

UBND TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

**BÁO CÁO KẾT QUẢ THỰC HIỆN
NHIỆM VỤ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT
POLYETHYLENE GLYCOL ESTER
TỪ ESTER CỦA ACID BÉO**

**Chủ nhiệm nhiệm vụ: TS. PHẠM THỊ NAM BÌNH
Đơn vị: KHOA SƯ PHẠM TRUNG HỌC**

NINH BÌNH, 2023

UBND TỈNH NINH BÌNH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC HOA LƯ

**BÁO CÁO KẾT QUẢ THỰC HIỆN
NHIỆM VỤ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ**

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT
POLYETHYLENE GLYCOL ESTER
TỪ ESTER CỦA ACID BÉO**

**Chủ nhiệm nhiệm vụ: : TS. PHẠM THỊ NAM BÌNH
Đơn vị: KHOA SƯ PHẠM TRUNG HỌC**

Xác nhận của Chủ tịch HĐ nghiệm thu

Chủ nhiệm nhiệm vụ

ThS. Hà Thị Hương

TS. Phạm Thị Nam Bình

NINH BÌNH, 2023

MỤC LỤC

DANH MỤC BẢNG.....	5
DANH MỤC HÌNH	6
DANH MỤC VIẾT TẮT	7
THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU.....	8
MỞ ĐẦU	9
Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU	13
1.1. Giới thiệu về nhũ tương	13
1.2. Nhiên liệu nhũ tương.....	13
1.3. Chất hoạt động bề mặt trong chế tạo nhiên liệu nhũ tương.....	18
1.4. Chất HDBM không ion và ứng dụng của chúng.....	20
1.5. Chất HDBM không ion PEG ester.....	21
1.6. Kết luận rút ra từ tổng quan tài liệu	24
Chương 2. THỰC NGHIỆM.....	27
2.1. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ.....	27
2.2. Nghiên cứu tổng hợp PEG 400 dioleate	28
2.5.1. Ngoại quan	28
2.3. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp PEG dioleate.....	29
2.3.1. Ảnh hưởng của độ dài mạch PEG đến phản ứng.....	29
2.3.2. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy.....	29
2.3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác.....	29
2.3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	29
2.3.5. Ảnh hưởng của tỷ lệ tác chất	29
2.3.6. Ảnh hưởng của thời gian.....	29
2.4. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc và chất lượng sản phẩm	29
2.5. Đặc trưng hoạt tính bề mặt của sản phẩm.....	30
2.5.2. Xác định dải phân bố kích thước hạt	30
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	31
3.1. Tổng hợp PEG-400 dioleate.....	31
3.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp PEG dioleate....	31

3.2.1. Ảnh hưởng của độ dài mạch PEG đến phản ứng.....	32
3.2.2. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy.....	33
3.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác.....	34
3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	35
3.2.5. Ảnh hưởng của tỷ lệ tác chất.....	35
3.2.6. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng.....	36
3.3. Khảo sát sơ bộ hoạt tính bề mặt của PEG dioleate.....	37
KẾT LUẬN.....	40
DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CÓ LIÊN QUAN.....	41
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	42

DANH MỤC BẢNG

Tên bảng	Trang
Bảng 2.1. Hóa chất	21
Bảng 2.2. Dụng cụ và thiết bị	22
Bảng 3.1. Hiệu suất thu sản phẩm của phản ứng giữa PEG và ME	30
Bảng 3.2. Hiệu quả tạo nhũ nước trong dầu của sản phẩm PEG diolate	31
Bảng 3.3. Hệ nhũ nước trong dầu với chất nhũ hóa PEG-400 diolate	33

DANH MỤC HÌNH

Tên hình	Trang
Hình 1.1. Cơ chế vi nở của nhiên liệu nhũ tương nước trong dầu	8
Hình 1.2. Mô tả cấu tạo chất HDBM	14
Hình 3.1. Phổ MS của PEG-400 ester	25
Hình 3.2. Phổ IR của PEG-200 dioleate, PEG-300 dioleate, PEG-400 dioleate và PEG-600 dioleate	26
Hình 3.3. Ảnh hưởng của độ dài mạch polyether đến hiệu suất thu sản phẩm	27
Hình 3.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu suất thu sản phẩm	28
Hình 3.5. Ảnh hưởng của xúc tác đến hiệu quả phản ứng	28
Hình 3.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả phản ứng	29
Hình 3.7. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng	31
Hình 3.8. Sự phân bố kích thước hạt nhũ nước trong hệ nhũ ngay sau khi pha chế	32
Hình 3.9. Sự phân bố kích thước hạt nhũ nước trong hệ nhũ sau 3 tháng	32

DANH MỤC VIẾT TẮT

HĐBM	Hoạt động bề mặt
O/W	Dầu trong nước (oil in water)
W/O	Nước trong dầu (water in oil)
W/O/W	Nước/dầu/nước (water in oil in water)
O/W/O	Dầu/nước/dầu (oi in water in oil)
HLB	<i>Cân bằng</i> ưa nước - ưa béo (Hydrophilic-lipophilic balance)
Phát thải HC	Phát thải các chất thuộc nhóm hợp chất chứa Hydro và Carbon
EO	Ethoxyl
PEG	Polyoxyethylene glycol
LC - MS	Sắc ký lỏng ghép phổ khối (Liquid chromatography - mass spectrometry)
ESI - MS	Phổ khối ion hóa (electrospray ionization mass spectrometry)
IR	Phổ hồng ngoại (Infrared spectroscopy)
ME	Methyl oleate
H	Hiệu suất thu sản phẩm

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

Với mục tiêu “*Làm chủ công nghệ tổng hợp chất hoạt động bề mặt không ion trên cơ sở PEG ester của acid béo*”, đề tài tổng hợp thành công polyethylene glycol 400 (PEG-400) dioleate. Các kết quả phân tích ESI-MS và IR đã chứng minh sự thành công của quá trình tổng hợp. Ngoài ra, đề tài đã tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả tổng hợp và khảo sát sơ bộ hoạt tính bề mặt của PEG dioleate. Các yếu tố được khảo sát bao gồm ảnh hưởng của độ dài mạch PEG (PEG với các khối lượng phân tử khác nhau: 200, 300, 400 và 600); ảnh hưởng của nhiệt độ ; ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác; ảnh hưởng của tỷ lệ chất tham gia phản ứng và ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng. Kết quả cho thấy bộ thông thích hợp cho quá trình tổng hợp PEG400 ester là 200°C ; thời gian 120 phút; tỷ lệ mol ME : PEG400 = 2 : 3; hàm lượng xúc tác 5% kl; tốc độ khuấy 600 rpm. Ở điều kiện này, hiệu suất thu sản phẩm PEG400 ester đạt trên 62 %.

Hệ nhũ sử dụng chất tạo nhũ PEG-400 dioleate thu được là trong suốt, kích thước hạt nhũ đo ngay sau khi pha chế là 162,7 nm. Sau 3 tháng bảo quản ở nhiệt độ phòng, hệ nhũ vẫn trong suốt, kích thước hạt nhũ nước đo được là 179,6 nm. Kết quả này cho thấy PEG-400 dioleate có hoạt tính bề mặt tốt, có thể hướng tới các ứng dụng cho chế tạo nhũ nước trong dầu cho các ngành công nghiệp mỹ phẩm, thực phẩm.

MỞ ĐẦU

Tổng quan tình hình nghiên cứu

Polyoxyethylene glycol ester (PEG ester) của acid béo thuộc nhóm các CHĐBM không ion thân thiện môi trường, được ứng dụng rộng rãi với vai trò chất nhũ hóa trong công nghiệp và đời sống bởi độc tính thấp, không gây kích ứng khi sử dụng trực tiếp. Bằng sự thay đổi độ dài mạch polyoxyethylene, giá trị HLB của các PEG ester có thể thay đổi trong khoảng rộng (từ 3-20). Các PEG ester có thể được sử dụng để chế tạo cả hai loại nhũ tương W/O hoặc O/W.

Trong những năm gần đây, phản ứng tổng hợp PEG ester đi từ các nguồn nguyên liệu sinh học, có thể tái tạo thông qua phản ứng este hóa hoặc transester hóa thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu. Phản ứng xảy ra trong sự có mặt của xúc tác đồng thể hoặc dị thể (PTSA, H₂SO₄, NaOH, BF₃, KF/alumina, MgO, zeolite,...). Sản phẩm của các quá trình này có thể là polyoxyethylene glycol monoester (PEG monoester), polyoxyethylene glycol diester (PEG diester) hoặc hỗn hợp của chúng. Các quá trình sử dụng xúc tác dị thể có ưu điểm về độ chọn lọc và sự đơn giản của quá trình tách, thu hồi xúc tác. Ở Việt Nam, PEG ester cũng đã được quan tâm nghiên cứu.

Tính cấp thiết

Tốc độ khai thác và tiêu thụ nhiên liệu hóa thạch đã gây ra các vấn đề nghiêm trọng liên quan đến an ninh năng lượng và ô nhiễm môi trường, gây sức ép lớn đối với mọi nền kinh tế trên thế giới. Nhu cầu có một giải pháp hiệu quả để tiết kiệm nhiên liệu và giảm khói thải ô nhiễm từ các hoạt động giao thông, vận tải đã trở nên rất cấp thiết.

Một trong những hướng nghiên cứu nhằm tiết kiệm năng lượng và giảm ô nhiễm từ khí thải của động cơ là cải tiến động cơ kết hợp sử dụng kỹ thuật xử lý khói thải (công nghệ luân hồi khí xả EGR; Công nghệ tăng áp động cơ; Hệ thống cung cấp nhiên liệu Common Rail; Thiết bị xử lý khí thải dạng bẫy tái sinh liên tục (CRT) để xử lý CO, HC, muội; Kết hợp thiết bị CRT và thiết bị khử chọn lọc bằng xúc tác SCR để xử lý đồng thời CO, HC, muội và NO_x). Các công nghệ cải tiến này có giá

thành cao, và không thể áp dụng đối với thể hệ động cơ cũ, đang vận hành phổ biến trên thế giới. 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 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. Một trong các hướng chính cải tiến hiệu quả sử dụng nhiên liệu có thể nói đến là sử dụng nhiên liệu nhũ tương.

Nhiên liệu nhũ tương diesel là nhũ tương của nước trong dầu diesel. Một trong những hiệu ứng hấp dẫn nhất được quan sát đối với dạng nhiên liệu này là sự nguyên tử hóa thứ cấp khác thường của các giọt chất lỏng khi được phun vào trong môi trường nhiệt độ cao, dẫn đến tăng cường hiệu quả cháy. Hơn nữa, việc sử dụng nhiên liệu nhũ tương còn có thể giúp giảm phát thải các oxit nitơ (NO_x) và các chất dạng hạt (PM) có hại cho sức khỏe. Tuy nhiên, nhược điểm của nhiên liệu nhũ tương là kém bền. Để tăng tính bền của nhiên liệu đòi hỏi phải sử dụng hệ chất hoạt động bề mặt (HĐBM) có đặc tính tốt.

Không nằm ngoài xu hướng thế giới, ở Việt Nam, nghiên cứu pha chế và thử nghiệm ứng dụng các loại nhiên liệu thể hệ mới nói trên đã được tiến hành và thu được nhiều kết quả khả quan. Các công trình nhỏ thường đi vào nghiên cứu cụ thể một số đối tượng như cách thức pha chế, khả năng giảm phát thải, khả năng cháy của nhiên liệu mới hoặc tổng hợp các chất HĐBM có thể ứng dụng cho chế tạo nhiên liệu thể hệ mới. Các công trình lớn ngoài việc chú trọng đối tượng nghiên cứu, còn quan tâm đến các khía cạnh về kinh tế, kỹ thuật, môi trường và an toàn khi vận hành.

Đề tài “*Nghiên cứu tổng hợp chất hoạt động bề mặt polyethylene glycol ester từ ester của acid béo*” là một đề tài nhánh nhỏ, nằm trong định hướng mục tiêu nghiên cứu phát triển và ứng dụng nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới, trên cơ sở diesel, nước và chất HĐBM nguồn gốc tự nhiên, dùng cho động cơ diesel nhằm giảm tiêu thụ nhiên liệu và phát thải độc hại. Việc sử dụng chất HĐBM như là phụ gia với hàm lượng nhỏ để chế tạo nhiên liệu thể hệ mới có ý nghĩa đặc biệt quan trọng. Lượng phụ gia 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 nhưng lại có thể tăng hiệu quả cháy và giảm phát thải ô nhiễm ra môi trường.

Với những đóng góp mới mang tính khoa học và thực tiễn, hy vọng rằng kết quả của Đề tài sẽ góp phần sử dụng hiệu quả năng lượng, giảm thiểu ô nhiễm môi trường, tăng năng lực cạnh tranh cho các hoạt động giao thông, vận tải, sản xuất trong nước, có sử dụng nhiên liệu diesel, đóng góp vào sự phát triển kinh tế - xã hội của đất nước.

Mục tiêu, đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Mục tiêu của đề tài đặt ra là *“Nghiên cứu tổng hợp thành công chất hoạt động bề mặt polyethylene glycol este từ ester của acid béo”*

Đối tượng nghiên cứu: Chất hoạt động bề mặt polyethylene glycol 400 ester

Phạm vi nghiên cứu: Nghiên cứu phản ứng transester hóa giữa polyethylene glycol 400 và ester của acid béo.

Cách tiếp cận

- Tập hợp và kế thừa các kết quả trước đây của các đề tài liên quan đến đối tượng cần nghiên cứu để định hướng thiết kế nghiên cứu;
- Tăng cường trao đổi và tiếp thu ý kiến của các chuyên gia trong nước và nước ngoài có kinh nghiệm trong lĩnh vực nghiên cứu để hoàn thiện phương pháp nghiên cứu;
- Mở rộng hợp tác với các đơn vị trong và ngoài trường để thực hiện tốt việc nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp kế thừa: Kế thừa các kết quả nghiên cứu đã công bố để thiết kế nghiên cứu;
- Phương pháp thu thập thông tin: để nghiên cứu tổng quan về phương pháp tổng hợp polyethylene glycol ester từ nguồn nguyên liệu tự nhiên;
- Phương pháp chuyên gia: lấy ý kiến tư vấn của các chuyên gia trong lĩnh vực liên quan;
- Phương pháp thực nghiệm: sử dụng các kỹ thuật tổng hợp hữu cơ và các kỹ

thuật phân tích hiện đại như phương pháp IR, DLS, LC-MC;

- Phương pháp so sánh: dựa vào các kết quả thực nghiệm để so sánh với các kết quả đã được công bố.

Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Giới thiệu về nhũ tương

Nhũ tương có thể được định nghĩa là một hệ 2 pha bao gồm hai chất lỏng không thể trộn lẫn, trong đó 1 chất lỏng (pha phân tán) được phân tán mịn và đồng đều dưới dạng các hạt cầu trong chất lỏng còn lại (pha liên tục). Nhũ tương được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như thực phẩm (các loại sữa, nước xốt,...); mỹ phẩm (cream, lotion, sữa tắm); dược phẩm; pha chế thuốc bảo vệ thực vật; khai thác dầu khí (thu dầu thô, dầu cặn); chế tạo nhiên liệu (nhiên liệu nhũ tương diesel); ... [1-4]. Nhũ tương 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 W/O/W, O/W/O...).

Nhũ tương được chia thành nhũ tương thường (macroemulsion) hoặc vi nhũ tương (microemulsion). Tất cả các hệ nhũ tương đều cấu tạo từ pha phân tán, pha liên tục và chất HDBM. Chất HDBM đóng vai trò quan trọng trong quá trình chế tạo nhũ tương. Chúng được sử dụng để duy trì sự ổn định của nhũ tương. HLB là một thông số quan trọng, biểu thị cho sự cân bằng giữa hai đặc tính ưa nước và ưa béo của chất HDBM. Để duy trì được sự ổn định nhũ tương, chất HDBM cần đáp ứng yêu cầu về giá trị HLB (nằm trong khoảng từ 4 -15). Lượng chất HDBM thường được sử dụng với liều lượng 0,5-5% thể tích trong nhiên liệu.

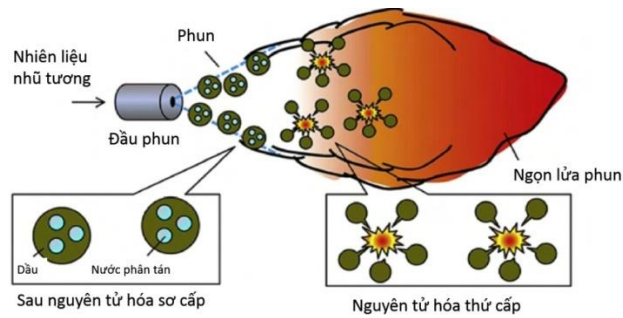
1.2. Nhiên liệu nhũ tương

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 μm). Các vi nhũ tương là đẳng hướng trong khi nhũ tương thường dễ bị lắng và có kích thước hạt thay đổi

theo thời gian. 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 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 nhiễm và hiệu quả cháy của nhiên liệu đã được báo cáo trong nhiều tài liệu [5-10]. Một trong những hiệu ứng hấp dẫn nhất được quan sát là sự nguyên tử hóa 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 nguyên tử hóa 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 [5] 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 17 - 400 nm tại các tỷ lệ chất HDBM : nước khác nhau. Hệ vi nhũ bền trong 16 ngày. Hệ 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 [6] 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 ethylen oxit hoặc este hóa của ethylen oxit và acid béo.

Abu-Zaid và cộng sự [7] 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. Thực 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 1200 - 3300 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. Momen 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 tỉ 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 [8], 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 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 chạy 1500 vòng/phút, với áp suất phun nhiên liệu là 200 bar. Các nhiên liệu diesel thương mại và diesel nhũ tương 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 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 [9].

Al-Sabagh và cộng sự [10] 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 NO_x thấp hơn, nồng độ CO₂ 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 [11].

Glycerin - 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 [12]. 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 được sử dụng trực tiếp để thay thế 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 [13] 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.

Noukamol Arpornpong và cộng sự [14] 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 ethylen oxit) 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 oleat (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 oleat 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 [15] 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 NO_x của động cơ sử dụng nhiên liệu vi nhũ tương cũng thấp hơn một chút so với diesel.

1.3. Chất hoạt động bề mặt trong chế tạo nhiên liệu nhũ tương

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 nito tự do. 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 liều lượng 0,5 - 5% về thể tích trong nhiên liệu [6].

Chất HDBM không ion hiện đang là lựa chọn hàng đầu trong nghiên cứu và phát triển nhũ tương nước trong dầu, với vai trò tăng cường độ ổn định nhiệt động học của các giọt nhũ tương nước trong dầu, ngăn ngừa sự phân hủy hạt, kết tụ hạt, lắng cặn hoặc tách pha. Các chất HDBM không ion phổ biến nhất được sử dụng để tạo nhũ tương nước trong dầu là sorbitan monooleate, hỗn hợp của polyethylene glycol sorbitan monooleate; hỗn hợp polyethylene glycol sorbitan monooleate (poly-sorbate 80) và sorbitol sesquioleate, sorbitan monolaurate, oleylamine, polyamine, ...

Đã có một số tác giả quan tâm nghiên cứu ảnh hưởng của chất HDBM đến các đặc tính nhiên liệu vi nhũ tương [16, 17]. 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 [17].

Theo công bố của Marchand và cộng sự [18], khi sử dụng chất đồng HDBM không ion với một nồng độ thấp hơn nhiều so với chất HDBM anion sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate sử dụng trong hệ, các hạt mixen có kích thước giảm từ 25 nm còn 21 nm và kích thước hạt nano 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 [16] 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

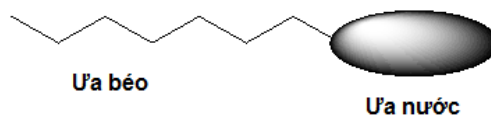
sau pha chế. Tuy nhiên, hệ nhũ tương trên cơ sở TTAB tạo thành dạng dung dịch sữa màu trắng sau 2 giờ.

Schwab và cộng sự [19] đã chế tạo nhiên liệu lai trên cơ sở vi nhũ tương từ dầu thực vật và dung dịch ancol với chất HĐBM ion trialkyl amin. Thành phần cơ bản của chất HĐBM trialkyl amin bao gồm một trialkyl tan trong nước có nhóm alkyl là methyl, ethyl, propyl hoặc butyl. Khi được sử dụng một mình, trialkyl amin tạo thành hệ chất HĐBM không ion có khả năng giảm bớt độ nhớt của nhiên liệu lai. Khi các amin 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 amin có khả năng chịu nước tốt hơn các trialkyl amin. Các hệ nhiên liệu vi nhũ tương sử dụng các chất HĐBM trialkyl amin 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 HĐBM 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 HĐBM không ion.

Có thể nói, chất HĐBM 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. Chất HĐBM không ion và ứng dụng của chúng

Chất HĐBM không ion là các chất HĐBM 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, este, hoặc amide. Cấu tạo chung của chất HĐBM không ion gồm 2 phần chính, phần kỵ nước và phần ưa nước (hình 1.2).



Hình 1.2. Mô tả cấu tạo chất HĐBM

Trong thời gian qua, thị phần của chất HĐBM không ion liên tục tăng và đang chiếm khoảng 45% tổng sản lượng chất HĐBM trên toàn thế giới. Chất HĐBM không ion không tạo ra các ion trong dung dịch nước, do đó chúng tương thích với các loại chất

HĐBM 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 HĐBM ion, và có thể được sử dụng với độ mặn cao hoặc nước cứng.

Một số ứng dụng chính của chất HĐBM 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.

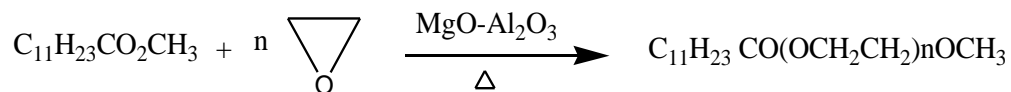
Có rất nhiều phương pháp tổng hợp chất HĐBM không ion. Tuy nhiên, một cách tổng quát, chúng ta có thể phân loại các phương pháp dựa trên một số phản ứng điển hình như: phản ứng este hóa, phản ứng trao đổi este hóa, phản ứng alkoxyl hóa (ethoxylat hóa), phản ứng amit hóa và phản ứng ete hóa.

1.5. Chất HĐBM không ion PEG ester

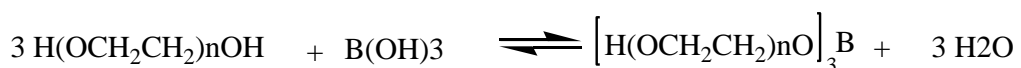
Trong tất cả các chất HĐBM không ion được nghiên cứu, sản xuất và sử dụng, các dẫn xuất của polyoxyethylene là phổ biến và chiếm nhiều nhất về sản lượng và đóng vai trò quan trọng nhất về mặt ứng dụng. Các chất HĐBM dạng này có thể được biểu diễn bằng công thức chung $RX(CH_2CH_2O)_nH$, trong đó, X là O, N hoặc một nhóm chức có chức năng liên kết giữa phần ưa nước và phần kỵ nước (như CO, CON, ...). Polyoxyethylene glycol esters của acid béo (PEG ester) thuộc nhóm các chất HĐBM không ion là dẫn xuất của polyoxyethylene thân thiện môi trường, được ứng dụng rộng rãi với vai trò chất nhũ hóa trong công nghiệp và đời sống bởi độ

tính thấp, không gây kích ứng khi sử dụng trực tiếp. Bằng sự thay đổi độ dài mạch PEG, giá trị HLB của các PEG ester có thể thay đổi trong khoảng rộng (từ 3-20). Các PEG ester có khả năng ổn định cả hai loại nhũ tương W/O hoặc O/W. Có thể chia các phương pháp tổng hợp PEG ester là ethoxylat, este hóa và transester hóa thành các nhóm phản ứng sau:

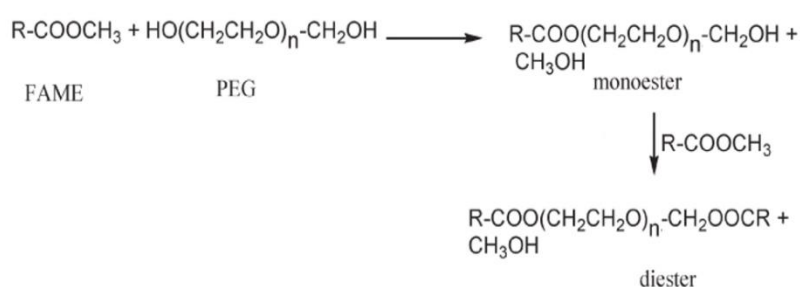
- Phản ứng ethoxylat hóa: Trong công nghiệp các PEG mono este được tổng hợp thông qua phản ứng ethoxylate hóa (hay còn gọi là phản ứng ngưng tụ giữa các hợp chất hữu cơ chứa nguyên tử hydro linh động như các acid béo, ancol, phenol, amin, amid với ethylene oxide), trong sự có mặt của xúc tác (NaOH, BF₃, đất sét, ...). ethoxylate hóa trực tiếp của methyl este của axit béo trên xúc tác rắn gồm oxit của Al và Mg. Sản phẩm của quá trình ethoxylate hóa là hỗn hợp của các oligo (poly) ethylene glycol.



- Phản ứng este hóa: Đây là phản ứng được sử dụng phổ biến nhất, PEG este 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°C. Sản phẩm của phản ứng này có thể là mono hoặc dieste [20]. 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 dieste. Để tổng hợp monoester, cần thiết phải bảo vệ 1 trong 2 nhóm OH của polyethyleneglycol. 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 [21] 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 (HTc). Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra được khả năng chọn lọc của các xúc tác dị thể được khảo sát như sau: $\text{Li-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{KF/alumina} > \text{MgO} > \text{HTr} > \text{HTc-Al/Li} > \text{HTc-Al/Mg} > \text{CeO}_2 > \text{XCs}$. 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 este 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 N_2 , sử dụng các xúc tác bazơ dị thể.



Đây là phản ứng gồm hai giai đoạn và để hạn chế sản phẩm dieste 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 [22, 23], sử dụng xúc tác MgO, ZnO, La_2O_3 , CeO_2 , với điều kiện nhiệt độ phản ứng là 220°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, La_2O_3 có độ chuyển hóa tốt nhất, đạt 97%, độ chọn lọc monoeste đạt 28% và dieste đạt 61%.

Các tính chất của chất HĐBM nhóm PEG ester phụ thuộc vào số nhóm ethylene oxide (số nhóm EO trung bình có trong phân tử), loại nguyên liệu ban đầu và các loại xúc tác sử dụng.

Trong những năm gần đây, phản ứng tổng hợp PEG ester đi từ các nguồn nguyên liệu sinh học, có thể tái tạo thông qua phản ứng este hóa hoặc transester hóa thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu. Phản ứng xảy ra trong sự có mặt của xúc tác đồng thể hoặc dị thể (PTSA, H₂SO₄, NaOH, BF₃, KF/alumina, MgO, HTc-Al, zeolite, HPA, ...). Sản phẩm của các quá trình này có thể là mono-, diester hoặc hỗn hợp của chúng. Quá trình sử dụng xúc tác dị thể có ưu điểm về độ chọn lọc và sự đơn giản của quá trình tách, thu hồi xúc tác. Ở Việt Nam, PEG ester cũng đã được quan tâm nghiên cứu [24, 25]. Đây là nhóm chất hoạt động bề mặt (HĐBM) không ion với tính nhũ hóa vượt trội. PEG este vừa có khả năng tạo hệ nhũ tương nước trong dầu, vừa có khả năng tạo hệ nhũ tương dầu trong nước (giá trị HLB có thể thay đổi trong khoảng rộng, từ 3 đến 20). Các nhóm PEG có trong các chất hoạt động bề mặt không ion này có thể được sản xuất từ cồn sinh học có nguồn gốc từ đường mía. Phần gốc acid của PEG este có thể được tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu tái tạo, không cạnh tranh với nguồn lương thực, như dầu mỡ động thực vật phế thải, hoặc phụ phẩm từ quá trình tinh luyện dầu ăn. Chúng được đặc trưng bởi khả năng phân hủy sinh học tốt, độc tính thấp và có thể được tổng hợp từ bất kỳ loại nguyên liệu nào có chứa acid béo và/hoặc chất béo trung tính. Nguồn dầu mỡ động thực vật phế thải và các sản phẩm phụ của dầu thực vật tinh chế được sử dụng để hạ giá thành sản phẩm.

1.6. Kết luận rút ra từ tổng quan tài liệu

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

- Nhiên liệu diesel nhũ tương là một trong các 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;
- Chất HĐBM dùng trong pha chế nhiên liệu nhũ tương thường là các chất HĐBM không ion. Có thể kể đến như hợp chất ethoxylate của alkanolamide từ dầu mỡ động thực vật và chất HĐBM trên cơ sở dẫn xuất của amidoamine từ dầu mỡ động thực vật và polyamine...
- Ở Việt Nam, đã có nhiều công trình nghiên cứu điều chế và ứng dụng thử nghiệm nhiên liệu diesel nhũ tương, đã có một số nhóm tác giả nghiên cứu tổng hợp chất HĐBM cho quá trình tạo nhũ nói chung. Tuy nhiên, chưa có công bố nào liên quan đến tổng hợp chất HĐBM trên cơ sở polyethylene glycol 400 (PEG-400) dioleate nhằm ứng dụng trong chế tạo vi nhũ tương nước trong dầu với độ ổn định cao.

Việc nghiên cứu phát triển nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới 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, vì vậy Đề tài đặt ra mục tiêu: ***“Xây dựng và làm chủ công nghệ tổng hợp chất hoạt động bề mặt không ion trên cơ sở PEG ester của acid béo”***.

Với sản phẩm chất hoạt động bề mặt chế tạo được, đề tài sẽ tiến hành các nghiên cứu thăm dò về 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.

Để thực hiện được mục tiêu trên, Đề tài tiến hành các nội dung nghiên cứu bao gồm:

- Nội dung 1: Tổng quan tài liệu, xác định đối tượng chất HĐBM nghiên cứu trong đề tài;
- Nội dung 2: Nghiên cứu tổng hợp chất hoạt động bề mặt trên cơ sở polyethylene glycol ester. Nội dung này trình bày các thí nghiệm tổng hợp chất hoạt động bề mặt thông qua phản ứng transester hóa giữa PEG400 và methyl oleate với các yếu tố biến đổi bao gồm: nhiệt độ, thời gian, hàm lượng

xúc tác và tỷ lệ tác chất. Sau đó tiến hành các đặc trưng cấu trúc và tính chất của sản phẩm sau phản ứng.

- Nội dung 3: Thu thập và xử lý các số liệu thực nghiệm thu được, từ đó kết luận về ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian, hàm lượng xúc tác và tỷ lệ tác chất đến phản ứng transester hóa giữa PEG400 và methyl oleat. Viết báo cáo tổng kết quá trình nghiên cứu của đề tài.

Chương 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị và dụng cụ

Các hóa chất dùng tổng hợp vật liệu được cung cấp bởi hãng Sigma Aldrich, Merck và Trung Quốc. Các dụng cụ và thiết bị sử dụng hầu hết có nguồn gốc từ các nước tiên tiến (bảng 2.1 và 2.2).

Bảng 2.1. HÓA CHẤT			
STT	Hóa chất	Độ tinh khiết	Nhà cung cấp
1	Acid oil của quá trình tinh luyện dầu nành	-	Tường An
2	Methanol	99,8%	Sigma - Aldrich
3	Dầu diesel, 0,05S		Petrolimex
4	Dầu đậu nành tinh luyện	-	Tường An
5	PEG400	> 98%	Sigma - Aldrich
6	PEG300	> 98%	Sigma - Aldrich
7	PEG200	> 98%	Sigma - Aldrich
8	PEG600	> 98%	Sigma - Aldrich
9	Methyl oleate	> 97%	Sigma - Aldrich
10	Hydrotalcite	-	Việt Nam
11	Chất hoạt động bề mặt hỗ trợ	> 97%	Sigma - Aldrich
12	Ethy lactate	≥ 99%	Sigma - Aldrich
13	H ₂ O đã khử ion	-	Việt Nam
14	MgO	>98%	Sigma – Aldrich

Bảng 2.2. DỤNG CỤ VÀ THIẾT BỊ

STT	Tên	Mục đích	Xuất xứ
1	Autoclave	Tổng hợp vật liệu	Đức

2	Bình cầu 3 cổ 250 ml	Tổng hợp vật liệu	Đúc
3	Khuấy từ	Tổng hợp vật liệu	Đúc
4	Sinh hàn	Tổng hợp vật liệu	Đúc
5	Nhiệt kế	Tổng hợp vật liệu	Đúc
6	Bẫy khí	Tổng hợp vật liệu	Đúc
7	Tủ sấy	Tổng hợp vật liệu	Đúc
8	Tủ sấy chân không	Tổng hợp vật liệu	Đúc
9	Phễu thủy tinh	Tổng hợp vật liệu	Đúc
10	Cốc thủy tinh 250, 500 ml	Tổng hợp vật liệu	Đúc
11	Bơm chân không	Tổng hợp vật liệu	Đúc

2.2. Nghiên cứu tổng hợp PEG 400 dioleate

Xúc tác MgO, methyl oleate và PEG400 với tỷ lệ mol 2:3 được đưa vào bình cầu 3 cổ dung tích 250 ml có trang bị nhiệt kế, khuấy từ, sinh hàn, bẫy khí và bơm chân không. Phản ứng được tiến hành trong điều kiện khuấy trộn ở nhiệt độ 200°C, 0,1 atm. Hỗn hợp sau phản ứng được lọc, rửa bằng dung dịch muối bão hòa nóng (80°C) để tách xúc tác và loại bỏ PEG dư. Sau đó sấy ở 110°C trong 6 giờ. Hỗn hợp sau khi sấy được chưng cất ở nhiệt độ 220°C, áp suất 0,1 atm.

Sản phẩm sau chưng cất được phân tích phổ hồng ngoại IR và phổ khối ESI-MS để đánh giá cấu trúc.

Hiệu quả của phản ứng được đánh giá thông qua hiệu suất thu sản phẩm (H) và được tính theo công thức:

$$H = \frac{m_{tt}}{m_{lt}} \times 100\%$$

Trong đó: H: Hiệu suất thu sản phẩm, %

m_{tt} : Khối lượng sản phẩm thực tế thu được, g

m_{lt} : Khối lượng sản phẩm tính theo lý thuyết, g

2.5.1. Ngoại quan

Quan sát bằng mắt thường, mẫu nhũ phải có ngoại quan trong, không bị vẩn đục hay phân lớp.

2.3. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp PEG dioleate

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp PEG dioleate được khảo sát bao gồm: Ảnh hưởng của độ dài mạch PEG đến phản ứng, tốc độ khuấy, hàm lượng xúc tác nhiệt độ và thời gian phản ứng

2.3.1. Ảnh hưởng của độ dài mạch PEG đến phản ứng

Độ dài mạch C được khảo sát tại các giá trị khối lượng phân tử trung bình của PEG là 200, 300, 400 và 600. Điều kiện tiến hành: 180°C, tỷ lệ ME:PEG=2:3, hàm lượng xúc tác: 5%, tốc độ khuấy 300 rpm, thời gian: 100 phút

2.3.2. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Ảnh hưởng của tốc độ khuấy được tiến hành ở điều kiện: 180°C, tỷ lệ ME:PEG=2:3, hàm lượng xúc tác: 5%, thời gian: 30 phút, các điểm khảo sát tốc độ khuấy bao gồm: 300, 600 và 900 rpm.

2.3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Ảnh hưởng của xúc tác được tiến hành ở điều kiện: 180°C, tỷ lệ ME:PEG=2:3, tốc độ khuấy 600 rpm, thời gian: 60 phút, các điểm khảo sát hàm lượng xúc tác bao gồm: 1; 2,5 ; 5; 7,5 và 10%

2.3.4 Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ được tiến hành ở điều kiện: tỷ lệ ME:PEG=2:3, hàm lượng xúc tác: 5%, tốc độ khuấy 600 rpm, thời gian: 60 phút, các điểm khảo sát nhiệt độ bao gồm: 140, 160, 180 và 200°C

2.3.5 Ảnh hưởng của tỷ lệ tác chất

Ảnh hưởng của tỷ lệ tác chất được tiến hành ở điều kiện: hàm lượng xúc tác: 5%, 180°C, tốc độ khuấy 600 rpm, thời gian: 60 phút, các điểm khảo sát tỷ lệ bao gồm: 2:1; 2:2 ; 2:3 ; 2:4 và 2:5

2.3.6. Ảnh hưởng của thời gian

Ảnh hưởng của thời gian được tiến hành ở điều kiện: hàm lượng xúc tác: 5%, tốc độ khuấy 600 rpm, nhiệt độ 200°C, tỷ lệ ME:PEG=2:3, trong thời gian 180 phút.

2.4. Các phương pháp đặc trưng cấu trúc và chất lượng sản phẩm

Sản phẩm của phản ứng được đặc trưng cấu trúc và chất lượng bằng phương pháp đo IR trên máy GX - Perkin Elmer (USA); LC - MS và ESI - MS trên máy

Agilent 1100 sử dụng detector ESI, cột C18 4.6 x 150 mm, 150°C, 30 psi, 3,8 kV, hệ dung môi methanol - nước, chế độ gradient từ 20% methanol đến 100% methanol, lưu lượng dòng 1ml/phút. Quá trình phân tích được tiến hành tại Khoa Hóa - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội và Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.5. Đặc trưng hoạt tính bề mặt của sản phẩm

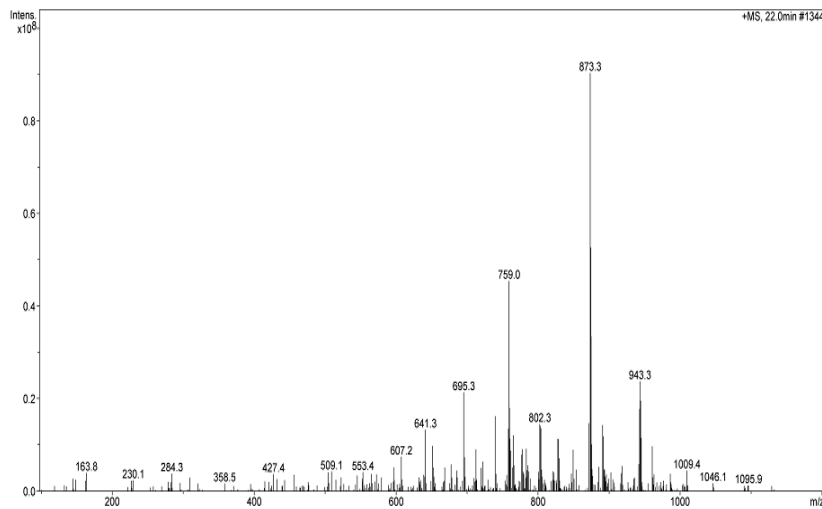
2.5.2. Xác định dải phân bố kích thước hạt

Phân bố kích thước hạt vi nhũ trong phụ gia được xác định trên máy zetasizer nano ZS tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp PEG-400 dioleate

Từ phổ MS của sản phẩm sau tinh chế của phản ứng giữa ME và PEG-400 cho thấy các pic cơ bản với giá trị m/z 759,0; 873,3 và 943,3 lần lượt tương ứng với các ion $[C_{17}H_{33}COO(CH_2CH_2O)_5OCC_{17}H_{33}]^+$; $[C_{17}H_{33}COO(CH_2CH_2O)_7OCC_{17}H_{33}]^+$ và $[C_{17}H_{33}COO(CH_2CH_2O)_9OCC_{17}H_{33}]^+$, đặc trưng cho PEG-400 dioleate.



Hình 3.1. Phổ MS của PEG-400 ester

Kết quả phân tích phổ IR sản phẩm của các phản ứng giữa methyl oleate và PEG-400 quan sát thấy các nhóm pic đặc trưng cho liên kết C-H alkyl ($2922,16 - 2852,72 \text{ cm}^{-1}$), C=O este ($1735,93 \text{ cm}^{-1}$), và C-O ete ($1114,86 \text{ cm}^{-1}$) và vắng mặt pic đặc trưng cho liên kết O-H ở vùng ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$). Không quan sát thấy pic đặc trưng cho liên kết O-H của PEG và PEG monooleate ở vùng, chứng tỏ trong sản phẩm không có PEG monooleate và PEG dư.

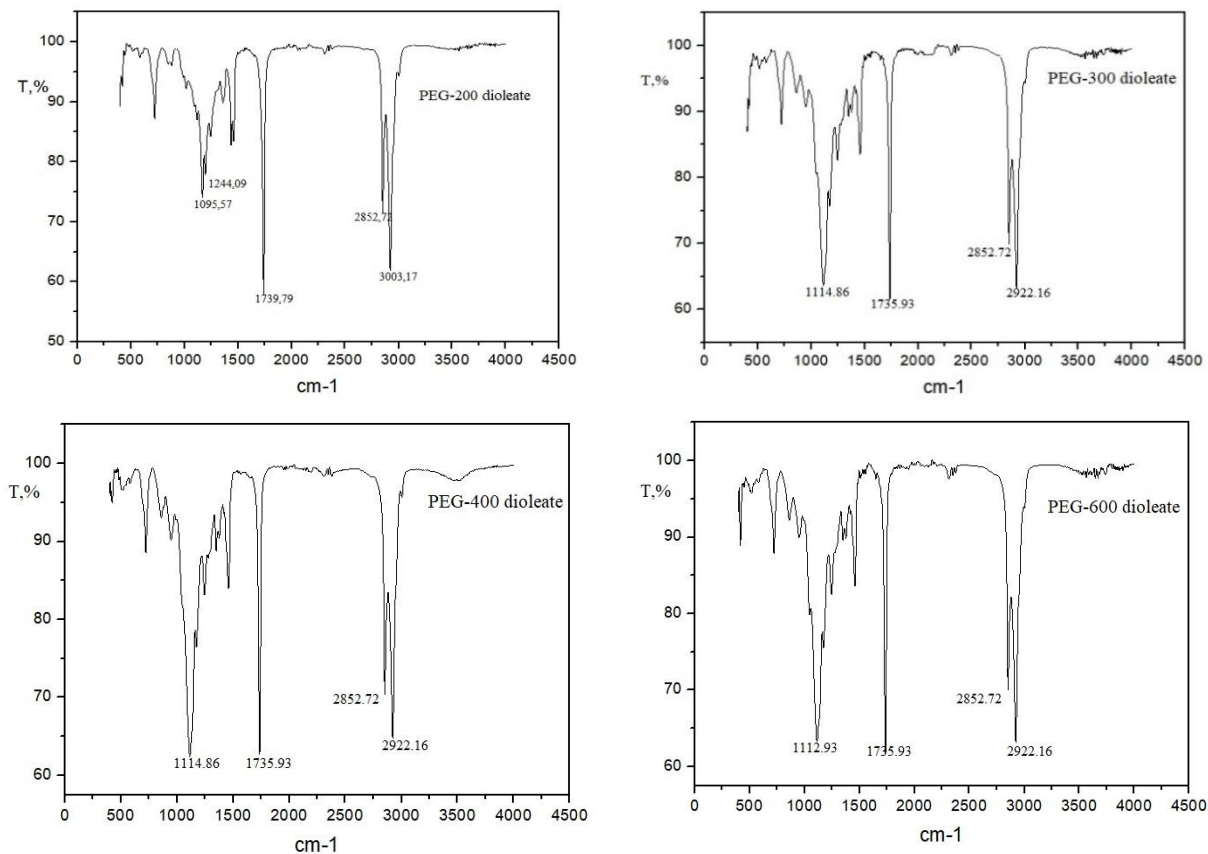
Từ các kết quả phân tích IR và ESI-MS cho phép kết luận rằng phản ứng đã diễn ra thành công, sản phẩm của phản ứng giữa methyl oleate và PEG-400 là PEG ester dạng dioleate.

3.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp PEG dioleate

Các yếu tố được khảo sát trong quá trình nghiên cứu tổng hợp PEG ester bao gồm độ dài mạch PEG, tốc độ khuấy, hàm lượng xúc tác, nhiệt độ, tỷ lệ tác chất và thời gian phản ứng.

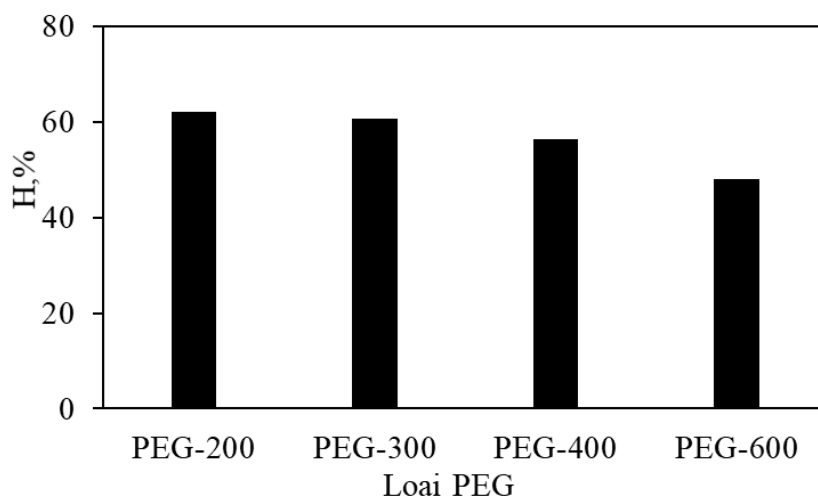
3.2.1. Ảnh hưởng của độ dài mạch PEG đến phản ứng

Để nghiên cứu ảnh hưởng của độ dài mạch PEG đến hiệu quả phản ứng, các PEG với khối lượng phân tử khác nhau (200, 300, 400 và 600 g/mol) đã được sử dụng.



Hình 3.2. Phổ IR của PEG-200 dioleate, PEG-300 dioleate, PEG-400 dioleate và PEG-600 dioleate

Trên phổ IR của PEG-200 dioleate, PEG-300 dioleate, và PEG-600 dioleate (hình 3.2) xuất hiện đám phổ đặc trưng cho liên kết C-H alkyl ; liên kết C=O este , liên kết C-O ete. Không quan sát thấy pic đặc trưng cho liên kết O-H của PEG và PEG monooleate , chứng tỏ trong sản phẩm không có PEG monooleate và PEG dư. Ảnh hưởng của độ dài mạch polyether trong phân tử PEG đến hiệu suất thu sản phẩm được thể hiện trên đồ thị hình 3.3.

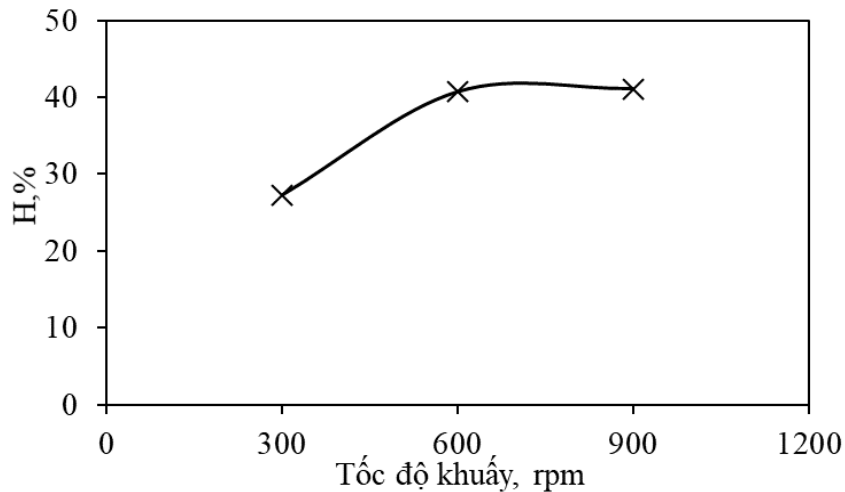


Hình 3.3. Ảnh hưởng của độ dài mạch polyether đến hiệu suất thu sản phẩm

Quan sát thấy hiệu suất thu sản phẩm giảm theo thứ tự tăng dần độ dài mạch polyether trong phân tử PEG tham gia phản ứng. Cụ thể, hiệu suất thu sản phẩm giảm theo trật tự của dãy sau: PEG-200 > PEG-300 > PEG-400 > PEG-600. Điều này phù hợp với tài liệu đã công bố. Sự khác biệt về khả năng phản ứng của các PEG trong phản ứng này có liên quan đến khả năng hòa trộn giữa PEG với ME. Giảm tính ưa nước của PEG hay nói cách khác là giảm độ dài mạch polyete sẽ dẫn tới tăng khả năng hòa trộn lẫn nhau giữa PEG và ME, từ đó làm tăng hiệu quả phản ứng.

3.2.2. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

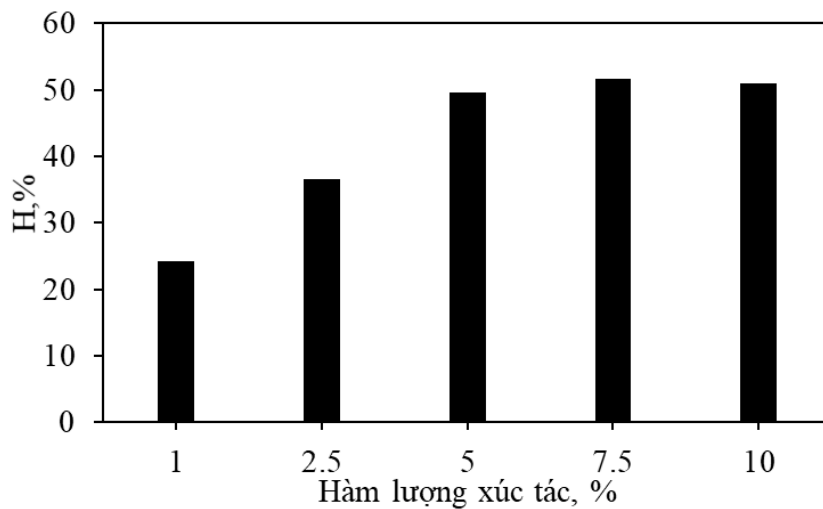
Phản ứng transester hóa methyl oleate bằng PEG-400 được khảo sát tại một số giá trị tốc độ khuấy (300, 600 và 900 rpm). Kết quả thu được (hình 3.4) cho thấy hiệu suất thu sản phẩm tăng đáng kể khi tăng tốc độ khuấy từ 300 lên 600 rpm. Tiếp tục tăng tốc độ khuấy lên 900 rpm không làm thay đổi đáng kể hiệu suất thu sản phẩm. Như vậy, tốc độ khuấy phù hợp cho phản ứng là 600 rpm.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu suất thu sản phẩm

3.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác

Hàm lượng xúc tác được khảo sát trong khoảng từ 1-10% kl so với chất phản ứng, các điều kiện khác được giữ cố định (nhiệt độ 180°C, thời gian phản ứng 60 phút, tỷ lệ mol ME:PEG=2:3, tốc độ khuấy 600 rpm).

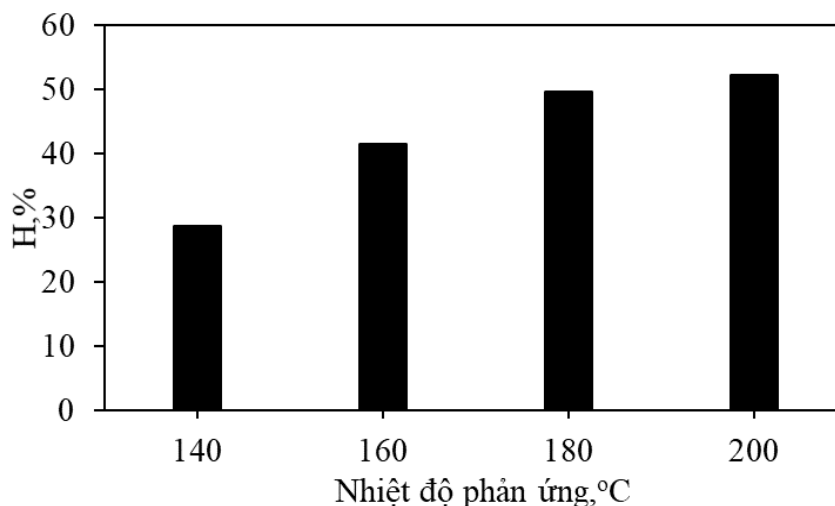


Hình 3.5. Ảnh hưởng của xúc tác đến hiệu quả phản ứng

Kết quả (hình 3.5) cho thấy khi tăng hàm lượng xúc tác từ 1 lên 5%, hiệu suất thu sản phẩm tăng nhanh (tăng từ 24,3 lên 49,6%). Tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác lên 10%, hiệu suất thu sản phẩm tăng gần như không đáng kể (50,9%). Do vậy, hàm lượng xúc tác thích hợp được lựa chọn cho phản ứng là 5%.

3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ được khảo sát trong khoảng từ 140-200°C, các điều kiện khác được giữ cố định (hàm lượng xúc tác 5%, thời gian phản ứng 60 phút, tỷ lệ mol ME: PEG = 2 : 3, tốc độ khuấy 600 rpm).



Hình 3.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả phản ứng

Kết quả cho thấy hiệu suất thu sản phẩm tăng từ 28,7 % lên 52,1 % khi tăng nhiệt độ từ 140°C lên 200°C. Điều này có thể giải thích là do khả năng hòa tan của methyl oleate trong PEG tăng khi tăng nhiệt độ, dẫn tới tăng mức độ tiếp xúc giữa chúng, từ đó tăng hiệu quả phản ứng. Hiệu suất thu sản phẩm đạt giá trị lớn nhất là 52,1% ở nhiệt độ 200°C. Đây là nhiệt độ lớn nhất có thể đạt được của hỗn hợp phản ứng trong điều kiện khảo sát. Do vậy, nó được lựa chọn là nhiệt độ thích hợp cho phản ứng.

3.2.5. Ảnh hưởng của tỷ lệ tác chất

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol tác chất ME:PEG đến hiệu quả phản ứng được khảo sát trong khoảng từ 2:1 đến 2:5. Kết quả được trình bày trong bảng 3.1 dưới đây.

Bảng 3.1. Hiệu suất thu sản phẩm của phản ứng giữa PEG và ME

Khối lượng phân tử của PEG, g/mol	Thời gian phản ứng, phút	Nhiệt độ, °C	Tỷ lệ mol ME:PEG	Hàm lượng xúc tác, %	Tốc độ khuấy, rpm	H, %
400	60	180	2:1	5,0	600	41,8

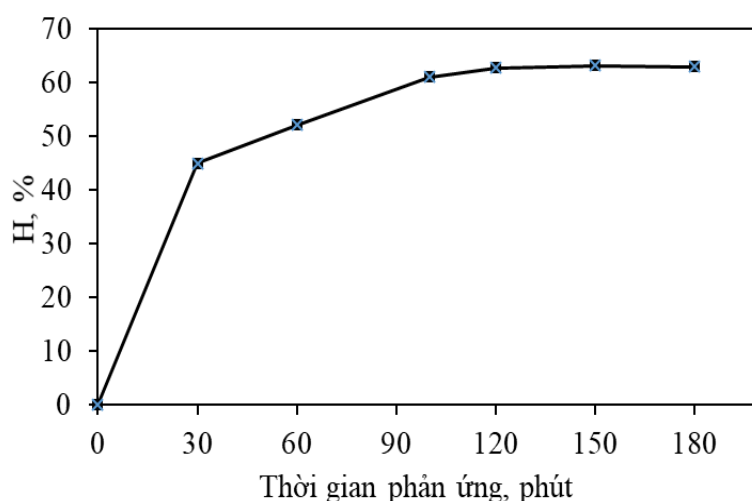
Bảng 3.1. Hiệu suất thu sản phẩm của phản ứng giữa PEG và ME

<i>Khối lượng phân tử của PEG, g/mol</i>	<i>Thời gian phản ứng, phút</i>	<i>Nhiệt độ, °C</i>	<i>Tỷ lệ mol ME:PEG</i>	<i>Hàm lượng xúc tác, %</i>	<i>Tốc độ khuấy, rpm</i>	<i>H, %</i>
400	60	180	2:2	5,0	600	44,5
400	60	180	2:3	5,0	600	49,6
400	60	180	2:4	5,0	600	49,3
400	60	180	2:5	5,0	600	49,7

Có thể thấy việc tăng tỷ lệ mol ME:PEG từ 2:1 lên 2:3 dẫn đến tăng hiệu suất sản phẩm. Điều này được giải thích là do phản ứng trans-ester hóa có bản chất thuận nghịch, việc cho dư chất phản ứng sẽ cân bằng dịch chuyển về phía tạo sản phẩm. Tiếp tục tăng tỷ lệ mol ME:PEG lên 2:5 không làm thay đổi đáng kể hiệu suất thu sản phẩm. Điều này là hợp lý, việc có mặt lượng dư PEG lớn dẫn tới tăng độ nhớt hỗn hợp phản ứng, giảm khả năng tiếp xúc giữa các phân tử tham gia phản ứng với nhau và với chất xúc tác. Do đó, tỉ lệ mol ME:PEG thích hợp được lựa chọn là 2:3.

3.2.6. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng được trình bày trên đồ thị hình 3.7. Giai đoạn đầu của phản ứng kéo dài trong khoảng 30 phút đầu tiên. Ở giai đoạn này, phản ứng diễn ra với tốc độ nhanh. Ở giai đoạn thứ 2 (kéo dài khoảng 90 phút tiếp theo), tốc độ phản ứng trở nên chậm dần. Giai đoạn 3 là giai đoạn phản ứng trở nên cân bằng, hiệu suất thu sản phẩm gần như không tăng khi kéo dài phản ứng lên đến 180 phút. Do vậy, có thể kết thúc phản ứng sau 120 phút.



Hình 3.7. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Ở điều kiện tỷ lệ mol ME:PEG = 2 : 3, bộ thông số bao gồm nhiệt độ, thời gian, hàm lượng xúc tác và tốc độ khuấy thích hợp tìm được là 200°C, 120 phút, xúc tác 5% kl, 600 rpm. Với điều kiện này, hiệu suất thu sản phẩm đạt 62,7 %. Điều này cho thấy hiệu quả của phản ứng sử dụng xúc tác MgO là tương đương các xúc tác dị thể khác [8].

3.3. Khảo sát sơ bộ hoạt tính bề mặt của PEG dioleate

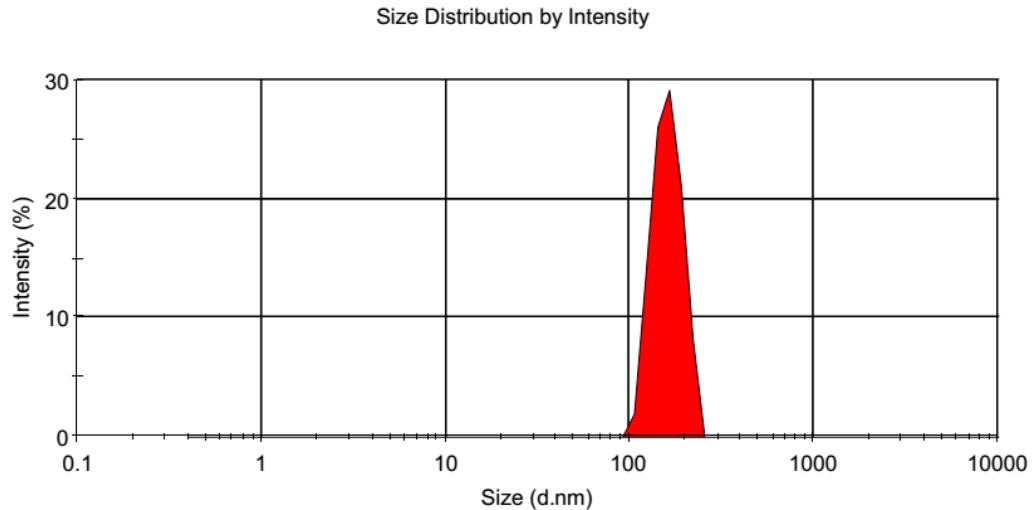
Kết quả nghiên cứu ban đầu về hoạt tính bề mặt của các PEG dioleate được trình bày trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Hiệu quả tạo nhũ nước trong dầu của sản phẩm PEG dioleate

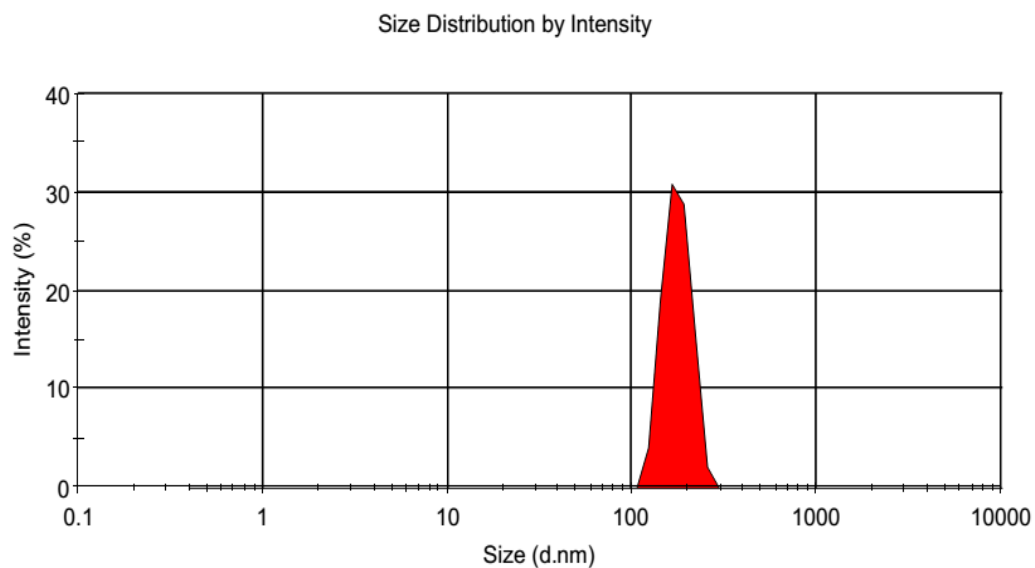
<i>Chất tạo nhũ</i>	<i>Hệ nhũ nước trong dầu</i>
PEG-200 dioleate	Trở nên đục sau 15 ngày pha chế
PEG-300 dioleate	Trở nên đục sau 1 tháng pha chế
PEG-400 dioleate	Trong suốt sau 3 tháng pha chế
PEG-600 dioleate	Trong suốt sau 3 tháng pha chế

Có thể thấy rằng, trong điều kiện nghiên cứu, khả năng tạo nhũ nước trong dầu tăng theo trật tự: PEG-200 < PEG-300 < PEG-400 ~ PEG-600. Điều này liên quan đến khả năng tạo cân bằng ưa nước - ưa dầu (HLB) của chúng. PEG-400 dioleate và PEG-600 dioleate thể hiện khả năng tạo nhũ nước trong dầu tốt hơn các PEG-dioleate còn lại. Các hệ nhũ sử dụng PEG-400 dioleate và PEG-600 dioleate trong suốt và bền sau 3 tháng bảo quản ở nhiệt độ phòng.

PEG-400 dioleate được sử dụng để pha chế hệ nhũ tương nước trong dầu. Kết quả đo kích thước hạt nhũ ngay sau khi pha chế và sau 3 tháng bảo quản ở nhiệt độ phòng (hình 3.8-3.9) cho thấy: Hệ nhũ sử dụng chất tạo nhũ PEG-400 dioleate thu được là trong suốt, kích thước hạt nhũ đo ngay sau khi pha chế là 162,7 nm.



Hình 3.8. Sự phân bố kích thước hạt nhũ nước trong hệ nhũ ngay sau khi pha chế



Hình 3.9. Sự phân bố kích thước hạt nhũ nước trong hệ nhũ sau 3 tháng

Sau 3 tháng bảo quản ở nhiệt độ phòng, hệ nhũ vẫn trong suốt, kích thước hạt nhũ nước đo được là 179,6 nm, tăng không đáng kể (bảng 3.3).

Bảng 3.3. Hệ nhũ nước trong dầu với chất nhũ hóa PEG-400 dioleate

<i>Hệ nhũ</i>	<i>Ngoại quan</i>	<i>Kích thước hạt nhũ nước, nm</i>

Ngay sau khi pha chế	Trong suốt	162,7
Sau 3 tháng bảo quản	Trong suốt	179,6

Kết quả này cho thấy PEG-400 dioleate có hoạt tính bề mặt tốt, có thể hướng tới các ứng dụng cho chế tạo nhũ nước trong dầu cho các ngành công nghiệp mỹ phẩm, thực phẩm.

KẾT LUẬN

Đề tài đã tổng hợp thành công chất hoạt động bề mặt PEG ester thông qua phản ứng transester hóa giữa methyl oleate và PEG ở điều kiện áp suất thấp. Sản phẩm PEG400 ester được xác định bằng cách phân tích cấu trúc sử dụng các phương pháp hóa lý hiện đại là LC-MS, ESI-MS và IR. Ngoài ra, đề tài đã nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố độ dài mạch PEG, xúc tác, tỷ lệ chất tham gia, nhiệt độ và thời gian đến phản ứng. Kết quả nghiên cứu thu được như sau:

- Nhiệt độ phản ứng thích hợp : 200°C ;
- Thời gian phản ứng: 120 phút ;
- Tỷ lệ mol ME : PEG400 = 2 : 3 ;
- Hàm lượng xúc tác : 5% kl ;
- Tốc độ khuấy: 600 rpm.
- Hiệu quả phản ứng giảm theo chiều tăng độ dài mạch PEG (chiều tăng khối lượng phân tử)

Các thử nghiệm sơ bộ hoạt tính bề mặt cho thấy PEG-400 dioleate và PEG-600 dioleate có khả năng tạo nhũ nước trong dầu tốt hơn các dioleate còn lại, các hệ nhũ trong suốt và bền sau 3 tháng bảo quản ở nhiệt độ phòng. Do hiệu suất tổng hợp PEG-400 dioleate cao hơn PEG-600 dioleate nên PEG-400 dioleate được lựa chọn là đối tượng quá trình nghiên cứu tổng hợp. Bộ thông số thích hợp cho quá trình tổng hợp PEG-400 dioleate tìm được là: nhiệt độ phản ứng 200°C, thời gian 120 phút, hàm lượng xúc tác 5% kl, tốc độ khuấy 600 rpm. Ở điều kiện này, hiệu suất thu sản phẩm đạt 62,7 %. Hệ nhũ nước trong dầu sử dụng chất hoạt động bề mặt PEG-400 dioleate bền, kích thước hạt nhũ nước đo ngay sau khi pha chế và sau 3 tháng bảo quản ở nhiệt độ phòng là 162,7 nm và 179,6 nm.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CÓ LIÊN QUAN

1. Phạm Thị Nam Bình. Tổng hợp polyethylene glycol dioleate định hướng ứng dụng cho chế tạo nhũ nước trong dầu. Tạp chí Hóa học và Ứng dụng, số 2(65)/6-2023, tr.22

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Khan, Nalissa et al. (2007) “A Comparison of Acute Toxicity of Biodiesel, biodiesel Blends, and Diesel on Aquatic Organisms”, *Journal of the Air & Waste Management Association*; 57(3):286-96
2. Schönfeld N. (1967). *Surface Active Ethylene Oxide Adducts*, Pergamon press, Oxford.; p 25, 45
3. Fainerman VB, Mobius D, Miller R. (1967). *Surfactants: Chemistry, Interfacial Properties, Applications*. Elsevier, Amsterdam - London - New York - Oxford - Paris - Shannon - Tokyo 1st edn.; Ch. 1. p 9
4. I. Hama, T. Okamoto, E. Hidai, and K. Yamada (1997) “Direct Ethoxylation of Fatty Methyl Ester over Al-Mg Composite Oxide Catalyst”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*;74:19-24
5. B. S. Bidita, A. R. Suraya, M. A. Shazed, M. A. Mohd Salleh, A. Idris (2015), “Preparation, characterization and engine performance of water in diesel nanoemulsions”, *Journal of the Energy Institute*, vol. xxx, 1-12.
6. Edward C. Wenzel, Henry W. Steinmann, Clear and stable liquid fuel compositions for internal combustion engines, *U.S. Pat.* 4083698, 1978.
7. M. Abu-Zaid (2004), “An experimental study of the evaporation characteristics of emulsified liquid droplets”, *Heat and Mass Transfer*, vol. 40, 737– 741.
8. K. Kannan and M. Udayakumar (2009), “NO and HC emission control using water emulsified diesel in single cylinder diesel engine”, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 4, 59– 62.
9. J. Ghojel and D. Honnery (2005), “Heat release model for the combustion of diesel oil emulsions in diesel engines”, *Applied Thermal Engineering*, vol. 25, 2072–2085.
10. A. M. Al-Sabagh, Mostafa M. Emara, M. R. Noor El-Din, W. R. Aly (2012), “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.

11. Ram Chandra, Ritunesh Kumar (2007), "Fuel Properties of Some Stable Alcohol–Diesel Microemulsions for Their Use in Compression Ignition Engines", *Energy Fuels*, vol. 21, 3410–3414.
12. Lijian Leng, Xingzhong Yuan, Guangming Zeng, Xiaohong Chen, Hou Wang, Lihuan Fu, Zihua Xiao, Longbo Jiang, Cui Lai (2015). "Rhamnolipid based glycerol-in-diesel microemulsion fuel: Formation and characterization", *Fuel*, vol. 147, 76–81.
13. Tohren C.G. Kibbey, Lixia Chen, Linh D. Do, David A. Sabatini (2014). "Predicting the temperature-dependent viscosity of vegetable oil/diesel reverse microemulsion fuels", *Fuel*, vol. 116, 432–437.
14. Noulkamol Arpornpong, Chodchanok Attaphong, Ampira Charoensaeng, David A. Sabatini, Sutha Khaodhiar (2014). "Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: Phase behavior, viscosity, and droplet size", *Fuel*, vol. 132, 101–106.
15. D.H. Qi, C. Bae, Y.M. Feng, C.C. Jia, Y.Z. Bian (2013). "Combustion and emission characteristics of a direct injection compression ignition engine using rapeseed oil based micro-emulsions", *Fuel*, vol. 107, 570–577.
16. Rakhi N. Mehta, Utkarsh More, Naved Malek, Mousumi Chakraborty, Parimal A. Parikh (2015). "Study of stability and thermodynamic properties of water-in-diesel nanoemulsion fuels with nano-Al additive", *Applied Nanoscience*, vol. 5, 891 – 900.
17. M.Nadeem, C.Rangkuti, K.Anuar, M.R.U.Haq, I.B.Tan, and S.S.Shah (2006). "Diesel engine performance and emission valuation using emulsified fuels stabilized by conventional and gemini surfactants", *Fuel*, Vol.85, 111–2119, 2006
18. K.E Marchand, M Tarret, J.P Lechaire, L Normand, S Kasztelan, T Cseri (2003). *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 214, 1-304.
19. Arthur W. Schwab, Everett H. Pryde (1984). "Microemulsions from vegetable oil and aqueous alcohol with trialkylamine surfactant as alternative fuel for diesel engines", *US. Pat.* 4451267.
20. J. Barrault, Y. Pouilloux, J. M. Clacens, C. Vanhove and S. Bancquart (2002), *Catal. Today*, 75, 177

21. M. Jose' Climent, A. Corma, Sharifah B. A. Hamid, S. Iborra and M. Mifsuda (2006). "Chemicals from biomass derived products: synthesis of polyoxyethyleneglycol esters from fatty acid methyl esters with solid basic catalysts", *Green Chemistry*, Issue 6.
22. Deroy A., Forano C., El Malki. K., Bess J. P, (1992), "*Synthesis of microporous materials*" (Ocelli M. L., Robson H., Eds) Van Nostriand Reinhold, New York, 2, p108.
23. Paula M. Veiga, Zilacleide S. B. Sousa, Carla M. S. Polato, Marcio F. Portilho, Cláudia O, Veloso, and Cristiane A. Henriques (2013). "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*, 1-10.
24. BD Hùng, TTT Hằng, PTN Bình, PA Tài, TTN Mai, VTT Hà (2018) "Nghiên cứu phản ứng este hóa chéo của polyetylen glycol và metyl oleat sử dụng xúc tác hydrotalcite đã xử lý nhiệt", *Vietnam Journal of Chemistry*; 56 (3): 379-383
25. Vũ Thị Thu Hà và cộng sự (2017) "*Nghiên cứu công nghệ chế tạo phụ gia nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới dùng cho động cơ diesel*", PTNTĐ Công nghệ lọc-hóa dầu, Viện Hóa công nghiệp Việt Nam, đề tài độc lập nhà nước, mã số ĐTĐLCN.03/16