

# Nghiên cứu tổng hợp phụ gia chống ăn mòn kim loại cho nhiên liệu sinh học pha etanol từ nguồn dầu thực vật phi thực phẩm

ThS. Vũ An, ThS. Lê Thái Sơn, ThS. Phan Trọng Hiếu, KS. Trần Thanh Phương  
ThS. Nguyễn Thị Thu Hiền, KS. Cao Huy Hiệp, KS. Lương Văn Thường  
Viện Dầu khí Việt Nam  
KS. Bùi Ngọc Dương  
Tập đoàn Dầu khí Việt Nam

## Tóm tắt

*Trong nghiên cứu này, các dẫn xuất imidazolin của các loại dầu thực vật phi thực phẩm bao gồm: dầu cọ rào, dầu hạt cao su, dầu bông và dầu ăn thải... đã được tổng hợp và chỉ rõ sự phân bố mạch carbon cũng như thành phần của chúng trong sản phẩm tổng hợp. Đó là dòng hợp chất imidazolin với 5 thành phần chính có mạch carbon phân bố trong khoảng từ  $C_{16}$  -  $C_{18}$ . Sản phẩm tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp phổ hồng ngoại (IR), phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR 1H. Đặc biệt, phổ sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC-UV) cho thấy vùng hấp thụ UV đặc trưng của dẫn xuất imidazolin ở 230nm.*

*Khả năng chống ăn mòn kim loại của phụ gia tổng hợp được đánh giá bằng các phương pháp điện hóa và hóa học. Các dẫn xuất imidazolin thu được từ các loại dầu khảo sát đều có tính năng bảo vệ các chi tiết kim loại thường gặp trong các hệ thống tồn chứa, sử dụng và vận chuyển nhiên liệu sinh học pha etanol (Fe, Cu), trong đó Imidazolin thu được từ dầu cọ rào cho hiệu quả bảo vệ cao nhất. Ảnh hưởng của phụ gia tổng hợp lên các tính chất của nhiên liệu sinh học pha etanol được tiến hành đánh giá theo các tiêu chuẩn quy định về tính tương thích của phụ gia đối với các vật liệu và nhiên liệu khảo sát. Kết quả thu được cho thấy phụ gia chống ăn mòn kim loại tổng hợp từ các loại dầu thực vật phi thực phẩm có khả năng đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật đối với nhiên liệu sinh học pha etanol theo QCVN 1:2009/BKHCN.*

## 1. Giới thiệu

Phụ gia cho nhiên liệu nói chung và nhiên liệu sinh học pha etanol (bio-etanol) nói riêng, đóng vai trò rất quan trọng trong việc đảm bảo tính năng làm việc của động cơ. Một trong các phụ gia tính năng rất quan trọng cho nhiên liệu pha etanol là phụ gia chống ăn mòn kim loại. Do etanol có tính hút ẩm mạnh nên nguy cơ nước xâm nhập vào hệ thống nhiên liệu này khá cao. Từ đó, hiện tượng ăn mòn các vật liệu kim loại trong hệ thống thường xảy ra trong quá trình sử dụng, tồn chứa đối với hệ nhiên liệu này, dẫn đến các sự cố nghiêm trọng như: cháy nổ do rò rỉ nhiên liệu, tắc nghẽn lưu thông do tích tụ rỉ sét. Vì thế, phụ gia chống ăn mòn được sử dụng nhằm ngăn ngừa các hiện tượng ăn mòn xảy ra khi sử dụng bio-etanol. Phụ gia chống ăn mòn cho bio-etanol thường được sử dụng là các dẫn xuất imidiazolin được

điều chế từ axit béo có mạch hydrocarbon trong khoảng  $C_{12}$  -  $C_{18}$ , cho hiệu quả bảo vệ kim loại trong hệ thống nhiên liệu khá cao (hơn 90% ở nồng độ trong khoảng 10 - 50ppm) [4, 5, 12, 13].

Đến nay, các công trình nghiên cứu được đăng ký bản quyền tại Mỹ và trên các tạp chí của các nhà xuất bản ACS Publications, SpringerLink, ScienceDirect tổng hợp dẫn xuất imidazolin từ các axit béo riêng lẻ như axit oleic, axit stearic, axit palmitic, axit lauric, metyl este mỡ động vật hoặc hỗn hợp axit tách ra từ dầu oliu, dầu dừa, dầu ngô làm phụ gia ức chế ăn mòn cho nhiên liệu bio-etanol hoặc cho đường ống dẫn, bể chứa. Chưa có công trình nào đề cập đến quá trình tổng hợp dẫn xuất imidazolin cũng như đánh giá hiệu quả bảo vệ kim loại của tổ hợp chất ức chế ăn mòn imidazolin có mạch carbon phân bố từ  $C_{12}$  -  $C_{18}$  trong môi trường

bio-etanol từ các loại dầu bông, dầu cọc rào, dầu hạt cao su và dầu ăn phế thải [5, 8, 12].

Hiện nay, chưa có nhiều nghiên cứu tổng hợp các loại phụ gia cho nhiên liệu gốc khoáng pha etanol. Các nghiên cứu chủ yếu tập chung vào quá trình lựa chọn những phụ gia sẵn có trên thị trường sau đó pha chế vào nhiên liệu nhằm mục đích đạt được các chỉ tiêu kỹ thuật cho nhiên liệu gốc khoáng pha etanol. Đề tài "Nghiên cứu lựa chọn các chất phụ gia pha trộn nhiên liệu sinh học với nhiên liệu gốc khoáng nhằm đảm bảo yêu cầu về chất lượng nhiên liệu trong quá trình bảo quản và sử dụng, đồng thời đảm bảo tính an toàn môi trường của nhiên liệu" của nhóm tác giả Viện Dầu khí Việt Nam. Trong đề tài trên, nhóm tác giả đã tổ hợp được gói phụ gia tính năng cho nhiên liệu sinh học phối trộn nhiên liệu khoáng từ các thành phần đơn lẻ, các đề tài chỉ hoàn thành pha chế tổ hợp gói phụ gia từ các phụ gia đơn lẻ có sẵn trên thị trường. Ngoài ra, một số công trình nghiên cứu tổng hợp hoặc lựa chọn phụ gia ức chế ăn mòn phục vụ ngành công nghiệp dầu khí. Trong đó có công trình nghiên cứu tổ hợp phụ gia ức chế ăn mòn cho dung dịch packer (dung dịch gốc nước) hay công trình nghiên cứu tổng hợp chất ức chế ăn mòn imidazolin từ nguyên liệu dầu dừa nhằm bảo vệ các đường ống dẫn dầu của nhóm tác giả Trung tâm Nghiên cứu Ứng dụng và Chuyển giao công nghệ (CTAT) - Viện Dầu khí Việt Nam. Tuy nhiên, có thể nhận thấy điểm khác nhau giữa mục đích sử dụng và nguồn nguyên liệu trong các công trình nghiên cứu. Do vậy, việc lựa chọn nguồn nguyên liệu phi thực phẩm sẵn có trong nước với giá thành thấp như dầu bông, dầu cọc rào, dầu hạt cao su, dầu ăn thải để tổng hợp phụ gia chống ăn mòn kim loại cho nhiên liệu sinh học pha etanol sẽ đem lại hiệu quả kinh tế kỹ thuật.

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Tổng hợp phụ gia

#### 2.1.1. Điều chế axit béo từ dầu thực vật

Phản ứng xà phòng hóa: Cân 700g dầu thực vật vào cốc chịu nhiệt 2l đặt lên bếp điều nhiệt. Hòa tan 196g KOH vào 650ml nước cất, khuấy cho tan hết. Nhỏ từ từ dung dịch này vào cốc chịu nhiệt 2l có chứa dầu, khuấy đều và điều chỉnh nhiệt độ khối chất lỏng trong cốc khoảng 90 - 100°C. Sau khi nhỏ hết dung dịch KOH, khuấy thêm 2 giờ cho phản ứng xà phòng hóa xảy ra hoàn toàn. Tiến hành rửa sản phẩm bằng dung dịch NaCl bão hòa đun nóng khoảng 80°C ba lần. Sau đó rửa tiếp sản phẩm bằng nước nóng 80°C đến khi pH của nước rửa trung tính.

Phản ứng axit hóa: Cân 50g xà phòng vào bình cầu 250ml có gắn sinh hàn hồi lưu. Tiến hành gia nhiệt có khuấy đến nhiệt độ khoảng 60°C. Pha loãng 12,5ml dung dịch  $H_2SO_4$  đậm đặc bằng 62,5ml nước cất để thu được dung dịch  $H_2SO_4$  20%. Nhỏ từ từ dung dịch này vào bình cầu ba cổ. Sau khi nhỏ hết dung dịch gia nhiệt cho hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ 100°C và giữ nhiệt độ này trong một giờ.

#### 2.1.2. Tổng hợp imidazolin

Cân 1,04g dietyltriamin và 50ml xylen vào bình cầu ba cổ 250ml chịu nhiệt. Tiếp theo, cân 6,02g axit béo vào cốc 100ml. Đặt bình cầu lên máy khuấy từ có gia nhiệt, lắp sinh hàn hồi lưu, nhiệt kế, phễu nhỏ giọt vào hệ thống phản ứng. Tiến hành gia nhiệt có khuấy, khi nhiệt độ đạt đến nhiệt độ 150°C, nhỏ giọt hỗn hợp axit béo vào hệ thống phản ứng đến hết và giữ nhiệt độ trong suốt thời gian phản ứng. Sau 8 giờ phản ứng, tiến hành chân không 2 giờ ở nhiệt độ 150°C và điều kiện chân không 3mm Hg. Sản phẩm phản ứng được kết tinh lại trong dung môi n-hexan nóng ở nhiệt độ 80°C.

Quá trình kết tinh như sau: Tất cả sản phẩm của phản ứng được đưa vào bình tam giác 250ml, đun nóng n-hexan đến 80°C trong một bình tam giác khác. Nhỏ từ từ một lượng nhất định dung dịch n-hexan vào bình tam giác có chứa sản phẩm phản ứng. Mỗi lần đưa dung môi vào lắc đều hỗn hợp sao cho lượng dung môi đưa vào coi như vừa đủ hòa tan một lượng nhất định sản phẩm. Thực hiện quá trình đến khi lượng n-hexan vừa đủ để hòa tan hết hỗn hợp phản ứng. Làm lạnh từ hỗn hợp trên đến khi có xuất hiện chất kết tủa màu trắng. Lọc để loại bỏ phần dung môi và thu lại phần kết tủa trên giấy lọc. Phần chất rắn thu được đem kết tinh lại đến khi chất rắn thu được có màu trắng trong suốt [3, 4, 8, 10, 11, 12, 13].

#### 2.1.3. Các phương pháp đặc trưng sản phẩm [1]

- Phương pháp sắc ký khí khối phổ (GC-MS): mẫu được phân tích trên thiết bị GC-6890A kết nối MS-5975C tại Phòng thí nghiệm trọng điểm, Viện Hóa học và Công nghiệp Việt Nam. Điều kiện đo: cột sắc ký HP-5ms 30m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m, thể tích bơm mẫu 1 $\mu$ l (chia dòng 80:1).

- Phương pháp phổ hồng ngoại (IR): xác định các dao động của nhóm chức trong phân tử ở vùng tần số sóng từ 4.000 $cm^{-1}$  - 400 $cm^{-1}$ , sử dụng cuvet chứa mẫu lỏng, thiết bị đo FTIR IMPACT 410 tại Viện Hóa học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phương pháp phổ sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC-UV): sử dụng pha động 7V metanol/3V nước, cột C18, thể tích bơm mẫu 20μl, phần mềm Empower software, phân tích tại Viện Hóa học - Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.1.4. Các phương pháp đánh giá khả năng ức chế ăn mòn của phụ gia ức chế ăn mòn [2]

- Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn bằng phương pháp điện hóa: sử dụng thiết bị đo Parstat 2273 Advanced Electrochemical System tại Phòng thí nghiệm chống ăn mòn - CTAT. Các thông số đo: thế mạch hở ( $E_0$ ) và hiệu quả bảo vệ theo giá trị mật độ dòng ăn mòn (HQBV). Để phân loại và lựa chọn được sản phẩm imidazolin có tính năng bảo vệ tốt nhất, các sản phẩm tổng hợp thu được từ các loại dầu nghiên cứu được đánh giá sơ bộ qua các phép đo ăn mòn điện hóa trên các vật liệu kim loại nghiên cứu (Fe, Cu, Al). Các phép đo được tiến hành bao gồm:

+ Đo thế mạch hở  $E_0$ : nghiên cứu nhiệt động quá trình ăn mòn để đánh giá khả năng xảy ra hiện tượng ăn mòn kim loại trong môi trường nghiên cứu.

+ Đo tốc độ ăn mòn icorr (mật độ dòng ăn mòn): nghiên cứu động học quá trình ăn mòn để xác định mức độ ăn mòn kim loại trong môi trường nghiên cứu, từ đó xác định hiệu quả bảo vệ kim loại. Hiệu quả bảo vệ được xác định theo giá trị mật độ dòng ăn mòn (icorr) của kim loại trong mẫu dung dịch đo so với mẫu dung dịch chuẩn ban đầu (mẫu không sử dụng ức chế) theo công thức:

$$HQBV\% = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} 100\% \quad (1)$$

Kết quả xác định mật độ dòng ăn mòn ( $i_{corr}$ ) qua các đường cong phân cực của các kim loại nghiên cứu (Fe, Cu, Al) trong các dung dịch nước chiết từ các mẫu NLSH pha etanol (E10). Dòng ăn mòn được xác định bằng phương pháp điện trở phân cực với khoảng điện thế  $\Delta E = |E - E_{cor}| = 10mV$  và tốc độ quét  $v = 0,5mV/s$ . Các đường cong phân cực thu được dùng để xác định mật độ dòng ăn mòn  $i_{corr}$  [8].

- Đánh giá ăn mòn thép theo tiêu chuẩn ASTM D665: đánh giá khả năng chống rỉ thép trong môi trường nhiên liệu khi có nước (hỗn hợp nước nhiên liệu). Hỗn hợp 300ml nhiên liệu và 30ml nước cất hoặc nước biển nhân tạo được khuấy ở nhiệt độ  $60 \pm 1^\circ C$ , một ống thép hình trụ được nhúng vào dung dịch trên. Quá trình thử nghiệm

tiến hành trong 4 giờ. Sau thử nghiệm xác định mức độ rỉ của viên đạn.

- Đánh giá ăn mòn đồng theo tiêu chuẩn ASTM D130: sử dụng thiết bị đo Italy S.D.M Model 1440 tại Phòng Ứng dụng và Phát triển sản phẩm mới - CTAT. Điều kiện đo: lượng mẫu 30ml, nhiệt độ đo  $100^\circ C$  trong 2 giờ. Sau khi thử nghiệm, so sánh mức độ biến đổi màu của tấm đồng so với bảng màu tiêu chuẩn.

2.1.5. Các phương pháp đánh giá tính chất nhiên liệu khi pha phụ gia ức chế ăn mòn

- Khả năng phân hủy sinh học: khả năng phân rã sinh học hiếu khí của phụ gia được xác định theo phương pháp BODIS Marine đã được sửa đổi từ tiêu chuẩn ISO TC/147, SC5/WG4-N141 BOD-test áp dụng cho các chất không (hoặc ít) hòa tan trong nước (1995) và tài liệu Hệ thống Quản lý chất lượng theo tiêu chuẩn ISO 9001-2000: PII-75-02 "Hướng dẫn xác định khả năng phân rã sinh học" - Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển An toàn và Môi trường Dầu khí - Viện Dầu khí Việt Nam.

- Khả năng tương hợp của phụ gia với các vật liệu phi kim loại bao gồm:

- Độ giãn dài tới hạn xác định theo tiêu chuẩn: ISO 527-2 (1993) trên máy Housfield của Anh. Tốc độ kéo 5mm/phút, nhiệt độ  $25^\circ C$  độ ẩm 75%. Tất cả các mẫu đo có kích thước theo tiêu chuẩn hình mác chèo, kích thước 20 x 150 x 4mm, khoảng giữa 12 x 80 x 4mm.

+ Độ bền kéo xác định theo tiêu chuẩn ISO 527-2 (1993) trên máy Housfield của Anh. Tốc độ kéo 5mm/phút, nhiệt độ  $25^\circ C$  độ ẩm 75%. Tất cả các mẫu đo có kích thước theo tiêu chuẩn hình mác chèo, kích thước 20 x 150 x 4mm, khoảng giữa 12 x 80 x 4mm.

+ Độ cứng của vật liệu được đo theo TCVN 1595 - 07, mẫu đo có kích thước thích hợp, mặt ép phải có diện tích tối thiểu 500mm<sup>2</sup> với một lỗ tâm 5,4mm  $\pm$  0,2mm.

+ Sự thay đổi thể tích xác định theo phương pháp nhúng chìm chính là hiệu số sự thay đổi thể tích của mực nước khi tiến hành nhúng chìm mẫu trước và sau khi tiến hành hồi lưu trong nhiên liệu xăng. DO có và không có pha phụ gia.

- Ảnh hưởng của phụ gia đến tính chất nhiên liệu: xác định tính chất của nhiên liệu khi có và không có phụ gia theo QCVN 1:2009/BKHCN.

### 3. Kết quả thảo luận

#### 3.1. Tính chất của các loại dầu thực vật

Nguồn nguyên liệu dầu thực vật phi thực phẩm được lựa chọn để tổng hợp phụ gia chống ăn mòn kim loại cho nhiên liệu sinh học pha etanol bao gồm: dầu bông thô, dầu cạo rào, dầu hạt cao su và dầu ăn phế thải. Thành phần chủ yếu của các loại dầu thực vật này là các triglyxerit của các axit béo có mạch hydrocarbon trong khoảng  $C_{12} - C_{18}$ . Các nguyên liệu trên sau khi tinh chế được tiến hành phân tích các đặc tính hóa lý cho các kết quả trong Bảng 1.

Từ bảng phân tích các chỉ tiêu hóa lý của các mẫu dầu, có thể so sánh tương đối chính xác tính chất của các mẫu dầu. Chỉ số iot của các loại dầu thực vật cho biết số lượng liên kết  $\pi$  có trong một loại dầu; độ bền oxy hóa khác nhau của các loại dầu; độ nhớt và độ khô hay không khô. Dầu hạt cao su có chỉ số iot cao nhất, kém bền oxy hóa nhất. Dầu cạo rào có chỉ số iot thấp nhất, độ bền oxy hóa tốt nhất. Hàm lượng nước tự nhiên có trong dầu thực vật cũng là một chỉ tiêu đánh giá chất lượng của dầu. Dầu chứa lượng nước càng thấp thì công đoạn tinh chế sản phẩm càng dễ dàng. Các chỉ tiêu khác của dầu cũng phản ánh tính chất hóa lý đặc trưng cho từng loại dầu và là chỉ số quan trọng để đánh giá khả năng sử dụng của từng loại dầu trong một mục đích nhất định. Để xác định mạch hydrocarbon trong phân tử dầu thực vật, nhóm tác giả đã tiến hành phản este hóa chéo dầu thực vật bằng metanol để chuyển các phân tử triglyxerit thành metyleste và phân tích thành phần metyleste bằng thiết bị GC-MS. Kết quả được đưa ra trong Bảng 2.

Các loại dầu đều có mạch cacbon phân bố chủ yếu là  $C_{16}$  và  $C_{18}$ . Cụ thể như sau: dầu bông 73,33%V  $C_{18}$ , 23,81%V  $C_{16}$ ; dầu cạo rào 84,36%V  $C_{18}$ , 15,65%V  $C_{16}$ ; dầu hạt cao su 88,03%V  $C_{18}$ , 10,21%V  $C_{16}$ ; dầu ăn phế thải 75,37%V  $C_{18}$ , 2,03%V  $C_{16}$ . Sự phân bố mạch cacbon tương ứng với chỉ số xà phòng hóa và chỉ số iot của các loại dầu.

Quá trình phản ứng chuyển hoá từ dầu

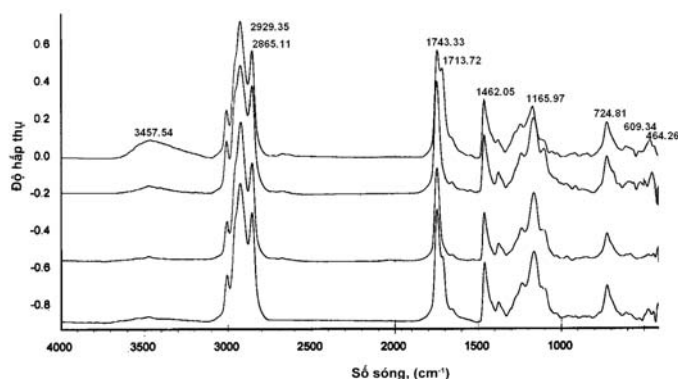
**Bảng 1.** Tính chất hóa lý của các dầu thực vật sau khi tinh chế

Tên dầu	Dầu bông	Dầu cạo rào	Dầu hạt cao su	Dầu ăn phế thải
Màu sắc	nâu sáng	nâu	vàng - nâu sáng	Nâu
Chỉ số axit, mg KOH/g	0,925	27	15,4	2,1
Chỉ số xà phòng, mg KOH/g	191	189	187	193
Chỉ số iot, g I <sub>2</sub> /100g	115	116	130	114
Nước, % khối lượng	0,03	0,05	0,3	0,16
Độ nhớt động học 40°C, cSt	39,0	30,7	33,4	35,3
Điểm chớp cháy, °C		210	260	-
Điểm đông đặc, °C	-1 - 4,4	-2	-12	-

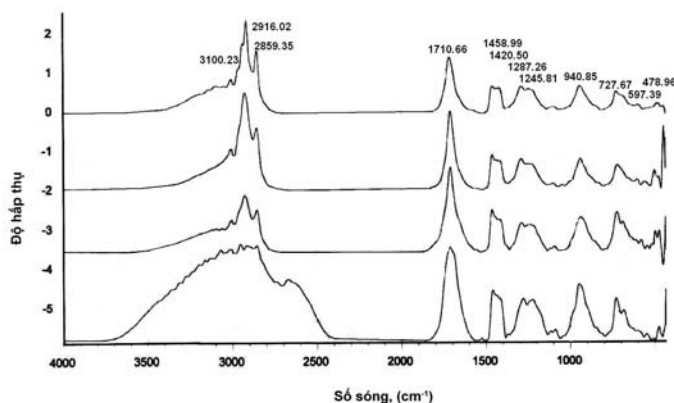
**Bảng 2.** Phân bố mạch cacbon trong các loại dầu thực vật

Mạch cacbon %V	Dầu bông	Dầu cạo rào	Dầu hạt cao su	Dầu ăn phế thải
$C_{12}$	-	-	0,69	-
$C_{14}$	0,59	-	-	0,66
$C_{16}$	22,72	14,97	10,21	-
$C_{16=}$	1,09	0,68	-	2,03
$C_{18}$	3,34	9,15	10,27	5,76
$C_{18=}$	16,79	44,33	46,24	41,58
$C_{18==}$	53,2	30,88	32,52	28,03

#### 3.2. Phổ IR của dầu thực vật, axit béo dầu thực vật và sản phẩm imidazolin tổng hợp



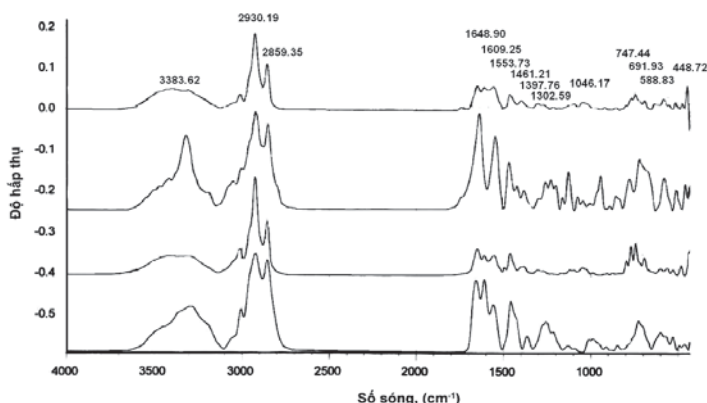
**Hình 1.** Phổ IR của các loại dầu thực vật



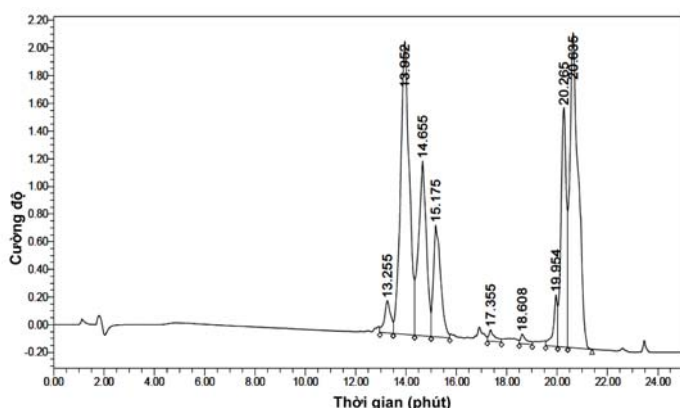
**Hình 2.** Phổ IR của các axit béo dầu thực vật khảo sát

**Bảng 3.** Các dao động hồng ngoại đặc trưng của nguyên liệu và sản phẩm

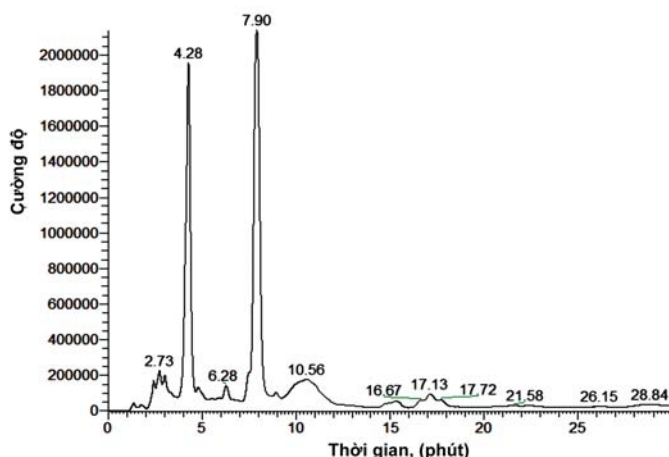
Nguyên liệu	Dao động của nhóm đặc trưng, cm <sup>-1</sup>			
	Triglyxerit	Axit béo	imidazolin tổng hợp	
	-C=O (RCOOR')	-C=O (RCOOH)	-CON- (amit)	-C=N- (Imidazolin)
Dầu bông	1741,38	1705,99	1648,90	1553,73
Dầu cọc rào	1742	1712,77	1638,33	1561,72
Dầu hạt cao su	1743,33	1710,74	1647,63	1552,43
Dầu ăn phế thải	1747,88	1710,66	1634,91	1548,06
imidazolin thương phẩm (Đ.C)	-	-	1652,62	1555,55



**Hình 3.** Phổ IR của các imidazolin tổng hợp và thương phẩm



**Hình 4.** Phổ HPLC-UV của phụ gia ức chế ăn mòn tổng hợp từ dầu cọc rào



**Hình 5.** Phổ HPLC-UV của phụ gia thương mại hóa

thực vật → axit béo → imidazolin được thể hiện bởi sự xuất hiện các nhóm chức đặc trưng thể hiện trên phổ IR của từng loại hợp chất (Hình 1 - 3).

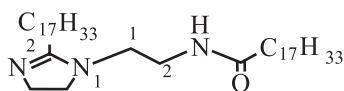
Phổ HPLC-UV của mẫu phụ gia tổng hợp (Hình 4) và phụ gia thương mại (Hình 5) đều có các đỉnh hấp thụ UV ở 230nm. Đây là vùng hấp thụ đặc trưng của vòng imidazolin. Cụ thể như sau:

- Đối với phổ HPLC-UV phụ gia tổng hợp:
    - + Đỉnh (peak) có thời gian lưu 13,95: hấp thụ UV = 230nm, diện tích đỉnh (peak) 27,82% tương ứng với C<sub>18=</sub>
    - + Đỉnh có thời gian lưu 14,655: hấp thụ UV = 230nm, diện tích đỉnh (peak) 14,96% tương ứng với C<sub>18=</sub>
    - + Đỉnh có thời gian lưu 15,175: hấp thụ UV = 230nm, diện tích đỉnh (peak) 8,77% ứng với C<sub>18</sub>
    - + Đỉnh có thời gian lưu 20,265: hấp thụ UV = 230nm, diện tích đỉnh (peak) 13,96% tương ứng với C<sub>16=</sub>
    - + Đỉnh có thời gian lưu 20,635: hấp thụ UV = 230nm, diện tích đỉnh (peak) 28,79% tương ứng với C<sub>16</sub>.
  - Đối với phổ HPLC-UV phụ gia thương mại hóa:
    - + Đỉnh có thời gian lưu 2,73: hấp thụ UV = 230nm
    - + Đỉnh có thời gian lưu 4,28: hấp thụ UV=230nm
    - + Đỉnh có thời gian lưu 7,90: hấp thụ UV = 230nm
    - + Đỉnh có thời gian lưu 10,56: hấp thụ UV=230nm.
- Trong hỗn hợp sản phẩm có tồn tại 5 sản phẩm chính: 2-heptadecenyl-1-[(2-octadecenoylamino)ethyl]-2-imidazoline(C<sub>18=</sub>); 2-heptadecenyl-1-[(2-octadecenoylamino)ethyl]-2-imidazoline(C<sub>18=</sub>); 2-heptadecyl-1-[(2-octadecanoylamino)ethyl]-2-imidazoline (C<sub>18</sub>); 2-pentadecyl-1-[(2-

hexadecenylamino)ethyl]-2-imidazoline ( $C_{16}$ ); 2-pentadecyl-1-[(2-hexadecenylamino)ethyl]-2-imidazoline ( $C_{16}$ ). Các hợp chất này có phân bố mạch cacbon là  $C_{18}$  và  $C_{16}$  và tỷ lệ giữa các chất trong sản phẩm đã được chỉ ra trong phổ HPLC.

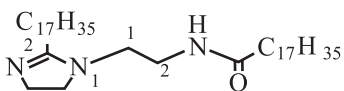
Như vậy, bằng phương pháp hồng ngoại, phổ NMR 1H và phổ HPLC-UV có thể dự đoán công thức cấu tạo của sản phẩm chính tồn tại trong hỗn hợp sản phẩm họ imidazolin như sau:

- Sản phẩm imidazolin từ axit oleic có công thức cấu tạo:



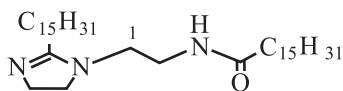
Tên gọi: 2-heptadecenyl-1-[(2-octadecenylamino)ethyl]-2-imidazoline

- Sản phẩm imidazolin từ axit stearic có công thức cấu tạo:



Tên gọi: 2-heptadecyl-1-[(2-octadecenylamino)ethyl]-2-imidazoline

- Sản phẩm imidazolin từ axit palmitic có công thức cấu tạo:



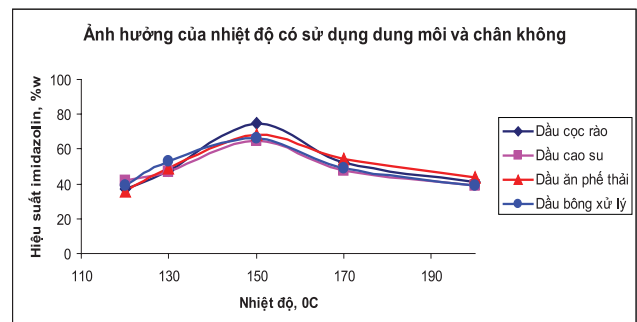
Tên gọi: 2-pentadecyl-1-[(2-hexadecenylamino)ethyl]-2-imidazoline

Như vậy, để tài đã tổng hợp được phụ gia ức chế ăn mòn dòng imidazolin trên cơ sở các axit béo tách ra từ 4 loại dầu thực vật. Phân tích cụ thể đối với dầu cọc rào cho thấy, phụ gia là tổ hợp của 5 thành phần chính tương ứng với phân bố mạch carbon  $C_{16}$  và  $C_{18}$ . Sự phân bố mạch carbon này sẽ tăng cường khả năng phân tán của phụ gia trong môi trường nhiên liệu đồng thời tăng cường khả năng ức chế ăn mòn kim loại trong môi trường nhiên liệu cũng như khả năng kháng khuẩn cho nhiên liệu sinh học. Bằng biện luận trong phần tổng quan, nhóm tác giả đã chỉ ra đối với phụ gia ức chế ăn mòn thương mại phải là tổ hợp của nhiều thành phần với mạch carbon phân bố chủ yếu từ  $C_{12}$  -  $C_{18}$ . Điều này được chứng minh cụ thể qua

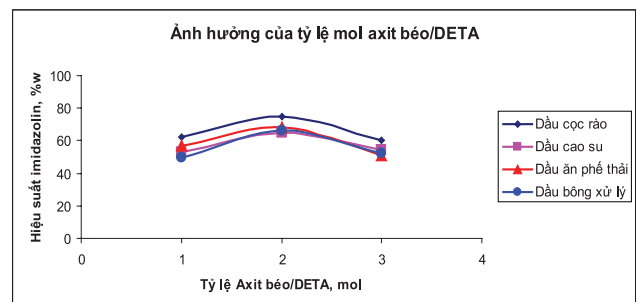
phân tích phổ HPLC-UV của mẫu imidazolin được thương mại hóa. Tổ hợp nhiều thành phần với mạch cacbon phân bố rộng không những tăng cường khả năng tương thích với môi trường phân tán mà còn tăng cường khả năng ức chế ăn mòn của sản phẩm.

### 3.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng tổng hợp

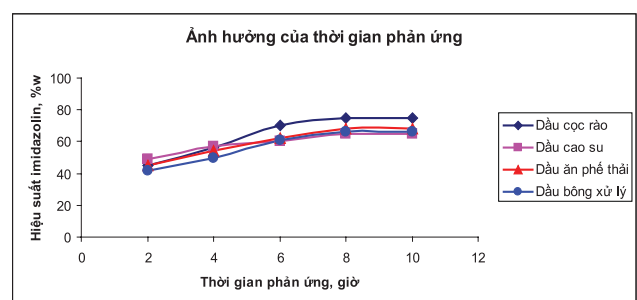
Các yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng tổng hợp imidazolin từ các axit béo dầu thực vật khảo sát bao gồm: nhiệt độ tiến hành phản ứng; tỷ lệ mol các chất tham gia phản ứng; axit béo/DETA; thời gian tiến hành phản ứng. Các thông số trên được tiến hành khảo sát ở điều kiện phản ứng: độ chân không 3mmHg, thời gian chân không 2 giờ, dung môi xylen, tốc độ khuấy 400 - 500 vòng/phút.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất tạo imidazolin



Hình 7. Ảnh hưởng của tỷ lệ axit béo/DETA đến hiệu suất tạo imidazolin



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng tạo imidazolin

Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng tạo imidazolin của các dầu thực vật nghiên cứu cho thấy hiệu suất phản ứng cực đại ứng với các điều kiện phản ứng như sau:

- + Nhiệt độ: 130 - 170°C
- + Tỷ lệ axit béo/DETA: 1 - 3
- + Thời gian phản ứng: 4 - 10 giờ.

Các kết quả sơ bộ đánh giá tính năng chống ăn mòn kim loại trong hệ thống nhiên liệu sinh học của các phụ gia tổng hợp từ 4 loại dầu khảo sát trong phần "Đánh giá tính năng sản phẩm imidazolin tổng hợp" cho thấy imidazolin tổng hợp từ dầu cocolo cho kết quả tốt nhất. Vì vậy, phản ứng tổng hợp imidazolin từ dầu cocolo được lựa chọn để thực hiện các nghiên cứu tối ưu hóa điều kiện phản ứng.

### 3.4. Tối ưu hóa các điều kiện phản ứng

#### 3.4.1. Chọn các yếu tố ảnh hưởng

Trong quá trình phản ứng tổng hợp imidazolin từ dầu cocolo, hiệu suất phản ứng phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Tuy nhiên, các yếu tố được chúng tôi chọn lựa để làm bài toán quy hoạch tối ưu hóa điều kiện phản ứng là các yếu tố được lựa chọn trong quá trình khảo sát bao gồm:

- Z<sub>1</sub>: Nhiệt độ phản ứng, °C
- Z<sub>2</sub>: Tỷ lệ mol của axit béo/DETA, mol
- Z<sub>3</sub>: Thời gian phản ứng, giờ
- Y: Hiệu suất phản ứng, %KL

Từ các kết quả nghiên cứu, nhóm tác giả lựa chọn vùng khảo sát thích hợp đối với các yếu tố này như sau:

- Nhiệt độ: 130 - 170°C
- Tỷ lệ axit béo/DETA: 1 - 3
- Thời gian phản ứng: 4 - 10 giờ

Phương trình biểu diễn mối quan hệ giữ hiệu suất hình thành sản phẩm với các yếu tố đầu vào như sau:  $Y = f(Z_1, Z_2, Z_3)$ . Bài toán đặt ra là tìm điều kiện của các biến Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> để Y đạt cực trị lớn nhất.

#### 3.4.2. Chọn phương án quy hoạch

Quy hoạch thực nghiệm bằng hàm trực giao cấp I với thực nghiệm yếu tố toàn phần 2 mức, k yếu tố ảnh hưởng. Phương trình hồi quy có dạng:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (2)$$

#### 3.4.3. Thí nghiệm trực giao cấp I

Số thí nghiệm cần xác định trong phương án là  $2^k = 2^3 = 8$ , điều kiện thí nghiệm được chỉ trong Bảng 4.

**Bảng 4.** Điều kiện thí nghiệm

Các mức	Các yếu tố ảnh hưởng		
	Z <sub>1</sub> , °C	Z <sub>2</sub> , mol	Z <sub>3</sub> , giờ
Mức trên (+1)	170	3	10
Mức cơ sở (0)	150	2	7
Mức dưới (-1)	130	1	4
Khoảng biến thiên	20	1	3

Tiến hành thí nghiệm theo ma trận và xây dựng ma trận thực nghiệm, tìm các hệ số trong phương trình hồi quy tuyến tính, kiểm định mức ý nghĩa trong phương trình hồi quy. Kết quả phương trình hồi quy có dạng:

$$Y_{IT} = 67,288 + 1,788x_1 - 1,263x_2 + 2,363x_3 \quad (3)$$

#### 3.4.4. Tối ưu hóa thực nghiệm để thu được hiệu suất imidazolin lớn nhất

Tính bước chuyển động  $\delta_j$ . Từ mức cơ sở và phương trình hồi quy tuyến tính đối với hàm mục tiêu, tiến hành tính bước chuyển động  $\delta_j$  cho mỗi yếu tố sau đó tiến hành các thí nghiệm leo dốc để tìm cực trị. Kết quả các thí nghiệm leo dốc thể hiện qua Bảng 5.

**Bảng 5.** Thí nghiệm leo dốc để tìm cực trị

Thí nghiệm	Các yếu tố ảnh hưởng			Hiệu suất tạo imidazolin (H), %KL
	Z <sub>1</sub> , °C	Z <sub>2</sub> , mol	Z <sub>3</sub> , giờ	
1	150	2	7	74,5
2	160	1,6	9	76,8
3	170	1,2	11	73,2
4	180	0,8	13	70,9

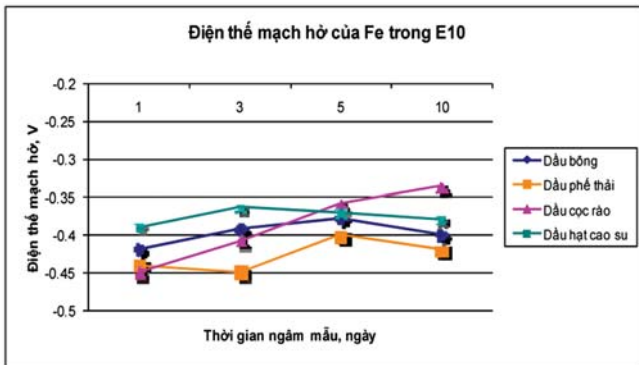
Như vậy, điều kiện phản ứng cho hiệu suất tạo sản phẩm imidazolin tối ưu là 76,8%. Tại các điều kiện như sau: Nhiệt độ phản ứng 160°, tỷ lệ mol axit béo/DETA là 1,6, thời gian phản ứng 9 giờ.

### 3.5. Đánh giá tính năng sản phẩm Imidazolin tổng hợp

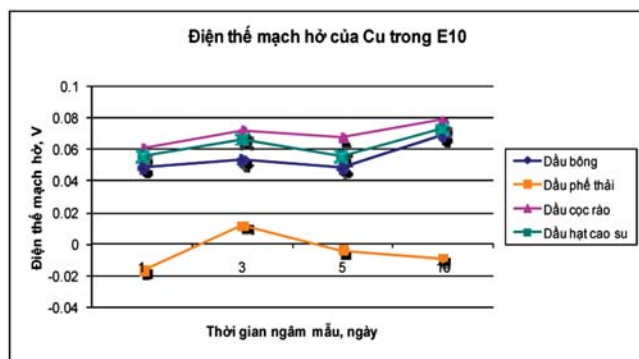
#### 3.5.1. Tính chống ăn mòn kim loại

- Nhiệt độ quá trình ăn mòn của nhiên liệu pha phụ gia: Kết quả đo thể tích hõ E<sub>0</sub> của dung dịch nước chiết

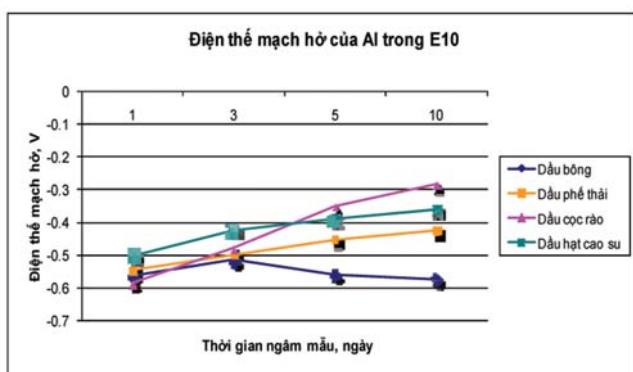
chứa phụ gia tổng hợp (50ppm) từ dầu cọc rào, dầu hạt cao su, dầu bông và dầu ăn thải được thể hiện qua Hình 9, 10, 11.



Hình 9. Thế mạch hở của Fe trong E10



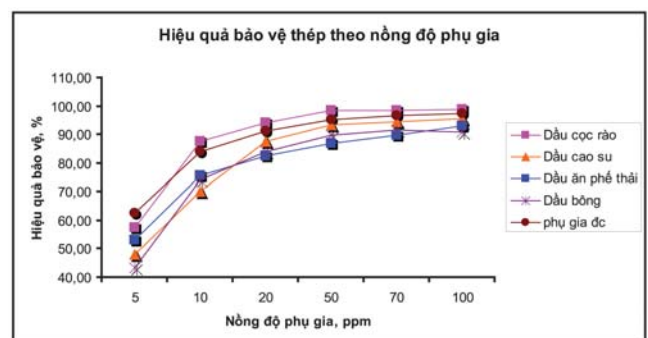
Hình 10. Thế mạch hở của Cu trong E10



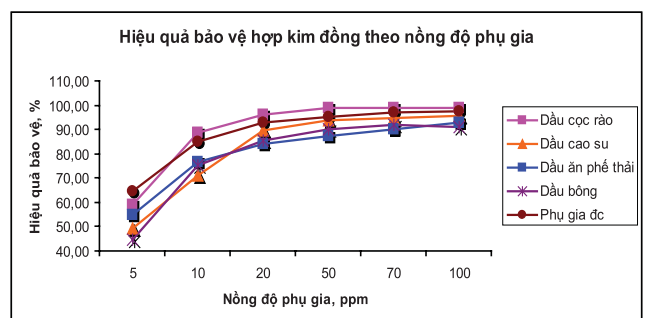
Hình 11. Thế mạch hở của Al trong E10

Điện thế mạch hở của các dung dịch nước chiết của nhiên liệu sinh học E10 pha các imidazolin tổng hợp từ các dầu khảo sát có xu hướng tăng theo thời gian. Điều này cho thấy việc pha imidazolin vào nhiên liệu sinh học E10 làm cho điện thế cân bằng của các kim loại dịch chuyển theo chiều dương hay chất ức chế có khả năng ức chế ăn mòn. Trong vòng 3 ngày đầu, quá trình hấp phụ của imidazolin lên bề mặt kim loại có tác dụng cản trở quá trình ăn mòn xảy ra tuy với mức độ khác nhau ở từng chất

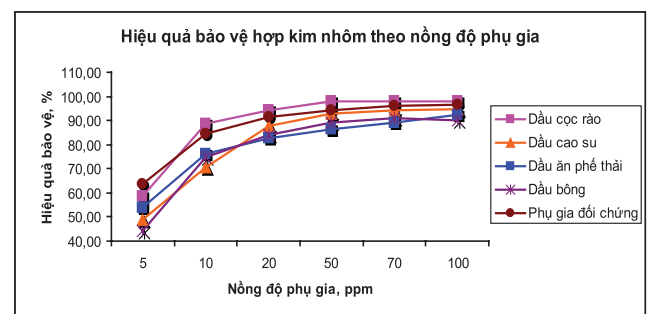
ức chế. Lúc đầu lớp màng chất ức chế hấp phụ trên bề mặt kim loại chưa kín xịt nên có sự tăng giảm về khả năng bảo vệ kim loại. Từ ngày thứ 5 trở đi, khi lớp màng ức chế phát triển đều khắp bề mặt kim loại thì khả năng bảo vệ kim loại bắt đầu ổn định. Trong số 4 loại imidazolin khảo sát, ở thời điểm từ ngày thứ 5 trở đi, có thể thấy imidazolin từ dầu cọc rào có khả năng bảo vệ các kim loại nghiên cứu (Fe, Cu, Al) tốt nhất (độ dịch chuyển điện thế cân bằng theo chiều dương nhiều nhất). Hiệu quả bảo vệ kim loại theo nồng độ phụ gia thể hiện qua Hình 12, 13, 14.



Hình 12. Hiệu quả bảo vệ thép theo nồng độ phụ gia trong E10



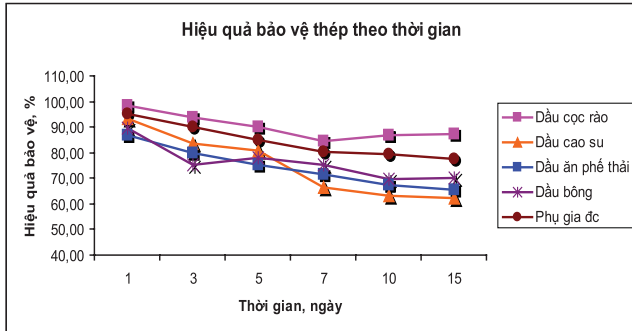
Hình 13. Hiệu quả bảo vệ đồng theo nồng độ phụ gia trong E10



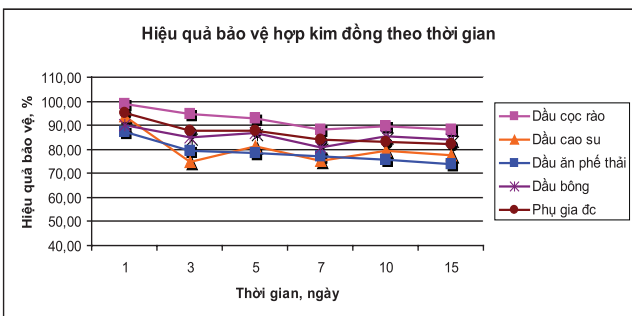
Hình 14. Hiệu quả bảo vệ nhôm theo nồng độ phụ gia trong E10

Hiệu quả bảo vệ khi sử dụng phụ gia ức chế ăn mòn tổng hợp từ nguyên liệu dầu cọc rào tương đương với phụ gia đối chứng và cao hơn so với phụ gia ức chế tổng hợp từ nguồn nguyên liệu dầu cao su, dầu ăn phế thải và

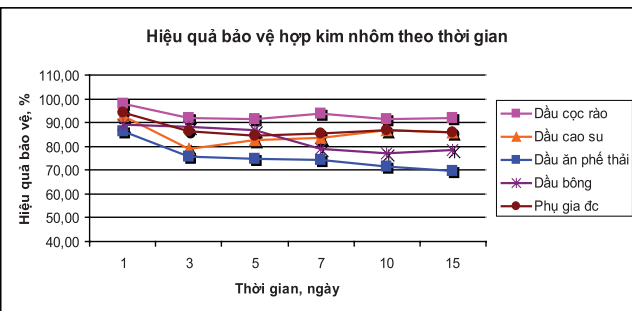
dầu bông. Kết quả đánh giá hiệu quả bảo vệ cũng cho thấy nồng độ phụ gia ức chế ăn mòn hiệu quả khi pha vào nhiên liệu là 50ppm. Hiệu quả bảo vệ các kim loại (Fe, Cu, Al) trong các nhiên liệu sinh học E10, D5 theo thời gian và nồng độ được thể hiện qua các Hình từ 15 - 23.



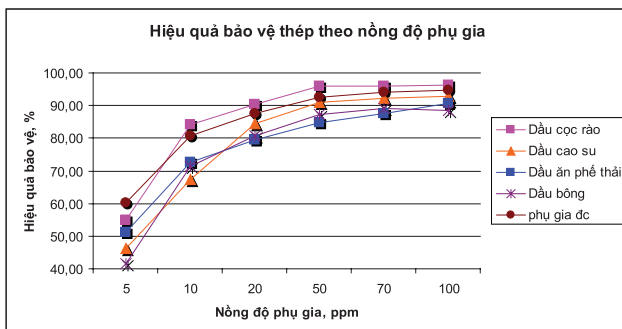
Hình 15. Hiệu quả bảo vệ thép theo thời gian trong E10



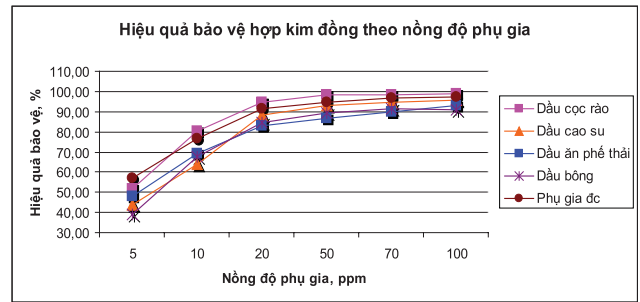
Hình 16. Hiệu quả bảo vệ đồng theo thời gian trong E10



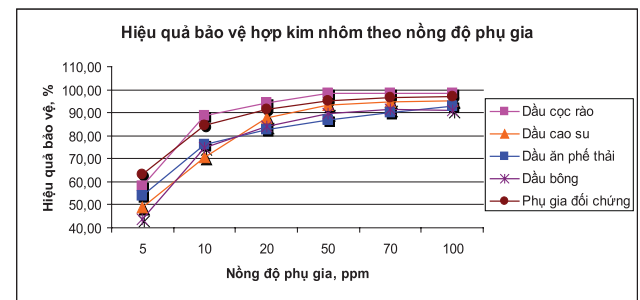
Hình 17. Hiệu quả bảo vệ nhôm theo thời gian trong E10



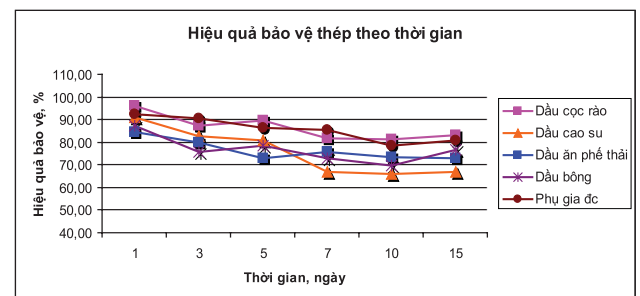
Hình 18. Hiệu quả bảo vệ thép theo nồng độ phụ gia trong D5



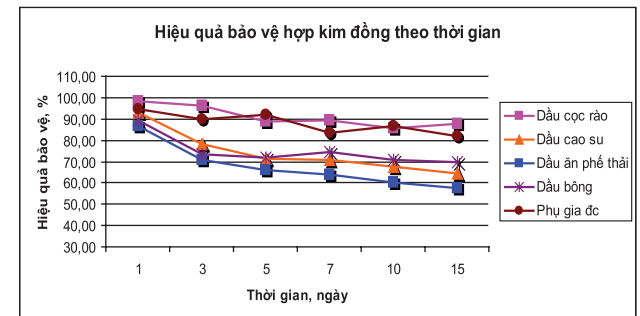
Hình 19. Hiệu quả bảo vệ đồng theo nồng độ phụ gia trong D5



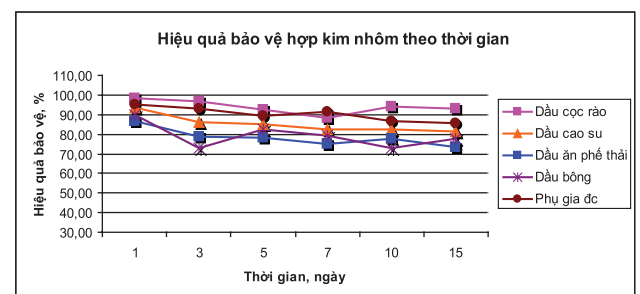
Hình 20. Hiệu quả bảo vệ nhôm theo nồng độ phụ gia trong D5



Hình 21. Hiệu quả bảo vệ thép theo thời gian trong D5



Hình 22. Hiệu quả bảo vệ đồng theo thời gian trong D5



Hình 23. Hiệu quả bảo vệ nhôm theo thời gian trong D5

Theo thời gian hiệu quả bảo vệ của phụ gia ức chế ăn mòn tổng hợp từ dầu coker rào và phụ gia đối chứng tương tự nhau và đều ổn định sau 7 ngày. Hiệu quả bảo vệ theo thời gian của phụ gia ức chế ăn mòn từ dầu coker rào lớn hơn so với phụ gia tổng hợp từ các loại dầu còn lại. Qua các kết quả đo thể mạch hở  $E_0$  và xác định hiệu quả bảo vệ theo thời gian và theo nồng độ phụ gia cho thấy, phụ gia tổng hợp từ dầu coker rào có hiệu quả bảo vệ tương

đương với phụ gia thương mại ở nồng độ 50ppm. Do vậy, phụ gia tổng hợp từ dầu coker rào được sử dụng để đánh giá khả năng chống rỉ thép theo tiêu chuẩn ASTM D665, ăn mòn đồng theo tiêu chuẩn ASTM D130, tương hợp vật liệu phi kim loại và đánh giá mức độ thay đổi tính chất nhiên liệu. Kết quả chống rỉ thép theo tiêu chuẩn ASTM D665 và ăn mòn đồng theo ASTM D130 của phụ gia tổng hợp được minh họa bằng các Hình từ 24 - 26.

**Nhiên liệu E10**



E10 + Nước cất không phụ gia  
Ăn mòn thép trong hỗn hợp (E10 + nước cất)



E10 + Nước muối không phụ gia  
Ăn mòn thép trong hỗn hợp (E10 + nước muối)



E10 + Nước cất có phụ gia tổng hợp



E10 + Nước muối có phụ gia tổng hợp

**Hình 24.** Ăn mòn thép trong môi trường nhiên liệu E10 (ASTM D665)

**Nhiên liệu D5**



D5 + Nước cất không phụ gia  
Ăn mòn thép trong hỗn hợp (D5 + nước cất)



D5 + Nước muối không phụ gia  
Ăn mòn thép trong hỗn hợp (D5 + nước muối)



D5 + Nước cất có phụ gia tổng hợp



D5 + Nước muối có phụ gia tổng hợp

**Hình 25.** Ăn mòn thép trong môi trường nhiên liệu D5 (ASTM D665)

**Nhận xét:** Tác dụng ức chế của phụ gia tổng hợp được thể hiện rõ qua phép thử ASTM D665. Mẫu thép trong nhiên liệu E10, D5 có sử dụng phụ gia có hình thái bề mặt sáng đều và hầu như không xuất hiện vết rỉ. Trong khi, các mẫu thép trong các nhiên liệu không phụ gia có bề mặt bị rỉ với các mức độ khác nhau (từ nhẹ (E10) cho tới rỉ nặng (D5)).



E10 không phụ gia  
Ăn mòn đồng trong hỗn hợp E10



E10 + phụ gia tổng hợp



D5 không phụ gia  
Ăn mòn đồng trong hỗn hợp D5



D5 + phụ gia tổng hợp

**Hình 26.** Ăn mòn đồng trong các nhiên liệu bio-etanol (ASTM D130)

*Nhận xét:* Kết quả cho thấy, mẫu E10, D5 có cấp độ ăn mòn 1b, trong khi đó mẫu E10, D5 chứa phụ gia tổng hợp có cấp độ 1a (tốt hơn).

**3.5.2. Khả năng chống ăn mòn đồng trong nhiên liệu (ASTM D130)**

Tác dụng ức chế của phụ gia tổng hợp được thể hiện rõ qua phép thử ASTM D665. Mẫu thép trong nhiên liệu E10 có sử dụng phụ gia có hình thái bề mặt sáng đều và hầu như không xuất hiện vết rỉ. Trong khi, các mẫu thép trong các nhiên liệu không phụ gia có bề mặt bị rỉ với

các mức độ khác nhau. Theo bảng mẫu tiêu chuẩn ASTM D130, nhiên liệu E10 không có phụ gia ức chế ăn mòn ở thang 1b, nhiên liệu E10 có phụ gia ức chế ăn mòn ở thang 1a.

**3.5.3. Khả năng tương thích vật liệu và nhiên liệu**

- Các vật liệu phi kim loại sử dụng để đánh giá tính tương thích vật liệu gồm Vitton A, Polyurethane và cao su buna - N. Các chỉ tiêu đánh giá bao gồm: mức độ thay đổi thể tích, thay đổi độ cứng và thay đổi độ đàn hồi tới hạn. Kích thước mẫu thử được quy định theo tiêu chuẩn ISO 527-2: 1993, kết quả đo trong Bảng 6, 7, 8, 9.

**Bảng 6.** Thay đổi thể tích của vật liệu

TT	Tên vật liệu	Phương pháp thử	% thay đổi thể tích					
			A92	E10	E10 + PG	Diesel	D5	D5 + PG
1	Vitton A	Nhúng chìm	11	12	12	13	15	15
2	Polyurethane		0,1	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4
3	Cao su buna-N		1,2	1,3	1,4	1,0	1,2	1,4

**Bảng 7.** Thay đổi độ cứng của vật liệu

TT	Tên vật liệu	Phương pháp thử	% thay đổi độ cứng					
			A92	E10	E10 + PG	Diesel	D5	D5 + PG
1	Vitton A	TCVN 1595-88	-12,5	-12,0	-12,6	-10,7	-9,3	-9,2
2	Polyurethane		-18,3	-20,0	-19,3	-39,4	-46,7	-45,3
3	Cao su buna-N		-26,7	-30,2	-28,6	-45,1	-48,7	-48,3

**Bảng 8.** Thay đổi độ đàn hồi tới hạn

TT	Tên vật liệu	Phương pháp thử	% thay đổi độ đàn hồi tới hạn					
			A92	E10	E10 + PG	Diesel	D5	D5 + PG
1	Vitton A	ISO 527-2	-14,8	-9,4	-9,2	-4,0	-4,2	-4,3
2	Polyurethane		-2,9	-3,5	-3,7	-3,5	-3,9	-4,0
3	Cao su buna-N		-4,5	-4,3	-8,9	-6,3	-8,7	-8,5

**Bảng 9.** Thay đổi độ bền kéo đứt

TT	Tên vật liệu	Phương pháp thử	% thay đổi độ bền kéo đứt					
			A92	E10	E10 + PG	Diesel	D5	D5 + PG
1	Vitton A	ISO 527-2	-26,5	-29,4	-29,7	-13,8	-12,6	-11,3
2	Polyurethane		-7,4	-13,5	-14,8	-4,3	-6,5	-6,8
3	Cao su buna-N		-5,8	-10,2	-9,5	-4,5	-4,7	-4,8

Sự biến đổi cơ tính: thể tích, độ cứng, độ đàn hồi tới hạn, độ bền kéo của các vật liệu phi kim thử nghiệm trong các nhiên liệu xăng A92, E10 và D5 (có và không pha phụ gia tổng hợp) chênh lệch không nhiều (< 10%) và đều nằm trong giới hạn cho phép. Vì vậy, nhiên liệu E10, D5 pha phụ gia ức chế ăn mòn tổng hợp đáp ứng được tiêu chuẩn về khả năng tương thích vật liệu phi kim theo TCVN 1595-88, ASTM D 641-04 và ISO 527-2.

+ Kết quả đo tính chất của nhiên liệu E10, E10 chứa phụ gia tổng hợp được thể hiện qua Bảng 10, 11.

Kết quả phân tích các chỉ tiêu hóa lý của nhiên liệu sinh học pha etanol trước và sau khi bổ sung phụ gia chống ăn mòn tổng hợp cho thấy ảnh hưởng của phụ gia tổng hợp đến các tính chất của nhiên liệu sinh học là không đáng kể và đều nằm trong giới hạn cho phép theo các tiêu chuẩn quy định.

*- Tính an toàn môi trường*

Tính an toàn môi trường của phụ gia tổng hợp được đánh giá qua khả năng phân hủy sinh học của phụ gia theo tiêu chuẩn quy định (Hình 27).

Theo tiêu chuẩn OECD (1992), mẫu thử nghiệm được xem là có khả năng phân rã sinh học dễ dàng trong môi trường nước biển nếu tỷ lệ phân rã sinh học sau 28 ngày đạt 60%. Mẫu phụ gia thử nghiệm có kết quả khả năng phân rã sinh học đạt 52%, được xem là chất có khả năng phân hủy sinh học nhưng không được xếp vào loại phân rã sinh học dễ dàng trong môi trường nước biển.

**4. Kết luận**

Các kết quả nghiên cứu tổng hợp và đánh giá tính năng phụ gia chống ăn mòn kim loại (imidazolin) từ các

loại dầu thực vật phi thực phẩm (dầu cọc rào, hạt cao su, bông và dầu ăn thải) cho thấy:

+ Phụ gia ức chế ăn mòn tổng hợp được từ 4 loại dầu khảo sát là dẫn xuất của imidazolin dựa trên 5 thành phần chính với phân bố mạch carbon C16 và C18 đều có tính bảo vệ kim loại trong các loại nhiên liệu sinh học pha etanol (E10, D5) tương đương hoặc hơn phụ gia nhập ngoại;

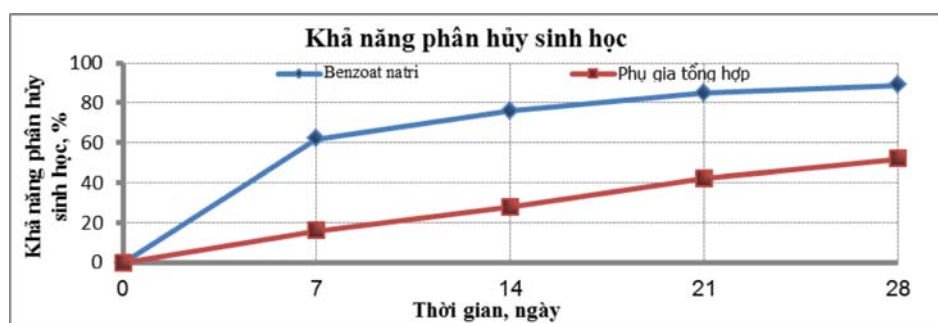
+ Hiệu suất phản ứng tổng hợp Imidazolin đối với các loại dầu thực vật phi thực phẩm khảo sát nằm trong khoảng 65 - 75%. Phản ứng tổng hợp phụ gia từ dầu cọc rào cho hiệu suất cao nhất khoảng 75% và hiệu quả bảo vệ cao nhất (96%) ở nồng độ 50ppm.

**Bảng 10.** Độ ổn định oxy hóa E10, E10 + phụ gia theo thời gian

Thời gian	0 ngày	7 ngày	14 ngày	28 ngày	56 ngày
E10 (ASTM D525), phút	> 480	> 480	> 480	> 480	> 480
E10 + 50 ppm PG (ASTM D525), phút	> 480	> 480	> 480	> 480	> 480

**Bảng 11.** Các tính chất của nhiên liệu E10, E10 + phụ

Phương pháp thử	E10	E10 + phụ gia (50ppm)
Thành phần cất		
10% V	60	60
50% V	100	105
90% V	160	162
Hàm lượng lưu huỳnh (ASTM D2622), %kl	0,03	0,03
Hàm lượng oxy (ASTM D4815), %kl	3,5	4,0
Hàm lượng nước, %kl	0,6	0,6
Tỷ trọng, 15°C (kg/l)	0,7572	0,7574
Áp suất hơi bão hòa, 37,8°C, kPa (ASTM D5191)	60	60
Ăn mòn đồng (ASTM 130)	1b	1a



**Hình 27.** Giản đồ biểu diễn quá trình phân hủy sinh học

+ Các loại nhiên liệu sinh học pha etanol và sử dụng phụ gia Imidzolin được tổng hợp từ dầu cọc rào có các đặc tính kỹ thuật đạt yêu cầu theo QCVN và TCVN (chống ăn mòn, bền oxy hóa, tương thích vật liệu, an toàn môi trường).

Thành công của nghiên cứu này đã mở ra một hướng nghiên cứu mới nhằm đa dạng hóa nguồn nguyên liệu tổng hợp phụ gia ức chế ăn mòn. Trước đây, các nghiên cứu tổng hợp phụ gia ức chế ăn mòn imidazolin cho nhiên liệu sinh học trên thế giới chủ yếu đi từ các axit riêng lẻ hoặc các tổ hợp thành phần với mạch carbon C18. Phụ gia tổng hợp là dẫn xuất của imidazolin với mạch carbon phân bố từ C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub> có khả năng phân tán tốt trong nhiều môi trường dầu khí khác nhau. Vì vậy, phụ gia tổng hợp có thể ứng dụng làm chất chống ăn mòn trong các đường ống dẫn dầu, các loại dung dịch nước bơm ép, bồn bể chứa nhiên liệu.

#### Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà, 1999. *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*. Nhà xuất bản Giáo dục.
2. Trương Ngọc Liên, 2004. *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*. Nhà xuất bản Khoa học kỹ thuật Hà Nội.
3. Achyuta N. Acharya, 2011. *A novel approach for solid-phase synthesis of substituted imidazolines and bis-imidazolines*. J.org.chem, Vol 66(25), p. 8673 - 8676.
4. A. Noda, Shiseido, 2006, *Fatty imidazoline: chemistry, Synthesis, Properties and Their Industrial Applications*. Journal of oleo science, Vol 55, No 7, p. 319 - 329.
5. Gordon G. Knapp, Banton Rougr, 1985. *Corrosion inhibitors for alcohol containing motor fuel*. United States Patent. Patent number 4, 511, p. 367.

6. Iraj Mohammadpoor-Baltork, Majid Moghadam, 2008. *Supported 12-tungstophosphoric acid as heterogeneous and recoverable catalysts for the synthesis of oxazoline, imidazolines and thiazolines under solvent-free conditions*. Polyhedron, Vol 27, Iss 2, p. 750 - 758.

7. Ismail Abdelrhman Aiad, A.A. Hafiz, 2010. *Some imidazoline derivatives as corrosion inhibitors*. J. Surfact. Deterg, Vol 13, p. 247 - 254.

8. Jin Zhang, Xiao Wang, Meipan Yang, Kerou Wan, Bing Yin, Yinxia Wang, Jianli li, Zhen Shi, 2011. *Copper-catalyzed synthesis of 2-imidazolines and their N-hydroxyethyl derivatives under various conditions*. Tetrahedron Letters, Vol 52, Iss 14, p.1578 - 1582.

9. J. Cruz, R.Martinez, J. Genesca, E. Garcia-Ochoa, 2004. *Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media*. Journal of Electroanalytical chemistry, Vol. 566, p. 111 - 121.

10. Kraig Worrall, Boran Xu, Sebastien Bontemps, and Bruce A. Arndtsen, 2011. *A palladium-catalyzed multicomponent synthesis of imidazolium salts and imidazolines from imines, acid chlorides, and carbon monoxide*. J.org.chem, Vol 76(1), p.170 - 180.

11. Qiang Zhu and Yixin Lu, 2010. *Facile synthesis of bicyclic amidines and imidazolines from 1, 2 -diamines*. Org. Lett, Vol 12(18), p. 4156 - 4159.

12. Rashmi Tyagi, V.K. Tyagi and S.K Pandey, 2007. *Imidazoline and its derivatives: An overview*. Journal of Oleo Science, Vol 56, No 5, p. 211 - 222.

13. Ray, pmd G.Bistline, JR., James W.Hampson and Warner M.Linfield, 1983. *Synthesis and properties of fatty imidazoline and their N-(2-Aminoethyl) derivatives*. JAOCS, Vol.80, No 4, p. 823 - 828.

