

## NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA DẦU VE ĐẾN TÍNH CHẤT MỨ PHÂN HUỶ SINH HỌC GỐC XÀ PHÒNG LITI TRÊN CƠ SỞ HỖN HỢP DẦU SỎ-VE

Đến Tòa soạn 4-5-2006

PHẠM THUY HÀ<sup>1</sup>, HOÀNG TRỌNG YÊM<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Công ty Phát triển Phụ gia và Sản phẩm Dầu mỏ (APP)

<sup>2</sup>Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

### SUMMARY

*With the purpose to develop an environmental friendly biodegradable lithium grease based on non-modified vegetable oils (blend of castor oil and therasunquli oil) the paper presented the results of research for the influences of quantity of castor oil in the blend on the properties of the performed grease. The paper also emphasized these influences on the neutralization procedure in preparation of the grease.*

**Key words:** biodegradable grease, vegetable oil based lubricant.

### I - MỨ ĐẦU

Hàng năm trên thế giới có khoảng từ 4 đến 12 triệu tấn vật liệu bôi trơn đã qua sử dụng bị thải loại ra ngoài môi trường, trong đó mỨ bôi trơn chiếm từ 3% đến 5%. Vì vậy, nghiên cứu chế tạo mỨ bôi trơn phân huỷ sinh học (MBT PHS) trên cơ sở dầu thực vật (DTV) là một trong các hướng phát triển đáp ứng nhu cầu bảo vệ môi trường.

Giống như các MBT gốc khoáng, MBT PHS có cấu trúc khung mạng do chất làm đặc (xà phòng kim loại như natri, canxi, liti, một số loại betonite hoặc polyure) tạo nên chứa môi trường phân tán là DTV (chiếm từ 80 - 85% trong mỨ) (hình 1) [1]. Phụ gia trong MBT PHS với vai trò tăng cường các tính năng làm việc của mỨ ít nhiều có ảnh hưởng đến cấu trúc mỨ và do đó ảnh hưởng đến một số tính chất của mỨ như nhiệt độ nhỏ giọt, độ đặc (độ xuyên kim), độ ổn định keo....

Như vậy trong MBT PHS, dầu gốc khoáng (thành phần chiếm nhiều nhất trong mỨ) đã

được thay thế bằng DTV là nguyên liệu có khả năng tái tạo, có tính PHS cao và có khả năng bôi trơn tốt hơn dầu khoáng. Tuy nhiên, để làm vật liệu bôi trơn, DTV có nhiều yếu điểm cần phải cải thiện như: độ bền chịu nhiệt, độ bền chịu nước và độ bền oxi hoá kém; độ nhớt thấp (trừ dầu ve) [2]....

Với mục đích tổng hợp MBT thân thiện môi trường giảm thiểu tối đa các yếu điểm của DTV, hỗn hợp dầu sỏi và dầu ve đã được lựa chọn để thay thế dầu khoáng trong thành phần của MBT trên cơ sở xà phòng liti [3]. Dầu sỏi được lựa chọn do có tỷ lệ axit oleic cao (tới 60%) do vậy có độ bền oxi hoá tốt hơn cả so với dầu bông, đậu tương, hướng dương...Tuy nhiên do điểm đông đặc của dầu sỏi tương đối cao (4°C) và độ nhớt thấp (31 cSt ở 40°C) nên cần phải kết hợp với dầu ve (có điểm đông đặc là -12°C và độ nhớt ở 40°C là 259 cSt) để đạt yêu cầu chung của MBT mà không cần phải sử dụng DTV biến tính làm tăng giá thành sản phẩm. Các khảo sát trong bài báo sẽ tập trung nghiên cứu sự ảnh hưởng của tỷ lệ dầu ve trong hỗn hợp sỏi ve đến

tính chất của MBT và giai đoạn trung hoà 12-StOH trong quá trình tổng hợp MBT PHSH.

## II - THỰC NGHIỆM

### 1. Nguyên liệu và hoá chất

Dầu ve và dầu sỏ là nguồn DTV Việt nam được tinh chế tại phòng thí nghiệm của Công ty APP (bảng 1). Các hỗn hợp DTV sỏ-ve sau đây được dùng để khảo sát làm dầu gốc cho mỡ DTV: 100-0, 20-80, 35-65, 50-50, 65-35, 80-20, 0-100. Liti hydroxyt mono hydrat (hàm lượng 56% LiOH) và axit 12-hydroxy stearic (gọi tắt là 12-StOH) do viện MASMA (Ucraina) cung cấp đạt tiêu chuẩn để sản xuất MBT.

### 2. Phương pháp tổng hợp MBT PHSH

Cho 12-StOH và DTV với tỷ lệ sao cho axit 12-StOH chiếm 17% so với tổng lượng dầu vào nồi phản ứng có khuấy và bộ phận gia nhiệt; nâng nhiệt đến 85 - 90°C. Nạp dung dịch LiOH 9 - 10% (nhiệt độ dung dịch 60 - 70°C) thành dòng nhỏ. Duy trì hỗn hợp phản ứng ở 95 - 100°C đủ để trung hoà lượng axit đã nạp và xà phòng hoá hết lượng triglyxerit có trong 12-StOH. Đuổi nước ở 100 - 120°C. Kiểm soát phản ứng bằng chỉ số kiềm dư và chỉ số axit. Nâng nhiệt lên 190 - 200°C để tạo cấu trúc mỡ. Ngưng gia nhiệt và làm nguội bằng cách nạp từ từ lượng DTV còn lại vào nồi phản ứng. Nhiệt độ khối mỡ cần xuống dưới 180°C. Tiếp tục để nguội tự nhiên đến nhiệt độ 110°C. Cho hỗn hợp mỡ qua máy đồng thể hóa. Trong suốt quá trình từ khi nạp nguyên liệu cho đến nạp phụ gia phải luôn duy trì khuấy. Các khảo sát tiến hành với cùng một hàm lượng chất làm đặc là 14% và không sử dụng phụ gia để nghiên cứu các ảnh hưởng của dầu ve đến tính chất mỡ PHSH một cách rõ rệt hơn (loại trừ ảnh hưởng của phụ gia).

### 3. Các phương pháp phân tích đánh giá

Các tính chất của nguyên liệu và MBT được đánh giá theo tiêu chuẩn ASTM và GOST tương ứng. Riêng phương pháp xác định chỉ số axit thì được sửa đổi do DTV trong môi trường xăng-rượu etylic nóng (GOST 6707-76) sẽ bị thủy phân tiếp nên dễ gây sai số. Vì vậy, để xác định chỉ số axit của MBT PHSH, môi trường cồn-xăng được thay thế hỗn hợp cồn tuyệt đối-etc

etylic (1:1) và chuẩn độ trong điều kiện nhiệt độ thường.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ dầu ve trong hỗn hợp sỏ-ve đến tính chất của MBT PHSH

*Bảng 1:* Tính chất hoá lý của dầu ve và dầu sỏ tinh chế

Tính chất	Ve	Sỏ
Tỷ trọng, g/ml	0,965	0,928
Tải trọng hàn dính, N	1850	1700
Chỉ số xà phòng, mg KOH/g	182	195
Chỉ số axit, mg KOH/g	0,5	0,7
Chỉ số iot, g/100 g	90	87
Chỉ số hydroxyl, mg KOH/g	153	-
Điểm chớp cháy, °C	290	302
Điểm đông đặc, °C	-12	4
Độ nhớt ở 40°C, cSt	259	31
Độ nhớt ở 100°C, cSt	18,7	5,1
Độ bền chống oxi hóa, mg KOH/g	8	9

Với mục đích lấy dầu sỏ làm thành phần chính trong hỗn hợp DTV sỏ-ve dùng để tổng hợp MBT PHSH và thay đổi tỷ lệ dầu ve trong hỗn hợp để cải thiện các yếu điểm của dầu sỏ là điểm đông đặc, độ nhớt và khả năng bôi trơn (thể hiện ở tải trọng hàn dính) các khảo sát trên các hỗn hợp sỏ-ve khác nhau (bảng 2) cho thấy khi tỷ lệ dầu ve tăng lên thì độ nhớt đã tăng lên rõ rệt đồng thời điểm đông đặc và tải trọng hàn dính cũng được cải thiện tương đối.

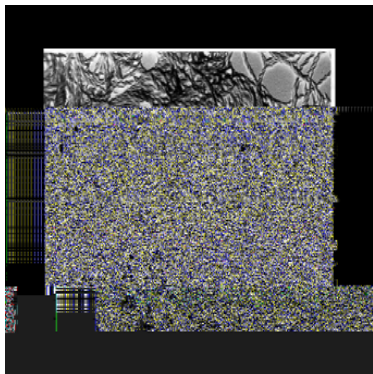
Tuy nhiên, khi áp dụng các hỗn hợp sỏ-ve khác nhau cho mỡ DTV ảnh hưởng của tỷ lệ ve đến tính chất mỡ bôi trơn không phải lúc nào cũng theo chiều hướng thuận lợi như ảnh hưởng của nó lên tính chất hỗn hợp dầu (bảng 3).

Nhiệt độ nhỏ giọt và độ đặc của mỡ giảm dần khi tăng lượng dầu ve trong hỗn hợp (sự giảm độ đặc thể hiện qua sự tăng độ xuyên

Bảng 2: Tính chất hoá lý của hỗn hợp sỡ-ve

Hỗn hợp sỡ-ve, %sỡ-%ve	Độ nhớt, cSt	Điểm đông đặc, °C	Tải trọng hàn dính, N
100-0	31,00	+4	1700
80-20	44,05	-4	1750
65-35	58,60	-5	1750
50-50	79,42	-6,5	1800
35-65	110,07	-9	1800
20-80	256,16	-12	1850
0-100	259,02	-12	1850

kim). Đó là do trong dầu ve có chứa tới 85% axit rixinoleic có chứa nhóm -OH vì vậy dầu ve có khả năng hoà tan tốt xà phòng 12-hydroxystearat liti (axit 12-StOH chính là axit rixinoleic đã được no hóa). Đối với một hệ keo, chất làm đặc hoà tan tốt trong môi trường phân tán thì khả năng tạo keo của chất làm đặc sẽ kém đi và khả năng tạo dung dịch sẽ tăng lên



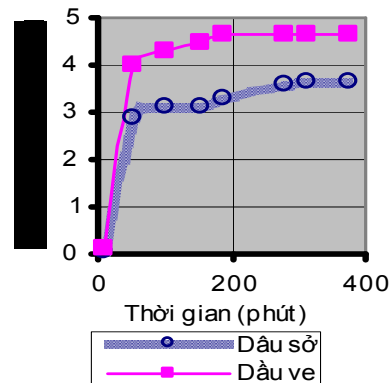
Hình 1: Cấu trúc MBT

Tuy nhiên, khi lượng ve trong hỗn hợp dầu tăng lên có tác dụng cải thiện độ ổn định keo của mỡ một cách rõ rệt (lượng dầu tách ra trong điều kiện thử nghiệm giảm đi tương đối). Cơ chế giữ dầu trong ô mạng khung cấu trúc của mỡ là do các lực tương tác giữa các phân tử chất làm đặc 12-StOLi và DTV như lực Van der Waals, lực liên kết phối trí, liên kết hydro.... Dầu ve có

[4]. Do đó, độ đặc của mỡ giảm và nhiệt độ nhỏ giọt của mỡ DTV cũng giảm đi khi tỷ lệ dầu ve trong hỗn hợp dầu tăng lên.

Bảng 3: Tính chất của MBT PHSH trên cơ sở các hỗn hợp sỡ-ve

Mỡ PHSH (%sỡ-%ve)	Độ xuyên kim, 0,1 mm	Nhiệt độ nhỏ giọt, °C	Độ ổn định keo, % dầu tách ra	Chỉ số axit, mg KOH/g	Tải trọng hàn dính, N
100-0	235	190	12	2	1750
80-20	240	189	8	2,5	1800
65-35	245	188	6	2,5	1800
50-50	245	183	4,5	3,5	1850
35-65	250	181	4,5	3,6	1850
20-80	253	180,5	4	4,3	1850
0-100	253	179	4	4,7	1850

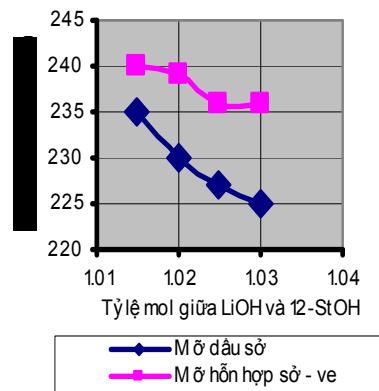


Đồ thị 1: Ảnh hưởng của thời gian tiến hành phản ứng trung hoà 12-StOH trong DTV đến chỉ số axit của MBT

chứa trong phân tử của nó nhóm -OH nên so với các DTV khác trong mỡ dầu ve các liên kết hydro được tăng cường và vì vậy tăng khả năng DTV được lưu giữ chắc trong ô mạng khung cấu trúc của mỡ.

Khi có mặt dầu ve trong hỗn hợp dầu chỉ số axit của mỡ tăng lên đáng kể. Do quá trình trung hoà axit 12-StOH được thực hiện trực tiếp trong

môi trường hỗn hợp DTV nên phản ứng thủy phân chính là phản ứng phụ trong quá trình này, xảy ra do có xúc tác là liti hydroxyt. Phản ứng phụ được thúc đẩy khi hỗn hợp dầu có chứa nhóm  $-OH$  là nhóm có trong phân tử triglyxerit của dầu ve. Kết quả nghiên cứu quá trình trung hòa axit 12-StOH trong môi trường dầu sỡ và trong môi trường dầu ve riêng biệt (đồ thị 1) cho thấy dầu ve bị thủy phân nhanh hơn và sâu hơn so với dầu sỡ, nhưng sau một thời gian phản ứng nhất định khi lượng nước trong môi trường phản ứng giảm dần và mất đi (nước bị đuổi hết trong quá trình tạo mỡ) thì phản ứng thủy phân ổn định (chỉ số axit không tăng lên nữa).



Đồ thị 2: Ảnh hưởng của lượng kiềm dư đến độ xuyên kim MBTPHSH

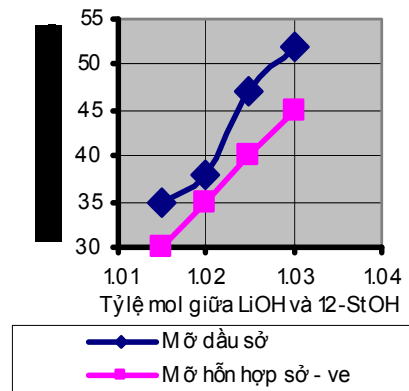
## 2. Nghiên cứu quá trình trung hòa 12-StOH in-situ trong hỗn hợp sỡ-ve

Trong công nghệ nấu mỡ nói chung quá trình trung hòa 12-StOH thường được tiến hành với một lượng dư LiOH. Vì vậy, song song với quá trình trung hòa còn xảy ra quá trình xà phòng hoá hỗn hợp DTV. Chất làm đặc cho MBT PHSH sẽ bao gồm xà phòng 12-StOLi (chất làm đặc chính) và xà phòng liti của axit béo hỗn hợp DTV (chất làm đặc phụ với số lượng ít phụ thuộc vào lượng dư LiOH).

Đồ thị 2 và 3 cho thấy đối với mỡ dầu sỡ khi lượng kiềm dư tăng, tỷ lệ xà phòng axit béo sỡ trong hỗn hợp chất làm đặc tăng lên, độ đặc của mỡ tăng lên, tuy nhiên độ bền cơ học của mỡ (thể hiện qua sự tăng độ lún xuyên kim sau 100.000 lần giã) giảm đi rõ rệt. Khi dùng hỗn

Khả năng bôi trơn của MBT PHSH (tải trọng hàn dính) được cải thiện hơn so với khả năng bôi trơn của DTV dùng làm môi trường phân tán cho mỡ đó. Nguyên nhân là do 12-StOLi có tác dụng tương tự dầu ve khi tương tác với bề mặt kim loại. Mức độ ảnh hưởng của dầu ve trong hỗn hợp sỡ-ve đến tính bôi trơn của MBT PHSH tương tự như ảnh hưởng của nó đối với tính bôi trơn của hỗn hợp sỡ-ve.

Để tạo mỡ PHSH có khả năng bôi trơn cao, nhiệt độ nhỏ giọt lớn hơn  $185^{\circ}C$ , chỉ số axit chấp nhận được (càng thấp càng tốt) và hiệu suất cao (độ xuyên kim thấp với cùng một tỷ lệ chất làm đặc) tỷ lệ tối ưu giữa dầu ve và dầu sỡ là 20:80.



Đồ thị 3: Ảnh hưởng của lượng kiềm dư đến độ bền cơ học MBTPHSH

hợp sỡ-ve (80:20) làm dầu gốc cho mỡ, độ bền cơ học của mỡ tuy có tăng lên khi tăng lượng kiềm dư nhưng với mức độ ít hơn đáng kể trong khi độ đặc của mỡ trong trường hợp này có mức độ ổn định hơn. Sự có mặt của dầu ve đã có ảnh hưởng tốt đến một tính năng sử dụng quan trọng của mỡ là độ bền cơ học. Tỷ lệ kiềm dư nên duy trì ở mức 1,02 đến 1,05 so với lượng 12-StOH sử dụng để tổng hợp MBT PHSH (tính theo mol).

## IV - KẾT LUẬN

1. Hỗn hợp sỡ-ve là lựa chọn phù hợp để làm dầu gốc cho MBT PHSH.
2. Tỷ lệ dầu ve trong hỗn hợp sỡ-ve cải thiện rõ rệt tính bôi trơn và độ ổn định keo của mỡ trong khi ảnh hưởng xấu đến nhiệt độ nhỏ giọt

và độ đặc của mỡ cũng như thúc đẩy phản ứng thủy phân là phản ứng không mong muốn trong tổng hợp mỡ PHS. Tỷ lệ tối ưu là 80% sỡ và 20% ve.

3. Lượng kiềm dư sử dụng để trung hoà 12-StOH trong tổng hợp MBT PHS trên cơ sở hỗn hợp sỡ-ve tối ưu là 1,02 - 1,05 mol so với 1 mol 12-StOH.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Adhvaryu, C. Sung, S. Z. Erhan. Fatty acids and antioxidant effects on grease microstructures, Industrial Crops and Products 21, P. 285 - 291 (2005).
2. Đỗ Huy Thanh, Trần Công Khanh. Tuyển tập các công trình hội nghị KH và CN hoá hữu cơ toàn quốc lần thứ nhất, Tr. 295 - 302 (1999).
3. Phạm Thi Thuy Ha, Do Huy Dinh, Le Kim Dien, Vu An. Proceedings of International Conference on Automotive Technology for Vietnam, Hanoi, October 22-24, 2005.
4. Erhan, Sevim, Sharma, Brajendar; Adhvaryu, Atanu. Bio-based Lubricants for Industrial Application, World Oleochemical, April 10, 2005.