

A- GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

1. Tính cấp thiết của luận án

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

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

Trong những năm gần đây, sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ nano góp phần vào việc thúc đẩy sự phát triển của nhiều ngành khoa học có liên quan, đặc biệt là phụ gia nhiên liệu. Các phụ gia nhiên liệu trên cơ sở công nghệ nano thường có hiệu quả cao về mặt kỹ thuật và kinh tế. Một lượng nhỏ phụ gia nano đã có thể đem lại hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải rất đáng kể.

Trên cơ sở đó, đề tài luận án tập trung nghiên cứu điều chế và khảo sát hoạt tính của hệ phụ gia vi nhũ thể hệ mới, tiết kiệm nhiên liệu và giảm khí thải cho động cơ diesel, thông qua việc nghiên cứu điều chế các chất hoạt động bề mặt có khả năng phân tán các thành phần hoạt tính của phụ gia trong nhiên liệu đến kích cỡ vài nano met trong nhiên liệu, từ đó tăng cường hiệu quả của phụ gia.

Với cách tiếp cận như vậy, có thể nói đề tài luận án mà nghiên cứu sinh đã lựa chọn mang tính thời sự, có ý nghĩa khoa học và có khả năng ứng dụng trên thực tiễn.

2. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận án

Mục tiêu chính của luận án là “**Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát hoạt tính của hệ phụ gia vi nhũ thể hệ mới cho nhiên liệu diesel**”.

Luận án được thực hiện dưới sự hướng dẫn khoa học của GS.TS. Vũ Thị Thu Hà.

Để đạt mục tiêu, luận án đã thực hiện các nội dung như sau:

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

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Về mặt khoa học, luận án đã có những đóng góp nhất định trong việc nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng các chất hoạt động bề mặt không ion trong điều chế phụ gia vi nhũ thể hệ mới.

Khả năng ứng dụng phụ gia làm giảm tiêu hao nhiên liệu, tăng công suất động cơ, giảm phát thải khí thải độc hại ở tỉ lệ phối chế với nhiên liệu nhỏ 1/8.000 v.v. khi sử dụng phụ gia vi nhũ thể hệ mới đối với các phương tiện, thiết bị sử dụng nhiên liệu diesel

4. Đóng góp mới của luận án

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

✓ Đã nghiên cứu điều chế thành công phụ gia vi nhũ thể hệ mới gồm thành phần phụ gia vi nhũ nước trong dầu được phân tán ở cấp độ nano bằng cách sử dụng sử dụng hỗn hợp 3 chất HDBM (diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa, hydroxyethyl imidazoline và PEG) và phương pháp phân tán siêu âm công suất lớn và thành phần phụ gia nano oxide sắt. Phụ gia cho hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu trên bê thử là 5,1% ở chế độ toàn tải và giảm phát thải CO là 10,76%, HC đạt 11,46%, NOx đạt 11,19% và PM đạt 5,52%, theo chu trình ECER 49 ở tỉ lệ pha chế thấp 1/8.000 theo thể tích với kích thước hạt vi nhũ trong nhiên liệu đạt 2-4 nm, không làm ảnh hưởng đến các tính chất cơ bản của nhiên liệu theo TCVN 5689:2018 và các chỉ tiết tiếp xúc trực tiếp với nhiên liệu của động cơ.

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

5. Cấu trúc của luận án

Luận án gồm 142 trang không kể danh mục các chữ viết tắt, hình và bảng biểu, 43 bảng, 65 hình vẽ và đồ thị, được phân bố thành các phần gồm: Mở đầu - 3 trang; Tổng quan - 36 trang; Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu - 21 trang; Kết quả và thảo luận - 65 trang; Kết luận - 2 trang; Điểm mới của luận án - 1 trang, Danh mục các công trình công bố - 2 trang; Tài liệu tham khảo - 12 trang (122 tài liệu tham khảo).

B – NỘI DUNG CHÍNH CỦA LUẬN ÁN

Chương 1: TỔNG QUAN

Hiện nay, sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ nano góp phần vào việc thúc đẩy sự phát triển của nhiều ngành khoa học có liên quan, đặc biệt là phụ gia nhiên liệu. Công nghệ chế tạo phụ gia cũng được cải thiện đáng kể khi ứng dụng công nghệ nano. Các phụ gia nhiên liệu trên cơ sở công nghệ nano đem lại hiệu quả cao về mặt kỹ thuật và kinh tế. Một lượng nhỏ phụ gia nano đã có thể đem lại hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải rất đáng kể. Việc ứng dụng công nghệ nano trong chế tạo phụ gia hứa hẹn khả

năng giải quyết được nhiều vấn đề còn tồn tại từ trước khi công nghệ nano ra đời.

Nhiên liệu diesel nhũ tương và phụ gia tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải là những biện pháp hiệu quả nhằm nâng cao hiệu quả cháy trong động cơ diesel dẫn đến tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải khí độc hại;

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

Chất HĐBM dùng trong pha chế nhiên liệu nhũ tương hoặc phụ gia vi nhũ thường là các chất HĐBM không ion như hợp chất ethoxyl hóa 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, có một số nhóm tác giả nghiên cứu tổng hợp chất HĐBM cho quá trình tạo nhũ nói chung. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu tổng hợp họ chất HĐBM trên cơ sở ethoxyl hóa 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, nhằm ứng dụng trong chế tạo vi nhũ tương nước trong dầu với kích thước hạt nhũ vài nm, có độ ổn định cao.

Đã có nhiều công trình nghiên cứu điều chế và ứng dụng thử nghiệm nhiên liệu diesel nhũ tương. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu một cách hệ thống và toàn diện từ khâu điều chế chất HĐBM đáp ứng yêu cầu chế tạo hệ vi nhũ, điều chế phụ gia, pha chế phụ gia vào nhiên liệu đến khâu đánh giá tác động của nhiên liệu pha phụ gia đến tính an toàn trong vận hành, trong bảo quản, vận chuyển, đánh giá tính hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu và giảm phát thải.

Nhìn chung, mỗi công trình nghiên cứu chỉ chú trọng đến một khía cạnh của vấn đề trong khi để có thể đưa được một loại phụ gia vào ứng dụng rộng rãi, phải quan tâm tới mọi khía cạnh, về kinh tế, kỹ thuật, môi trường, an toàn cháy nổ. Đặc biệt, hầu như không có công trình nào nghiên cứu về ảnh hưởng của phụ gia hay

nói một cách trực tiếp là của chất HĐBM đến hàm lượng nhựa trong nhiên liệu, ảnh hưởng của chất hoạt động đến an toàn vận hành của động cơ (việc tạo nhựa có thể dẫn đến hiện tượng làm tắc vòi phun, bầu lọc,...). Hơn nữa, phần lớn các công trình đều sử dụng một lượng lớn phụ gia để pha trộn với diesel (có khi lên đến gần 1% khối lượng);

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

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

Chương 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

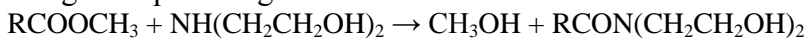
Các hóa chất có nguồn gốc từ các nhà cung cấp hóa chất như Sigma Aldrich, Merck, Trung Quốc và Việt Nam. Luận án sử dụng các thiết bị chuyên dụng như thiết bị rung siêu âm đầu dò v.v..

2.2. Tổng hợp chất hoạt động bề mặt sử dụng trong phụ gia vi nhũ

2.2.1. Tổng hợp chất HĐBM không ion trên cơ sở ethoxyl hóa alkanolamide từ dầu mỡ động thực vật

Tổng hợp alkanolamide

Alkanolamide được điều chế bằng phản ứng amide hóa giữa diethanolamine và methyl ester của dầu thực vật ở 154°C trong 6 giờ, chiết phân lớp sản phẩm. tinh chế bằng ethyl acetate lạnh, rửa bằng nước cất đến trung tính, sấy trong tủ sấy chân không, theo phương trình phản ứng:



Ethoxyl hóa alkanolamide

Alkanoamide được ethoxyl hóa bằng cách cho alkanolamide và KOH vào autoclave, phản ứng với khí ethylene oxide ở

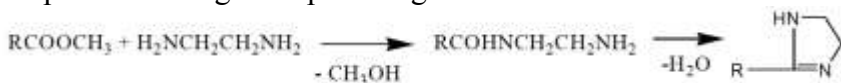
160°C, trung hòa xúc tác bằng dung dịch HCl, tinh chế bằng isopropanol, theo phương trình phản ứng:



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

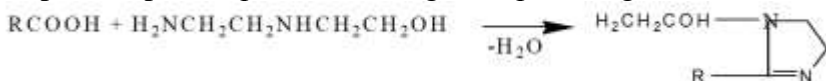
Tổng hợp imidazoline

Quá trình tổng hợp imidazoline trải qua 2 giai đoạn: tổng hợp amidoamine và tổng hợp imidazoline từ amidoamine thu được. Amidoamine được tổng hợp bằng cách cho methyl ester phản ứng với ethylenediamine ở 135°C trong 5 giờ, chưng cất thu ethylenediamine dư ở 116°C. Tinh chế bằng ethyl acetate. Sau đó sản phẩm amidoamine thu được đưa vào bình gia nhiệt ở áp suất thấp, nhiệt độ 250°C sau đó tinh chế bằng ethyl acetate nóng, dịch lọc được làm lạnh kết tinh, thu và sấy khô chất rắn thu được sản phẩm. Phương trình phản ứng như sau:



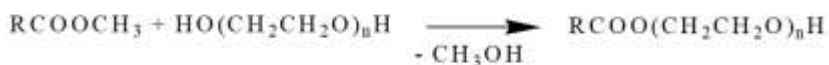
Tổng hợp hydroxyethyl imidazoline

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



2.2.3. Tổng hợp chất HDBM trên cơ sở ester của polyethylene glycol với acid béo

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



2.3. Điều chế phụ gia nhiên liệu vi nhũ thể hệ mới dùng cho động cơ diesel

Điều chế phụ gia vi nhũ nước trong dầu

Hỗn hợp diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa/hydroxyethyl imidazoline/polyethylene glycol ester theo tỉ lệ 3/2/1 về khối lượng, vào cốc chứa 290 g dầu tall, 80 g n-butanol và 15 g Span-80, khuấy ở tốc độ 120 vòng/phút, thu được hỗn hợp trong suốt. Giữ hỗn hợp ổn định trong 15 phút. Thêm 100 g H₂O, siêu âm ở 20 kHz trong 90 giây, công suất siêu âm 200 W. Cuối cùng, bổ sung thêm 20 g dung dịch NH₃ 28%. Hệ vi nhũ thu được có dạng trong suốt và không bị phân tách, khi quan sát bằng mắt thường.

Điều chế pha chế phụ gia vi nhũ chứa nano oxide sắt

Hỗn hợp Trito-X và n-hexanol được thêm vào hỗn hợp hydrocarbon phân đoạn diesel sau đó tách thành hai phần bằng nhau, một phần được thêm dung dịch FeCl₃, một phần được thêm dung dịch NH₃. Sau đó nhỏ từ từ phần chứa muối sắt vào phần NH₃. Sau đó thêm n-butanol (1/1 v.v).

Điều chế tổ hợp phụ gia vi nhũ thể hệ mới

Phối trộn phụ gia vi nhũ nước trong dầu và phụ gia vi nhũ chứa nano oxide sắt theo tỉ lệ thể tích 4/1 thu được phụ gia vi nhũ thể hệ mới.

2.4. Đánh giá chất lượng sản phẩm

Chất lượng sản phẩm của các mẫu tổng hợp được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp IR, MS, HPLC, NMR.

Thực nghiệm xác định HLB, xác định màu và các phân tích khác của sản phẩm được thực hiện tại PTNTĐ Công nghệ lọc, hoá dầu. Dải phân bố kích thước hạt, được đo trên máy Zetasizer nano ZS tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam bằng phương pháp DLS.

Chất lượng của nhiên liệu diesel và nhiên liệu diesel pha phụ gia được đánh giá theo tiêu chuẩn TCVN 5689:2013.

2.5. Đánh giá tính tương thích của nhiên liệu pha phụ gia đối với các chi tiết tiếp xúc trực tiếp với nhiên liệu trong động cơ diesel

Các chi tiết thử nghiệm được chọn lọc từ các bộ phận của bơm cao áp PE IFA TGL 12 378 chẳng hạn như piston bơm cao áp

và một số chi tiết làm từ vật liệu phi kim, chẳng hạn gioăng bơm cao áp.

2.6. Thử nghiệm hiệu quả của nhiên liệu pha phụ gia trên bộ thử

Tiến hành đánh giá hiệu quả của nhiên liệu phụ gia vi nhũ thể hệ mới, theo tỉ lệ pha theo thể tích khuyến nghị là 1/8.000, các nhiên liệu thử nghiệm đạt TCVN 5689:2018, theo các phương pháp thử theo tiêu chuẩn hoặc phương pháp thử đối chứng. Các thử nghiệm này được thực hiện tại Trung tâm nghiên cứu Động cơ, nhiên liệu và khí thải, Viện Cơ khí động lực - Đại học Bách khoa Hà Nội (Hình 2.1).



Hình 2.1. Động cơ thử nghiệm trên bộ thử

Đối với phụ gia vi nhũ thể hệ mới, động thử nghiệm là động cơ Hyundai D4DB (Hàn Quốc).

Bảng 2.1. Thông số kỹ thuật của động cơ D4DB

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

Thứ tự cháy	1 - 3 - 4 - 2
Tỉ lệ nén	18:1
Dẫn động cam	Curoa

Thử nghiệm theo phương pháp đối chứng động cơ với từng cặp mẫu nhiên liệu theo các bước cơ bản sau:

- Kiểm tra và hiệu chỉnh các thiết bị thử nghiệm;
- Chạy ổn định động cơ trong thời gian 3 tiếng với chế độ chạy 200Nm tương ứng 70% tải trước khi đo;
- Ổn định nhiệt độ nước làm mát, nhiệt độ dầu bôi trơn và nhiệt độ nhiên liệu;
- Đo đặc tính động cơ theo đường đặc tính ngoài (100% tải). Tại các điểm trên đường đặc tính ngoài, lượng nhiên liệu cung cấp cho 1 chu trình, g_{ct} , là không đổi khi thử nghiệm với các loại nhiên liệu khác nhau;
- Đo suất tiêu hao nhiên liệu và các thành phần phát thải theo đường đặc tính tải ở tốc độ vòng/phút xác định, với mỗi tốc độ thay đổi mômen tương ứng 10%, 25%, 50%, 75% và 100% tải. Mômen tại các điểm tương ứng trên đường đặc tính tải được giữ bằng nhau khi thử nghiệm với các nhiên liệu khác nhau (g_{ct} thay đổi tùy thuộc vào hiệu suất cháy của nhiên liệu);
- Đo các thành phần phát thải ở chế độ không tải.
- Đánh giá đối chứng kết quả thử nghiệm công suất, suất tiêu thụ nhiên liệu và phát thải của động cơ với từng cặp nhiên liệu.

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

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

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

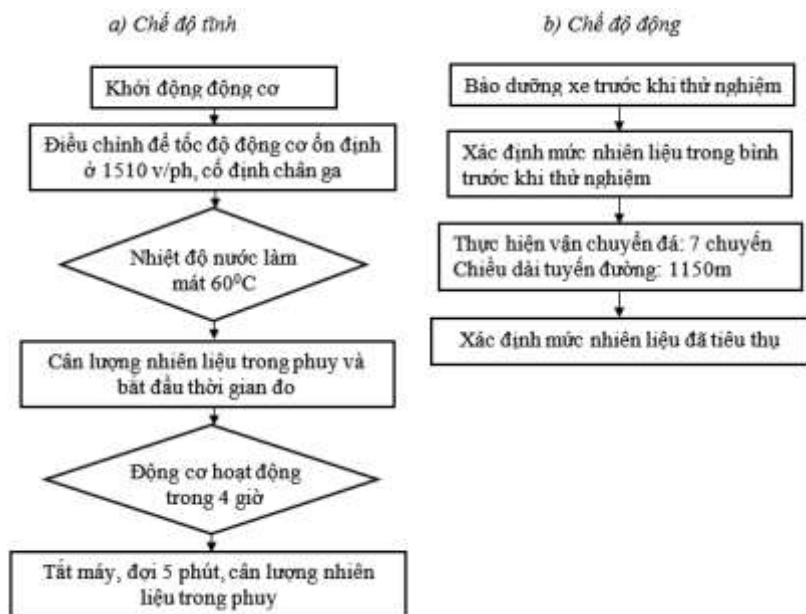
Mức tiêu hao nhiên liệu được so sánh đối chứng ở chế độ tĩnh và chế độ động. Quy trình thử nghiệm đo tiêu hao nhiên liệu ở chế độ tĩnh và chế độ động được mô tả ở hình 2.2.

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

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

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

Đối với mỗi loại nhiên liệu thử nghiệm, khí thải sẽ được đo tại vị trí đầu ống khói của mỗi xe. Lấy ít nhất 3 giá trị nồng độ CO và NO_x ổn định tại các chế độ máy chạy không tải ở các vòng tua máy khác nhau. Đối với độ khói HSU%, giá trị đo được xác định tại vòng tua máy lớn nhất.



Hình 2.2. Quy trình thử nghiệm xác định tiêu hao nhiên liệu

Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu điều chế chất hoạt động bề mặt

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

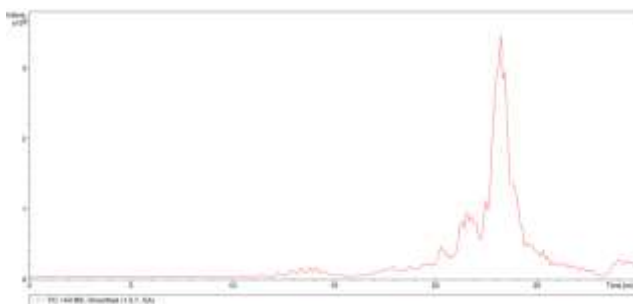
Đề tài đã sử dụng mô hình Box Behnken, với sự trợ giúp của phần mềm Modde 5.0 tối ưu hóa thực nghiệm và đã xác định được điều kiện tổng hợp alkanolamide từ dầu dừa như sau:

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

Luận án đã xác định được điều kiện thích hợp của phản ứng điều chế chất HDBM diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa từ diethanolamide dầu dừa và ethylen oxide, để làm nguyên liệu pha chế phụ gia vi nhũ, có thể tóm tắt như sau :

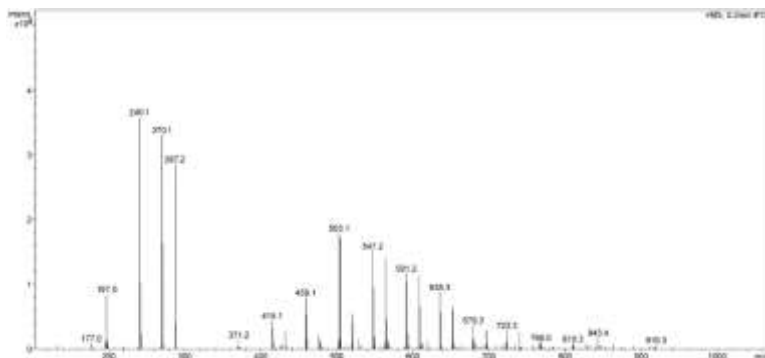
- Nhiệt độ phản ứng: 160°C;
- Tỷ lệ mol amide:etylen oxide=10
- Thời gian phản ứng: 60 phút;
- Tinh chế : Hỗn hợp sau phản ứng được trung hòa bằng dung dịch HCl 0,01M, rồi chiết lấy sản phẩm bằng cách sử dụng dung môi chiết là isopropanol, với tỷ lệ 20 ml dung môi/10g sản phẩm. Quá trình chiết được lặp lại 2 lần. Phân lớp isopropanol chứa sản phẩm được tách ra và chưng cất ở nhiệt độ 82,6°C để thu hồi isopropanol. Sản phẩm thu được được sấy ở 105°C để đuổi vết nước.

Phổ LC và MS của mẫu ethoxyl hóa được trình bày trên các hình 3.1 và 3.2.



Hình 3.1. Phổ LC mẫu sản phẩm diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa

Ta thấy trên phổ MS của mẫu sản phẩm xuất nhiều pic với bước nhảy về khối lượng là 44 - 44,1 đặc trưng cho mảnh $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$. Pic m/e ion phân tử tại 274,1 đặc trưng cho mảnh $\text{RCON}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$. Từ phổ MS có thể thấy sản phẩm ethoxyl hóa với số đơn vị ethylene oxide (n+m) từ 1 - 16, trong đó chủ yếu là sản phẩm ethoxyl hóa với số đơn vị ethylene oxide từ 7 - 10.



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

Luận án đã sử dụng mô hình Box Behnken, với sự trợ giúp của phần mềm Modde 5.0 tối ưu hóa thực nghiệm và đã xác định được điều kiện tổng hợp amidoamine, Kết quả pha chế thử nghiệm hệ phụ gia vì nhũ sử dụng chất HĐBM imidazoline cho thấy hỗn hợp thu được bị đục. Điều này thể hiện chất HĐBM imidazoline tổng hợp được không tương thích với các thành phần khác trong hệ phụ gia. Do đó, cần thiết phải tổng hợp dẫn xuất của imidazoline nhằm tăng tính ưa nước cho chất HĐBM dạng này.

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

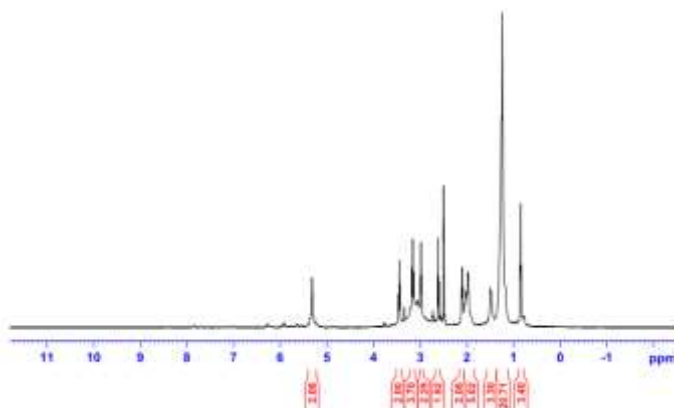
Luận án đã xác định được điều kiện thích hợp để tổng hợp hydroxyethyl imidazoline, như được tóm tắt dưới đây.

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

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

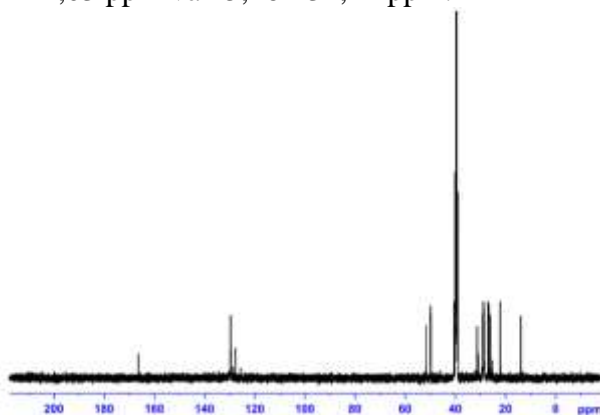
Phổ ^1H NMR của sản phẩm được trình bày trên hình 3.3 xuất hiện các pic với $\sigma = 0,838 - 0,865$ ppm, đặc trưng cho H của nhóm CH_3 trong gốc acid (R); các pic với $\sigma = 1,176 - 2,021$ ppm đặc trưng cho các H liên kết với C no của gốc R ; các pic với $\sigma = 2,088 - 2,507$ ppm đặc trưng cho các H liên kết với C không no của gốc R; các pic với $\sigma = 2,601 - 2,627$ ppm đặc trưng cho các H liên kết với C^2 ; các pic với $\sigma = 2,974 - 3,000$ ppm đặc trưng cho các H liên kết với C^3 ; các pic với $\sigma = 3,145 - 3,183$ ppm đặc trưng

cho các H liên kết với C¹; các pic với $\sigma = 3,434 - 3,473$ ppm đặc trưng cho các H liên kết với C⁴.



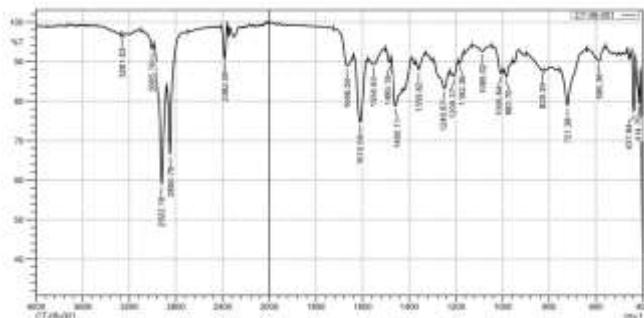
Hình 3.3. Phổ ¹H NMR mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline

Phổ ¹³C NMR của sản phẩm được trình bày trên hình 3.4. Quan sát thấy trên phổ xuất hiện pic của C⁵ tại $\sigma = 166,41$ ppm; pic của các C không no trong gốc R xuất hiện tại $\sigma = 125,56 - 129,67$ ppm; pic của C¹ xuất hiện tại $\sigma = 51,54$ ppm; pic của các C², C³ và C⁴ xuất hiện tại $\sigma = 49,86$ ppm, 49,76 ppm và 39,0 - 40,41 ppm; pic của các C no trong gốc R xuất hiện tại $\sigma = 13,85$ ppm, 21,91-22,03 ppm và 25,16 - 31,22 ppm.



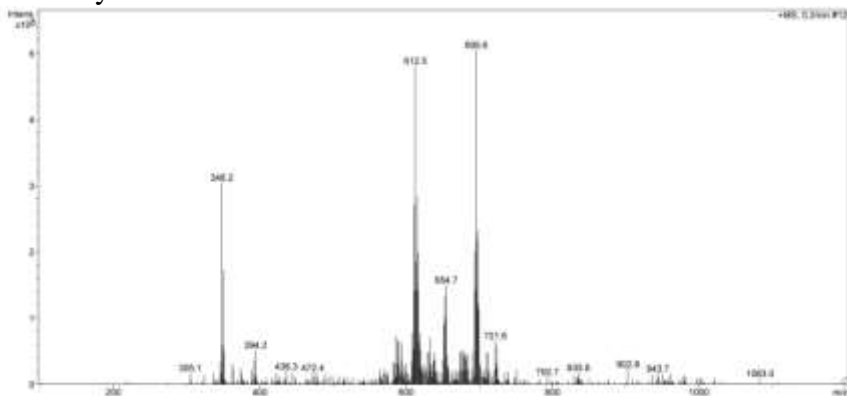
Hình 3.4. Phổ ¹³C NMR mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline

Trên phổ IR của sản phẩm hydroxyethyl imidazoline (hình 3.5) xuất hiện pic tại $3.261,63 \text{ cm}^{-1}$, đặc trưng cho dao động của liên kết OH hydroxyethyl. Liên kết C=N có pic đặc trưng ở $1.610,56 \text{ cm}^{-1}$.



Hình 3.5. Phổ IR mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline
 Các kết quả đặc trưng trên đây cho phép kết luận sản phẩm tổng hợp có cấu trúc như dự kiến.

Phổ MS của mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline được trình bày trên hình 3.6.



Hình 3.6. Phổ MS mẫu sản phẩm hydroxyethyl imidazoline
 Hàm lượng amine tổng của một số mẫu được xác định theo ASTM D2073-92 cho thấy mẫu tối ưu có hàm lượng amine tổng đạt trung bình 151 mg/g.

Cho dù như vậy, hiệu quả tạo nhũ nước trong nhiên liệu DO của phụ gia vi nhũ, được điều chế từ một trong hai chất HDBM nêu trên đều chưa thực sự cao, thể hiện qua kích thước hạt nhũ

còn khá cao, ngay sau khi pha chế phụ gia với nhiên liệu, cũng như khi bảo quản nhiên liệu pha phụ gia sau một tháng. Kết quả này gợi ý cần thiết phải tăng thêm tính ưa nước cho hệ phụ gia, cụ thể là cần phải bổ sung thêm chất HDBM ưa nước vào thành phần phụ gia. Xét thấy polyethylene glycol este của acid béo là nhóm chất HDBM có ứng dụng rộng rãi, thân thiện môi trường và có thể đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật đặt ra, phương pháp điều chế chất HDBM này đã được nghiên cứu. Dựa vào kết quả khảo sát có thể thấy sự kết hợp của 3 chất HDBM này làm giảm đáng kể kích thước hạt nhũ tương nước trong dầu DO, ở thời điểm mới pha trộn cũng như sau một tháng bảo quản. Đáng chú ý là mẫu phụ gia sử dụng hỗn hợp chất HDBM ethoxyl hóa từ dầu dừa/hydroxyethyl imidazoline/PEG 400 este, theo tỉ lệ phần khối lượng 3/2/1, tạo được hạt nhũ có kích thước dưới 2 nm. Rõ ràng, việc đưa thêm hợp phần PEG 400 este là hợp lý và đem lại hiệu quả rõ rệt trong pha chế phụ gia vi nhũ.

3.2. Nghiên cứu điều chế phụ gia nhiên liệu vi nhũ thế hệ mới dùng cho động cơ diesel

3.2.1. Nghiên cứu điều chế phụ gia vi nhũ nước trong dầu

Từ các kết quả thu được, luận án đề xuất quy trình pha chế bằng phương pháp siêu âm đầu dò như sau :

Sử dụng pha dầu là dầu tall, chất HDBM chính được sử dụng là hỗn hợp diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa / Hydroxyethyl imidazoline/ polyethylene glycol este theo tỉ lệ 3/2/1 với tỉ lệ là 10,3 %, hàm lượng nước là 20%. Bước tiến hành phân tán siêu âm được thực hiện ở sau bước thêm nước vào hỗn hợp và trước bước thêm dung dịch NH_3 , điều kiện siêu âm 200W ở tần số 20 kHz trong 90 giây.

3.2.2. Nghiên cứu điều chế phụ gia vi nhũ chứa oxide kim loại

Kết quả nghiên cứu về điều chế phụ gia vi nhũ chứa nano oxide kim loại, trên cơ sở kế thừa phương pháp điều chế phụ gia của PTN TĐ như sau: Pha 156 g Triton X-100 và 102 g n-hexanol vào hỗn hợp hydrocarbon phân đoạn diesel, tạo thành pha dầu có thể tích 1.000 L, khuấy đều với tốc độ 200 vòng/phút, trong 15 phút. Chia hỗn hợp trên thành 2 phần bằng nhau, chứa trong hai cốc 2.000 ml. Phần thể tích thứ nhất được trộn với 20 mL dung

dịch FeCl₃ 1M. Phần thể tích thứ hai được trộn với 20 mL dung dịch NH₃ 28%. Khuấy trộn đều hai hỗn hợp trên máy khuấy từ ở 200 vòng/phút trong 10 phút cho đến khi thu được hai hệ vi nhũ trong suốt. Tiến hành nhỏ từ từ hệ vi nhũ của muối sắt vào hệ vi nhũ của NH₃, khuấy 200 vòng/phút cho tới khi hỗn hợp thu được là trong suốt. Hệ vi nhũ được để ổn định trong 5 giờ. 1.000 mL hệ vi nhũ điều chế ở trên và 1.000 mL n-butanol 99% được cho vào cốc 5.000 mL và được trộn đều bằng máy khuấy cần ở tốc độ khoảng 200 vòng/phút, thời gian khuấy 10 phút. Kích thước hạt nhũ nước trong dầu của phụ gia vi nhũ chứa nano oxide kim loại là gần 70 nm.

3.2.3. Khả năng tương hợp của phụ gia vi nhũ chứa nano oxide kim loại và phụ gia vi nhũ nước trong dầu

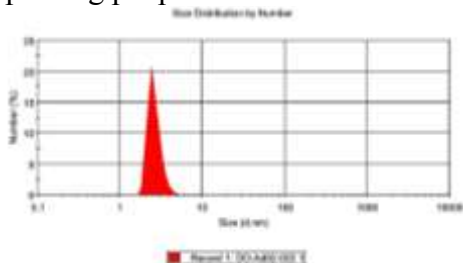
Phụ gia vi nhũ chứa oxide kim loại được khảo sát phối trộn với phụ gia vi nhũ nước trong dầu theo các tỉ lệ khác nhau nhằm khảo sát ảnh hưởng của việc phối trộn đối với ngoại quan của hỗn hợp cả hai phụ gia trên. Ở tỉ lệ phối trộn 1/4, hai loại phụ gia hoàn toàn tương hợp và có độ bền bảo quản cao. Việc kết hợp hai hệ phụ gia vẫn cho kích thước trung bình hạt nhũ nước trong dầu DO gần như là tương đương so với mẫu phụ gia vi nhũ nước trong dầu ở tỉ lệ pha chế 1/8.000 về thể tích. Sản phẩm thu được là phụ gia vi nhũ thể hệ mới. Phụ gia vi nhũ thể hệ mới có các tính chất cơ bản được nêu ở bảng 3.1.

Bảng 3.1. Kết quả xác định tính chất của phụ gia vi nhũ thể hệ mới

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

Ở tỉ lệ phối chế với nhiên liệu diesel 1/8.000, phụ gia không làm ảnh hưởng đáng kể đến các chỉ tiêu theo TCVN 5689:2018,

trong khi đó hàm lượng Fe-Mn và hàm lượng nhựa thực tế của nhiên liệu. Kết quả đo kích thước trung bình của hạt nhũ nước trong dầu bằng phương pháp DLS là 3 nm.



Hình 3.7. Dải phân bố kích thước hạt nhũ nước trong mẫu nhiên liệu pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới (tỉ lệ pha chế theo thể tích 1/8.000)

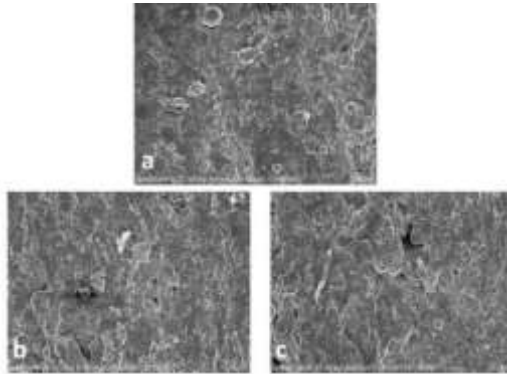


Hình 3.8. Hình ảnh các mẫu phụ gia hợp phần: Phụ gia vi nhũ chứa oxide sắt (a), phụ gia vi nhũ nước trong dầu (b) và phụ gia vi nhũ thể hệ mới (c)

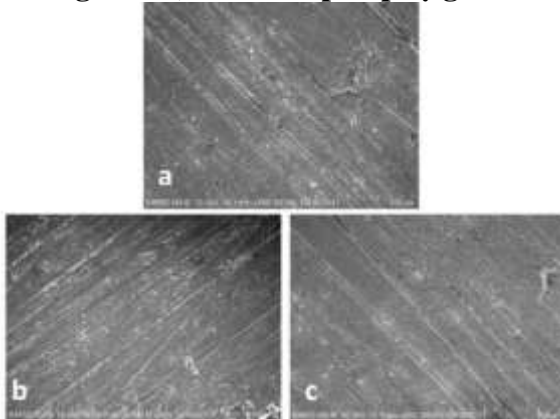
3.4. Nghiên cứu tác động của nhiên liệu pha phụ gia đối với các chi tiết tiếp xúc với nhiên liệu

Các kết quả nghiên cứu trong khuôn khổ của Luận án đối với các chi tiết làm bằng kim loại và phi kim tiếp xúc trực tiếp với nhiên liệu trong động cơ Diesel cho thấy tác động của nhiên liệu có pha phụ gia và nhiên liệu gốc khi bắt đầu thử nghiệm ngắn và

sau khi kết thúc thử nghiệm ngâm là tương đồng nhau (Hình 3.9, 3.10 và bảng 3.2)



Hình 3.9. Ảnh SEM hình thái bề mặt của mẫu gioăng làm kín được ngâm trong: a) mẫu ban đầu b) mẫu DO không có phụ gia và c) mẫu DO pha phụ gia



Hình 3.10. Ảnh SEM hình thái bề mặt của mẫu piston bơm cao áp được ngâm trong: a) mẫu ban đầu, b) mẫu DO không có phụ gia và c) mẫu DO pha phụ gia

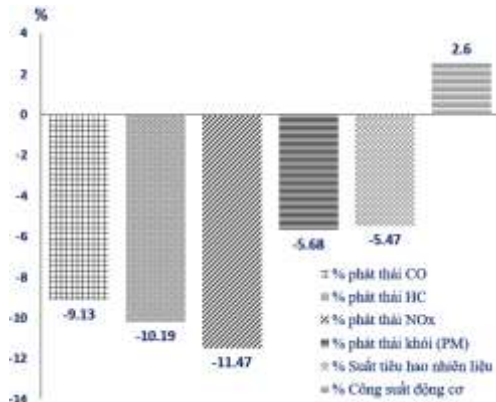
Bảng 3.2. Biến đổi khối lượng của các mẫu nghiên cứu

T T	Tên chi tiết	Mô tả	Dầu DO không pha phụ gia			Dầu DO pha phụ gia Vi nhũ thể hệ mới		
			Ban đầu	Sau 60 ngày	%	Ban đầu	Sau 60 ngày	%
1	Piston bơm cao áp	Hộp kim	40,2848	40,2847	-0,00	40,2652	40,2654	+0,00

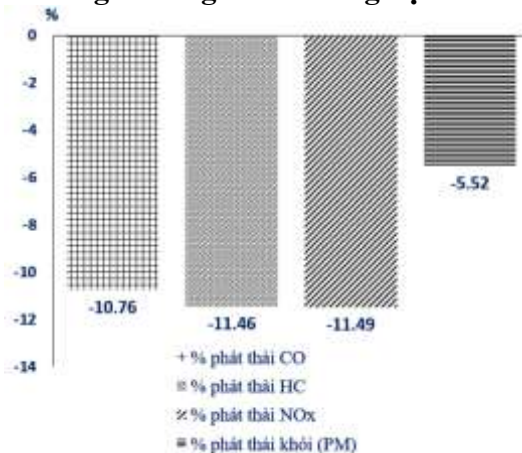
2	Gioăng làm kín	Cao su	6,7169	6,7218	+0,073	7,0304	7,0349	+0,06
---	----------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	-------

Đồng thời, cả hai loại nhiên liệu đều không có tác động đáng kể đến các chi tiết tiếp xúc với nhiên liệu của phương tiện. Các kết quả này cho phép khẳng định, phụ gia vi nhũ thể hệ mới khi được pha vào nhiên liệu sẽ không gây ra bất kỳ ảnh hưởng nào đối với nhiên liệu.

3.5. Thử nghiệm hiệu quả của phụ gia trên bộ thử



Hình 3.11. Sự thay đổi công suất, suất tiêu hao nhiên liệu và phát thải của động cơ khi sử dụng diesel pha phụ gia so với diesel thông thường theo đường đặc tính tốc độ

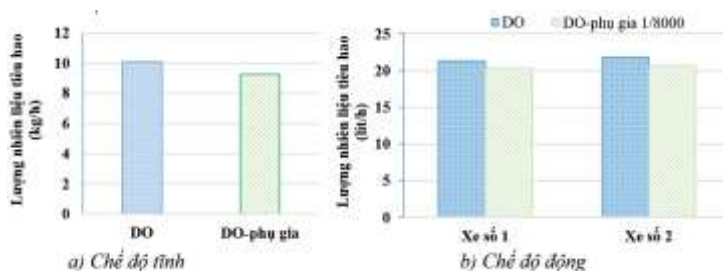


Hình 3.12. Sự thay đổi phát thải CO, HC, NO_x và PM của DO pha phụ gia so với DO-0,05S theo chu trình ECE R49

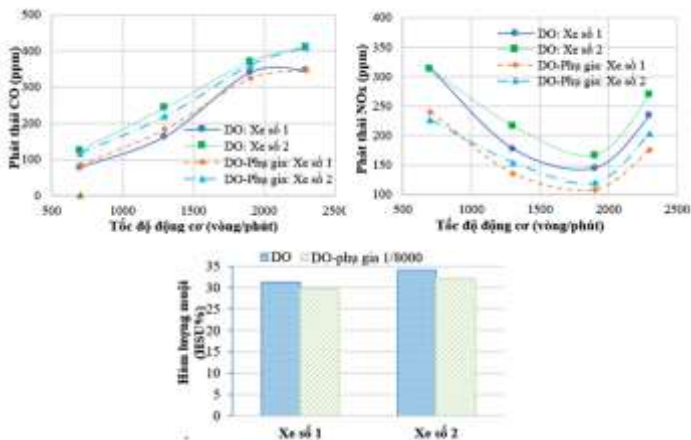
Kết quả đánh giá hiệu quả của nhiên liệu pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới so với nhiên liệu đối chứng trên bộ thử cho thấy sử dụng nhiên liệu pha phụ gia tiết kiệm được 5,1% nhiên liệu tại chế độ toàn tải và giảm phát thải CO là 10,76%, HC đạt 11,46%, NO_x đạt 11,19% và PM đạt 5,52% theo chu trình ECER 49 (Hình 3.11 và hình 3.12).

3.6. Thử nghiệm hiện trường

Đối với phương tiện vận tải mô sử dụng động cơ diesel: Sử dụng nhiên liệu pha phụ gia vi nhũ thể hệ mới giúp tiết kiệm trung bình 5% (hình 3.13). Phát thải CO giảm trung bình 6,08%. Phát thải NO_x giảm khoảng 24% - 25% (hình 3.14). Sau khi sử dụng phụ gia, động cơ vẫn làm việc tốt và ổn định.



Hình 3.13. Kết quả thử nghiệm đo lượng nhiên liệu tiêu hao



Hình 3.14. Kết quả thử nghiệm đo phát thải trên ô tô tải mô

KẾT LUẬN

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

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

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

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

2. Đã nghiên cứu điều chế thành công phụ gia vi nhũ thể hệ mới gồm thành phần phụ gia vi nhũ nước trong dầu được phân tán ở cấp độ nano bằng cách sử dụng sử dụng hỗn hợp 3 chất HDBM (diethanolamide dầu dừa ethoxyl hóa, hydroxyethyl imidazoline acid béo từ dầu tall và polyethylene glycol ester của acid béo) và phương pháp phân tán siêu âm công suất lớn và thành phần phụ gia nano oxide sắt. Phụ gia cho hiệu quả tiết kiệm nhiên liệu trên bề thử là 5,1% ở chế độ toàn tải và giảm phát thải CO là 10,76%, HC đạt 11,46%, NOx đạt 11,19% và PM đạt 5,52%, theo chu trình ECER 49 ở tỉ lệ pha chế thấp 1/8.000 theo thể tích với kích thước hạt vi nhũ trong nhiên liệu đạt 2-4 nm, không làm ảnh hưởng đến các tính chất cơ bản của nhiên liệu theo TCVN 5689:2018 và các chỉ tiết tiếp xúc trực tiếp với nhiên liệu của động cơ.

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

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

C- DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC

• Bài báo khoa học

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

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

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

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

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

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

• **Sở hữu trí tuệ**

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

• **Hội thảo khoa học**

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

Hội nghị Khoa học và Công nghệ hóa học cho phát triển bền vững,
2018.