**

Bằng cách so sánh phổ MS của các mẫu DDE-1, DDE-2 và DDE-3 có thể nhận thấy số nhóm ethylene oxide trong phân tử của sản phẩm tăng theo chiều tăng của thời gian phản ứng ethoxyl hóa. Theo đó, sản phẩm DDE-1 chứa chủ yếu là các phân tử ethoxyl hóa với số đơn vị ethylene oxide là 8, sản phẩm DDE-2 chứa chủ yếu là các phân tử ethoxyl hóa với số đơn vị ethylene oxide là 10 và sản phẩm DDE-3 chứa chủ yếu là các phân tử ethoxyl hóa với số đơn vị ethylene oxide là 12. Như vậy, có thể nói, 3 mẫu sản phẩm chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa, với số nhóm ethylene oxide khác nhau trong phân tử, đã được tổng hợp.

Bảng 3.9 trình bày kết quả pha chế phụ gia vi nhũ, sử dụng các chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa, DDE-1, DDE-2 và DDE-3, với số nhóm ethylene oxide trong phân tử tương ứng là 8, 10 và 12.

**Bảng 3.9. Ảnh hưởng của số nhóm ethylene oxide trong chất HDBM ethoxyl hóa đến hiệu quả của hệ phụ gia vi nhũ**

Chất HDBM	Ngoại quan	Kích thước hạt nhũ nước trong DO (nm)	
		Pha phụ gia vừa pha trộn	Sau một tháng bảo quản phụ gia
DDE-1	Trong suốt, ổn định sau 1 tháng	8	17
DDE-2	Trong suốt, đục sau 15 ngày	18	-
DDE-3	Trong suốt, đục sau 8 ngày	14	-

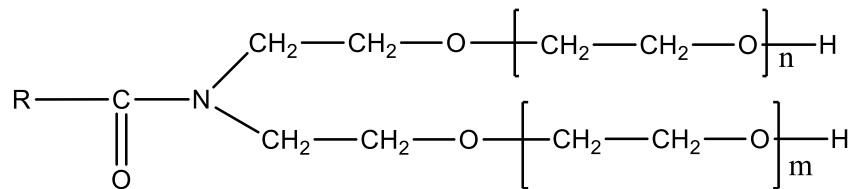
*Điều kiện : Cho 6 g chất HDBM vào cốc chứa 29 g dầu tall cân khảo sát, khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút, thu được hỗn hợp trong suốt, ổn định trong 15 phút. Tiếp tục thêm 8 g n-butanol và 3 g Span 80, khuấy ổn định trong 15 phút. Thêm 10 g H<sub>2</sub>O trong điều kiện khuấy mạnh trong 30 phút. Cuối cùng bổ sung thêm 2 g dung dịch NH<sub>3</sub>.*

Có thể thấy, trong số các chất HDBM được khảo sát, chỉ có mẫu DDE-1 cho kết quả tạo hệ phụ gia vi nhũ đáp ứng yêu cầu. Khi pha vào nhiên liệu DO, phụ gia có khả năng tạo được vi nhũ nước trong dầu DO, với kích thước hạt nhũ nhỏ, 8 nm. Ngoài ra, mẫu phụ gia vi nhũ được pha chế từ chất HDBM DDE-1 có độ ổn định trên một tháng. Phụ gia sau một tháng bảo quản, khi pha vào dầu DO vẫn có khả năng tạo được hạt nhũ nước trong dầu có kích thước khá nhỏ (17 nm).

Từ các kết quả này có thể sơ bộ cho thấy chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa, với khoảng 8 đơn vị ethylene oxide trong phân tử, là phù hợp để làm nguyên liệu pha chế phụ gia vi nhũ.

Đặc trưng cấu trúc và thành phần sản phẩm ethoxyl hóa DDE-1

Sản phẩm ethoxyl hóa có công thức phân tử dự kiến như dưới đây.



Kết quả đặc trưng cấu trúc sản phẩm ethoxyl hóa bằng phương pháp NMR, được trình bày trong hình 3.15.

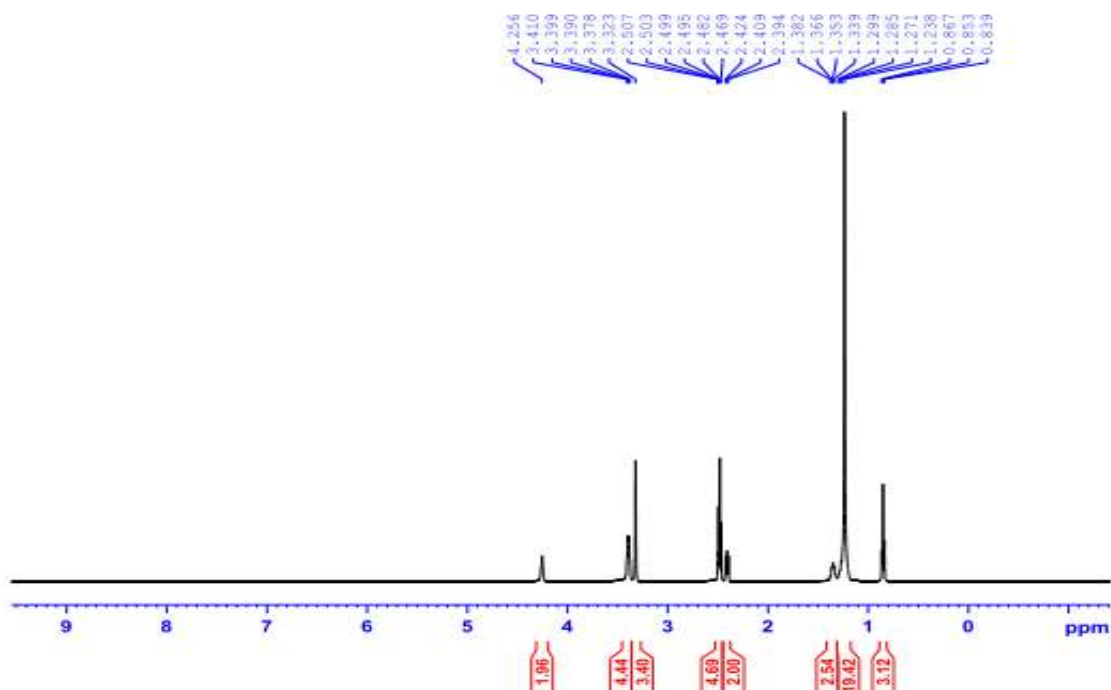
Quan sát thấy trên phổ  $^1\text{H}$  NMR của sản phẩm có các pic như sau:

- Pic với  $\sigma = 0,839-0,867$  ppm, đặc trưng cho H của nhóm  $\text{CH}_3$ ;
- Pic với  $\sigma = 1,238-1,382$  ppm, đặc trưng cho các H của phần kỵ nước hydrophobic;
- Pic với  $\sigma = 2,394-2,424$  ppm, đặc trưng cho 2H của nhóm  $\text{CH}_2$  liên kết với nhóm chức amide  $\text{C}=\text{ON}$ ;
- Pic với  $\sigma = 2,469-2,507$  ppm, đặc trưng cho H của 2 nhóm  $\text{CH}_2$  liên kết với các nhóm OH;
- Pic với  $\sigma = 3,323-3,410$  ppm, đặc trưng cho H của nhóm polyethylene  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -;
- Pic với  $\sigma = 4,256$  ppm, đặc trưng cho 2H của nhóm OH.

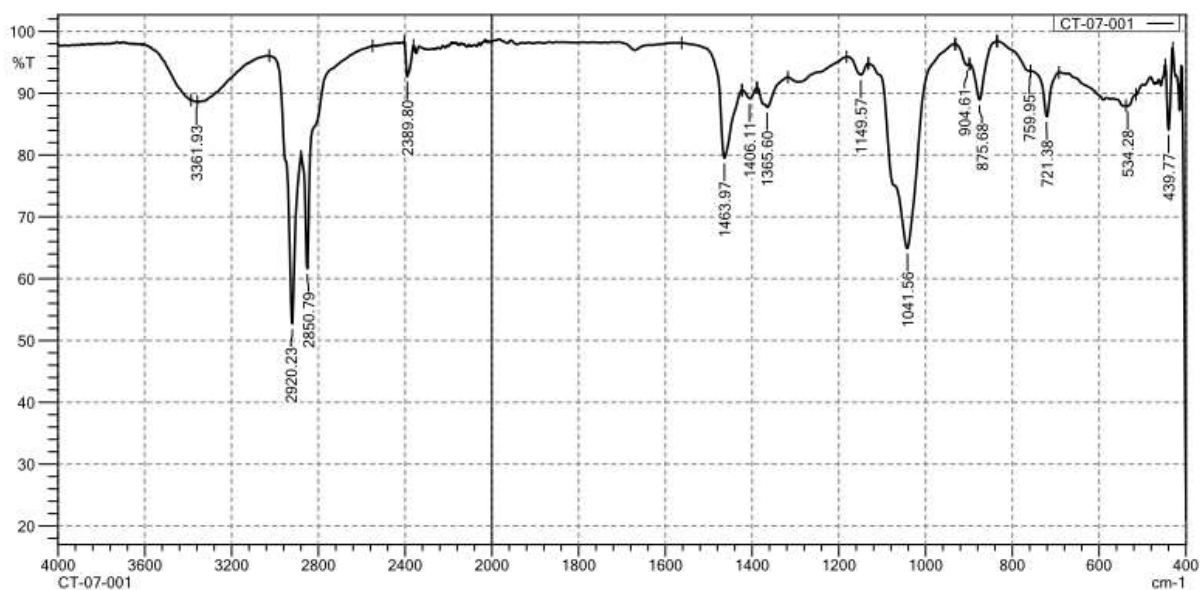
Kết quả phân tích phổ phù hợp với các tài liệu đã công bố về cấu trúc của hợp chất ethoxyl hóa [119, 120].

Kết quả đặc trưng cấu trúc sản phẩm ethoxyl hóa bằng phương pháp IR, được trình bày trong hình 3.15 và tóm tắt trong bảng 3.10.

Trên phổ IR của mẫu thấy xuất hiện các pic ở  $2.920,23 \text{ cm}^{-1}$  và ở  $2.850,79 \text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động bất đối xứng và đối xứng của nhóm methylene  $\text{CH}_2$ . Pic ở  $1.458,18 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết C-H. Liên kết  $\text{C}=\text{O}$  (amide) được đặc trưng bởi pic ở  $1.618,28 \text{ cm}^{-1}$ . Liên kết O-H của alcol cho pic đặc trưng ở  $3.356,14 \text{ cm}^{-1}$  và dao động của liên kết C-O-C cho pic đặc trưng ở  $1.051.20 \text{ cm}^{-1}$ .



Hình 3.15. Phổ  $^1\text{H}$  NMR mẫu sản phẩm ethoxyl hóa



Hình 3.16. Phổ IR mẫu ethoxyl hóa

Kết quả phân tích phổ IR phù hợp với tài liệu công bố về hợp chất ethoxyl hóa [119, 120].

Kết quả đánh giá độ sạch của sản phẩm, bằng phương pháp LC-MS cho thấy sản phẩm có hàm lượng diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa trên 99%.

Kết quả đo sức căng bề mặt của mẫu sản phẩm được trình bày trong bảng 3.11. Từ đó, xác định được sức căng bề mặt của sản phẩm là 62,314 dyn/cm.

**Bảng 3.10. Tóm tắt kết quả phân tích phổ IR mẫu diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa**

$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Liên kết
2.920,23 2.850,79 1.463,97	$\text{CH}_{\text{sp}^3}$
1.618,28	$\text{C}=\text{O}$ (amide)
3.361,93	$\text{O}-\text{H}$ (alcol)
1.041,56	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$

**Bảng 3.11. Sức căng bề mặt của sản phẩm ethoxyl hóa**

Lần đo	a	b, g	$\lambda$ , dyn/cm
1	31,764	0,392	62,244
2	31,584	0,390	62,349
3	31,584	0,390	62,349
<b>Trung bình</b>	31,644	0,391	62,314

Giá trị HLB của sản phẩm ethoxyl hóa có thể được dự đoán dựa theo khả năng hòa tan của nó trong nước do khả năng hòa tan trong nước cho biết độ ưa nước- kỵ nước của chất. Phương pháp này được coi là chính xác hơn phương pháp tính toán [116].

Hình 3.17 trình bày kết quả thử nghiệm khả năng hòa tan của sản phẩm ethoxyl hóa vào nước, để xác định khoảng HLB.

Từ các kết quả trên dự đoán HLB của sản phẩm ethoxyl hóa nằm trong khoảng 6 - 8.

Như vậy, điều kiện thích hợp của phản ứng điều chế chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa từ diethanolamide dầu dừa và ethylene oxide, để làm nguyên liệu pha chế phụ gia vi nhũ, có thể tóm tắt như trong bảng 3.12.





**Hình 3.17. Sản phẩm diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa trong nước sau khi đã khuấy trộn mạnh**

**Bảng 3.12. Điều kiện thích hợp của phản ứng điều chế chất HĐBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa**

<b>Thông số</b>	<b>Giá trị</b>
<b>Nhiệt độ phản ứng</b>	160°C
<b>Tỷ lệ mol amide:ethylene oxide</b>	10
<b>Thời gian phản ứng</b>	60 phút
Tinh chế : Trung hòa bằng dung dịch HCl 0,01M. Chiết bằng dung môi chiết là isopropanol, với tỷ lệ 20 ml dung môi/10 g sản phẩm ; lặp lại 2 lần. Phân lớp isopropanol chứa sản phẩm được tách ra và chưng cất ở nhiệt độ 82,6°C để thu hồi isopropanol. Sản phẩm thu được được sấy ở 105°C để đuổi vết nước.	

Thực hiện theo cách này, thu được hiệu suất sản phẩm trên 91%. Hàm lượng diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa trong sản phẩm đạt trên 99%. Sản phẩm ethoxyl hóa thu được có chứa số nhóm ethylene oxide từ 1 - 16 (tập trung trong khoảng 8). Khoảng giá trị HLB của sản phẩm là 6 - 8. Với các tính chất và thành phần như vậy, sản phẩm chất HĐBM thích hợp để pha chế phụ gia vi nhũ.

### 3.1.2. Nghiên cứu điều chế chất HDBM trên cơ sở dẫn xuất của amidoamine từ dầu mỡ động thực vật và polyamine

#### 3.1.2.1. Tổng hợp imidazoline

Quá trình tổng hợp imidazoline được tiến hành qua 2 giai đoạn, gồm tổng hợp amidoamine từ methyl ester dầu dừa và ethylenediamine và chuyển hóa amidoamine thành imidazoline.

##### a) Tổng hợp amidoamine từ methyl ester dầu dừa

Để tìm được điều kiện tối ưu cho phản ứng tổng hợp amidoamine, các thực nghiệm được thiết kế theo mô hình Box Behnken với sự trợ giúp của phần mềm Modde 5.0. Các yếu tố, bao gồm tỷ lệ mol amine:ester, nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng, được khảo sát với các mức khác nhau và được mã hóa như bảng 3.13. Các yếu tố này gọi là biến độc lập ( $x_i$ ). Hiệu suất phản ứng được gọi là biến phụ thuộc (hàm số Y, %).

**Bảng 3.13. Các mức nghiên cứu của tối ưu hóa**

Biến nghiên cứu	Mã hóa	Đơn vị	Mức nghiên cứu				
			- $\alpha$	- 1	0	+ 1	+ $\alpha$
Tỷ lệ mol amine:ester	$X_1$	-	- 1	1	2	3	+ 1
Nhiệt độ	$X_2$	°C	- 15	120	135	150	+ 15
Thời gian phản ứng	$X_3$	giờ	- 2	1	3	5	+ 2

Phương trình hồi qui có dạng :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{1,2,3}(x_1 x_2 x_3) + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2$$

Với :  $x_1$  - biến số mã hóa của biến thực 1 - tỷ lệ mol amine:ester;  $x_2$  - biến số mã hóa của biến thực 2 - nhiệt độ phản ứng;  $x_3$  - biến số mã hóa của biến thực 3 - thời gian phản ứng ; Y - hàm mục tiêu (Hiệu suất phản ứng);  $b_0, b_1, b_2, b_3, \dots$  - các hệ số của phương trình hồi quy. Sau khi đưa các biến độc lập vào phần mềm Modde 5.0, phần mềm đưa ra kết quả thiết kế gồm 15 thí nghiệm.

Tiến hành 15 thí nghiệm tổng hợp amidoamine theo thiết kế. Sau mỗi thí nghiệm, cân khối lượng sản phẩm và xác định hiệu suất phản ứng.

Bảng 3.14 trình bày kết quả thiết kế thí nghiệm và kết quả thu được.

Nhập kết quả thực nghiệm vào phần mềm Modde 5.0, nhận được phương trình hồi qui như sau :

$$Y = 96,06 + 4,11625 X_1 + 6,07125 X_2 - 0,385007 X_3 - 20,0962 X_1^2 - 22,7512 X_2^2 + 8,23626 X_3^2 - 3,58251 X_1 X_2 - 1,59 X_1 X_3 - 2,01 X_2 X_3$$

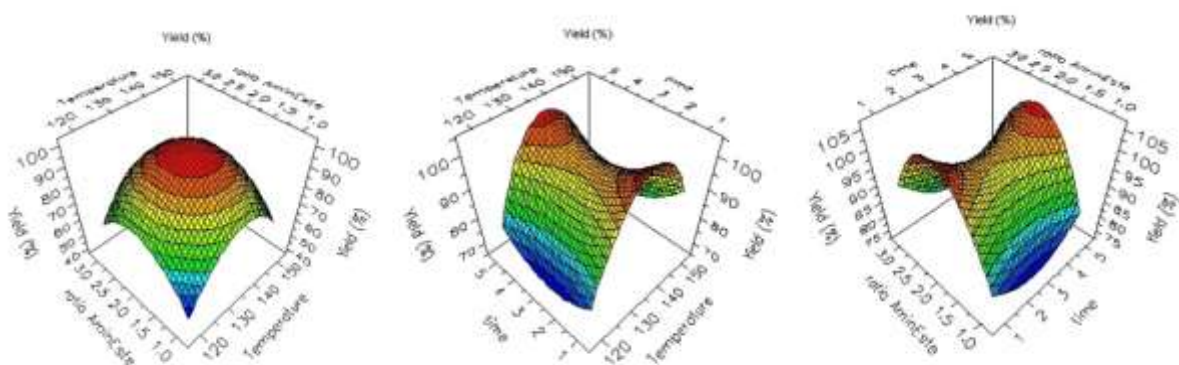
Phương trình có hệ số tương quan  $R^2 = 0,968$ , chứng tỏ mô hình khảo sát là phù hợp.

Hình 3.18 mô tả ảnh hưởng của các yếu tố lên hiệu suất phản ứng theo dạng đồ thị.

**Bảng 3.14. Kết quả thiết kế thí nghiệm và kết quả thu được**

STT	Tên mẫu	X <sub>1</sub> Tỷ lệ mol amine:ester	X <sub>2</sub> , Nhiệt độ phản ứng (°C)	X <sub>3</sub> , Thời gian phản ứng (giờ)	Y, Hiệu suất phản ứng (%)
1	N1	1	120	3	42,56
2	N2	3	120	3	54,97
3	N3	1	150	3	58,62
4	N4	3	150	3	56,70
5	N5	1	135	1	80,86
6	N6	3	135	1	95,26
7	N7	1	135	5	76,32
8	N8	3	135	5	84,36
9	N9	2	120	1	68,75
10	N10	2	150	1	88,16

11	N11	2	120	5	78,95
12	N12	2	150	5	90,32
13	N13	2	135	3	96,66
14	N14	2	135	3	95,89
15	N15	2	135	3	95,63



(a) Thời gian phản ứng 8 giờ

(b) Tỷ lệ mol amine:ester = 2

(c) Nhiệt độ phản ứng 135°C

**Hình 3.18. Mô hình bề mặt đáp ứng, thể hiện sự tương tác của 3 yếu tố tỷ lệ mol amine:ester, nhiệt độ và thời gian lên hiệu suất phản ứng**

Kết quả tối ưu hóa quá trình được trình bày trong bảng 3.15.

Như vậy, điều kiện tối ưu cho phản ứng được lựa chọn là:

- Tỷ lệ mol amine:ester = 2;
- Nhiệt độ phản ứng: 135°C;
- Thời gian phản ứng: 3,8 giờ.

Với điều kiện này, hiệu suất lý thuyết đạt khoảng 97,22 %.

**Bảng 3.15. Điều kiện tối ưu cho phản ứng tổng hợp amidoamine**

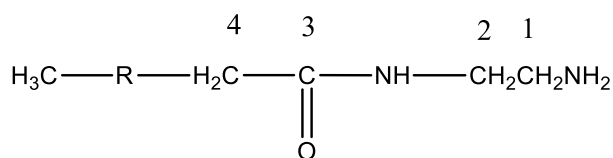
Tỷ lệ mol amine:ester	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Hiệu suất (%)
2,053	136,189	5	104,153
2,101	137,310	1	105,690
2,142	137,604	1	105,715
2,490	133,881	5	100,026
2	135	3,8	97,224
2	135	3,8	97,224
2	135	3,8	97,224
2	135	3,8	97,224

Tiến hành thí nghiệm kiểm chứng tại điều kiện tối ưu như trên, thu được hiệu suất sản phẩm là 95,85 % (bảng 3.16). Kết quả này cho thấy các điều kiện phản ứng tính toán từ qui hoạch thực nghiệm là tương đối phù hợp.

**Bảng 3.16. Kết quả của các thực nghiệm kiểm chứng**

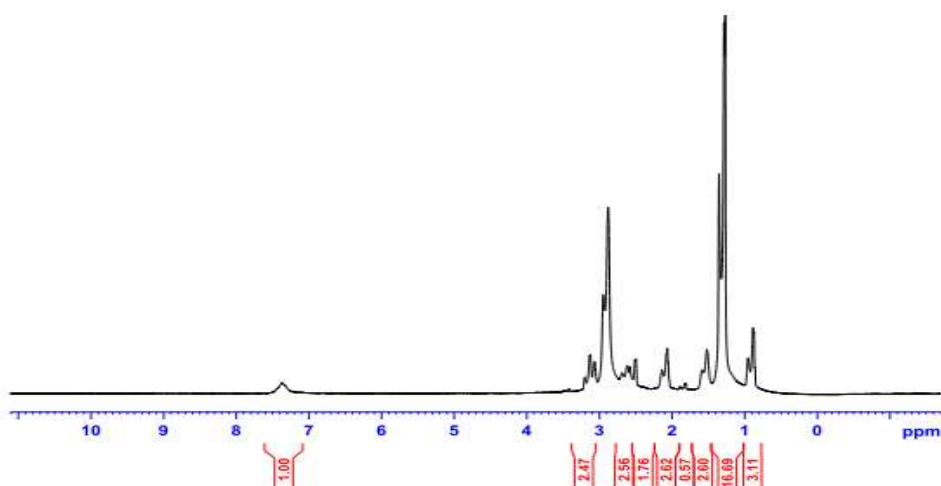
ST T	Tỷ lệ amine:ester	Nhiệt độ, °C	Thời gian, giờ	Hiệu suất, %
1	2	135	3,8	95,83
2	2	135	3,8	95,98
3	2	135	3,8	95,74
<b>Hiệu suất trung bình, %</b>				<b>95,85</b>

Sản phẩm amidoamine tổng hợp được có công thức cấu tạo dự kiến như dưới đây.

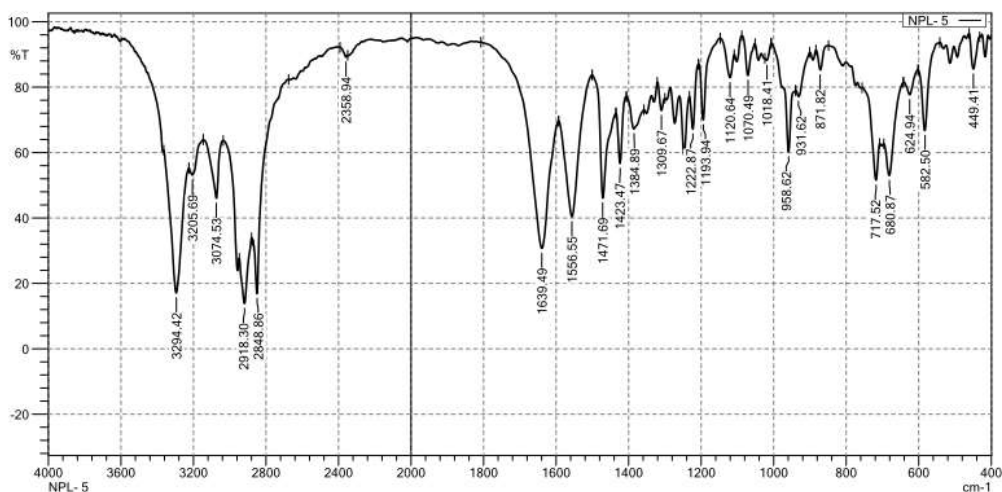


Kết quả đặc trưng cấu trúc và thành phần của amidoamine bằng các phương pháp NMR, IR và MS, lần lượt được trình bày trong các hình từ 3.19 đến 3.21.

Trên phổ  $^1\text{H}$  NMR của sản phẩm (hình 3.19) thấy xuất hiện pic với  $\sigma = 0,858 - 0,956$  ppm, đặc trưng cho H của nhóm  $\text{CH}_3$ ; Pic với  $\sigma = 1,268 - 1,353$  ppm, đặc trưng cho 17 H của gốc R; Pic với  $\sigma = 1,521 - 1,585$  ppm, đặc trưng cho 2 H của nhóm  $\text{NH}_2$ ; Pic với  $\sigma = 2,038 - 2,138$  ppm, 2,498 - 2,688 ppm và 3,040 - 3,203 ppm, đặc trưng cho 6 H của các nhóm  $\text{C}^1\text{H}_2\text{-C}^2\text{H}_2$  và  $\text{C}^4\text{H}_2$ . Pic với  $\sigma = 7,371$  ppm, đặc trưng cho H của nhóm NH (amide).



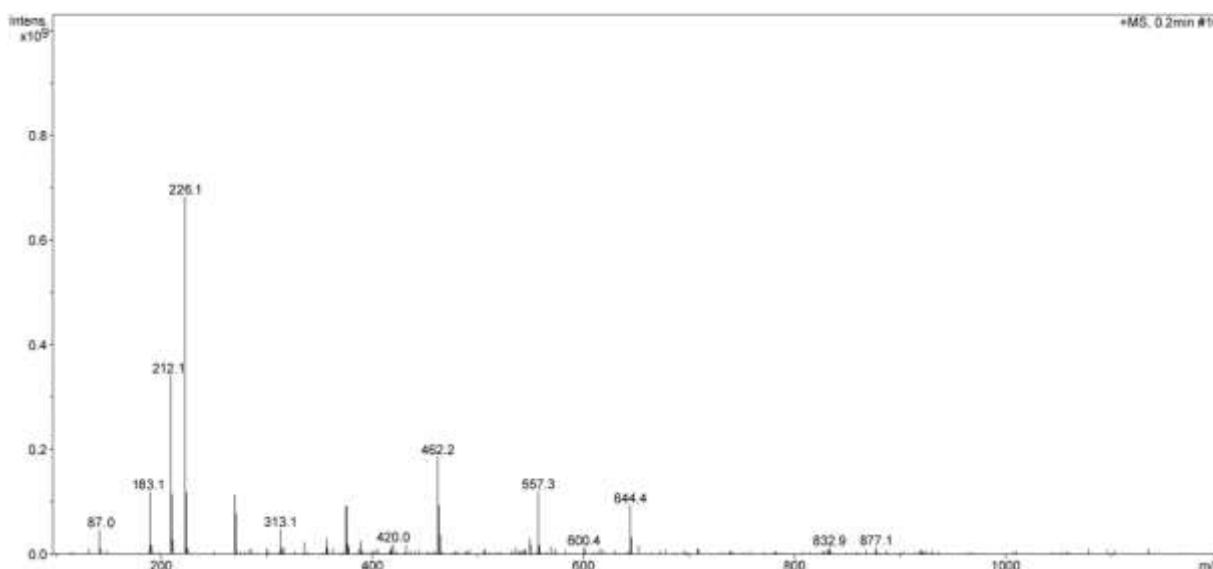
Hình 3.19. Phổ  $^1\text{H}$  NMR mẫu amidoamine



Hình 3.20. Phổ IR của mẫu amidoamine

Trên phổ IR (hình 3.20) của sản phẩm thấy xuất hiện các pic sau :

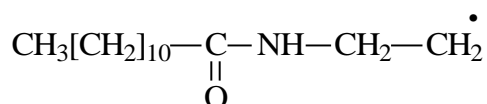
- Pic rộng ở  $3.294,42 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của liên kết  $\text{NH}_2$ ;
- Các pic sắc nhọn, cường độ mạnh ở  $2.918,30 \text{ cm}^{-1}$  và  $2.848,86 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động bất đối xứng và đối xứng của các liên kết C-H trong phân tử. Liên kết này còn có các dao động biến dạng đặc trưng bởi pic ở  $1.471,69 \text{ cm}^{-1}$  ;
- Các pic ở  $1.639,49 \text{ cm}^{-1}$  (cường độ mạnh) và  $1.384,89 \text{ cm}^{-1}$  (cường độ yếu) đặc trưng cho liên kết C=O và C-N của amide. Điều này cho thấy phản ứng đã diễn ra thành công. Sản phẩm tạo thành có chứa nhóm chức amide.



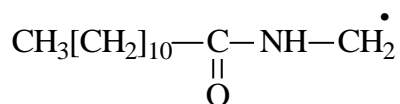
**Hình 3.21. Phổ MS của mẫu amidoamine**

Trên phổ đồ MS của mẫu amidoamine (hình 3.21) thấy xuất hiện các pic chính ứng với  $m/z$  là 226 ; 212 ; 183 ; 87, đặc trưng cho các mảnh a, b, c và d tương ứng dưới đây.

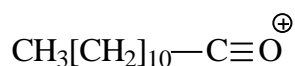
a)  $m/z = 226$



b)  $m/z = 212$



c)  $m/z = 183$



d)  $m/z = 87$



Các kết quả trên đây cho thấy, sản phẩm của phản ứng tổng hợp amidoamine có cấu trúc như mong muốn.

Do đó, có thể tóm tắt các điều kiện phản ứng tối ưu của quá trình tổng hợp amidoamine như dưới đây.

Hỗn hợp phản ứng gồm methyl ester dầu dừa và ethylenediamine với tỷ lệ mol 1:2 được gia nhiệt lên tới nhiệt độ  $135^{\circ}\text{C}$ , trong điều kiện sinh hàn hồi lưu, có khuấy và giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 3,8 giờ.

Sau khi kết thúc phản ứng, tiến hành chưng cất để thu hồi ethylenediamine dư ở nhiệt độ  $116^{\circ}\text{C}$ . Sau đó, chuyển hỗn hợp sang cốc thủy tinh (dung tích 250 ml) và để nguội về nhiệt độ phòng. Tiến hành lọc rửa bằng dung môi ethyl acetate cho đến khi nước rửa có màu trong suốt.

Thực hiện theo cách này, thu được hiệu suất sản phẩm trên 95%. Sản phẩm phản ứng có cấu trúc đặc trưng của hợp chất amidoamine.

#### *b) Chuyển hóa amidoamine thành imidazoline*

Sản phẩm amidoamine từ methyl ester dầu dừa, sau khi được dehydrat hóa ở  $250^{\circ}\text{C}$ , dưới chân không cao (5 mmHg) được chuyển hóa thành imidazoline.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng dung môi sử dụng để tinh chế đến hiệu suất tinh chế ở điều kiện thực nghiệm xác định, được trình bày trong bảng 3.17.

**Bảng 3.17. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất tinh chế**

STT	Thể tích dung môi (ml)	Hiệu suất tinh chế (%)
1	20	65,32
2	30	78,15



<b>3</b>	40	88,60
<b>4</b>	50	88,91
<b>5</b>	60	88,02

Từ kết quả thu được có thể thấy hiệu suất tinh chế tăng khi lượng dung môi tăng từ 20 lên 40 ml. Khi tiếp tục tăng lượng dung môi sử dụng lên 60 ml, hiệu suất tinh chế gần như không thay đổi nữa. Do vậy, lượng dung môi tinh chế thích hợp được lựa chọn là 20 ml dung môi cho 10 g nguyên liệu cần tinh chế.

Kết quả pha chế thử nghiệm hệ phụ gia vi nhũ sử dụng chất HĐBM imidazoline cho thấy hỗn hợp thu được bị đục.

Điều này thể hiện chất HĐBM imidazoline tổng hợp được không tương thích với các thành phần khác trong hệ phụ gia. Do đó, cần thiết phải tổng hợp dẫn xuất của imidazoline nhằm tăng tính ưa nước cho chất HĐBM dạng này.

Trong số các dẫn xuất của amidoamine, hydroxyethyl imidazoline có chứa vòng imidazoline, đồng thời chứa thêm nhóm chức OH, hứa hẹn có độ ưa nước cao hơn so với imidazoline không nhóm thế. Hơn nữa, chất HĐBM này lại có thể tổng hợp trực tiếp từ acid béo mà không cần phải chuyển hóa thành methyl ester của acid béo.

### 3.1.2.2. Tổng hợp hydroxyethyl imidazoline

Phản ứng tổng hợp hydroxyethyl imidazoline, giữa N-(2-Hydroxyethyl) ethylenediamine và acid béo từ dầu tall, được tiến hành với tỷ lệ mol amine:acid dao động trong khoảng từ 1,0 đến 2,0. Sự ảnh hưởng của tỷ lệ mol amine:acid đến hiệu suất được trình bày trong bảng 3.18.

**Bảng 3.18. Sự phụ thuộc hiệu suất vào tỷ lệ mol amine:acid**

(Điều kiện phản ứng: Giai đoạn 1: 140°C, 4 giờ; giai đoạn 2: 250°C, 5 mmHg, 2 giờ)

<b>STT</b>	<b>Tỷ lệ mol amine:acid</b>	<b>Hiệu suất (%)</b>
<b>1</b>	1	47,32
<b>2</b>	1,2	62,78

<b>3</b>	1,4	74,23
<b>4</b>	1,6	79,50
<b>5</b>	1,8	89,12
<b>6</b>	2,0	92,56

Kết quả cho thấy hiệu suất tăng khi tăng tỷ lệ mol amine:acid từ 1 lên 1,8. Tiếp tục tăng tỷ lệ này lên 2 không làm tăng đáng kể hiệu suất. Do vậy, tỷ lệ mol amine:acid thích hợp được lựa chọn là 1,8.

Quá trình tổng hợp hydroxyethyl imidazoline trải qua 2 giai đoạn là giai đoạn tạo amide và giai đoạn tách nước nội phân tử amide để hình thành vòng imidazoline. Do đó, sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả chuyển hóa được nghiên cứu ở cả 2 giai đoạn. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, ở giai đoạn 1, trong khoảng 120-180°C, được trình bày trong bảng 3.19.

**Bảng 3.19. Sự phụ thuộc hiệu suất vào nhiệt độ giai đoạn 1**

(Điều kiện: Tỷ lệ mol amine:acid = 1,8; giai đoạn 1: 4 giờ; giai đoạn 2: 230°C, 5 mmHg, 2 giờ)

<b>STT</b>	<b>Nhiệt độ giai đoạn 1 (°C)</b>	<b>Ngoại quan sản phẩm</b>	<b>Hiệu suất ( %)</b>
<b>1</b>	120	Màu vàng đến vàng nâu	34,67
<b>2</b>	140	Màu vàng đến vàng nâu	81,50
<b>3</b>	160	Màu vàng đến vàng nâu	82,24
<b>4</b>	180	Màu nâu đen	83,13

Kết quả cho thấy, ở khoảng nhiệt độ khảo sát từ 120°C - 160°C, sản phẩm thu được có màu vàng đến vàng nâu. Đồng thời, khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 120°C lên 140°C, hiệu suất tăng nhanh, từ 34,67% lên 81,50%. Tiếp tục tăng nhiệt độ lên 160°C, hiệu suất tăng không đáng kể. Khi tăng nhiệt độ phản ứng lên 180°C, sản phẩm thu được có màu nâu đen. Có thể, tại nhiệt độ cao này, sản phẩm đã bị ôxi hóa. Trên quan điểm hài hòa hiệu quả kinh tế và kỹ thuật, nhiệt độ thích hợp cho giai đoạn 1 được lựa chọn là 140°C.

Sự phụ thuộc hiệu suất vào nhiệt độ giai đoạn 2 được trình bày trong bảng 3.21.

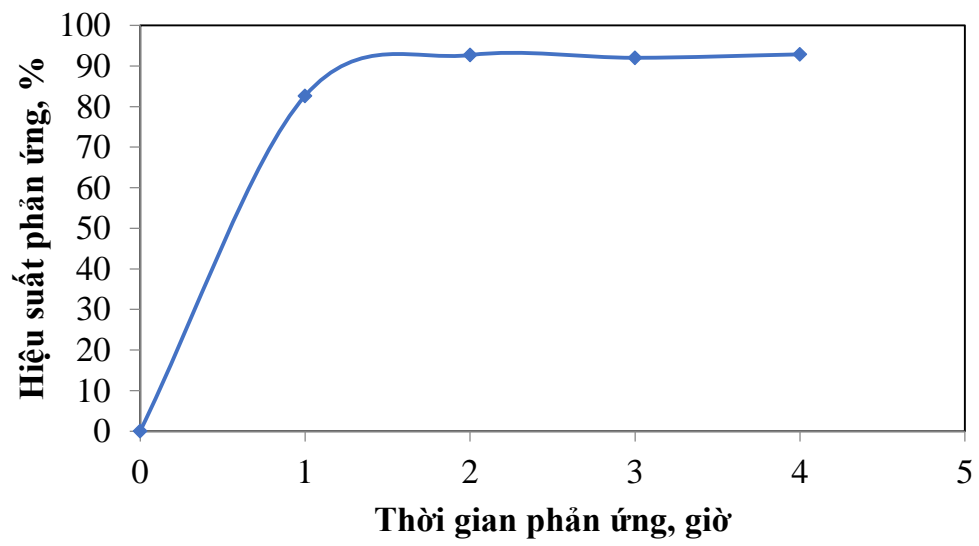
Sự tăng nhiệt độ từ 200°C lên 250°C làm tăng hiệu suất. Tiếp tục tăng nhiệt lên 270°C thì hiệu suất không thay đổi đáng kể. Ngoài ra, quan sát thấy sự tăng độ đậm màu của sản phẩm khi tăng nhiệt độ phản ứng (không trình bày trong bảng 3.20). Do vậy, nhiệt độ thích hợp cho giai đoạn này được lựa chọn là 250°C.

Hình 3.22 trình bày ảnh hưởng của thời gian phản ứng, dưới điều kiện chân không cao, đến hiệu suất. Kết quả cho thấy hiệu suất tăng mạnh khi thời gian phản ứng tăng đến 2 giờ và đạt đến đường nằm ngang, từ thời điểm này. Kéo dài thời gian phản ứng lên 3 và 4 giờ, hiệu suất thay đổi không đáng kể, trong khi đó màu sắc sản phẩm lại thay đổi đáng kể, chuyển từ màu vàng nâu sang nâu và nâu đậm (Bảng 3.21). Vì lý do đó, thời gian phản ứng được lựa chọn là 2 giờ.

**Bảng 3.20. Sự phụ thuộc hiệu suất vào nhiệt độ giai đoạn 2**

(Điều kiện: Tỷ lệ mol amine:acid = 1,8; giai đoạn 1: 140°C; 4 giờ; giai đoạn 2: 5 mmHg, 2 giờ)

STT	Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất (%)
1	200	68,23
2	230	81,50
3	250	92,70
4	270	92,73



**Hình 3.22. Sự phụ thuộc hiệu suất vào thời gian phản ứng**

**Bảng 3.21. Ngoại quan sản phẩm thay đổi theo thời gian phản ứng**

STT	Thời gian phản ứng (giờ)	Màu sắc sản phẩm
1	1	Vàng nâu
2	2	Vàng nâu
3	3	Nâu
4	4	Nâu đậm

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng dung môi sử dụng để tinh chế đến hiệu suất tinh chế ở điều kiện thực nghiệm xác định, được trình bày trong bảng 3.22.

**Bảng 3.22. Ảnh hưởng của lượng dung môi đến hiệu suất tinh chế**

(lượng tinh chế: 10 g)

STT	Thể tích dung môi (ml)	Hiệu suất tinh chế (%)
1	10	73,02
2	20	88,65
3	30	89, 02
4	40	87,25
5	50	84,01

Từ kết quả thu được có thể thấy hiệu suất tinh chế tăng khi lượng dung môi tăng từ 10 lên 20 ml. Khi tiếp tục tăng lượng dung môi sử dụng lên 50 ml, hiệu suất tinh chế gần như không thay đổi nữa. Do vậy, lượng dung môi tinh chế thích hợp được lựa chọn là 20 ml dung môi cho 10 g nguyên liệu cần tinh chế.

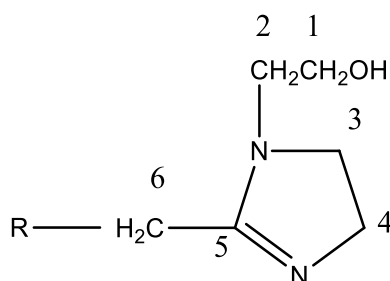
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của số lần tinh chế đến hiệu suất tinh chế ở điều kiện thực nghiệm xác định, được trình bày trong Bảng 3.23.

**Bảng 3.23. Ảnh hưởng của số lần tinh chế đến hiệu suất tinh chế**  
(Điều kiện tinh chế : 20 ml dung môi/10 g nguyên liệu cần tinh chế)

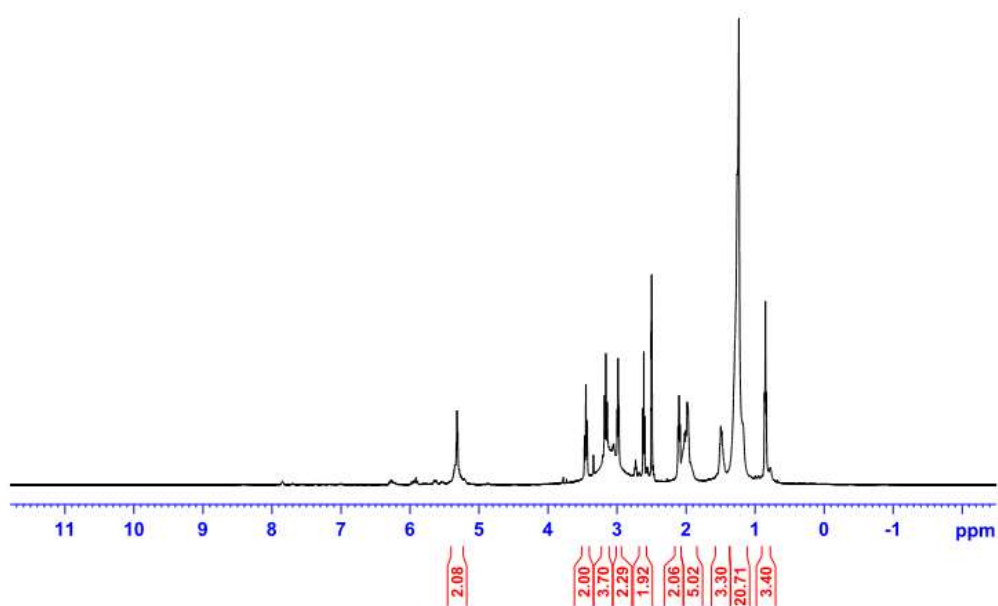
STT	Số lần tinh chế	Hiệu suất tinh chế (%)
1	1	88,65
2	2	89,20
3	3	85,65
4	4	85,03
5	5	81,06

Từ kết quả thu được có thể thấy hiệu suất tinh chế tăng tăng số lần tinh chế từ 1 lên 2 lần. Tiếp tục tăng số lần tinh chế từ 2 lên 5 lần, hiệu suất tinh chế lại giảm. Điều này có thể giải thích là do một phần sản phẩm đã tan vào dung môi tinh chế. Do vậy, số lần tinh chế thích hợp được lựa chọn là 2 lần.

Sản phẩm chất HDBM hydroxyethyl imidazoline có công thức cấu tạo dự kiến như dưới đây.

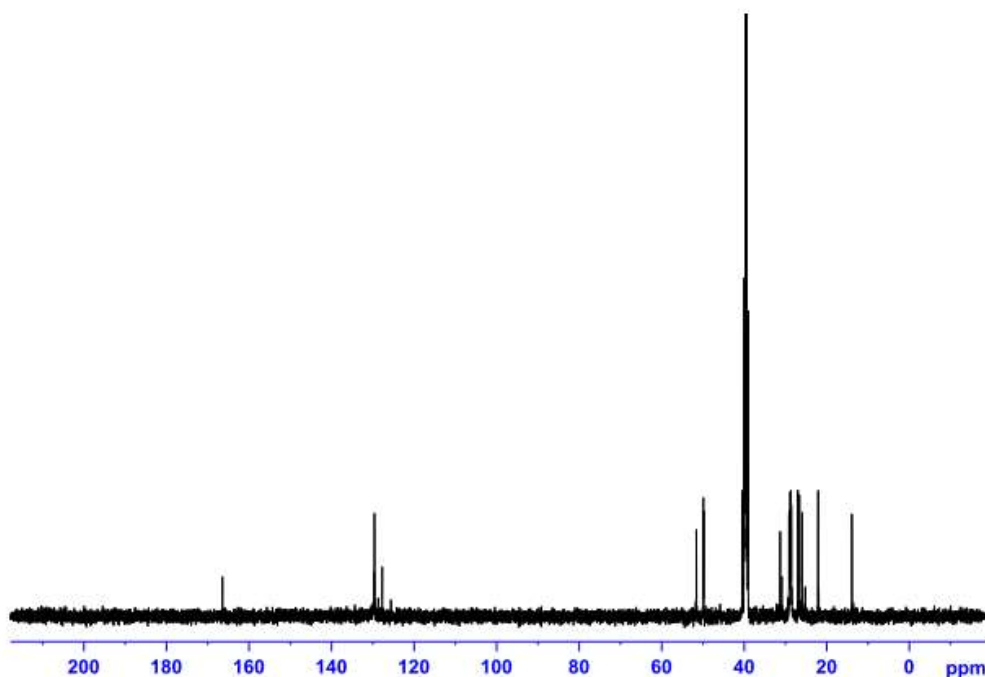


Phổ <sup>1</sup>H NMR của sản phẩm được trình bày trên hình 3.24 xuất hiện các pic với  $\sigma = 0,838 - 0,865$  ppm, đặc trưng cho H của nhóm CH<sub>3</sub> trong gốc acid (R); các pic với  $\sigma = 1,176 - 2,021$  ppm đặc trưng cho các H liên kết với C no của gốc R ; các pic với  $\sigma = 2,088 - 2,507$  ppm đặc trưng cho các H liên kết với C không no của gốc R; các pic với  $\sigma = 2,601 - 2,627$  ppm đặc trưng cho các H liên kết với C<sup>2</sup>; các pic với  $\sigma = 2,974 - 3,000$  ppm đặc trưng cho các H liên kết với C<sup>3</sup>; các pic với  $\sigma = 3,145 - 3,183$  ppm đặc trưng cho các H liên kết với C<sup>1</sup>; các pic với  $\sigma = 3,434 - 3,473$  ppm đặc trưng cho các H liên kết với C<sup>4</sup>.



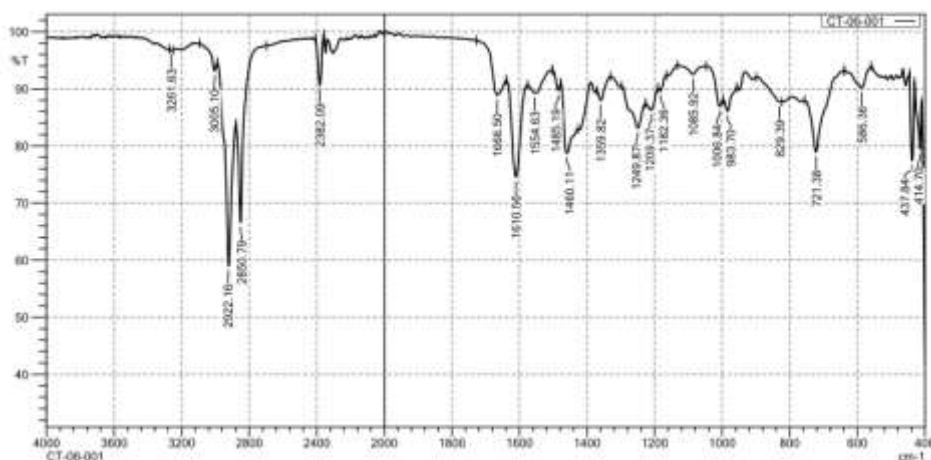
**Hình 3.24. Phổ  $^1\text{H}$  NMR mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline**

Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR của sản phẩm được trình bày trên hình 3.25. Quan sát thấy trên phổ xuất hiện pic của  $\text{C}^5$  tại  $\sigma = 166,41$  ppm; pic của các C không no trong gốc R xuất hiện tại  $\sigma = 125,56 - 129,67$  ppm; pic của  $\text{C}^1$  xuất hiện tại  $\sigma = 51,54$  ppm; pic của các  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$  và  $\text{C}^4$  xuất hiện tại  $\sigma = 49,86$  ppm,  $49,76$  ppm và  $39,0 - 40,41$  ppm; pic của các C no trong gốc R xuất hiện tại  $\sigma = 13,85$  ppm,  $21,91 - 22,03$  ppm và  $25,16 - 31,22$  ppm.



**Hình 3.25. Phổ  $^{13}\text{C}$  NMR mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline**

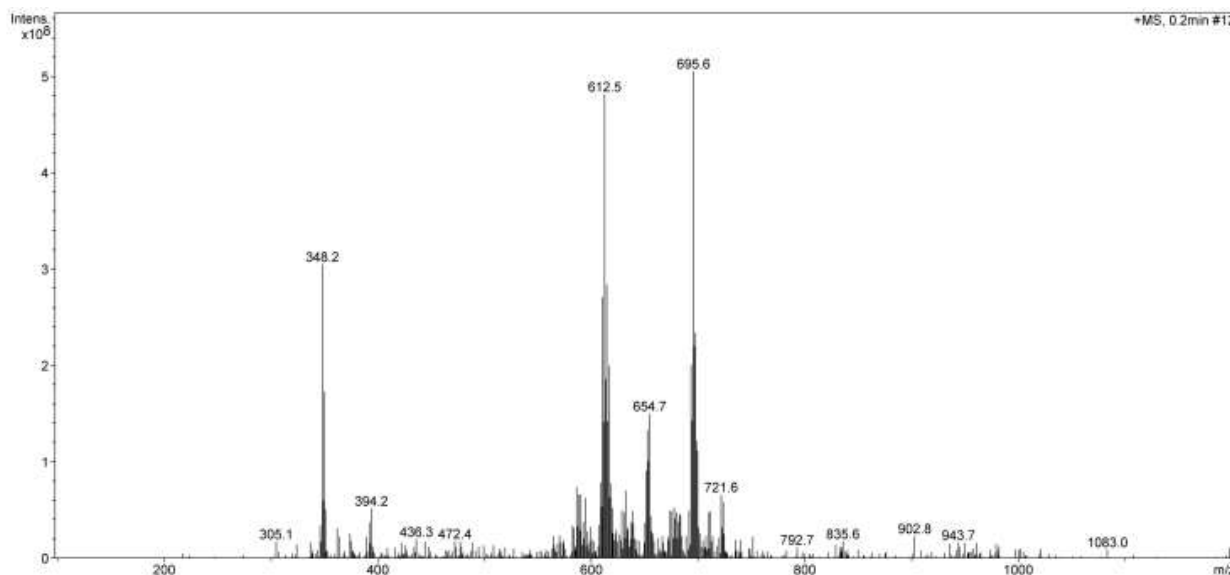
Trên phổ IR của sản phẩm hydroxyethyl imidazoline (hình 3.26) xuất hiện pic tại  $3.261,63 \text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng cho dao động của liên kết OH hydroxyethyl. Liên kết C=N có pic đặc trưng ở  $1.610,56 \text{ cm}^{-1}$ .



**Hình 3.26. Phổ IR mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline**

Các kết quả đặc trưng trên đây cho phép kết luận sản phẩm tổng hợp có cấu trúc như dự kiến.

Phổ MS của mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline được trình bày trên hình 3.27.



**Hình 3.27. Phổ MS mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline**

Trên phổ MS xuất hiện các pic chính sau pic đáng chú ý có  $m/z = 348,2$  nghĩa là khối lượng trung bình của gốc R thu được là 237,2, tương ứng với gốc acid oleic. Điều này là phù hợp do trong acid béo của dầu tall, hàm lượng acid oleic chiếm hơn 85% kl;



Kết quả đánh giá độ sạch của sản phẩm, bằng phương pháp IR cho thấy sản phẩm có hàm lượng hydroxyethylimidazoline đạt trên 99%.

Như vậy, trong sản phẩm tổng hợp được có trên 99% là hydroxyimidazoline.

Hàm lượng amine tổng của một số mẫu được xác định theo ASTM D2073-92. Kết quả (Bảng 3.24) cho thấy mẫu có hàm lượng amine tổng đạt trung bình 151 mg/g.

Sức căng bề mặt của mẫu được đo ở điều kiện nhiệt độ 20°C, áp suất 1 bar. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.24.

**Bảng 3.24. Hàm lượng amine tổng có trong sản phẩm hydroxyethyl imidazoline**

Mẫu	Hàm lượng amine tổng (mg/g)
1	151,0
2	151,1
3	151,0
<b>Trung bình</b>	151,0

Từ bảng 3.25 nhận thấy sản phẩm có sức căng bề mặt là 63,017 dyn/cm.

HLB của sản phẩm hydroxyethyl imidazoline được dự đoán dựa theo khả năng hòa tan của nó trong nước theo phương pháp đã nêu ở mục 2.1.5.4 theo đó có thể dự đoán HLB của hydroxyethyl imidazoline nằm trong khoảng từ 8 – 10 (hình 3.28).

**Bảng 3.25. Sức căng bề mặt của hydroxyethyl imidazoline**

Lần đo	a	b (g)	$\lambda$ (dyn/cm)
1	30,474	0,377	63,001
2	30,026	0,372	63,254
3	30,834	0,381	62,797
<b>Trung bình</b>	30,445	0,3767	63,017

Kết quả nghiên cứu về khả năng ứng dụng của chất HDBM hydroxyethyl imidazoline trong chế tạo hệ phụ gia vi nhũ nước trong dầu, được trình bày trong Bảng 3.26.



**Hình 3.28. Hydroxyethyl imidazoline và nước, sau khi khuấy mạnh**  
**Bảng 3.26. Đặc trưng tính chất của hệ phụ gia vi nhũ pha chế từ chất**  
**HDBM hydroxyethyl imidazoline**

STT	Tính chất	Kết quả
1	Ngoại quan	Trong suốt, màu đỏ, không vẩn đục, không bị tách lớp hoặc lắng cặn sau 3 ngày
2	Kích thước hạt nhũ nước trong DO sau khi pha (nm)	9
3	Kích thước hạt nhũ nước trong DO sau khi pha phụ gia một tháng (nm)	12

*Điều kiện : Cho 6 g chất HDBM vào cốc chứa 29 g dầu tall cần khảo sát, khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút, thu được hỗn hợp trong suốt, ổn định trong 15 phút. Tiếp tục thêm 8 g n-butanol và 3 g Span 80, khuấy ổn định trong 15 phút. Thêm 10 g H<sub>2</sub>O trong điều kiện khuấy mạnh trong 30 phút. Cuối cùng bổ sung thêm 2 g dung dịch NH<sub>3</sub>*

Kết quả cho thấy, phụ gia vi nhũ, được phối trộn trên cơ sở sử dụng chất HDBM hydroxyethyl imidazoline, có ngoại quan trong suốt, không bị tách lớp hoặc lắng cặn sau 3 ngày chế tạo. Đồng thời, kích thước hạt nhũ nước trong dầu DO, tạo thành khi pha chế phụ gia với nhiên liệu DO, đạt 9 nm và chỉ tăng nhẹ lên 12 nm sau một tháng bảo quản. Kết quả này bước đầu cho thấy chất HDBM hydroxyethyl imidazoline có khả năng tương hợp tốt với các hợp phần còn lại trong công thức phụ gia vi nhũ.

Do đó, chất HDBM này hoàn toàn có thể được sử dụng để khảo sát quá trình pha chế phụ gia vi nhũ trong các nội dung tiếp theo.

Toàn bộ kết quả trên đây cho phép xác định được điều kiện thích hợp để tổng hợp hydroxyethyl imidazoline, như được tóm tắt dưới đây.

- Tỷ lệ mol amine:acid = 1,8;
- Nhiệt độ giai đoạn 1: 140°C, 6 giờ;
- Nhiệt độ giai đoạn 2: 250°C, 5 mmHg, 2 giờ;
- Tinh chế bằng dung môi ethyl acetate với tỷ lệ 20 ml dung môi /10 g sản phẩm, số lần tinh chế : 2 lần. Sấy đuổi dung môi ở 70°C trong tủ sấy chân không, trong 2 - 3 giờ để thu sản phẩm.

Thực hiện theo cách này, thu được sản phẩm có màu vàng nâu, có các đặc trưng tính chất của hợp chất hydroxyethyl imidazoline. Hiệu suất đạt trên 92%.

### ***3.1.3. Nghiên cứu điều chế chất HDBM trên cơ sở polyethylene glycol ester của acid béo***

Các kết quả nghiên cứu tính chất HDBM của hai họ chất HDBM ethoxyl hóa và hydroxyethyl imidazoline đã điều chế được, được trình bày trong Bảng 3.27, cho thấy chất HDBM ethoxyl hóa cho độ ổn định của phụ gia vi nhũ tốt hơn nhiều so với hydroxyethyl imidazoline. Cho dù như vậy, hiệu quả tạo nhũ nước trong nhiên liệu DO của phụ gia vi nhũ, được điều chế từ một trong hai chất HDBM này đều chưa thực sự cao, thể hiện qua kích thước hạt nhũ còn khá cao, ngay sau khi pha chế phụ gia với nhiên liệu, cũng như khi bảo quản nhiên liệu pha phụ gia sau một tháng.

Kết quả này gợi ý cần thiết phải tăng thêm tính ưa nước cho hệ phụ gia, cụ thể là cần phải bổ sung thêm chất HDBM ưa nước vào thành phần phụ gia. Xét thấy polyethylene glycol ester của acid béo là nhóm chất HDBM có ứng dụng rộng rãi, thân thiện môi trường và có thể đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật đặt ra, phương pháp điều chế chất HDBM này đã được nghiên cứu.

**Bảng 3.27. Tính chất HDBM của sản phẩm ethoxyl hóa và hydroxyethyl imidazoline**

Mẫu	Chất HDBM	Ngoại quan	Kích thước hạt nhũ nước trong DO (nm)	
			Ngay sau khi pha phụ gia	Sau một tháng bảo quản
1	Diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa	Trong suốt, ổn định sau 1 tháng	8	17
2	Hydroxyethyl imidazoline	Trong suốt, đục sau 15 ngày	9	12

Bảng 3.28 trình bày giá trị HLB của một số polyethylene glycol ester của acid béo (sau đây gọi là PEG ester).

**Bảng 3.28. Một số PEG ester và giá trị HLB tương ứng**

STT	Tên gọi	HLB
1	PEG 200 monooleate	8,2
2	PEG 200 dioleate	5,0
3	PEG 400 monooleate	11,9
4	PEG 400 dioleate	8,3
5	PEG 600 monooleate	13,8
6	PEG 600 dioleate	10,6
7	PEG 1.000 monooleate	15,9
8	PEG 1.000 dioleate	13,2
9	PEG 400 oleate methacrylate diester	10,3
10	PEG 600 oleate methacrylate diester	12,5

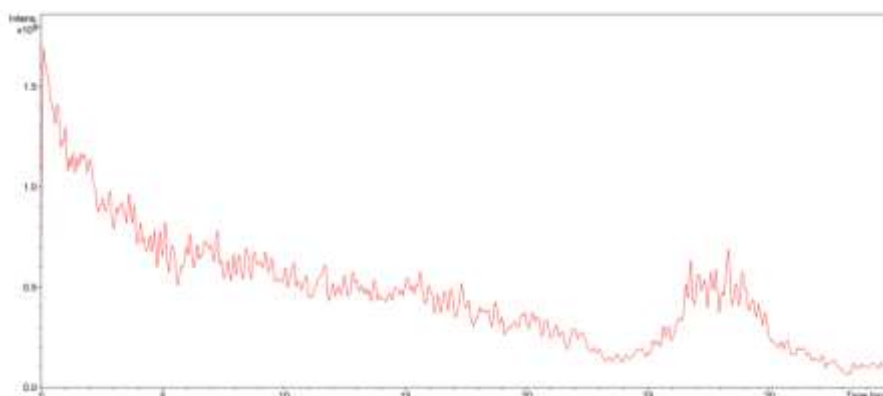
Có thể thấy rằng:

- PEG ester mạch càng dài thì giá trị HLB thu được càng lớn;
- PEG monoester có giá trị HLB cao hơn PEG diester.

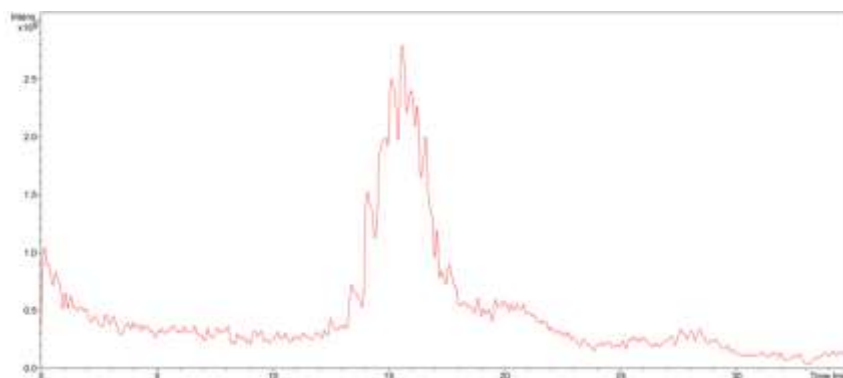
Như đã trình bày ở trên, mục tiêu hướng tới là điều chế được chất HĐBM ưa nước, trên cơ sở PEG ester, đồng thời có giá trị HLB phù hợp để tạo ra hệ nhũ tương nước trong dầu (khoảng 3 - 9) nên có vẻ PEG 400 diester là thích hợp hơn cả. Chính vì vậy, PEG 400 được lựa chọn là nguyên liệu cho tổng hợp PEG diester của acid béo.

Luận án đã tiến hành tổng hợp PEG 400 diester theo qui trình đã nêu ở mục 2.2.3.

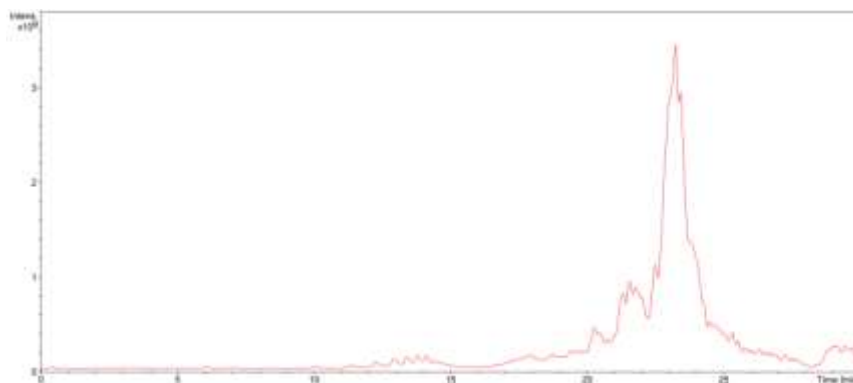
Kết quả phân tích nguyên liệu methyl ester dầu dừa, PEG 400 và sản phẩm sau phản ứng giữa methyl ester và PEG 400, bằng phương pháp LC-MS được trình bày trong các hình 3.28 - 3.30. Sự vắng mặt của nhóm pic đặc trưng cho nguyên liệu methyl ester dầu dừa và PEG 400 trong phổ LC-MS của sản phẩm phản ứng cho thấy đã điều chế được PEG 400 diester.



**Hình 3.29. Phổ LC-MS mẫu methyl ester dầu dừa**



**Hình 3.30. Phổ LC-MS của PEG 400**



**Hình 3.31. Phổ LC-MS mẫu PEG 400 diester**

Dựa vào kết quả khảo sát được trình bày chi tiết trong phần 3.4.1 tiếp theo có thể thấy sự kết hợp của 3 chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa /hydroxyethyl imidazoline/PEG 400 diester làm giảm đáng kể kích thước hạt nhũ tương nước trong dầu DO, ở thời điểm mới pha trộn cũng như sau một tháng bảo quản. Đáng chú ý là mẫu phụ gia sử dụng hỗn hợp chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa /hydroxyethyl imidazoline/PEG 400 diester, theo tỉ lệ phần khối lượng 3/2/1, tạo được hạt nhũ có kích thước dưới 2 nm. Rõ ràng, việc đưa thêm hợp phần PEG 400 ester là hợp lý và đem lại hiệu quả rõ rệt trong pha chế phụ gia vi nhũ.

Ngoài ra, trong quá trình nghiên cứu tổng hợp PEG ester, Luận án đã phát hiện ra khả năng chọn lọc sản phẩm PEG diester của xúc tác hydrotalcite đã xử lý nhiệt và xúc tác trên cơ sở MgO gôm hóa, ở các điều kiện phản ứng nhiệt độ cao, áp suất giảm hoặc điều kiện áp suất cao tự sinh với điều kiện xác định như sau : Polyethylene dioleate đã được điều chế bởi phản ứng ester hoá chéo của PEG-200 và methyl oleate, sử dụng xúc tác hydrotalcite đã xử lý nhiệt ở 500°C trong không khí. Tỷ lệ mol Mg/Al trong xúc tác là 5/1. Điều kiện phản ứng thích hợp là như sau: nhiệt độ 180°C, tỷ lệ mol methyl oleate/PEG= 2/3, thời gian 100 phút, áp suất 0,1 atm, hàm lượng xúc tác 5% so với khối lượng nguyên liệu. Ở điều kiện này, hiệu suất PEG-diester đạt 64,6%.

Với đặc điểm chỉ số HLB có thể thay đổi trong khoảng rộng (từ 3 - 20) bằng cách điều chỉnh phân tử khối của gốc polyethylene glycol, các PEG diester có thể tan trong dầu hoặc nước. Điều này mở ra một hướng nghiên cứu mới, nhiều triển vọng.

### **3.2. Điều chế phụ gia vi nhũ thể hệ mới**

Các bước khảo sát thiết lập ban đầu kế thừa các kết quả khảo sát của Đề tài nghiên cứu của PTN TD Công nghệ lọc, hóa dầu [110]. Trong đó, công thức cơ sở của hệ phụ gia vi nhũ nước trong dầu, dự kiến sẽ bao gồm nước và hợp chất HDBM không ion, trên cơ sở ethoxyl hóa alkanolamide từ dầu mỡ động thực vật và/hoặc dẫn xuất của polyamine từ dầu mỡ động thực vật và/hoặc các polyamine.

Để đơn giản hóa, đồng thời có thể đánh giá sự ảnh hưởng của pha dầu và pha nước đối với quá trình pha chế phụ gia vi nhũ nước trong dầu mà không bị ảnh hưởng bởi các yếu tố ngoại lai, trước hết chất HDBM không ion thương mại là oleyl diethanolamide (ODEA) đã được lựa chọn, với vai trò như hợp chất model. Các kết quả thu được trên hợp chất model, sẽ được áp dụng đối với các chất HDBM được điều chế. Thông qua việc đánh giá sàng lọc một số loại dầu tự nhiên, đã xác định được thành phần chủ yếu của pha dầu là dầu tall chung cất - trong thành phần chứa chủ yếu là các axit béo không no (tổng hàm lượng axit oleic và axit linoleic đến 80%), một lượng nhỏ là axit béo no (axit palmitic và các axit no khác chiếm khoảng 20%) [121]. Điều đáng nói là dầu tall chung cất có giá thành thấp và sẵn có do dầu tall là sản phẩm phụ của quá trình xử lý Kraft của ngành công nghiệp giấy. Trong khi đó, đối với các chất HDBM được khảo sát, lượng nước tối đa có thể thêm vào hỗn hợp phụ gia mà vẫn đảm bảo yêu cầu về ngoại quan và khả năng tương hợp trong dầu DO là 20%.

Các nghiên cứu ở nội dung này của luận án chủ yếu đề cập đến việc sử dụng các chất hoạt động bề mặt trong điều chế phụ gia vi nhũ thể hệ mới.

#### ***3.2.1. Nghiên cứu sử dụng hỗn hợp chất HDBM trong pha chế phụ gia vi nhũ***

Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của việc sử dụng hỗn hợp của các chất HDBM đến hiệu quả tạo vi nhũ của phụ gia được trình bày trong Bảng 3.29. Có thể thấy việc sử dụng hỗn hợp giữa diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa và hydroxyethyl imidazoline vẫn chưa cải thiện được tính ổn định của phụ gia vi nhũ sau một tháng bảo quản, cũng như độ đa phân tán của hệ. Với các mẫu kết hợp với chất hoạt động bề mặt thương mại ODEA còn làm tăng kích thước hạt

nhũ hình thành khi phối trộn với dầu DO. Do đó, cần thiết phải tăng thêm tính ưa nước của hệ phụ gia. Như đã trình bày ở mục 3.1.3, chất HDBM PEG 400 diester đã được khảo sát với vai trò là hợp phần thứ ba trong hỗn hợp chất HDBM. Kết quả sử dụng hệ phụ gia, trên cơ sở 3 chất HDBM nói trên, được trình bày ở bảng 3.30.

**Bảng 3.29. Tính chất của phụ gia vi nhũ khi sử dụng hỗn hợp chất HDBM**

Hợp phần chất HDBM (tỉ lệ khối lượng)			Kích thước hạt nhũ nước trong DO, sau khi pha chế (nm)		Chỉ số đa phân tán (sau khi pha phụ gia mới pha chế)	Z- average của hạt nhũ nước trong DO (sau khi pha phụ gia mới pha chế) (nm)
ODEA	Diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa	Hydroxyethyl imidazoline	Sử dụng phụ gia mới pha	Sử dụng phụ gia bảo quản sau một tháng		
1	2	3	11	15	0,489	28
1	3	2	12	24	0,574	39
1	3	1	13	32	0,614	41
1	1	3	9	12	0,451	23
1	1	1	14	23	0,601	26
0	3	2	4	11	0,633	28
0	2	3	5	8	0,575	19
0	1	2	8	9	0,413	21
0	2	1	4	11	0,591	15

*Điều kiện: Cho 12 g hỗn hợp chất HDBM vào cốc chứa 58 g pha dầu hoặc hỗn hợp pha dầu cần khảo sát và 16 g n-butanol, khuấy mạnh, thu được hỗn hợp trong suốt, ổn định trong 15 phút. Tiếp tục thêm 6 g Span 80, khuấy ổn*



*định trong 15 phút. Thêm 20 g H<sub>2</sub>O, siêu âm ở 20 kHz trong 90 giây, công suất siêu âm 200W. Cuối cùng bổ sung thêm 4 g dung dịch NH<sub>3</sub> 28%.*

**Bảng 3.30. Tính chất của phụ gia pha chế hỗn hợp 3 chất HĐBM**

Hợp phần chất HĐBM (tỉ lệ khối lượng)			Kích thước hạt nhũ nước trong DO, sau khi pha (nm)		Chỉ số đa phân tán (sau khi pha phụ gia mới pha chế)	Z-average của hạt nhũ nước trong DO (sau khi pha phụ gia mới pha chế) (nm)
Diethanolamid e dầu dừa ethoxyl hóa	Hydroxyethyl imidazoline	PEG 400 diester	Sử dụng phụ gia mới pha	Sử dụng phụ gia bảo quản sau một tháng		
0	0	1	40	41	0,239	59
1	1	1	5	15	0,387	19
2	1	1	4	12	0,412	22
1	2	1	7	11	0,311	18
3	2	1	2	2	0,218	9
2	3	1	3	4	0,345	17
0	1	1	21	22	0,287	28
0	2	1	14	16	0,274	21
0	3	1	11	13	0,241	20
1	0	1	9	16	0,448	26
2	0	1	12	21	0,527	31
3	0	1	4	15	0,551	39

*Điều kiện: Cho 12 g hỗn hợp chất HĐBM vào cốc chứa 58 g pha dầu hoặc hỗn hợp pha dầu cần khảo sát và 16 g n-butanol, khuấy mạnh, thu được hỗn hợp trong suốt, ổn định trong 15 phút. Tiếp tục thêm 6 g Span 80, khuấy ổn định trong 15 phút. Thêm 20 g H<sub>2</sub>O, siêu âm ở 20 kHz trong 90 giây, công suất siêu âm 200W. Cuối cùng bổ sung thêm 4 g dung dịch NH<sub>3</sub> 28%.*

Dựa vào kết quả khảo sát, có thể thấy sự kết hợp của 3 chất HDBM này làm giảm đáng kể kích thước hạt nhũ tương nước trong dầu DO, về cả chỉ số đa phân tán, cũng như lượng hạt có kích thước lớn. Hiệu quả của phụ gia sau thời gian bảo quản một tháng cũng được cải thiện. Đáng chú ý là mẫu phụ gia sử dụng hỗn hợp chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa/hydroxyethyl imidazoline/polyethylene glycol ester theo tỉ lệ 3/2/1, tạo được hạt nhũ trong dầu DO 0,05S có kích thước khoảng 2 nm, ở tỉ lệ pha 1/8.000, với độ đa phân tán thấp và số các hạt có kích thước lớn giảm (thể hiện qua chỉ số Z-average).

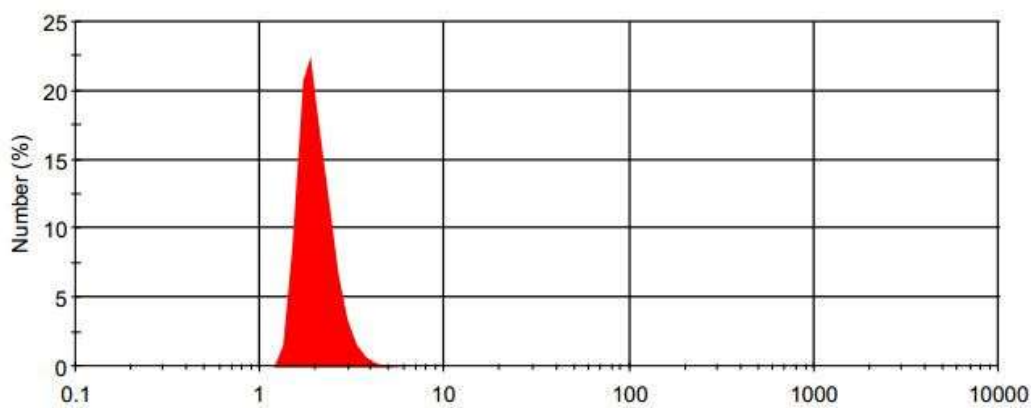
Qua các khảo sát ứng dụng phương pháp siêu âm đầu dò, Luận án đã xác định được công đoạn phân tán siêu âm nên được thực hiện sau khi thêm nước vào hỗn hợp và trước khi thêm dung dịch  $\text{NH}_3$ . Các điều kiện siêu âm thích hợp được xác định là tần số siêu âm 20 kHz, công suất siêu âm 200 W, thời gian siêu âm 90 giây.

Từ các kết quả thu được, xác định được phương pháp pha trộn phụ gia vi nhũ nước trong dầu bằng phương pháp siêu âm đầu dò, như trình bày dưới đây.

Sử dụng pha dầu là dầu tall, chất HDBM chính được sử dụng là hỗn hợp diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa/hydroxyethyl imidazoline/polyethylene glycol ester theo tỉ lệ 3/2/1, với hàm lượng là 10,3%, nước với hàm lượng là 20%. Tiến hành phân tán siêu âm sau khi thêm nước vào hỗn hợp và trước khi thêm dung dịch  $\text{NH}_3$ . Điều kiện siêu âm là 200 W, ở tần số 20 kHz, trong 90 giây. Các công đoạn khuấy trộn khác sử dụng thiết bị khuấy cần. Sản phẩm thu được là phụ gia vi nhũ nước trong dầu.

Các tính chất cơ bản của phụ gia vi nhũ nước trong dầu được điều chế theo phương pháp nêu ở mục 2.3.1 được trình bày ở Bảng 3.31.

Trên hình 3.32 là dải phân bố kích thước hạt vi nhũ nước trong nhiên liệu DO ở tỉ lệ thể tích pha chế với phụ gia vi nhũ nước trong dầu là 1/8.000, có thể thấy số lượng hạt vi nhũ tập trung ở kích thước nano từ 1 đến 6 nm với đỉnh pic là 2 nm.



**Hình 3.32. Dải phân bố kích thước hạt nhũ nước trong dầu DO, sử dụng phụ gia vi nhũ nước trong dầu (1/8.000 v.v)**

**Bảng 3.31. Kết quả xác định tính chất mẫu phụ gia vi nhũ nước trong dầu**

STT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Kết quả
1	Chớp cháy cốc kín	°C	TCVN 2693:2007	83,0
2	Độ nhớt ở 40°C	mm <sup>2</sup> /s	TCVN 3171:2011	46,46
3	Ăn mòn đồng ở 50°C	-	TCVN 2694:2007	1b
4	Khối lượng riêng ở 15°C	kg/m <sup>3</sup>	TCVN 6594:2007	942,2
5	Ngoại quan	-	TCVN 7759:2008	Màu nâu đỏ, sạch

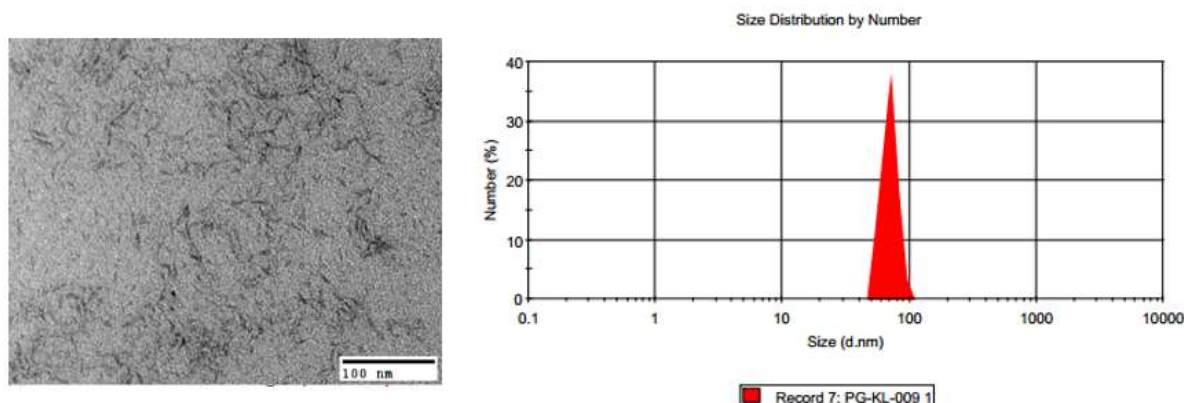
### 3.2.2. Điều chế phụ gia vi nhũ chứa nano oxide sắt

Phụ gia vi nhũ chứa nano oxide sắt trong phụ gia vi nhũ thế hệ mới là phụ gia nano oxide sắt được lựa chọn trên cơ sở kế thừa các kết quả của Phòng Thí nghiệm trọng điểm công nghệ lọc, hóa dầu [107].

Phụ gia vi nhũ nano oxide sắt được điều chế theo qui trình ở mục 2.3.2. Sản phẩm có độ bền và kích thước hạt nhũ được mô tả bằng bảng 3.32.

Có thể thấy phụ gia các hạt nhũ kích thước khoảng 70 nm (hình 3.33), có độ bền tương đương với các mẫu trong các nghiên cứu trước đó [107]. Kích thước hạt nano oxide sắt cũng được xác định bằng kính hiển vi điện tử TEM

(Hình 3.33) cho thấy các hạt nano thu được có kích thước rất nhỏ, từ 2 - 5 nm được bao bọc bởi các giọt nhũ, các hạt ít có sự kết tụ.



**Hình 3.33. Ảnh TEM và phân bố kích thước hạt của mẫu của mẫu phụ gia chứa oxide sắt**

**Bảng 3.32. Độ bền và kích thước phụ gia nano oxide sắt**

Độ bền bảo quản	Kích thước trong phụ gia, nm	
	Thời điểm mới pha	Sau 1 tháng
Trong suốt sau 30 ngày	64	68

Một số tính chất cơ bản của mẫu phụ gia nano oxide kim loại được trình bày ở bảng 3.33.

**Bảng 3.33. Các tính chất của phụ gia chứa nano oxide sắt**

Nhiệt độ chớp cháy (°C)	Ăn mòn tấm đồng ở 50°C	Khối lượng riêng ở 15°C (g/ml)	Độ nhớt ở 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	Ngoại quan
63	1b	836	6,25	Màu nâu vàng, trong

### 3.2.3. Điều chế phụ gia vi nhũ thể hệ mới

Theo ý tưởng thực hiện đề tài luận án, để tăng hiệu quả tạo bề mặt xúc tác của phụ gia nano oxide sắt, lựa chọn lượng phụ gia nano oxide sắt pha với phụ gia vi nhũ nước trong dầu tỷ lệ lớn nhất có thể mà đảm bảo chất lượng theo

các đánh giá về quan sát ngoại quan và các tính chất cơ bản như kích thước hạt nhũ, ổn định, bảo quản.

Kết quả khảo sát được trình bày ở bảng 3.34. Đánh giá ngoại quan với các tỷ lệ của phụ gia thành phần ở chế độ bảo quản thường (đậy nắp kín để ở nhiệt độ phòng), bảo quản cấp và lão hóa cấp là bảo quản ở nhiệt độ cao  $45 \div 55^{\circ}\text{C}$ . Với một số tỷ lệ phối trộn, không xác định được kích thước hạt nhũ do giới hạn phát hiện, phân tích của máy đo kích thước hạt nhũ sử dụng trong đánh giá chất lượng phụ gia.

**Bảng 3.34. Đánh giá ngoại quan và kích thước hạt nhũ với các tỷ lệ khác nhau của các phụ gia trong phụ gia vi nhũ thể hệ mới**

Tỷ lệ theo thể tích phụ gia vi nhũ nước trong dầu / phụ gia nano oxide sắt	Ngoại quan	Kích thước hạt nhũ nước trong dầu DO sau khi pha (nm)	
		Thời điểm mới pha	Sau 2 tháng
1/0	Trong suốt, màu nâu đỏ	2	2
1/1	Đục, xuất hiện kết tủa nâu	Không xác định	Không xác định
2/1	Đục, xuất hiện kết tủa nâu sau 1 tuần bảo quản cấp	Không xác định	Không xác định
3/1	Trong suốt, màu nâu đỏ xuất hiện ít kết tủa nâu và đục sau 1,5 tuần bảo quản cấp, 4 tuần bảo quản thường	2	Không xác định
4/1	Trong suốt, màu nâu đỏ không xuất hiện kết tủa trong thời gian 4 tuần ở cả hai điều kiện bảo quản	3	3

Có thể thấy, ở tỉ lệ phối trộn phụ gia vi nhũ nước trong dầu và phụ gia vi nhũ chứa oxide sắt là 4/1 theo thể tích, hai hợp phần phụ gia hoàn toàn tương hợp và có độ bền bảo quản cao.

Do vậy, tỉ lệ phối trộn này được sử dụng để tạo hệ phụ gia hỗn hợp giữa phụ gia vi nhũ chứa nano oxide kim loại và phụ gia vi nhũ nước trong dầu và được đặt tên là phụ gia vi nhũ thế hệ mới.

Phụ gia vi nhũ thế hệ mới được điều chế theo phương pháp đã nêu ở mục 2.3.3. có các tính chất cơ bản được nêu ở bảng 3.35.

**Bảng 3.35. Kết quả xác định tính chất của phụ gia vi nhũ thế hệ mới**

STT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	Kết quả
1	Chớp cháy cốc kín	°C	TCVN 2693:2007	73,0
2	Độ nhớt ở 40°C	mm <sup>2</sup> /s	TCVN 3171:2011	42,13
3	Ăn mòn đồng ở 50°C	-	TCVN 2694:2007	1b
4	Khối lượng riêng ở 15°C	kg/m <sup>3</sup>	TCVN 6594:2007	927,2
5	Ngoại quan	-	TCVN 7759:2008	Màu nâu đỏ, sạch



**Hình 3.34. Hình ảnh các mẫu phụ gia hợp phần: Phụ gia vi nhũ chứa oxide sắt (a), phụ gia vi nhũ nước trong dầu (b) và phụ gia vi nhũ thế hệ mới (c)**

### 3.3. Đánh giá tính chất của phụ gia vi nhũ thể hệ mới

#### 3.3.1. Xác định tỉ lệ pha chế phụ gia vi nhũ thể hệ mới vào nhiên liệu dầu diesel

Tiêu chí lựa chọn tỷ lệ phụ gia pha trộn với nhiên liệu nhỏ nhất có thể mà vẫn đảm bảo phát huy được cơ chế vi nổ của phụ gia vi nhũ thể hệ mới và phù hợp với đánh giá ngoại quan và giới hạn phát hiện, phân tích của máy đo kích thước hạt nhũ sử dụng trong đánh giá chất lượng phụ gia.

Các kết quả nghiên cứu của tỉ lệ pha trộn phụ gia đến độ ổn định của hạt nhũ trong nhiên liệu tương tự theo phương pháp đã nêu ở mục 2.5.4, được trình bày ở bảng 3.36.

Với nhiên liệu pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới, hiệu quả tạo nhũ nước trong dầu từ 2-4 nm ở các tỷ lệ 1/8.000 tới 1/5.000, ổn định sau 1 tháng pha chế.

**Bảng 3.36. Ngoại quan và kích thước hạt nhũ nhiên liệu pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới với các tỷ lệ phối trộn khác nhau**

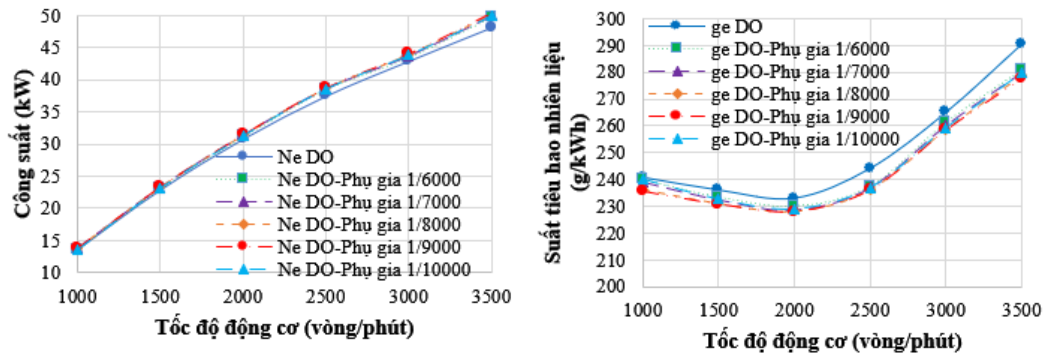
Tỷ lệ pha (v/v)	Ngoại quan	Kích thước hạt nhũ, nm
1/1.000	Trong suốt, xuất hiện vẩn đục sau 2 tuần ở điều kiện bảo quản cấp và 1 tháng ở điều kiện bảo quản thường	2
1/3.000	Trong suốt, xuất hiện vẩn đục sau 2,5 tuần ở điều kiện bảo quản cấp và 1 tháng ở điều kiện bảo quản thường	2
1/5.000	Trong suốt, không xuất hiện vẩn kết tụ sau thời gian bảo quản ở điều kiện khảo sát trong thời gian 1 tháng	3
1/6.000	Trong suốt, không xuất hiện vẩn kết tụ sau thời gian bảo quản ở điều kiện khảo sát trong thời gian 1 tháng	3
1/8.000	Trong suốt, không xuất hiện vẩn kết tụ sau thời gian bảo quản ở điều kiện khảo sát trong thời gian 1 tháng	3

Tỉ lệ thể tích pha chế nhỏ hơn 1/8.000 sẽ không được khảo sát trong khuôn khổ đề tài luận án này dựa trên các cơ sở khoa học sau:

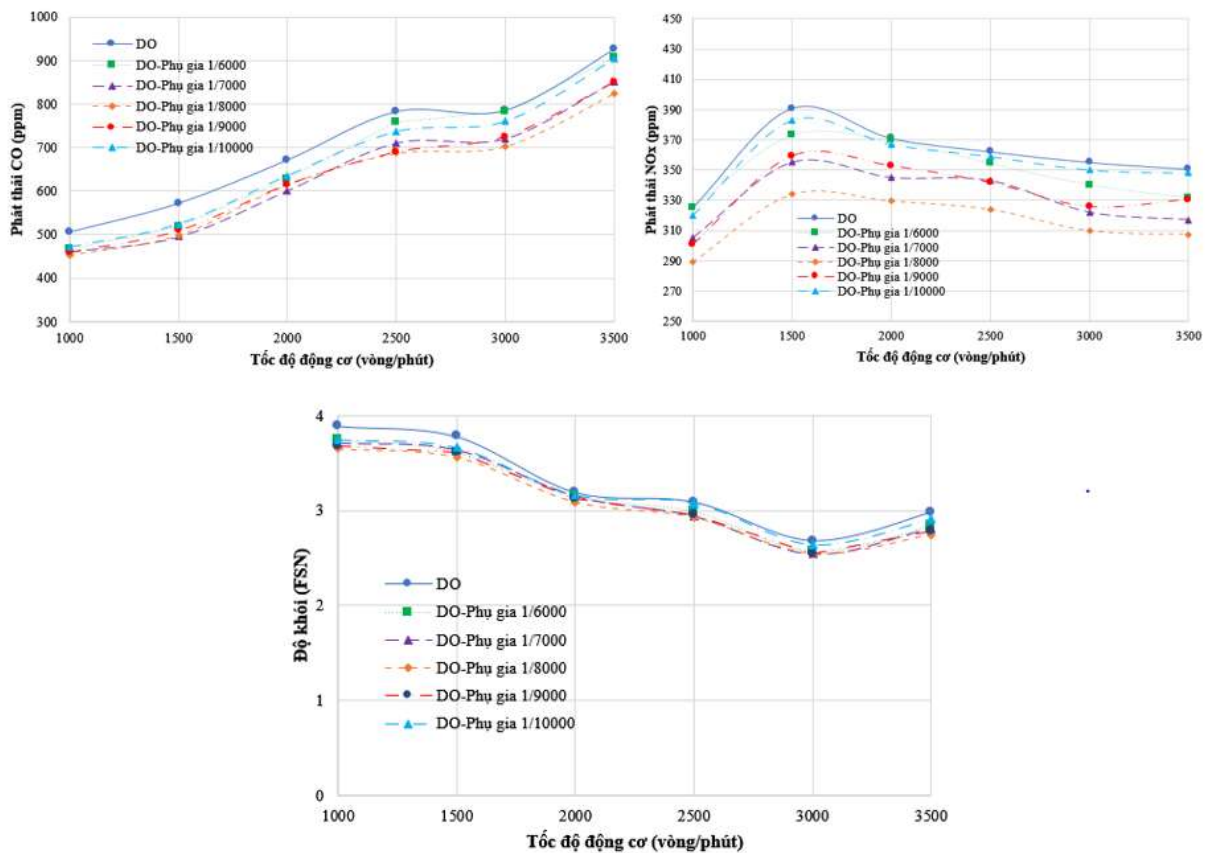
- Ở tỷ lệ nhỏ hơn 1/8000 không xác định được kích thước hạt nhũ do giới hạn phát hiện của thiết bị đo.



- Mặt khác, trên cơ sở xây dựng và tính toán mô hình mô phỏng của động cơ D4BB (động cơ thử nghiệm trên bộ thử trên phần mềm AVL-Boost khi sử dụng các loại nhiên liệu DO, DO pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới tỷ lệ 1/8.000 và các tỷ lệ lân cận (hình 3.35 và 3.36) và thực nghiệm (trình bày ở phần 3.3.4) với sự thay đổi trung bình nhỏ hơn 2,0%, đảm bảo đánh giá định hướng kết quả nghiên cứu.



**Hình 3.35. Mô phỏng hiệu quả giảm tiêu hao nhiên liệu và tăng công suất của các tỉ lệ pha chế phụ gia theo đường đặc tính ngoài**



**Hình 3.36. Mô phỏng phát thải của động cơ ở các tỉ lệ pha chế phụ gia theo đường đặc tính ngoài**

Khi mô phỏng động cơ sử dụng nhiên liệu pha phụ gia, thông số của mô hình cháy cần được hiệu chỉnh là tham số cháy, các hệ số phát thải  $\text{NO}_x$ , muội. Kết quả cho thấy động cơ sử dụng nhiên liệu pha phụ gia với tỷ lệ 1/8.000 có mức độ cải thiện cao hơn so với các tỷ lệ mô phỏng khác. Cụ thể với nhiên liệu diesel giá trị tham số cháy là 0,95, với nhiên liệu diesel pha phụ gia 1/8000 giá trị tham số cháy là 0,98. Điều này cho thấy nhiên liệu diesel pha phụ gia tác động tới quá trình cháy hiệu quả của nhiên liệu.

Kết quả mô phỏng đã thể hiện diễn biến quá trình cháy thông qua diễn biến áp suất trong xy lanh, ở tốc độ 2.000 vòng/phút có mômen lớn nhất là 147,1 Nm, và ở tốc độ thử nghiệm đạt công suất lớn nhất 3.500 vòng/phút, áp suất, tốc độ tỏa nhiệt, thể tích cháy... trong xy lanh của nhiên liệu DO-phụ gia 1/8.000 cải thiện hơn nhiên liệu với kết quả thay đổi <4,0%. Vì vậy động cơ sử dụng nhiên liệu pha phụ gia không gây ảnh hưởng tới vật liệu, kết cấu động cơ.

Theo kết quả mô phỏng cũng cho thấy, công suất động cơ có xu hướng tăng trong khi suất tiêu hao nhiên liệu lại giảm khi sử dụng diesel pha phụ gia vì nhũ thể hệ mới tỷ lệ 1/8.000. Theo đó, tính trung bình trên toàn dải tốc độ, công suất tăng trung bình 2,7%, suất tiêu hao nhiên liệu giảm 2,6%.

Các phát thải  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$  và độ khói đều giảm khi sử dụng nhiên liệu diesel pha phụ gia vì nhũ thể hệ mới tỷ lệ 1/8.000. Tính trung bình trên toàn dải tốc độ, độ giảm lần lượt là 10,8%, 12,1% và 5,5%.

Các kết quả này đã được trình bày trong luận án chuyên về cơ khí động lực của tác giả [122] thuộc cùng nhóm thực hiện nhiệm vụ khoa học công nghệ [107] với tác giả đề tài luận án này.

Với các kết quả trên đây, Luận án lựa chọn tỷ lệ phối trộn phụ gia với dầu DO là 1/8.000 là tỷ lệ dùng để phân tích thành phần, quy trình phối trộn, đánh giá chất lượng nhiên liệu pha phụ gia và tương thích vật liệu.

### **3.3.2 Đánh giá chất lượng diesel pha phụ gia**

Chất lượng của nhiên liệu diesel và nhiên liệu diesel pha phụ gia vì nhũ thể hệ mới phối trộn theo qui trình đã nêu ở mục 2.5.4 được đánh giá theo tiêu chuẩn TCVN 5689:2018. Phép đo được tiến hành tại Phòng thí nghiệm trọng

điểm Công nghệ lọc, hoá dầu và tại Phòng thử nghiệm Xăng Dầu Khí - Trung tâm Kỹ thuật Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng 1 (Quatest 1) - Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng (bảng 3.37).

**Bảng 3.37. Chỉ tiêu chất lượng, tính chất nhiên liệu dầu diesel thương mại và dầu diesel pha phụ gia vi nhũ thế hệ mới**

STT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp thử	TCVN 5689:2018	Mẫu DO	Mẫu DO pha phụ gia vi nhũ thế hệ mới
1	Hàm lượng lưu huỳnh	mg/kg	TCVN 7760:2013	≤ 500	213,0	204,1
2	Trị số Cetan	-	TCVN 7630:2013	≥ 50	55,3	55,3
3	Nhiệt độ cất tại 90% thể tích thu hồi	°C	TCVN 2698:2011	≤ 360	346,4	347,8
4	Điểm chớp cháy cốc kín	°C	TCVN 2693:2007	≥ 55	69,0	66,0
5	Độ nhớt động học ở 40°C	mm <sup>2</sup> /s	TCVN 3171:2011	2,0 ÷ 4,5	3,50	3,49
6	Cặn cacbon của 10% cặn chung cất	% khối lượng	TCVN 7865:2008	≤ 0,30	0,05	0,03
7	Điểm đông đặc	°C	TCVN 3753:2011	+3 ÷ +12	0	0
8	Hàm lượng tro	% khối	TCVN	≤ 0,01	0,005	0,005

		lượng	2690:2011			
9	Hàm lượng nước	mg/kg	TCVN 3182:2013	$\leq 200$	61,8	71,5
10	Tạp chất dạng hạt	mg/L	TCVN 2706:2008	$\leq 10$	2,2	2,6
11	Ăn mòn mảnh đồng ở 50°C	-	TCVN 2694:2007	Loại 1	1a	1a
12	Khối lượng riêng ở 15°C	kg/m <sup>3</sup>	TCVN 6594:2007	820 ÷ 860	839,6	839,6
13	Ngoại quan	-	TCVN 7759:2008	Sạch, trong, không có nước tự do và tạp chất	Màu vàng, sạch, trong	Màu vàng, sạch, trong

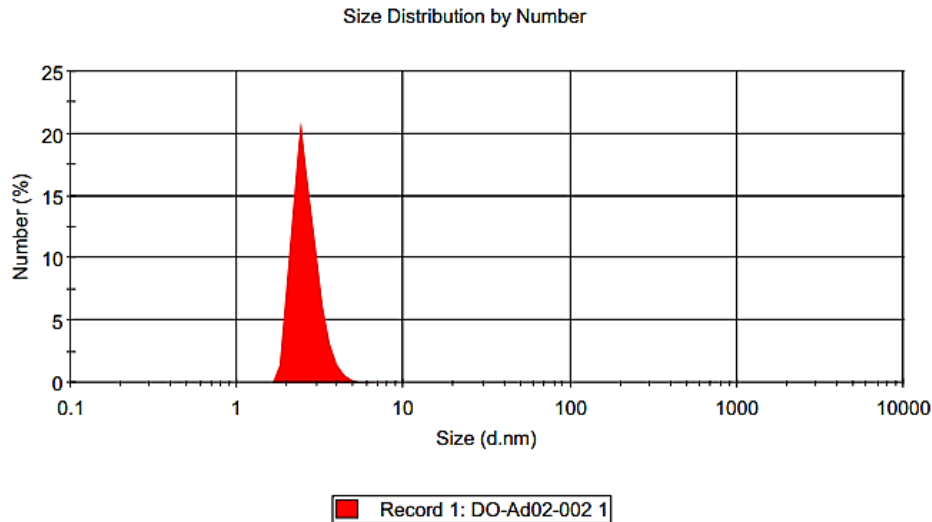
Ngoài ra, kết quả phân tích hàm lượng Fe-Mn (Bảng 3.38) cho thấy sự gia tăng của hàm lượng các kim loại này trong nhiên liệu pha phụ gia so với mẫu nhiên liệu không pha phụ gia. Điều này là dễ hiểu bởi thành phần phụ gia vi nhũ thể hệ mới có chứa nano oxide sắt. Mặc dù vậy, hàm lượng Fe-Mn vẫn rất nhỏ.

**Bảng 3.38. Hàm lượng Fe-Mn và hàm lượng nhựa thực tế của mẫu dầu DO có phụ gia và dầu DO**

Mẫu	Hàm lượng Fe-Mn (mg/l)	Hàm lượng nhựa thực tế (mg/100ml)
Dầu DO thương mại	0,113	2485,7
Dầu DO pha phụ gia	0,216	2578,7

Kết quả từ bảng 3.38 cũng cho thấy hàm lượng nhựa thực tế trong các mẫu thử nghiệm đều tương đương so với mẫu DO thương mại.

Như vậy, việc pha các phụ gia vi nhũ thể hệ mới vào dầu DO theo tỷ lệ thể tích 1/8000 không làm ảnh hưởng đáng kể đến các chỉ tiêu theo TCVN 5689:2018, hàm lượng Fe-Mn và hàm lượng nhựa thực tế của nhiên liệu. Kết quả đo kích thước trung bình của hạt nhũ nước trong dầu bằng phương pháp DLS là 3 nm (Hình 3.37).



**Hình 3.37. Dải phân bố kích thước hạt nhũ nước trong mẫu nhiên liệu pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới (tỷ lệ pha chế theo thể tích 1/8.000)**

Từ các kết quả trên cho thấy các chỉ tiêu chất lượng của mẫu nhiên liệu đã pha phụ gia hoàn toàn đáp ứng TCVN 5689:2018 và gần như tương đương với mẫu dầu DO không pha chế phụ gia.

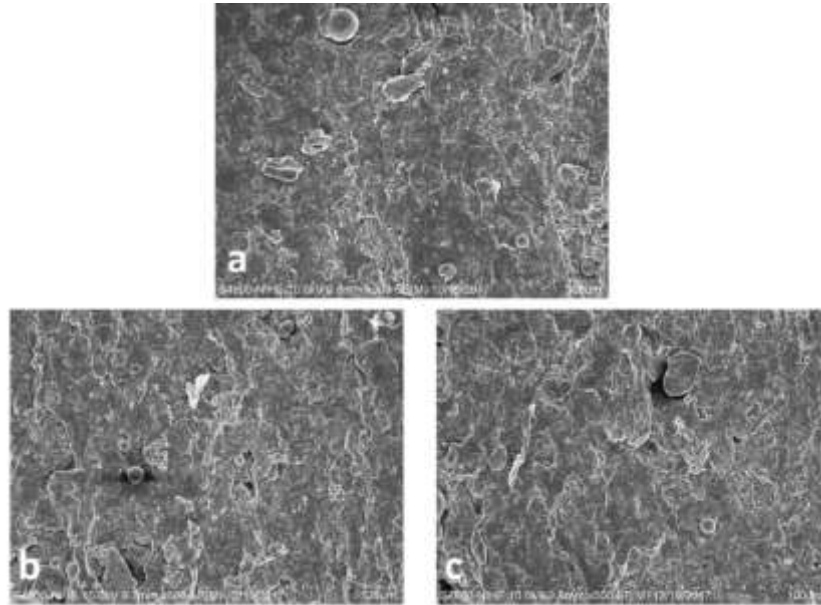
### ***3.3.3. Khảo sát khả năng tương thích đối với các chi tiết tiếp xúc trực tiếp với nhiên liệu của động cơ diesel của nhiên liệu dầu DO 0,05S pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới***

Các kết quả xác định chỉ tiêu ăn mòn tấm đồng của bản thân phụ gia vi nhũ thể hệ mới và nhiên liệu dầu DO pha phụ gia đều đạt loại 1, tức là mức độ ăn mòn thấp. Tuy nhiên cần kiểm chứng khả năng tương thích của nhiên liệu pha phụ gia đối với các chi tiết tiếp xúc trực tiếp với nhiên liệu của động cơ diesel, chế tạo bằng vật liệu phi kim, kim loại.

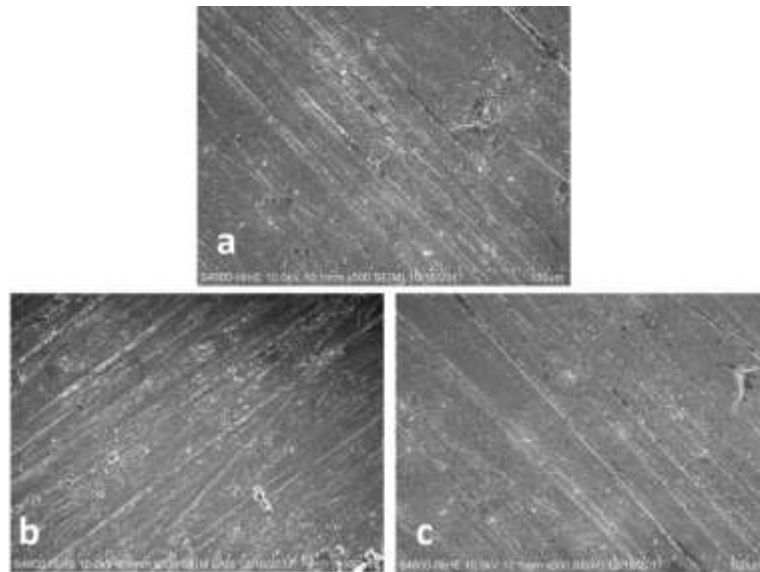
Ảnh SEM ở độ phóng đại 500 lần (hình 3.38 và 3.39) của các mẫu nghiên cứu cho thấy không có sự khác biệt về hình thái bề mặt của vật liệu ban

đầu và vật liệu ngâm trong nhiên liệu có phụ gia và không có phụ gia sau quá trình thử nghiệm.

Từ bảng 3.39 trình bày biến đổi khối lượng cũng cho thấy không có biến đổi đáng kể nào về mặt khối lượng của các mẫu khảo sát. Các mẫu gioăng cao su có sự tăng nhẹ khối lượng do trương nở tuy nhiên biến đổi này là không đáng kể và tương đương giữa hai mẫu khảo sát.



**Hình 3.38. Ảnh SEM hình thái bề mặt của mẫu gioăng làm kín được ngâm trong: a) mẫu ban đầu b) mẫu DO không có phụ gia và c) mẫu DO pha phụ gia**



**Hình 3.39. Ảnh SEM hình thái bề mặt của mẫu piston bơm cao áp được ngâm trong: a) mẫu ban đầu, b) mẫu DO không có phụ gia và c) mẫu DO pha phụ gia**

**Bảng 3.39. Biến đổi khối lượng của các mẫu nghiên cứu**

TT	Tên chi tiết	Mô tả	Dầu DO không pha phụ gia			Dầu DO pha phụ gia Vi nhũ thể hệ mới		
			Ban đầu	Sau 60 ngày	%	Ban đầu	Sau 60 ngày	%
1	Piston bơm cao áp	Hộp kim	40,2848	40,2847	-0,00	40,2652	40,2654	+0,00
2	Gioăng làm kín	Cao su	6,7169	6,7218	+0,073	7,0304	7,0349	+0,06

### 3.4. Khảo sát hoạt tính của phụ gia vi nhũ thể hệ mới

#### 3.4.1. Thử nghiệm nhiên liệu pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới trên bộ thử

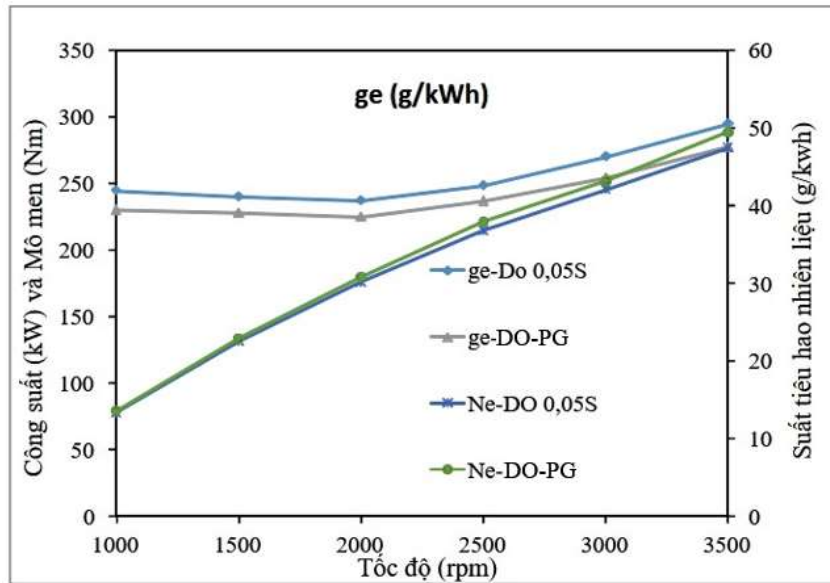
Các thử nghiệm này được thực hiện tại Trung tâm nghiên cứu Động cơ, nhiên liệu và khí thải, Viện Cơ khí động lực - Đại học Bách khoa Hà Nội theo qui trình đã nêu ở mục 2.7.

##### 3.4.1.1. Kết quả thử nghiệm công suất, mômen và tiêu hao nhiên liệu và phát thải theo đường đặc tính ngoài (100% tay ga)

Hình 3.40 chỉ ra công suất và suất tiêu hao nhiên liệu của động cơ D4DB theo đặc tính ngoài khi sử dụng nhiên liệu diesel DO 0,05S, DO pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới, kết quả cho thấy khi sử dụng với hai loại nhiên liệu, công suất và suất tiêu hao nhiên liệu có cùng xu hướng.

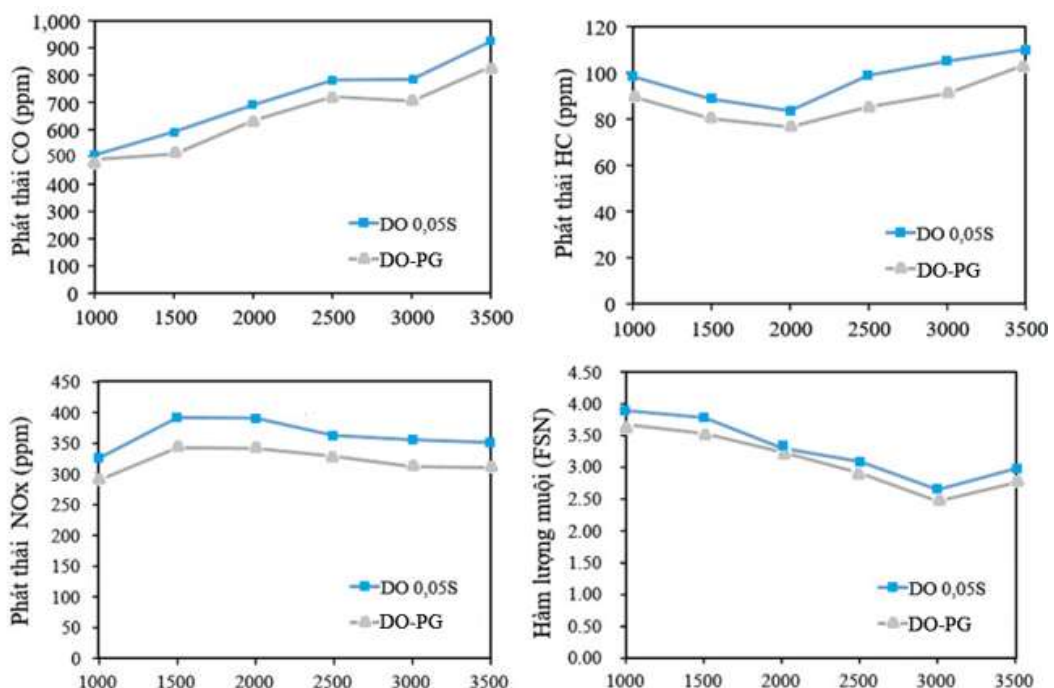
Khi tăng tốc, công suất động cơ tăng, suất tiêu hao nhiên liệu giảm đến tốc độ 2.000 vòng/phút, tiếp tục tăng tốc độ, suất tiêu hao nhiên liệu giảm. Khi sử dụng nhiên liệu pha phụ gia DO pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới, công suất động cơ cao hơn so với nhiên liệu diesel, trong khi tiêu hao nhiên liệu thấp hơn.

Tính trung bình trên toàn dải tốc độ, khi sử dụng nhiên liệu pha phụ gia, công suất động cơ tăng 2,60%, suất tiêu hao nhiên liệu giảm 5,47%.



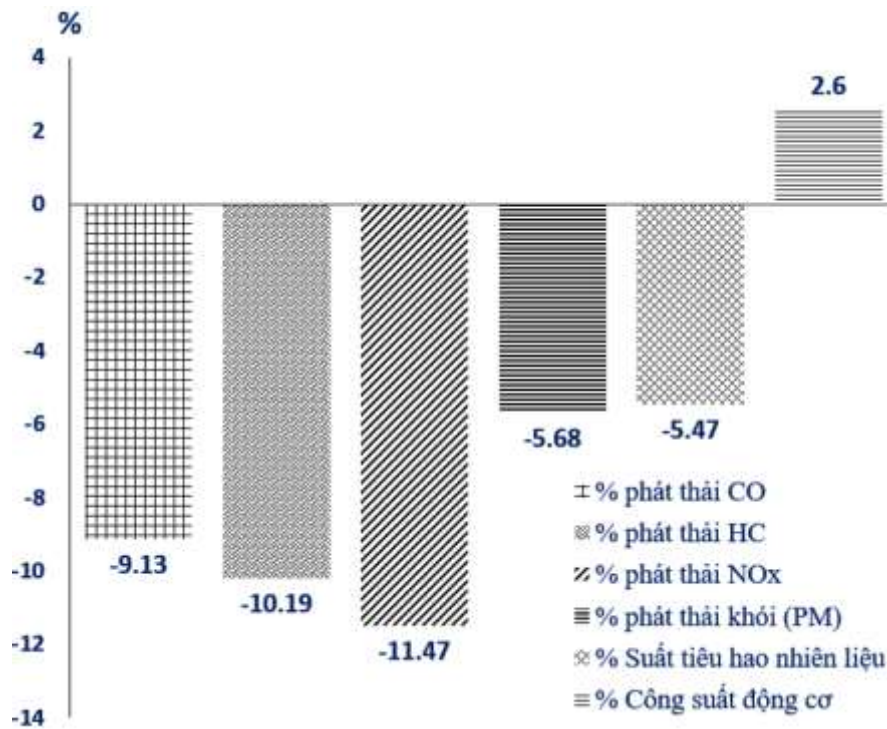
**Hình 3.40. Kết quả đo công suất và suất tiêu hao nhiên liệu theo đường đặc tính ngoài**

Hình 3.41 chỉ ra đặc tính phát thải của động cơ theo đặc tính ngoài khi sử dụng nhiên liệu diesel DO 0,05S và DO pha phụ gia vì nhũ thể hệ mới. Kết quả cho thấy đặc tính phát thải có chung xu hướng. Khi tăng tốc độ động cơ thành phần CO có xu hướng tăng dần, NO<sub>x</sub> tăng sau đó giảm, thành phần muội và HC có xu hướng giảm dần sau đó tăng.



**Hình 3.41. Kết quả đo phát thải CO, HC, NO<sub>x</sub> theo đường đặc tính ngoài**



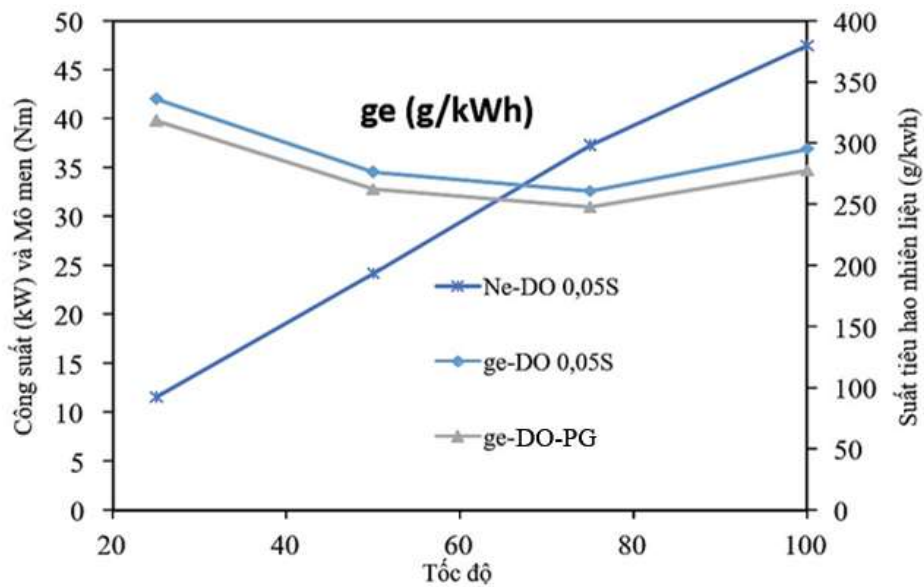


**Hình 3.42. Sự thay đổi công suất, suất tiêu hao nhiên liệu và phát thải của động cơ khi sử dụng diesel pha phụ gia so với diesel thông thường theo đường đặc tính tốc độ**

Khi sử dụng nhiên liệu pha phụ gia, các thành phần khí phát thải CO, NO<sub>x</sub>, HC và muội than có xu hướng thấp hơn so với nhiên liệu diesel DO 0,05S, trung bình trên toàn dải tốc độ, khi sử dụng nhiên liệu pha phụ gia CO giảm 9,13%, HC giảm 10,19%, NO<sub>x</sub> giảm 11,47%, độ khói giảm 5,68% (hình 3.42).

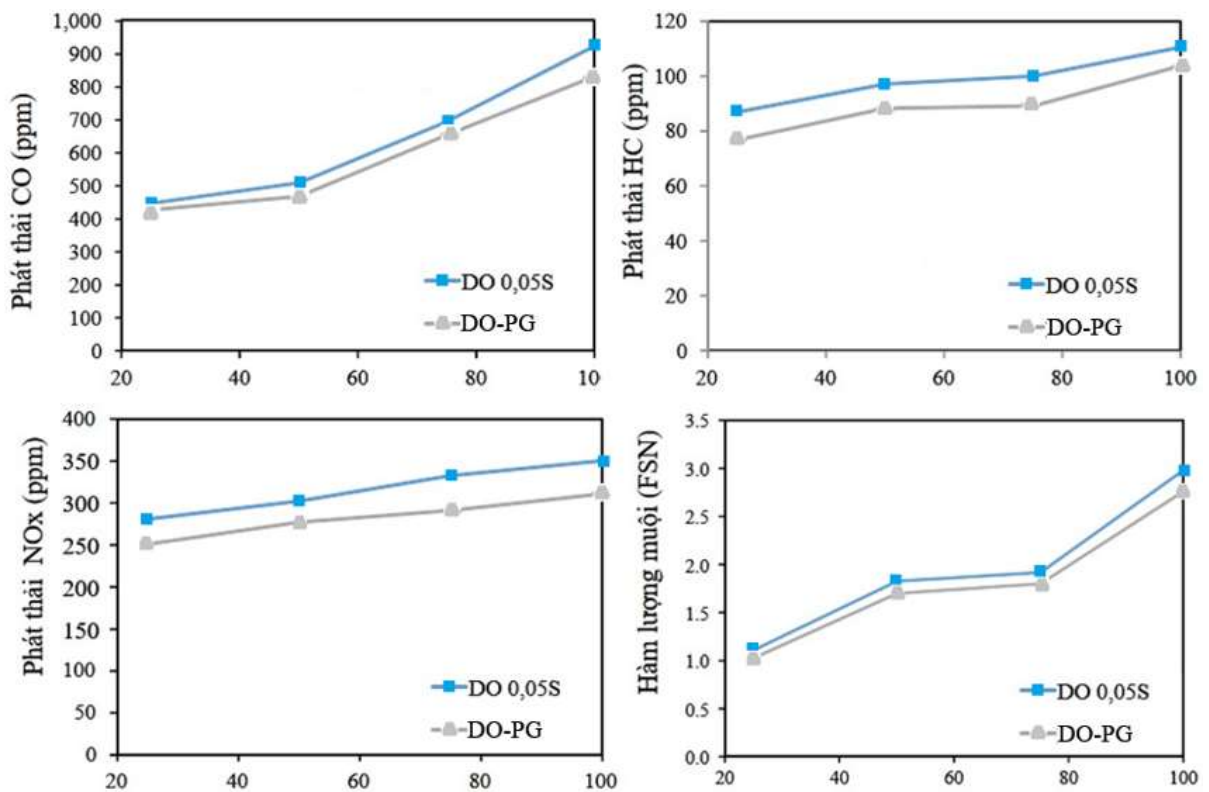
#### 3.4.1.2. Kết quả thử nghiệm công suất, mômen và tiêu hao nhiên liệu và phát thải theo đường đặc tính tải

Hình 3.43 chỉ ra đặc tính công suất và suất tiêu hao nhiên liệu theo đường đặc tính tải, khi sử dụng nhiên liệu diesel DO 0,05S và DO pha phụ gia vì nhũ thể hệ mới tại 3.500 vòng/phút, cho thấy công suất động cơ tăng khi tăng tải. Khi sử dụng nhiên liệu diesel và diesel pha phụ gia, suất tiêu hao nhiên liệu có cùng xu hướng. Khi tăng tải, suất tiêu hao nhiên liệu giảm sau đó tăng. Cụ thể, khi sử dụng nhiên liệu diesel pha phụ gia, suất tiêu hao nhiên liệu thấp hơn so với diesel DO 0,05S là 5,10%.

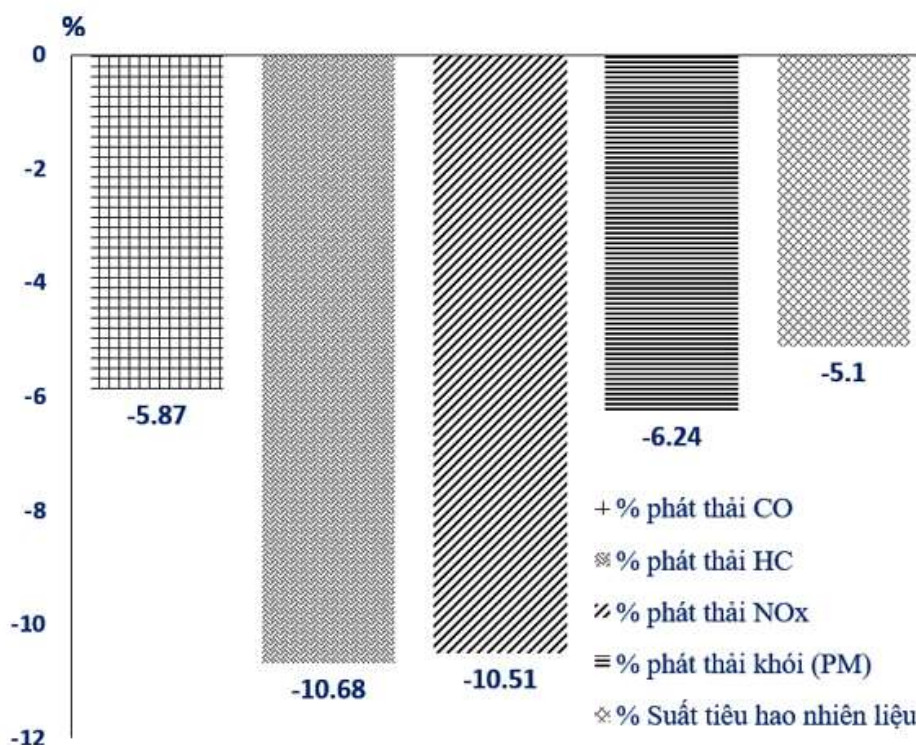


**Hình 3.43. Kết quả đo công suất và suất tiêu hao nhiên liệu theo đường đặc tính tải**

Hình 3.44 cũng chỉ ra đặc tính phát thải CO, HC, NO<sub>x</sub> và muội của động cơ theo đường đặc tính tải với nhiên liệu diesel DO 0,05S và DO pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới, kết quả cho thấy khi tăng tải, thành phần phát thải CO, HC, NO<sub>x</sub> và muội có xu hướng tăng.



**Hình 3.44. Sự thay đổi công suất, suất tiêu hao nhiên liệu và phát thải của động cơ khi sử dụng diesel pha phụ gia so với diesel thông thường theo đường đặc tính tải**

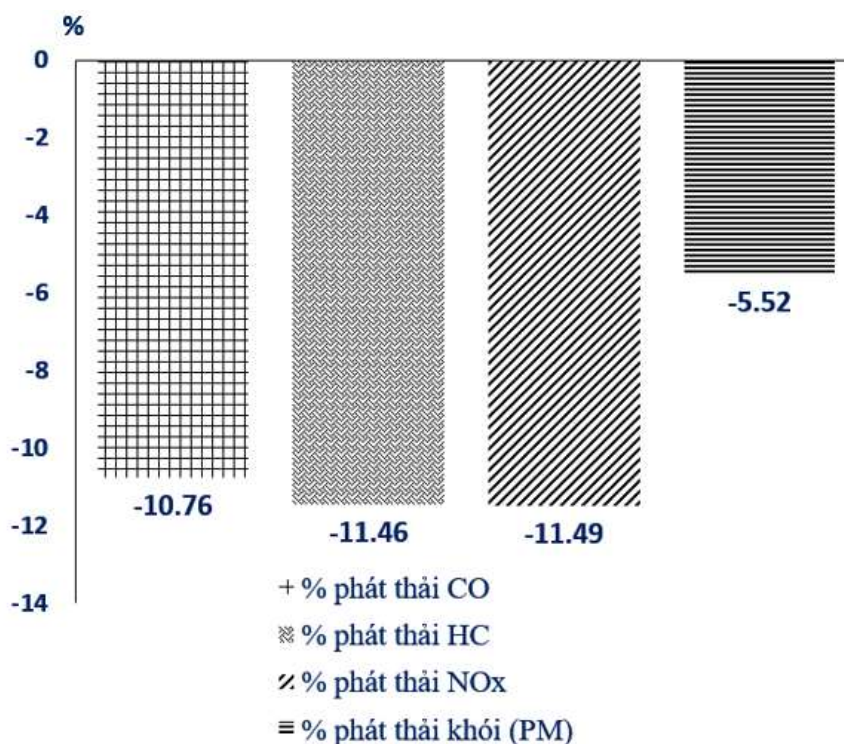


**Hình 3.45. Sự thay đổi công suất, suất tiêu hao nhiên liệu và phát thải của động cơ khi sử dụng diesel pha phụ gia so với diesel thông thường theo đường đặc tính tải tại 3.500 vòng/phút**

Khi sử dụng DO pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới, thành phần phát thải CO, HC, NO<sub>x</sub> và muội đều thấp hơn so với khi sử dụng DO 0,05S. Trung bình khi sử dụng nhiên liệu pha phụ gia, thành phần phát thải CO giảm 5,87%, thành phần HC giảm 10,68%, thành phần NO<sub>x</sub> giảm 10,51%, hàm lượng muội giảm 6,24% (hình 3.45).

#### 3.4.1.3. Kết quả thử nghiệm theo chu trình ECE R49

Hình 3.46 chỉ ra sự thay đổi phát thải CO, HC, NO<sub>x</sub> và PM của động cơ sử dụng nhiên liệu DO pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới so với dầu diesel DO 0,05S khi thử nghiệm theo chu trình ECE R49. Kết quả cho thấy khi sử dụng nhiên liệu pha phụ gia, thành phần phát thải CO, HC, NO<sub>x</sub> và PM đều giảm so với khi sử dụng nhiên liệu diesel DO 0,05S. Cụ thể, CO giảm 10,76%, HC giảm 11,46%, NO<sub>x</sub> giảm 11,19%, PM giảm 5,52%.



**Hình 3.46. Sự thay đổi phát thải CO, HC, NO<sub>x</sub> và PM của DO pha phụ gia so với DO-0,05S theo chu trình ECER 49**

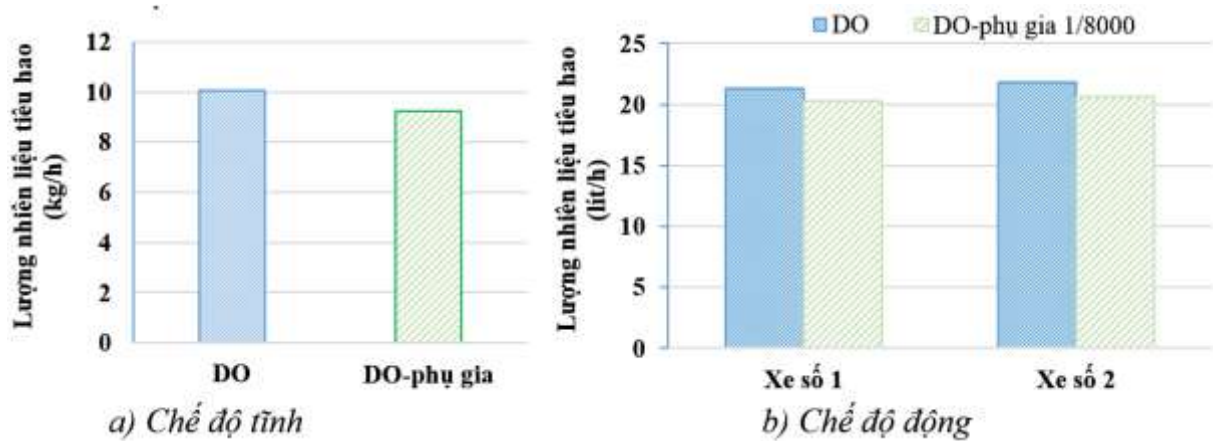
### 3.4.2. Thử nghiệm phụ gia vi nhũ thể hệ mới trên xe tải khai thác mỏ

Thử nghiệm hiện trường được tiến hành theo các điều kiện đã nêu ở mục 2.8.1.

#### 3.4.2.1. Xác định tiêu hao nhiên liệu

Kết quả đo lường nhiên liệu tiêu hao khi sử dụng nhiên liệu không phụ gia và có phụ gia trong 4 giờ ở chế độ tĩnh và kết quả đo lường nhiên liệu tiêu hao của 2 xe tải CAT 769D ở chế độ động khi sử dụng nhiên liệu DO và DO pha phụ gia cho thấy, ở chế độ tĩnh, lượng nhiên liệu tiêu hao khi chạy nhiên liệu DO pha phụ gia giảm 8,2% so với trường hợp sử dụng nhiên liệu DO (hình 3.47a).

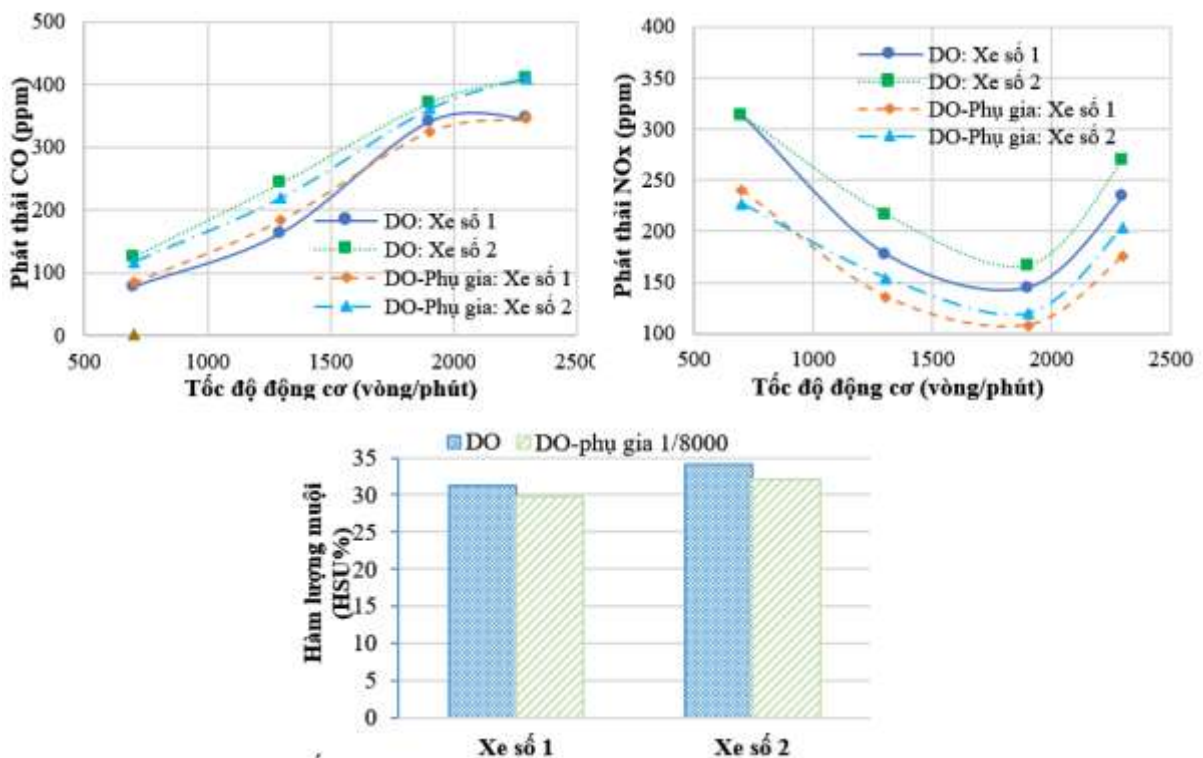
Ở chế độ động, lượng nhiên liệu tiêu hao khi chạy nhiên liệu DO pha phụ gia giảm trên xe số 1 và số 2 lần lượt là 4,7% và 5,3% so với trường hợp sử dụng nhiên liệu DO (hình 3.47b).



**Hình 3.47. Kết quả thử nghiệm đo lượng nhiên liệu tiêu hao**

### 3.4.2.2. Kết quả thử nghiệm đo phát thải

Kết quả đo các phát thải CO, NO<sub>x</sub>, độ khói của 2 xe tải CAT 769D sau mỗi chuyến vận chuyển ở chế độ động với các tốc độ khác nhau khi sử dụng nhiên liệu DO và DO pha phụ gia được thể hiện trên hình 3.48.



**Hình 3.48. Kết quả thử nghiệm đo phát thải trên ô tô tải**

Về phát thải CO, khi sử dụng nhiên liệu có phụ gia trên xe số 1 ở các mức tốc độ thấp (700 vòng/phút và 1300 vòng/phút), lượng CO tăng tương ứng là 9,1% và 12,9%. Ở tốc độ lớn nhất (2300 vòng/phút), mức độ phát thải CO của cả hai xe là tương đương nhau và gần bằng với mức phát thải khi sử dụng nhiên

liệu không pha phụ gia. Với xe số 1, ở tốc độ 1900 vòng/phút, mức phát thải CO giảm 4,7% khi sử dụng nhiên liệu pha phụ gia. Đối với xe số 2, ngoại trừ điểm thử nghiệm ở tốc độ lớn nhất đã nhắc đến ở trên, ở các tốc độ 700, 1300 và 1900 vòng/phút, mức giảm phát thải CO đạt tương ứng là 6,3%, 9,5% và 2,4% so với khi sử dụng nhiên liệu có pha phụ gia. Lấy trung bình trên toàn dải tốc độ, mức độ giảm CO đạt 3,4%, trong khoảng tốc độ khảo sát.

Trong khi đó, phát thải  $\text{NO}_x$  của cả hai xe, trong trường hợp sử dụng nhiên liệu có pha phụ gia, được cải thiện rõ rệt. Ở tất cả các chế độ thử, trung bình mức giảm  $\text{NO}_x$  ở cả hai xe đều khá cao, cụ thể: 23,8% đối với xe số 1 và 26,9% đối với xe số 2.

Độ khói trên cả hai xe sử dụng nhiên liệu có pha phụ gia đều giảm hơn so với hai xe không sử dụng phụ gia. Ở tốc độ 2.300 vòng/phút, mức giảm của xe số 1 là 4,5%, xe số 2 là 5,6%.

Với các kết quả ở phần 3.3.5, nhận thấy khi sử dụng phụ gia ở tỉ lệ thể tích pha chế khảo sát 1/8.000 (v.v) lượng nhiên liệu tiêu hao và hầu hết các phát thải thấp hơn so với ô tô khi không sử dụng phụ gia. Với lượng nhiên liệu tiêu hao, ở chế độ tĩnh giảm 8,2%, ở chế độ động tính trung bình trên 2 ô tô giảm 5,0%. Với các phát thải CO,  $\text{NO}_x$  và độ khói mức giảm lần lượt 1,1%, 25,3% và 5,0%.

Ngoài ra, sau khi sử dụng phụ gia, động cơ vẫn làm việc tốt và ổn định.

### **3.5. Đề xuất cơ chế hoạt động của phụ gia vi nhũ thể hệ mới**

Hiệu quả thu được của phụ gia thu được nhờ sự kết hợp của hai cơ chế tương ứng với hai phụ gia hợp phần. Trong đó, phụ gia vi nhũ nước trong dầu khi phụ gia được pha vào dầu diesel, nó có thể nhanh chóng phân tán và tạo ra những những giọt nước hình cầu bền, có đường kính dưới 10 nm, mỗi giọt được bao bọc bởi một màng chất hoạt động bề mặt có tính đàn hồi cao. Hỗn hợp này bền về mặt nhiệt động nhờ chuyển động Brown. Khi nhiên liệu được phun vào buồng đốt động cơ, mỗi “giọt sương” nhiên liệu, kích cỡ 60 - 100 micro mét đã chứa trong nó hàng vạn “giọt nước hình cầu” như đã nói ở trên. Dưới tác dụng

của lực nén và nhiệt độ cao trong buồng đốt, các hạt nước nano, lúc này có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của nó, lập tức hóa hơi, làm vỡ vụn các “giọt sương” nhiên liệu thành các tiểu phân có kích thước siêu nhỏ ở cấp độ nano mét. Quá trình này, tuân theo cơ chế “vi nổ” đã trình bày ở phần tổng quan, đã tạo nên sự trộn lẫn đặc biệt tốt giữa không khí và hỗn hợp nhiên liệu, làm cho quá trình nguyên tử hóa nhiên liệu có hiệu quả hơn dẫn đến làm tăng khả năng cháy. Vì thế, công suất động cơ tăng lên và suất tiêu thụ nhiên liệu được cải thiện.

Hơn nữa, khi hiện tượng vi nổ của các giọt nước xảy ra, tác động vào bề mặt của các cặn lắng đọng trong buồng đốt sẽ có tác dụng làm sạch buồng đốt bởi vì các lắng đọng trước tiên bị bẻ gãy và sau đó sẽ phân hủy. Trong khi các hạt vi nhũ lập tức được phân tán đồng đều trong toàn bộ khối nhiên liệu, sẽ tạo nên các hạt vi nhũ chứa nano oxide kim loại có kích cỡ chỉ vài nano mét. Các hạt nano oxide kim loại của hệ phụ gia có khả năng xúc tác cho quá trình oxy hóa hoàn toàn các hydrocarbon có mặt trong nhiên liệu trong quá trình đốt cháy nhiên liệu. Bên cạnh đó, các hạt nano oxide kim loại có mặt trong nhiên liệu lỏng sẽ tạo ra một bề mặt xúc tác có khả năng cung cấp oxy cho quá trình đốt cháy, làm cho quá trình cháy diễn ra thuận lợi và triệt để hơn. Nhờ vậy, hiệu suất tiêu thụ nhiên liệu sẽ giảm đi, các chất ô nhiễm sinh ra từ quá trình đốt cháy không hoàn toàn nhiên liệu (muội, CO, HC chưa cháy hết) sẽ giảm đi đáng kể.

## KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu tổng hợp thành công các hợp chất HDBM phù hợp để chế tạo phụ gia vi nhũ thể hệ mới, bao gồm :

+ Quá trình tổng hợp chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa, từ methyl ester dầu dừa, diethanolamine và ethylene oxide, bao gồm hai công đoạn, công đoạn chuyển hóa methyl ester dầu dừa và diethanolamine thành diethanolamide dầu dừa và công đoạn ethoxyl hóa diethanolamide dầu dừa thành diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa với các điều kiện tối ưu : tỷ lệ mol amine:ester=1,6, nhiệt độ 154°C, thời gian 6 giờ. Ở các điều kiện này, thu được hiệu suất sản phẩm trên 91%. Hàm lượng diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa trong sản phẩm đạt trên 99%. Sản phẩm ethoxyl hóa thu được có chứa số nhóm ethylene oxide từ 1 - 16 (tập trung trong khoảng 8). Khoảng giá trị HLB của sản phẩm là 6 - 8.

+ Quá trình tổng hợp chất HDBM hydroxyethyl imidazoline acid béo từ dầu tall từ N-(2-Hydroxyethyl)ethylenediamine và acid béo từ dầu tall với điều kiện tối ưu : Tỷ lệ mol amine:acid = 1,8, nhiệt độ giai đoạn 1 là 140°C trong 6h và giai đoạn 2 là 250°C, 5 mmHg trong 2 giờ. Ở các điều kiện này, thu được sản phẩm có màu vàng nâu, có các đặc trưng tính chất của hợp chất hydroxyethyl imidazoline, hiệu suất đạt trên 92%.

+ Tổng hợp HDBM polyethylene glycol ester của acid béo bằng phản ứng ester hóa chéo giữa methyl oleate và polyethylene glycol sử dụng xúc tác MgO và xúc tác hydrotalcite đã xử lý nhiệt ở điều kiện: Tỷ lệ mol methyl oleate:PEG = 2/3, áp suất giảm ở 0,1 atm, hàm lượng xúc tác 5% khối lượng nguyên liệu, nhiệt độ phản ứng 180°C trong 100 phút. Chất HDBM này có khả năng ổn định hệ vi nhũ trong phụ gia vi nhũ đảo khi kết hợp với 2 chất HDBM đã điều chế ở trên.

2. Đã nghiên cứu điều chế thành công phụ gia vi nhũ thể hệ mới gồm thành phần phụ gia vi nhũ nước trong dầu được phân tán ở cấp độ nano bằng cách sử dụng sử dụng hỗn hợp 3 chất HDBM (diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa, hydroxyethyl imidazoline acid béo từ dầu tall và polyethylene glycol ester



của acid béo) và phương pháp phân tán siêu âm công suất lớn và thành phần phụ gia nano oxide sắt, theo tỉ lệ phụ gia vi nhũ nước trong dầu và phụ gia vi nhũ nano oxide kim loại là 4/1 theo thể tích. Phụ gia vi nhũ thể hệ mới cho hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu trên bộ thử là 5,1% ở chế độ toàn tải và giảm phát thải CO là 10,76%, HC đạt 11,46%, NO<sub>x</sub> đạt 11,19% và PM đạt 5,52%, theo chu trình ECER 49 ở tỉ lệ pha chế thấp 1/8.000 theo thể tích với kích thước hạt vi nhũ trong nhiên liệu đạt 2-4 nm, không làm ảnh hưởng đến các tính chất cơ bản của nhiên liệu theo TCVN 5689:2018 và các chi tiết tiếp xúc trực tiếp với nhiên liệu của động cơ.

3. Đã thử nghiệm ứng dụng phụ gia vi nhũ trên đối tượng xe khai thác mỏ và thu được các kết quả giảm tiêu hao nhiên liệu, giảm phát thải khả quan, phù hợp với kết quả nghiên cứu trên bộ thử.

4. Đã đề xuất được cơ chế hoạt động của phụ gia vi nhũ thể hệ mới dựa trên sự kết hợp hiện tượng vi nổ và xúc tác nano dị thể trong việc tăng cường hiệu quả cháy của nhiên liệu diesel, giảm phát thải khí độc hại và muội.

## CÁC ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN

✓ Đã nghiên cứu tổng hợp thành công các hợp chất HDBM phù hợp để chế tạo phụ gia vi nhũ thể hệ mới, bao gồm : Tổng hợp chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa chứa số nhóm ethylene oxide tập trung trong khoảng 8. Khoảng giá trị HLB của sản phẩm là 6 - 8; Tổng hợp chất HDBM hydroxyethyl imidazoline acid béo từ dầu tall, với khoảng HLB từ 8-10; Tổng hợp polyethylene glycol ester (PEG) của acid béo bằng phản ứng ester hóa chéo giữa methyl oleate và polyethylene glycol sử dụng xúc tác MgO và xúc tác hydrotalcite. Chất HDBM này có khả năng ổn định hệ vi nhũ trong phụ gia vi nhũ đảo khi kết hợp với 2 chất HDBM đã điều chế ở trên.

✓ Đã nghiên cứu điều chế thành công phụ gia vi nhũ thể hệ mới gồm thành phần phụ gia vi nhũ nước trong dầu được phân tán ở cấp độ nano bằng cách sử dụng sử dụng hỗn hợp 3 chất HDBM (diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa, hydroxyethyl imidazoline acid béo từ dầu tall và polyethylene glycol ester của acid béo) và phương pháp phân tán siêu âm công suất lớn và thành phần phụ gia nano oxide sắt, theo tỉ lệ phụ gia vi nhũ nước trong dầu và phụ gia vi nhũ nano oxide kim loại là 4/1 theo thể tích. Phụ gia vi nhũ thể hệ mới cho hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu trên bộ thử là 5,1% ở chế độ toàn tải và giảm phát thải CO là 10,76%, HC đạt 11,46%, NO<sub>x</sub> đạt 11,19% và PM đạt 5,52%, theo chu trình ECER 49 ở tỉ lệ pha chế thấp 1/8.000 theo thể tích với kích thước hạt vi nhũ trong nhiên liệu đạt 2-4 nm, không làm ảnh hưởng đến các tính chất cơ bản của nhiên liệu theo TCVN 5689:2018 và các chi tiết tiếp xúc trực tiếp với nhiên liệu của động cơ.

✓ Đã đề xuất được cơ chế hoạt động của phụ gia vi nhũ thể hệ mới dựa trên sự kết hợp hiện tượng vi nổ và xúc tác nano dị thể trong việc tăng cường hiệu quả cháy của nhiên liệu diesel, giảm phát thải khí độc hại và muội.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

### • Bài báo khoa học

1. **Bùi Duy Hùng**, Vũ Thị Thu Hà, Phạm Thị Nam Bình, “*Tối ưu hóa quá trình tổng hợp chất hoạt động bề mặt trên cơ sở diethanolamide sử dụng phần mềm Modde 5.0*” Tạp chí Hóa học, 5e12 (55), trang 262–267, 2017.

2. **Bùi Duy Hùng**, Phạm Thị Nam Bình, Vũ Thị Thu Hà, Dương Quang Thắng, “*Optimization of the synthesis of amidoamine-based surfactant*”, Vietnam Journal of Chemistry, T.56 (2), trang 156-161, 2018.

3. **Bùi Duy Hùng**, Trần Thị Thanh Hằng, Phạm Thị Nam Bình, Phạm Anh Tài, Trần Thị Như Mai, Vũ Thị Thu Hà, “*Nghiên cứu phản ứng ester hóa chéo của polyethylene glycol và methyl oleate sử dụng xúc tác hydrotalcite đã xử lý nhiệt*” Tạp chí Hóa học, T.56 (3), trang 380-384, 2018.

4. **Bùi Duy Hùng**, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Hữu Tuấn, Phạm Hữu Tuyền, “*Nghiên cứu đánh giá đặc tính và hiệu quả của nhiên liệu diesel pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới, Phần 1: Đặc tính của nhiên liệu diesel pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới*”, Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, Tập 4 (44), trang 27-30, 2018.

5. **Bùi Duy Hùng**, Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Hữu Tuấn, Phạm Hữu Tuyền, “*Nghiên cứu đánh giá đặc tính và hiệu quả của nhiên liệu diesel pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới, Phần 2: Nghiên cứu đánh giá hiệu quả của nhiên liệu diesel pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới đối với tính năng và hiệu quả giảm phát thải của động cơ*”, Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, Tập 1 (45), trang 5-8, 2019.

6. Vũ Thị Thu Hà, Nguyễn Văn Chúc, Cao Thị Thúy, Nguyễn Thanh Hải, Phạm Hữu Tuyền, **Bùi Duy Hùng**, “*Đánh giá tính chất và hiệu quả của phụ gia nhiên liệu diesel trên cơ sở nano oxide sắt chứa trong hạt vi nhũ nước trong dầu*”, Tạp chí Hóa học và Ứng Dụng, số 1 (45), trang 20-23, và 77, 2019.

### • Sở hữu trí tuệ

1. Vũ Thị Thu Hà, **Bùi Duy Hùng**, Nguyễn Thị Bảy, Trần Công Lý, “*Phụ gia hỗn hợp dùng cho nhiên liệu, phương pháp sản xuất và phương pháp pha phụ gia hỗn hợp này vào nhiên liệu*”, Bằng độc quyền Sáng chế 20902, Quyết định số 24052/QĐ-SHTT ngày 02/04/2019.

• **Hội thảo khoa học**

1. **Bùi Duy Hùng**, Vũ Thị Thu Hà, Phạm Thị Nam Bình, “*Tối ưu hóa quá trình tổng hợp chất hoạt động bề mặt trên cơ sở diethanolamide sử dụng phần mềm Modde 5.0*” Tạp chí Hóa học, 5e12 (55), trang 262–267, 2017, đã nêu ở trên, trong khuôn khổ Hội nghị Khoa học và Công nghệ hóa học cho phát triển bền vững, 2018.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. C. Linand K.Wang, The fuel properties of three-phase emulsions as an alternative fuel for diesel engines, *Fuel*, vol. 82, 1367–1375, 2003.
2. L.Xing-Cai, Y.Jian-Guang, Z. Wu-Gao, and H.Zhen, Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol-diesel blend fuel, *Fuel*, vol. 83, 2013–2020, 2004.
3. Steffens, Dirk, VDI, Germany, Market overview on exhaust gas treatment solutions for diesel engines in commercial vehicles for meeting current and upcoming emission legislation in the European Union, commercial vehicles, emission, SCR, EGR, *European market overview*, 2006.
4. Baines, Nicholas C. (2005). Fundamentals of Turbocharging. *Concepts ETI*. ISBN 0-933283-14-8, 2005.
5. EnggStaff, Common Rail Direct Injection or CRDI System: working, advantages, *EnggStudy*, 2019.
6. G.A. Castro, M.G. Echegarrua, M.A. Perez, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 108, 325–332, 2008.
7. R. Moreno-Tost, M.L.M. Oliveira, D. Eliche-Quesada, J. Jimenez Jimenez, A. Jimenez-Lopes, E. Rodriguez-Castello'n, *Chemosphere*, vol. 72, 608–615, 2008.
8. M. L. M. Oliveira, C. M. Silva, R. Moreno-Tost, T. L. Farias, Antonio Jimenez-Lo'pez, Enrique Rodriguez-Castello'n, A study of copper-exchanged mordenite natural and ZSM-5 zeolites as SCR–NO<sub>x</sub> for diesel road vehicles: Simulation by neural networks approach, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, 420–429, 2009.
9. Brahmaiah Bonthagarala, Venkatesh Murukutla and Manohar Babu S., Formulation development and evaluation of aceclofenac microemulsion *International Journal Of Pharmaceutical Sciences And Research*, 27, 3394-05, 2016.

10. B. S. Bidita, A. R. Suraya, M. A. Shazed, M. A. Mohd Salleh, A. Idris, Preparation, characterization and engine performance of water in diesel nanoemulsions, *Journal of the Energy Institute*, vol. xxx, 1-12, 2015.
11. Edward C. Wenzel, Henry W. Steinmann, Clear and stable liquid fuel compositions for internal combustion engines, *U.S. Pat.* 4083698, 1978.
12. M. Abu-Zaid, An experimental study of the evaporation characteristics of emulsified liquid droplets, *Heat and Mass Transfer*, vol. 40, 737– 741, 2004.
13. K. Kannan and M. Udayakumar, NO and HC emission control using water emulsified diesel in single cylinder diesel engine, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 4, 59– 62, 2009.
14. J. Ghojel and D. Honnery, Heat release model for the combustion of diesel oil emulsions in diesel engines, *Applied Thermal Engineering*, vol. 25, 2072–2085, 2005.
15. A. M. Al-Sabagh, Mostafa M. Emara, M. R. Noor El-Din, W. R. Aly, Water-in-Diesel Fuel Nanoemulsions Prepared by High Energy: Emulsion Drop Size and Stability, and Emission Characteristics, *Journal of Surfactants and Detergents*, vol. 15, 139-145, 2012.
16. Ram Chandra, Ritunesh Kumar, Fuel Properties of Some Stable Alcohol–Diesel Microemulsions for Their Use in Compression Ignition Engines, *Energy Fuels*, vol. 21, 3410–3414, 2007.
17. Lijian Leng, Xingzhong Yuan, Guangming Zeng, Xiaohong Chen, Hou Wang, Lihuan Fu, Zhihua Xiao, Longbo Jiang, Cui Lai, Rhamnolipid based glycerol-in-diesel microemulsion fuel: Formation and characterization, *Fuel*, vol. 147, 76–81, 2015.
18. Tohren C.G. Kibbey, Lixia Chen, Linh D. Do, David A. Sabatini, Predicting the temperature-dependent viscosity of vegetable oil/diesel reverse microemulsion fuels, *Fuel*, vol. 116, 432–437, 2014.
19. Noulkamol Arpornpong, Chodchanok Attaphong, Ampira Charoensaeng, David A. Sabatini, Sutha Khaodhiar, Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: Phase behavior, viscosity, and droplet size, *Fuel*, vol. 132, 101–106, 2014.

20. D.H. Qi, C. Bae, Y.M. Feng, C.C. Jia, Y.Z. Bian, Combustion and emission characteristics of a direct injection compression ignition engine using rapeseed oil based micro-emulsions, *Fuel*, vol. 107, 570–577, 2013.
21. Rakhi N. Mehta, Utkarsh More, Naved Malek, Mousumi Chakraborty, Parimal A. Parikh, Study of stability and thermodynamic properties of water-in-diesel nanoemulsion fuels with nano-Al additive, *Applied Nanoscience*, vol. 5, 891 – 900, 2015.
22. B. S. Bidita, A. R. Suraya, M. A. Shazed, M. A. Mohd Salleh, A. Idris, Influence of Fuel Additive in the Formulation and Combustion Characteristics of Water-in-Diesel Nanoemulsion Fuel, *Energy Fuels*, vol. 28, 4149–4161, 2014.
23. Arianna Farfaletti, Covadonga Astorg, Giorgio Martini, Anne Mueller and Maria Rey, Effect of Water/Fuel Emulsions and a Cerium-Based Combustion Improver Additive on HD and LD Diesel Exhaust Emissions, *Environmental Science and Technology*, vol. 39, 6792-6799, 2005.
24. J. Sathik Basha, R.B. Anand, An Experimental Investigation in a Diesel Engine Using Carbon Nanotubes Blended Water-Diesel Emulsion, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part A Journal of Power and Energy*, vol. 225, 279-288, 2011.
25. Subramanian, K. and Ramesh, A., Use of Diethyl Ether Along with Water-Diesel Emulsion in a Di Diesel Engine, *SAE Technical Paper 2002-01-2720*, 2002.
26. D.C. Kim, K.C. Song, R.D. Kaushik, Fuel Additives for Particulate Matter / Dust. Reduction, *Asian Journal of Chemistry*, vol. 20, 5797-5817, 2008.
27. Miyamoto, H. Zhixin, A. Harada, H. Ogawa, T. Murayama, Characteristics of diesel soot suppression with soluble fuel additives, *SAE Technical Paper*, 1-10, 1987.
28. R. W. Tock, A. Hernandez, J. K. Sanders, D. J. Yang, Nano-sized zinc oxide particles for fuel, *U.S. Pat.* 0242344 A1, 2010.
29. J. K. Sanders, R. W. Tock, Duck Joo Yang, nano-sized metal and metal oxide particles for more complete fuel combustion, *U.S. Pat.* 0000186 A1, 2009.

30. Ali Keskin, Kasim Ocakoglu, Ibrahim Aslan Resitoglu, Gokturk Avsar, Fatih Mehmet Emen, Baris Buldum, Using Pd(II) and Ni(II) complexes with N,N-dimethyl-N-2chlorobenzoylthiourea ligand as fuel additives in diesel engine, *Fuel*, vol. 162, 202–206, 2015.
31. Ali Keskin, Metin Gürüb, Duran Altıparmak, Influence of metallic based fuel additives on performance and exhaust emissions of diesel engine, *Energy Conversion and Management*, vol. 52, 60–65, 2011.
32. John C. Mills, Fuel additive and method for use for combustion enhancement and emission reduction, *U.S. Pat.* 8163044 B2, 2009.
33. P. A. Strandell, H. W. Schab, A review of water emulsified fuel investigations for shipboard applications, *Naval Engineers Journal*, vol. 98, 53–69, 1986.
34. M. B. Shafii, F. Daneshvar, N. Jahani, K. Mobini, Hindawi Publishing Corporation, *Advances in Mechanical Engineering*, vol. 2011, 1-5, 2011.
35. Yanan Gan, Li Qiao, Combustion characteristics of fuel droplets with addition of nano and micron-sized aluminum particles, *Combustion and Flame*, vol. 158, 354–368, 2011.
36. Yanan Gan, Yi Syuen Lim, Li Qiao, Combustion of nanofluid fuels with the addition of boron and iron particles at dilute and dense concentrations, *Combustion and Flame*, vol. 159, 1732–1740, 2012.
37. Yanan Gan, Li Qiao, Evaporation characteristics of fuel droplets with the addition of nanoparticles under natural and forced convections, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 54, 4913–4922, 2011.
38. S. Schultz, G. Wagner, K. Urban, J. Ulrich, High-Pressure Homogenization as a Process for Emulsion Formation, *Chem. Eng. Technol.*, vol. 27, 361–368, 2004.
39. T.S.H. Leong, T.J. Wooster, S.E. Kentish, M. Ashokkumar, Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 16, 721–727, 2009.



40. T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, C. Solans, Formation and stability of nanoemulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 108–109, 1–318, 2004.
41. Alexey S. Peshkovsky, Sergei L. Peshkovsky, Simon Bystryak, Scalable high-power ultrasonic technology for the production of translucent nanoemulsions, *Chemical Engineering and Processing*, vol. 69, 77–82, 2013.
42. Kanda Wongwailikhit, Saranporn Horwongsakul, The preparation of iron (III) oxide nanoparticles using W/O microemulsion, *Materials Letters*, vol. 65, 2820–2822, 2011.
43. Deepa Sarkar, Sonia Tikkub, Vikram Thapar b, Raman S. Srinivasac, Kartic C. Khilar, Formation of zinc oxide nanoparticles of different shapes in water-in-oil microemulsion, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 381, 123–129, 2011.
44. P.L. Luisi, B.E. Straube (Eds.), *Reverse Micelles*, Plenum, New York, 1984.
45. M. Ethayaraja, K. Dutta, D. Muthukumaran, R. Bandyopadhyaya, *Langmuir*, 23, 3418–3423, 2007.
46. Y. Zeng and C.-F. Lee, Modeling droplet break up processes under micro-explosion conditions, *Proceedings of the 31st International Symposium on Combustion*, Vol. 31, 2185–2193, 2006.
47. C. Y. Lin and L. W. Chen, Comparison of fuel properties and emission characteristic soft water- and three-phase emulsions prepared by ultrasonically vibrating and mechanically homogenizing emulsification methods, *Fuel*, Vol. 87, 2154–2161, 2008.
48. M. Nadeem, C. Rangkuti, K. Anuar, M. R. U. Haq, I. B. Tan, and S. S. Shah, Diesel engine performance and emission valuation using emulsified fuels stabilized by conventional and gemini surfactants, *Fuel*, Vol. 85, 111–2119, 2006.
49. C.-Y. Lin and K.-H. Wang, Diesel engine performance and emission characteristics using three-phase emulsions as fuel, *Fuel*, Vol. 83, 537–545, 2004.

50. C.-Y.Lin and L.-W.Chen, Emulsification characteristics of three - and two-phase emulsions prepared by the ultrasonic emulsification method, *Fuel Processing Technology*, Vol.87, 309–317, 2006.
51. Y.-T.Han, K.-H.Lee, and K.-D.Min, A study on the measurement of temperature and soot in a constant-volume chamber and a visualized diesel engine using the two-color method, *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 23, 3114–3123, 2010.
52. R.Ochoterena, A.Lif, M.Nyden, S.Andersson, and I.Denbratt, Optical studies of spray development and combustion of water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels, *Fuel*, Vol.89, 122–132, 2010.
53. J.I.Ghojeland X.Tran, Ignition characteristics of diesel-water emulsion sprays in a constant-volume vessel: effect of injection pressure and water content, *Energy and Fuels*, Vol. 24, 3860–3866, 2010.
54. H.Tanaka, T.Kadota, D.Segawa, S.Nakaya, and H.Yamasaki, Effect of ambient pressure on micro-explosion of an emulsion droplet evaporating on a hot surface, *JSME International Journal B*, Vol. 49, 1345–1350, 2007.
55. Y.Hiroshi, T.Mitsuhiro, and K.Toshikazu, Evaporation and combustion of emulsified fuel: on set of microexplosion, *Japan Society of Mechanical Engineers International Journal*, Vol.36, 677–681, 1993.
56. M.Tsue, H.Yamasaki, T.Kadota, D.Segawa, and M.Kono, Effect of gravity on onset of micro explosion for an oil-in-water emulsion droplet, *Symposium (International) on Combustion*, Vol. 2, 2587–2593, 1998.
57. A.Alahmer, J.Yamine, A.Sakhrieh, and M.A.Hamdan, Engine performance using emulsified diesel fuel, *Energy Conversion and Management*, Vol. 51, 1708–1713, 2010.
58. Hua Yu, Dale Stanley Steichen, Alan Duncan James, Jon B. Staley, Thomas William Himmel, Polyamide emulsifier based on polyamines and fatty acid/carboxylic acid for oil based drilling fluid applications, *US. Pat.* 8765644, 2014.

59. Arthur W. Schwab, Everett H. Pryde, Microemulsions from vegetable oil and aqueous alcohol with trialkylamine surfactant as alternative fuel for diesel engines, *US. Pat.* 4451267, 1984.
60. M.Tsue, T.Kadota, D.Segawa, and H.Yamasaki, Statistical analysis of onset of microexplosion for an emulsion droplet, *Symposium (International) on Combustion*, Vol.26, 1629–1635, 1996.
61. D. Sarkara, S. Tikku, V. Thapar, R. S. Srinivasa, K. C. Khilar, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 381, 123–129, 2011.
62. K.E Marchand, M Tarret, J.P Lechaire, L Normand, S Kasztelan, T Cseri, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 214, 1-304, 2003.
63. Market Research Future<sup>®</sup>, *Non-Ionic Surfactants Market Research Report: Information by Type (Alcohol Ethoxylates, Fatty Alkanolamides, Amine Derivatives, Glycerol Derivatives, Alkoxylates, and Others), Application (Cleaners, Emulsifiers, Foaming Agents, Wetting Agents, Additives, and Others), End-Use Industry (Paints & Coatings, Personal Care & Cosmetics, Textiles, Agrochemicals, Household Cleaners, Food & Beverage, Oil & Gas, and Others), and Region (North America, Europe, Asia-Pacific, Latin America, and the Middle East & Africa)—Forecast till 2027*, 2, (2021).
- 64.** J. Barrault, Y. Pouilloux, J. M. Clacens, C. Vanhove and S. Bancquart, *Catal. Today*, 2002, 75, 177.
65. M. Jose´ Climent, a A. Corma, Sharifah B. A. Hamid, S. Iborra and M. Mifsuda, Chemicals from biomass derived products: synthesis of polyoxyethyleneglycol esters from fatty acid methyl esters with solid basic catalysts, *Green Chemistry*, Issue 6, 2006.
66. Deroy A., Forano C., El Malki. K., Bess J. P, (1992), “Synthesis of microporous materials” (Occelli M. L., Robson H., Eds) Van Nostiand Reinhold, New York, 2, p108.
67. Paula M. Veiga, Zilacleide S. B. Sousa, Carla M. S. Polato, Marcio F. Portilho, Cláudia O. Veloso, and Cristiane A. Henriques. Influence of the Incorporation of Transition Metals on the Basicity of Mg,Al-Mixed Oxides and

on Their Catalytic Properties for Transesterification of Vegetable Oils, *Journal of Catalysts*, 2013, 1-10 (2013)

68. J. Giacometti, C. Milin, N. Wolf, F. Giacometti, Process for preparing nonionic surfactant sorbitan fatty esters with and without previous sorbitol cyclization, *J. Agric. Food Chem.* Vol. 44, 3950-3954, 1996.

69. J. Smidrkal, R. Cervenkova, and V. Phillip, P. McGrane, Method for the direct Esterification of Sorbitol With Fatty Acids, *U.S. Pat. 7,151,186 B2*, 2006.

70. Rizzi, G.P. and Taylor, H.M., A solvent-free synthesis of sucrose polyesters, *J. Am. Oil Chemists' Soc*, vol. 55, 398-401, 1978.

71. Weiss, T.J.; Brown, M.; Zeringue, H.J. and Feuge, R.O., Quantitative estimation of sucrose esters of palmitic acid, *J. Am. Oil Chemists'Soc.*, vol. 48, 145-149, 1971.

72. Mohamed G. Megahed, Preparation of sucrose fatty acid esters as food emulsifiers and evaluation of their surface active and emulsification properties, *Grasasy Aceites*, Vol. 50, 280-282, 1999.

73. Priya S. Deshpande, Tushar D. Deshpande, Ravindra D. Kulkarni, and Pramod P. Mahulikar, Synthesis of Sucrose-Coconut Fatty Acids Esters: Reaction Kinetics and Rheological Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 15024-15033, 2013.

74. Schönfeld N, Surface Active Ethylene Oxide Adducts, *Pergamon press, Oxford*, p 25, 45, 1967.

75. Fainerman VB, Mobius D, Miller R., Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications, *Elsevier; Amsterdam - London - New York - OxfordParis - Shannon - Tokyo 1st edn.* Ch. 1. p 9, 1967.

76. Sallay P, Bekássy S, Ahmed MH, Farkas L, Rusznák I, A Novel Way for Hydroxyethylation by Clay Catalyst, *Tetrahedron Letters*, vol. 38, 661-664, 1997.

77. Balogh, M.; Laszlo, P. Organic Chemistry Using Clays, *Springer*, Berlin, p.43, 1993

78. Hama, I., T. Okamoto, and H. Nakamura, Preparation and Properties of Ethoxylated Fatty Methyl Ester Nonionics, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 72, 781–784, 1995.
79. I. Hama, T. Okamoto, E. Hidai, and K. Yamada, Direct Ethoxylation of Fatty Methyl Ester over Al-Mg Composite Oxide Catalyst, [Journal of the American Oil Chemists' Society](#), Vol. 74, 19-24, 1997.
80. W. Kritchevsky, Hydrotropic fatty material and method of making same, *U.S. Pat.* 2089212, 1937.
81. W. Kritchevsky, Derivatives of alkylolamine condensation products, *U.S. Pat.* 2096749, 1937.
82. E. Meade, Process for the amidation of esters, *U.S. Pat.* 2464094, 1949.
83. G. Tesoro, Preparation of amides, *U.S. Pat.* 2844609, 1958.
84. J. Schurman, Process for the production of fatty acid hydroxy amides, *U.S. Pat.* 2863888, 1958.
85. *Alkanolamines handbook no. 111-1159-88 R*, SAI, Dow Chemical Co., Midland, Michigan, 1988.
86. Guy Broze, *Handbook of detergent*, Marcel Dekker, Inc.
87. <http://www.elementis-specialties.com/esweb/esweb.nsf/pages/surfactants-nonionicsurfactants>.
88. Divya BAJPAI, V.K TYAGY, Fatty imidazolines: chemistry, synthesis, properties and their industry application, *J. Oleo Sci.*, Vol 55, 319-329, 2006
89. Kirk-Othmer, *Chemical Technology of Cosmetics*
90. Ir. Renita Manurung, MT, Rakhmat Akbar Sinaga, Rahmad Taufik Simatupang. Kinetics of Amidation for the Synthesis of Diethanolamide from Methyl Ester and Diethanolamine by Using Sulphuric Acid Catalyst. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. Vol. 2, Issue 9, September 2013.
91. Hà Thanh Mỹ Phương và Bùi Thị Bửu Huệ. Tổng hợp chất hoạt động bề mặt ethanolamide và ethanediamide từ mỡ cá basa. *Tạp chí Khoa học* 2011:19a 47-52.

92. C. S. Lee, T. L. Ooi, C. H. Chuah, S. Ahmad. Synthesis of Palm Oil-Based Diethanolamides. *J Am Oil Chem Soc* (2007) 84:945–952
93. И. Э. Карпеева, А. В. Зорина, Х. С. Шихалиев. Синтез амидов жирных кислот подсолнечного масла. Вестник ВГУ, серия: ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ФАРМАЦИЯ, 2013, № 2
94. Dinesh Kumar, Amjad Ali. Direct synthesis of fatty acid alkanolamides and fatty acid alkyl esters from high free fatty acid containing triglycerides as lubricity improvers using heterogeneous catalyst. *Fuel* 159 (2015) 845–853
95. Adewale Adewuyi, Rotimi A. Oderinde, B. V. S. K. Rao, R. B. N. Prasad. Synthesis of Alkanolamide: a Nonionic Surfactant from the Oil of *Gliricidia sepium*. *J Surfact Deterg* (2012) 15:89–96
96. Monica Fernandez-Perez, Cristina Otero. Enzymatic synthesis of amide surfactants from ethanolamine. *Enzyme and Microbial Technology* 28 (2001) 527±536
97. Evan L. Allred and Melvin D. Hurwi. Amidation of Esters with Amides in the Presence of Methoxide Ion. *J. Org. Chem.*, **1965**, 30 (7), pp 2376–2381
98. Hakan Kolancılar. Preparation of Laurel Oil Alkanolamide from Laurel Oil. *JAACS*, Vol. 81, no. 6, 2004.
99. Rachel M. Lanigan, Pavel Starkov, and Tom D. Sheppard. Direct Synthesis of Amides from Carboxylic Acids and Amines Using  $B(OCH_2CF_3)_3$ . *J Org Chem*. 78(9):4512-23, 2013.
100. <http://vinanet.vn/thuong-mai-cha/nhap-khau-xang-dau-quy-12020-sut-giam-727840.html>
101. [http://www.sggp.org.vn/khoahoc\\_congnhe/2011/1/249350/](http://www.sggp.org.vn/khoahoc_congnhe/2011/1/249350/)
102. Đỗ Huy Thanh, Nghiên cứu xây dựng quy trình và công nghệ sản xuất nhiên liệu sinh học diesohol bằng phương pháp pha trộn etanol kỹ thuật 96% vào dầu diesel, *Báo cáo tổng kết kết quả Đề tài cấp Bộ Công Thương*, 2012.
103. Trần Việt Hồng và cộng sự, Khảo nghiệm sử dụng chất phụ gia nhiên liệu Nano để tiết kiệm nhiên liệu, giảm khí thải độc hại của các xe gắn động cơ Diesel, *Báo cáo tổng kết kết quả Nhiệm vụ thuộc Chương trình Mục tiêu quốc*

gia về sử dụng năng lượng tiết kiệm và hiệu quả, Tổng Công ty Công nghiệp Xi măng Việt Nam, 2010.

104. Nguyễn Huỳnh Hưng Mỹ và cộng sự, Nghiên cứu công nghệ sản xuất nhiên liệu nhũ tương bio-oil và DO ứng dụng cho một số loại máy nông nghiệp, *Đề tài thuộc Đề án phát triển Nhiên liệu sinh học đến năm 2015, tầm nhìn 2025*, thời gian thực hiện: 01/2014-12/2015.

105. Trần Thị Như Mai, Cù Huy Thành, Lê Thái Sơn, Tổng hợp nano CeO<sub>2</sub> sử dụng làm phụ gia cho nhiên liệu diesel, *Tạp chí Hóa học* T.49 (5AB), 731-733, 2011.

106. Cù Huy Thành, Proceeding of the 5th regional conference on new and renewable energy, *Tạp chí Khoa học Công nghệ Hàng hải*, Số 24 - 11/2010, 152, 2012.

107. Vũ Thị Thu Hà và cộng sự, Nghiên cứu chế tạo tổ hợp phụ gia nano cho xăng nhằm tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải ô nhiễm, *Báo cáo tổng kết kết quả Đề tài cấp Bộ Công Thương*, 2013.

108. Vũ Thị Thu Hà và cộng sự, Nghiên cứu công nghệ chế tạo phụ gia nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới dùng cho động cơ diesel, mã số ĐTĐL.CN-03/16, *Báo cáo tổng kết kết quả Đề tài độc lập cấp Nhà Nước*, 2018.

109. Ngô Thị Thuận, Trần Thị Như Mai, Hoàng Dương Thanh, Điều chế chất tạo nhũ không ion monoglixerit từ dầu hạt cao su, *Tạp chí Hoá học*, vol. 37, 61-65, 1999.

110. Ngô Thị Thuận, Trần Thị Như Mai, Phạm Thị Thu Hà, Điều chế chất tạo nhũ không ion từ dầu trầu, *Tuyển tập các công trình hội nghị khoa học và công nghệ hóa hữu cơ. Hội nghị toàn quốc lần I, Qui Nhơn*, vol. 9-11, 152-155, 1999.

111. Ngô Thị Thuận, Trần Thị Như Mai, Chất hoạt động bề mặt không ion trên cơ sở dầu thực vật, *Tuyển tập các công trình khoa học Hội nghị Khoa học nữ ĐHQGHN lần V, Hà Nội*, vol. 26, 290-294, 2000.

112. Nguyễn Bá Xuân và cộng sự, Nghiên cứu công nghệ tổng hợp các chất hoạt động bề mặt từ tinh bột và dầu thực vật, *Báo cáo tổng kết kết quả Đề tài cấp Tổng Công ty hóa chất Việt Nam*, 2004.

113. Nguyễn Hoài Vân và cộng sự, Nghiên cứu tổng hợp chất hoạt động bề mặt Gemini dạng anion thân thiện với môi trường trên cơ sở acid oleic, *Báo cáo tổng kết kết quả Đề tài cấp Tập đoàn Hóa chất Việt Nam*, 2013.
114. Phạm Văn Minh và cộng sự, Nghiên cứu chế tạo hóa phẩm tạo nhũ dùng trong pha chế nhũ tương acid trong dầu áp dụng cho điều kiện vỉa nhiệt độ cao, *Báo cáo tổng kết kết quả Đề tài cấp Tập đoàn Dầu khí Việt Nam*, 2013.
115. Vũ An và cộng sự, Nghiên cứu công nghệ xử lý các chất thải trong các hoạt động thăm dò, khai thác dầu khí và thu dọn mỏ, *Báo cáo tổng kết kết quả Đề tài cấp Bộ Công Thương*, 2014.
116. Ashish Gadhav. Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value. *International Journal of Science and Research (IJSR) ISSN (Online): 2319-7064*, Volume 3 Issue 4, April 2014.
117. *Tiêu chuẩn SAE J1747*, Recommended Methods for Conducting Corrosion Tests in Hydrocarbon Fuels or Their Surrogates and Their Mixtures with Oxygenated Additives, STABILIZED May 2013.
118. *Tiêu chuẩn SAE J1748*, Methods for Determining Physical Properties of Polymeric Materials Exposed to Hydrocarbon Fuels or Their Surrogates and Their Blends with Oxygenated Additives, 2007.
119. M.M.A. El-Sukkary, N.O. Shaker, Dina A. Ismail, Sahar M. Ahmed, Ashgan I. Awad. Preparation and evaluation of some amide ether carboxylate surfactants. *Egyptian Journal of Petroleum* 21, 11–17, 2012.
120. Britta M. Folmera, Krister Holmbergb, Eva Gottberg Klingskoge, and Karin Bergström. Fatty Amide Ethoxylates: Synthesis and Self-Assembly. *Journal of Surfactants and Detergents*, Vol. 4, No. 2 April, 2001.
121. Tall Oil, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1960, 52 (8), pp 27A–28A
122. Nguyễn Hữu Tuấn, đề tài luận án “Nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia vi nhũ thể hệ mới chế tạo tại Việt Nam tới tính năng kinh tế, kỹ thuật, phát thải và tương thích vật liệu động cơ diesel”, *Luận án tiến sĩ*, Đại học Bách Khoa Hà Nội, năm bảo vệ 2020.