

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT LỎNG ION OCTYL AMMONIUM OLEATE VÀ OCTYL AMMONIUM STEARATE

INVESTIGATION OF SYNTHESIS OCTYL AMMONIUM OLEATE AND OCTYL AMMONIUM STEARATE

Bùi Thị Lệ Thủy^{1,*}, Nguyễn Việt Hùng², Phạm Tiến Dũng²,
Nguyễn Trần Hùng³, Lê Hữu Thành³

DOI: <http://doi.org/10.57001/hu1h5804.2025.151>

TÓM TẮT

Hai chất lỏng ion (IL) mới octyl ammonium oleate ([Oca][Oleate]) và octyl ammonium stearate ([Oca][Stearate]) được tổng hợp từ octyl amine và acid oleic hoặc acid stearic bằng các phương pháp 1 bước và ba bước. Phương pháp ba bước cho hiệu suất cao hơn nên được chọn để điều chế hai IL này. Phổ FT-IR xuất hiện tất cả các đỉnh đặc trưng của các nhóm chức trong IL. Độ dịch chuyển hóa học của các hydrogen khác nhau trong các phân tử IL đều được chỉ ra trên phổ ¹H-NMR. Ethanol có thể hòa tan các IL tạo thành nhưng không hòa tan KCl nên được chọn làm dung môi cho các quá trình này. [Oca][Stearate] cần được tổng hợp ở nhiệt độ cao hơn và thời gian dài hơn so với [Oca][Oleate]. Điều kiện phù hợp để tổng hợp [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate] ở bước thứ ba là: tỉ lệ mol [RCOOH]/[Oca] = 1,3; 70 và 78°C; 6 và 7 giờ, tương ứng. Ở điều kiện này, hai IL đều được tổng hợp với hiệu suất khá cao, đạt 96,6 và 97,7%, tương ứng. Có thể áp dụng phương pháp sử dụng trong bài báo này với một vài thay đổi nhỏ để tổng hợp một số IL có cấu trúc tương tự.

Từ khóa: Chất lỏng ion; tổng hợp; octyl ammonium oleate; octyl ammonium stearate.

ABSTRACT

Two new ionic liquids, octyl ammonium oleate ([Oca][Oleate]) and octyl ammonium stearate ([Oca][Stearate]), were synthesized from octyl amine and oleic or stearic acids using three-step and one-step methods. The three-step method resulted in a significantly higher yield than the one-step method; therefore, it was chosen for preparing these two ionic liquids. The FT-IR results showed that all typical peaks corresponding to the functional groups in the ionic liquids were observed. From the ¹H-NMR spectra, characteristic peaks indicated the chemical shifts of various hydrogens in the IL molecules. Ethanol, which can dissolve the formed ionic liquids but not the co-product KCl, was found to be a suitable solvent for these processes. The ionic liquid [Oca][Stearate] needed to be synthesized at a higher temperature and for a longer duration than [Oca][Oleate]. The suitable conditions for the synthesis of [Oca][Oleate] and [Oca][Stearate] in the third step were: [RCOOH]/[Oca] molar ratio of 1.3; 70°C and 78°C; and 6 h and 7 h, respectively. Under these conditions, synthesis yields of [Oca][Oleate] and [Oca][Stearate] reached 96.6% and 97.7%, respectively. The method described in this paper can be applied to synthesize similar ionic liquids with minor modifications.

Keyword: Ionic liquid; synthesis; octyl ammonium oleate; octyl ammonium stearate.

¹Nhóm nghiên cứu mạnh HUMG-GCP (Nghiên cứu quá trình hóa học xanh), Trường Đại học Mở - Địa chất

²Trường Đại học Mở - Địa chất

³Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

*Email: thuykhai2001@gmail.com

Ngày nhận bài: 19/02/2025

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 20/5/2025

Ngày chấp nhận đăng: 28/5/2025

CHỮ VIẾT TẮT

IL

Chất lỏng ion

FT-IR

Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

¹H-NMR

[Oca][Oleate]

[Oca][Stearate]

Phổ cộng hưởng từ proton

Octyl ammonium Oleate

Octyl ammonium Stearate

1. GIỚI THIỆU

Tiết kiệm năng lượng và bảo vệ môi trường là những yếu tố thiết yếu cho sự bền vững của xã hội và do đó, việc nghiên cứu các phương pháp tiết kiệm năng lượng và bảo vệ môi trường đang thu hút sự chú ý của toàn thế giới để giữ cho trái đất sạch và xanh. Sử dụng chất bôi trơn hiệu quả để giảm ma sát có thể tiết kiệm gần 20% năng lượng sử dụng trong vận tải đường bộ, giảm thiệt hại cho máy móc và thiết bị trong khai thác và chế biến dầu mỏ, trong công nghiệp và nông nghiệp. Phụ gia giảm ma sát là một trong các phụ gia quan trọng nhất cho chất bôi trơn, đặc biệt là chất bôi trơn cho máy móc, thiết bị làm trong môi trường khắc nghiệt. Việc nghiên cứu chế tạo ra các chất phụ gia giảm ma sát có nhiều tính năng vượt trội được quan tâm nghiên cứu.

Chất lỏng ion là chất lỏng ở nhiệt độ thấp hơn 100°C được cấu tạo từ các cation hữu và các anion hữu cơ và vô cơ. Chúng có nhiều tính chất đặc biệt như: nhiệt độ nóng chảy thấp, dẫn nhiệt, điện tốt, tương hợp tốt với nhiều chất khác nhau, áp suất hơi rất thấp... Đặc biệt, các tính chất vật lý và hóa lý của chúng có thể điều chỉnh để đạt được các tính chất phù hợp cho một ứng dụng nào đó. Chính vì có nhiều tính chất lý hóa độc đáo nên chúng được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như làm xúc tác, đồng xúc tác, dung môi cho nhiều phản ứng và quá trình khác nhau [1-6]. Một số chất lỏng ion cho hiệu quả cao khi sử dụng làm chất bôi trơn và phụ gia bôi trơn và [7-9]. Chất lỏng ion tương hợp tốt với dầu gốc, tạo thành lớp mỏng phủ lên và bảo vệ bề mặt cần bôi trơn. Tuy nhiên, hầu hết các chất lỏng ion hiện đang được sử dụng bao gồm các anion tetraborate, hexafluorophosphate, diethyl phosphate... có giá thành cao và gây ô nhiễm môi trường [10, 11]. Một số chất lỏng ion gốc acid béo có khả năng tương thích cao với chất bôi trơn có nguồn gốc từ dầu thực vật đã được sử dụng làm phụ gia cho chất bôi trơn gốc dầu thực vật [12-16].

Trong nghiên cứu này, với mục tiêu chế tạo ra các chất lỏng ion gốc acid béo của dầu thực vật để giảm chi phí và tạo ra chất lỏng ion có khả năng tương thích với chất bôi trơn gốc dầu thực vật, hai chất lỏng ion gốc acid béo thực vật là octyl ammonium oleate ([Oca][Oleate]) and octyl ammonium stearate ([Oca][Stearate]) đã được nghiên cứu tổng hợp. Đầu tiên các chất lỏng ion được tổng hợp bằng hai phương pháp một bước và ba bước để chọn được phương pháp thích hợp. Sau đó, quá trình tổng hợp được thực hiện ở các điều kiện khác nhau để tìm ra các điều kiện tối ưu và để tìm ra ảnh hưởng của cấu trúc anion đến hiệu suất tổng hợp IL.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu

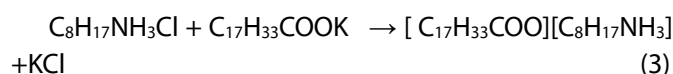
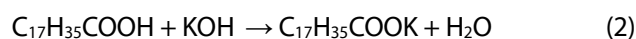
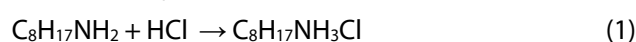
Octylamine (99,5%) mua của Công ty Merck; acid oleic (99%), acid stearic (97%), ethyl acetate (99,5%), hydrogen chloride (37%), ethanol (99,9%), acetone (99%) và potassium hydroxide (85%) mua của Công ty Guangdong Guanghua, Trung Quốc.

2.2. Quá trình thực nghiệm

2.2.1. Nghiên cứu lựa chọn phương pháp và ảnh hưởng của dung môi

Tổng hợp chất lỏng ion [Oca][Oleate] theo 3 bước

Quá trình tổng hợp chất lỏng ion [Oca][Oleate] xảy ra theo các phương trình sau:



Tổng hợp octylammonium chloride theo (1)

Lắp hệ phản ứng gồm bình cầu 3 cổ 500mL nhúng trong nồi nước đá, lắp sinh hàn hồi lưu, phễu nhỏ giọt và nhiệt kế. Cho 38,7g (0,3mol) octylamine vào bình 3 cổ. Khuấy amine và nhỏ giọt 34g of HCl 36 - 38% vào bình trong 2 giờ. Sau khi nhỏ giọt, gia nhiệt hỗn hợp lên 70°C và khuấy trong 2 giờ. Gia nhiệt ở áp suất thấp để loại nước và HCl dư. Sản phẩm dạng sáp màu trắng.

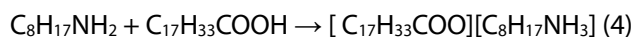
Tổng hợp octyl ammonium oleate theo (2) và (3), tham khảo [17,18]

- Dung môi nước: Cho 6,5142g acid oleic (0,0231mol) vào 80mL dung dịch chứa 1,7864g KOH trong nước cất (0,0319mol), lắp hệ sinh hàn hồi lưu và nhiệt kế, đun cách thủy hoặc cách dầu. Sau khi khuấy ở 45°C trong 3 giờ, 2,4373g $\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$ (0,0177mol) được thêm vào, tiếp tục khuấy trong 6 giờ ở 75°C. Hỗn hợp phản ứng sẽ tách làm 2 pha, cho hỗn hợp vào phễu chiết tách lấy pha hữu cơ chứa IL, rửa với nước ấm ở 45°C 2 lần mỗi lần 100mL nước cất để loại bỏ KCl và lượng dư KOH, muối potassium oleate RCOOK. Sau đó làm khô ở áp suất thấp chất lỏng thu được một chất lỏng nhớt hơi vàng.

- Dung môi ethanol: Cho 4,99g acid oleic (0,0177mol) vào 60mL dung dịch chứa 1,37g KOH trong ethanol (0,0244mol), lắp hệ sinh hàn hồi lưu và nhiệt kế, đun cách dầu ở 45°C trong 3 giờ. 2,4373g $\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$ (0,0177mol) được thêm từ từ vào hỗn hợp. Tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 6 giờ ở 75°C, có kết tủa KCl tạo thành. Lọc kết tủa, rửa kết tủa với ethanol, gộp phần dịch rửa vào phần dịch

lọc ở trên, chưng cất hỗn hợp để thu hồi ethanol cho qua vòng và thu lấy IL.

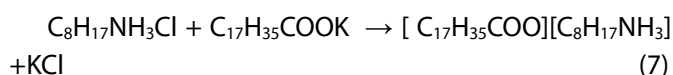
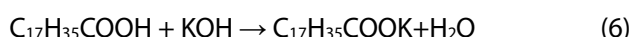
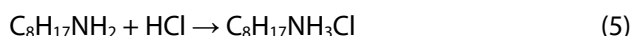
Tổng hợp chất lỏng ion [Oca][Oleate] theo 1 bước



Cho 53,67g (0,19mol) acid oleic vào một bình ba cầu 3 cổ đáy tròn, làm lạnh bằng nước đá, lắp sinh hàn hồi lưu và nhiệt kế. Nhỏ từ từ 34,76g (0,21mol) octylamine vào bình cầu trong khoảng 1 giờ. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ nữa. Sau phản ứng, lắp bơm hút chân không, tiếp tục khuấy ở 40°C trong chân không để làm bay hơi các chất phản ứng chưa phản ứng. Cân khối lượng sản phẩm được và sử dụng để tính toán hiệu suất của quá trình.

Tổng hợp chất lỏng ion [Oca][Stearate] theo 3 bước

Tương tự, quá trình tổng hợp chất lỏng ion [Oca][Stearate] xảy ra theo các phương trình sau:

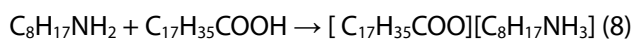


Tổng hợp octyl ammonium stearate theo (6) và (7), tham khảo [17, 18]

- Dung môi nước: Cho 6,5142g acid stearic 80mL dung dịch chứa 1,7864g KOH trong nước cất, lắp hệ sinh hàn hồi lưu và nhiệt kế. Sau khi đun cách dầu, khuấy ở 45°C trong 3 giờ thì 2,93g ($C_8H_{17}NH_3Cl$) (0,0177mol) được thêm vào. Tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 6 giờ ở 75°C. Hỗn hợp tách làm 2 pha, cho vào phễu chiết tách lấy pha hữu cơ chứa IL rửa với nước ấm ở 45°C 2 lần mỗi lần 100mL nước cất để loại bỏ KCl và lượng dư KOH, muối potassium oleate RCOOK. Sau đó làm khô ở áp suất thấp thu được một chất lỏng nhớt hơi vàng.

- Dung môi ethanol: Cho 4,99g acid stearic (0,0177mol) vào 60mL chứa 1,37g KOH trong ethanol, lắp hệ sinh hàn hồi lưu và nhiệt kế. Sau khi đun cách dầu ở 45°C trong 3 giờ thì 2,93g $C_{18}H_{37}NH_3Cl$ (0,0177mol) được thêm từ từ vào hỗn hợp. Tiếp tục khuấy hỗn hợp trong 6 giờ ở 75°C, sẽ có kết tủa KCl tạo thành. Lọc kết tủa, rửa kết tủa với ethanol, gộp phần dịch rửa vào phần dịch lọc ở trên, chưng cất hỗn hợp ở áp suất thấp để thu hồi ethanol cho quay vòng và thu lấy IL.

Tổng hợp chất lỏng ion [Oca][Stearate] theo 1 bước



Cho 53,96g (0,19mol) acid stearic vào một bình ba cầu 3 cổ đáy tròn, làm lạnh bằng nước đá lắp sinh hàn hồi lưu và nhiệt kế. Nhỏ từ từ 34,76g (0,21mol) octylamine vào

bình cầu trong khoảng 1 giờ. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ nữa. Sau phản ứng, lắp bơm hút chân không, tiếp tục khuấy ở 40°C trong chân không để làm bay hơi các chất phản ứng chưa phản ứng. Cân khối lượng sản phẩm được và sử dụng để tính toán hiệu suất của quá trình.

Hiệu suất phản ứng được tính theo công thức:

$$A = \frac{m_{IL \text{ thực tế}}}{m_{IL \text{ lý thuyết}}}$$

Trong đó:

$m_{IL \text{ thực tế}}$ là lượng chất lỏng ion thu được thực tế

$m_{IL \text{ lý thuyết}}$ là lượng IL tính từ phương trình theo chất có số mol ít hơn. Nếu quá trình tổng hợp gồm nhiều giai đoạn thì hiệu suất phản ứng tổng là tích các hiệu suất của các phản ứng thành phần.

2.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình tổng hợp các chất lỏng ion [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate], thực nghiệm được tiến hành ở khoảng nhiệt độ 60°C - 90°C [17, 18].

2.2.3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến quá trình tổng hợp các chất lỏng ion [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate], thực nghiệm được tiến hành ở các khoảng thời gian 4 giờ đến 8 giờ [17, 18].

2.2.4. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol acid và amine

Với các chất lỏng ion [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate], để khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol các chất phản ứng đến quá trình tổng hợp, thực nghiệm được tiến hành ở các tỉ lệ mol [Oa][stearate] là 1,2; 1,3; 1,4 [17, 18].

2.3. Đặc trưng cấu trúc

Phổ FT-IR bằng máy FTIR-1S Shimadzu và phổ 1H -NMR (Dung môi $CDCl_3$) được đo bằng máy NMR Bruker Avance III 500MHz Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp IL [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate]

3.1.1. Hiệu suất tổng hợp IL

Hiệu suất tổng hợp octyl ammonium oletate bằng các phương pháp khác nhau được trình bày ở bảng 1.

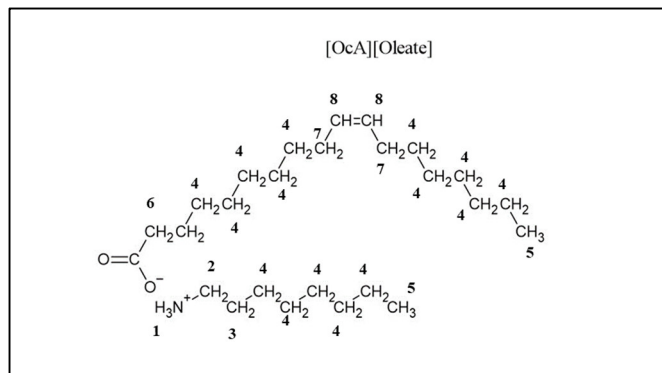
Bảng 1. Hiệu suất tổng hợp IL bằng các phương pháp khác nhau

Chất lỏng ion	Hiệu suất (%)	
	Phương pháp 1 bước	Phương pháp 3 bước
Octyl ammonium oletate	73,40	96,61
Octyl ammonium stearate	56,57	97,73

Từ các quy trình tổng hợp có thể thấy rằng, phương pháp ba bước tiêu tốn nhiều hóa chất hơn nhưng tốn ít thời gian và năng lượng hơn và hiệu suất tạo chất lỏng ion cao hơn. Nhóm nghiên cứu lựa chọn phương pháp 3 giai đoạn để tổng hợp các IL nhóm này.

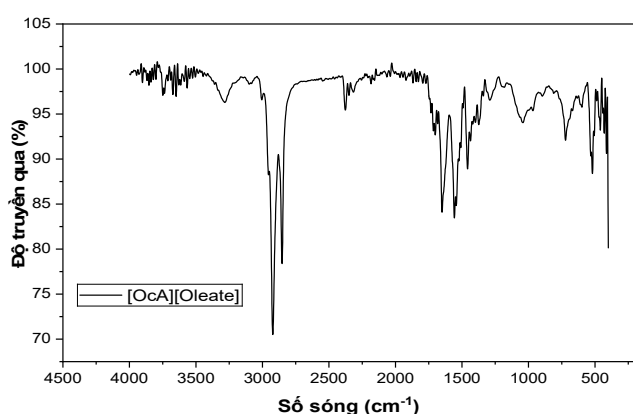
3.1.2. Kết quả đặc trưng [OcA][Oleate]

Cấu trúc của chất lỏng ion [OcA][Oleate] được trình bày ở hình 1, kết quả phổ FT-IR và $^1\text{H-NMR}$ của [OcA][Oleate] được chỉ ra trong hình 2 và 3.



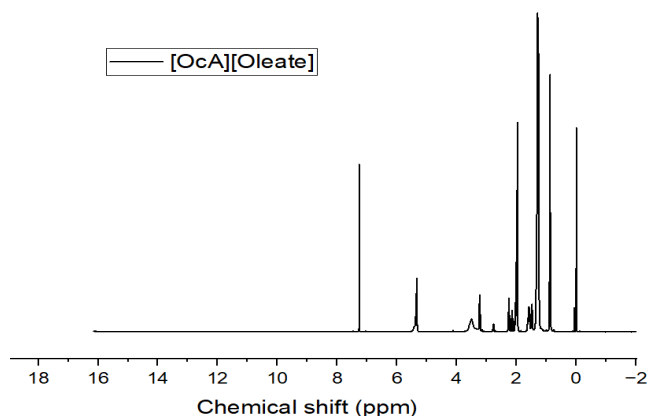
Hình 1. Cấu trúc của chất lỏng ion [OcA][Oleate]

Kết quả từ hình 2 cho thấy đỉnh đặc trưng của nhóm chức (-COOH) tại 1701cm^{-1} có cường độ rất nhỏ, ngoài ra ta có tín hiệu của nhóm chức (-COO-) ở đỉnh 1557cm^{-1} chứng tỏ acid oleic đã chuyển hóa thành muối oleate trong IL. Các dải sóng ở 2954cm^{-1} và 2852cm^{-1} là dao động kéo dài không đối xứng và đối xứng (-C-H) do các nhóm methyl béo. Ngoài ra các đỉnh hấp thụ tại 1650cm^{-1} , 1542cm^{-1} , 1458cm^{-1} , 1374cm^{-1} , 722cm^{-1} là của nhóm C=C, N-H, CH_2 và $-\text{CH}_3$, CH_2 mạch dài tương ứng. Kết quả này cũng phù hợp với một số công bố khác [17, 18].



Hình 2. FT-IR spectrum of IL octyl ammonium oleate

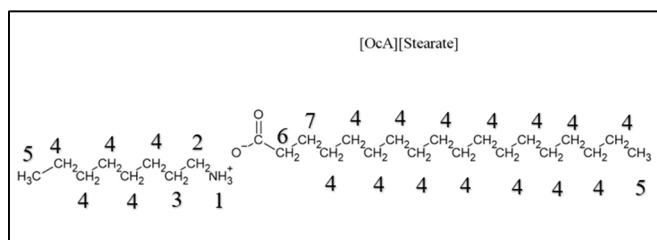
$^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$: 0,83(6H của CH_3^5), 1,28 (32H của CH_2^4), 1,58 (m, 6H của CH_2^3), 1,98 (m, 3H của CH_3^1), 2,05 (m, 4H của CH_2^7), 2,27 (m, 2H của CH_2^6), 3,5 (m, 6H của CH_2^2), 5,35 (m, 2H của CH^8) [17, 18].



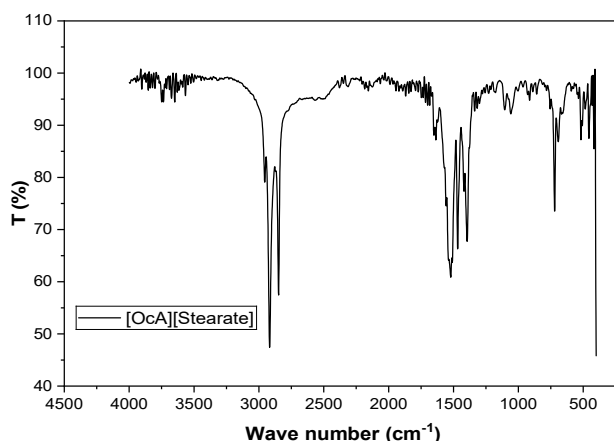
Hình 3. $^1\text{H-NMR}$ IL [OcA][Oleate]

3.1.3. Kết quả đặc trưng [OcA][Stearate]

Cấu trúc của IL [OcA][Stearate] được trình bày ở hình 4, kết quả đo phổ FT-IR và $^1\text{H-NMR}$ của IL [OcA][Stearate] được thể hiện ở hình 5 và 6.

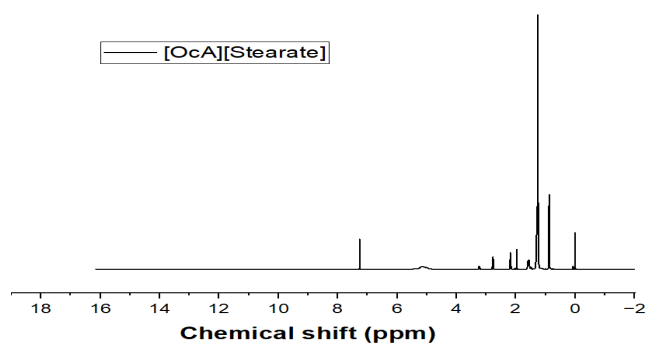


Hình 4. Công thức cấu tạo của IL [OcA][Stearate]



Hình 5. Kết quả đo phổ FT-IR của [OcA][Stearate]

Kết quả ở hình 5 cho thấy dao động của nhóm -COOH ở khoảng 1700cm^{-1} trên phổ acid béo đã được thay bằng đỉnh 1557cm^{-1} của nhóm chức $-\text{COO}^-$, tiếp theo 2 đỉnh ở 1570cm^{-1} chỉ ra sự có mặt của liên kết -N-H. Sự có mặt của liên kết -C-H trong $-\text{CH}_2$ thể hiện ở đỉnh 1468cm^{-1} và $-\text{CH}_3$ ở đỉnh 1395cm^{-1} . Các đỉnh $2850 - 2960\text{cm}^{-1}$ có mặt của dao động liên kết -C-H trong alkane. Đỉnh ở 721cm^{-1} chứng tỏ sự có mặt của liên kết -C-C- mạch dài. Kết quả này cũng phù hợp với một số công bố khác [17, 18].



Hình 6. Kết quả đo phổ NMR của IL [Oca][Stearate]

Kết quả $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{ppm})$: 0,88 (3H, CH_3^5); 1,25-1,28 (38H, CH_2^4); 1,54-1,6 (2H, CH_2^3); 2,1-2,2 (2H, CH_2^7); 2,7-2,9 (2H, CH_2^6); 3,2 (2H, CH_2^2) 5,16 (3H, NH_3^1).

Kết quả đo phổ IR và NMR cho thấy các chất lỏng ion [Oca][Stearate] và [Oca][Oleate] đã được tổng hợp thành công [17, 18].

3.2. Ảnh hưởng của dung môi đến hiệu suất tổng hợp chất lỏng ion

Hai chất lỏng ion octyl ammonium oleate [Oc][Oleate] và octyl ammonium stearate [Oca][Stearate] được tổng hợp theo phương pháp 3 bước với dung môi ethanol và nước. Các phản ứng tạo chất lỏng ion là các phản ứng trao đổi nên muốn phản ứng xảy ra cần dựa trên nguyên tắc: dùng dung môi ethanol để hòa tan sản phẩm chất lỏng ion và không hòa tan đồng sản phẩm KCl (tạo kết tủa) hoặc dùng dung môi nước để hòa tan đồng sản phẩm KCl, còn chất lỏng ion không tan trong nước tách ra thành lớp riêng. Trong cả hai trường hợp dung môi ethyl acetate đều được dùng để tinh chế chất lỏng ion. Hiệu suất tổng hợp các chất lỏng ion sử dụng các dung môi khác nhau được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Hiệu suất tổng hợp IL trong các dung môi khác nhau ($[\text{RCOOH}]/[\text{Oca}] = 1,3$)

Chất lỏng ion	Dung môi	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (giờ)	Hiệu suất (% kl)
[Oca][Oleate]	Ethanol	70	6	96,6
	Nước	70	6	43,5
[Oca][Stearate]	Ethanol	78	7	97,7
	Nước	78	7	41,1

Kết quả cho thấy dùng dung môi ethanol thì cho hiệu suất chất lỏng ion khá cao 96 - 97% do KCl tan rất ít trong ethanol và chuyển dịch cân bằng sang phía tạo chất lỏng ion, Tuy nhiên, lượng ethanol dùng khá nhiều. Nước được sử dụng với mong muốn để giảm chi phí nhưng hiệu suất thu được lại khá thấp, chỉ khoảng 41 - 43%. Điều này có

thể là do các chất lỏng ion [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate] tan một phần trong nước nên làm giảm hiệu suất. Chính vì vậy, dung môi ethanol được sử dụng để tổng hợp các chất lỏng ion này. Kết quả tương tự cũng đạt được khi tổng hợp một số chất lỏng ion tương tự trong công bố khác [17, 18].

3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất tổng hợp chất lỏng ion

Qua phần khảo sát thời gian phản ứng cho thấy việc tổng hợp chất lỏng ion [Oca][Oleate] có thể dễ dàng hơn [Oca][Stearate]. Dây thí nghiệm ở cùng điều kiện về tỉ lệ mol là 1:1,3; cố định thời gian với [Oca][Stearate] là 6 giờ và [Oca][Stearate] là 7 giờ, thực hiện dây phản ứng ở các khoảng nhiệt độ khác nhau. Kết quả được ghi ở bảng 3.

Bảng 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất tổng hợp [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate] (tỉ lệ $[\text{RCOOH}]/[\text{Oca}] = 1,3$; thời gian tổng hợp [Oca][oleate] và [Oca][Stearate] là 6 giờ và 7 giờ)

STT	Nhiệt độ (°C)	Hiệu suất (% kl)	
		[Oca][Oleate]	[Oca][Stearate]
1	60	75,1	61,3
2	70	96,6	76,5
3	78	96,7	97,7

Bảng 3 cho thấy khi cố định số mol các chất tham gia phản ứng, hiệu suất phản ứng tạo [Oca][Oleate] tăng nhanh từ 75,1% lên khoảng 96,6% khi tăng nhiệt độ từ 60°C và đến 70°C. Hiệu suất [Oca][Oleate] tiếp tục tăng chậm hơn đến nhiệt độ 78°C. Với [Oca][Stearate], hiệu suất tăng nhanh từ 61,3% lên khoảng 97,73% khi tăng nhiệt độ từ 60°C đến 78°C. Như vậy, phản ứng của muối potassium stearate với octyl ammonium chloride cần nhiệt độ cao hơn do chất lỏng ion stearate và muối potassium stearate có nhiệt độ nóng chảy cao hơn, nên ở cùng một nhiệt độ thì chúng có độ nhớt lớn hơn các hợp chất tương tự của acid oleic. Nhiệt độ phù hợp để tổng hợp [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate] là 70°C và 78°C, tương ứng.

3.4. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tổng hợp chất lỏng ion

Các thí nghiệm tổng hợp các chất lỏng ion [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate] được thực hiện ở nhiệt độ 70°C và 78°C, với tỉ lệ mol chất tham gia phản ứng $[\text{RCOOH}]/[\text{Oca}]$ là 1,3 và thực hiện ở các khoảng thời gian khác nhau từ 4 giờ đến 8 giờ. Các kết quả được trình bày trong bảng 4. Kết quả cho thấy, khi tăng thời gian từ 4 giờ đến 7 giờ thì hiệu suất [Oca][Oleate] tăng nhanh từ

65,1% đến 96,6%. Tuy nhiên khi tăng thời gian từ 7 giờ đến 8 giờ thì hiệu suất phản ứng không thay đổi đáng kể từ 96,6% lên 96,7%. Tương tự, hiệu suất phản ứng tổng hợp [Oca][Stearate] tăng nhanh từ 62,3% đến 97,7% khi tăng thời gian từ 4 giờ đến 7 giờ, sau khoảng thời gian trên thì hiệu suất tổng hợp ổn định.

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phản ứng tổng hợp [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate] (với tỉ lệ mol $[RCOOH]/[Oca]=1,3$; nhiệt độ 70°C và 78°C)

STT	Thời gian (giờ)	Hiệu suất (%)	
		[Oca][Oleate]	[Oca][Stearate]
1	4	65,1	62,3
2	5	77,5	87,5
3	6	96,6	90,5
4	7	96,8	97,7
5	8	96,7	96,8

Có thể nhận thấy, thời gian phản ứng tổng hợp chất lỏng ion [Oca][Stearate] cao hơn của [Oca][Oleate], nghĩa là khi có mặt liên kết đôi trong acid béo thì độ nhớt của của chất lỏng ion giảm đi và thời gian phản ứng giảm lên. Cụ thể, để thu được cùng hiệu suất tổng hợp khoảng trên 90%, [Oca][Oleate] cần thời gian là 7 giờ, [Oca][Stearate] cần nhiều thời gian hơn là 8 giờ.

Điều này được giải thích độ nhớt càng cao các chất phản ứng chuyển động chậm hơn nên sự va chạm giữa các tâm phản ứng trên các chất giảm đi. Thời gian cần thiết để tổng hợp [Oca][Stearate] là 6 giờ và [Oca][Stearate] là 7 giờ.

3.5. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol đến hiệu suất tổng hợp chất lỏng ion

Tiến hành tổng hợp [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate] là 70°C và 78°C với thời gian [Oca][Stearate] là 6 giờ và [Oca][Stearate] là 7 giờ. Thực hiện các phản ứng có các tỉ lệ mol khác nhau $[RCOOH]/[Oca]$ là 1,2; 1,3; 1,4. Kết quả được ghi nhận ở bảng 5. Kết quả nhận được cho thấy với tỉ lệ $[RCOOH]/[Oca]$ là 1,3 hiệu suất phản ứng tạo [Oca][oleate] là cao nhất 96,6% và tạo [Oca][Stearate] là 97,7%, khi tăng tỉ lệ $[RCOOH]/[Oca]$ lên 1,4 thì hiệu suất không tăng đáng kể. Điều này có thể được giải thích là để chuyển dịch cân bằng thì cần dùng dư một trong hai chất phản ứng. Ở đây chúng tôi chọn dùng dư RCOOH vì hợp phần này có giá thành rẻ và an toàn môi trường hơn. Vậy với tỉ lệ mol tối ưu của phản ứng $[RCOOH]/[Oca]$ là 1,3. Kết quả tương tự cũng đạt được khi tổng hợp một số chất lỏng ion tương tự trong công bố trước đây của chúng tôi [17, 18].

Bảng 5. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol

STT	$[RCOOH]/[Oca]$ (mol)	Hiệu suất (%)	
		[Oca][Oleate]	[Oca][Stearate]
1	1,2	75,1	71,3
2	1,3	96,6	97,7
3	1,4	96,8	97,9

Từ kết quả các khảo sát ở trên, chọn điều kiện tối ưu để tổng hợp [Oca][Oleate] và [Oca][Stearate] là tỉ lệ mol $[RCOOH]/[Oca]$ là 1,3, thời gian phản ứng 6 giờ và 7 giờ và phản ứng thực hiện ở 70 °C và 78 °C. Phản ứng thu được sản phẩm với hiệu suất là 91,41% (bảng 6).

Bảng 6. Điều kiện tối ưu để tổng hợp [Oca][oleate] và [Oca][Stearate]

STT	Thông số	Chất lỏng ion	
		[Oca][Oleate]	[Oca][Stearate]
1	Dung môi	Ethanol	Ethanol
2	Nhiệt độ (°C)	70	78
3	Thời gian (giờ)	6	7
4	$[RCOOH]/[Oca]$ (mol)	1,3	1,3
5	Hiệu suất (%)	96,6	97,7

4. KẾT LUẬN

Hai chất lỏng ion [Oca][Stearate] và [Oca][Oleate] được tổng hợp và đặc trưng cấu trúc bằng hai phương pháp. Phương pháp 3 giai đoạn gồm các bước trung gian cho hiệu suất hai chất lỏng octyl ammonium oleate và octyl ammonium stearate (96,61% và 97,73%) cao hơn đáng kể so với một giai đoạn (56,57% và 73,40%) nên được chọn để tổng hợp chúng. Kết quả này là do các phản ứng trong phương pháp một giai đoạn xảy ra giữa amine (base yếu) và các acid yếu trong khi ở phương pháp ba giai đoạn được thay bằng giữa acid yếu với base mạnh (KOH) và base yếu với acid mạnh (HCl).

Hai chất lỏng ion được tổng hợp với hiệu suất cao khi sử dụng các điều kiện như: loại dung môi, nhiệt độ, thời gian, tỉ lệ mol các chất phản ứng tìm ra trong nghiên cứu này. Trong đó, chất lỏng ion đi từ acid stearic cần nhiệt độ cao hơn và thời gian dài hơn các chất lỏng ion đi từ acid oleic. Điều này là do acid stearic và các hợp chất tương ứng có nhiệt độ nóng chảy cao hơn, có độ nhớt lớn hơn acid oleic và các hợp chất của nó. Cả hai chất lỏng ion đều được thực hiện trong dung môi ethanol do dung môi này hòa tan các chất đầu và chất lỏng ion nhưng không hòa tan KCl, giúp chuyển dịch cân bằng theo hướng tạo sản phẩm. Acid béo được dùng dư để chuyển dịch cân bằng do giá thành thấp, và dễ tách ra khỏi sản phẩm.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn sự tài trợ kinh phí của Bộ Công Thương (Đề tài mã số: **ĐT.CNKK.QG.002/23**)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Padua A.A.H., Canongia Lopes J.N.A., "Intra- and intermolecular structure of ionic liquids: from conformers to nanostructures," in *Ionic Liquids IV. Not Just Solvents Anymore*. Brenecke, J.F., Rogers R.D., Seddon K.R., Eds.; ACS Symposium Series 975, American Chemical Society: Washington, DC, 86-101, 2007.
- [2]. Consorti C.S., Suarez P.A.Z., de Souza R.A., Farrar D.H., Lough A.J., Loh W., da Silva L.H.M., Dupont J., "Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution," *J. Phys. Chem. B*, 109, 4341-4349, 2005.
- [3]. Ye C.F., Liu W.M., Chen Y.X., Yu L.G., "Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant," *Chem. Commun.*, 2244-2245, 2001.
- [4]. Minami I., Kamimuram H., Mori S., "Thermo-Oxidative stability of ionic liquids as lubricating fluids," *J. Synth. Lubr.*, 24, 135-147, 2007.
- [5]. Yang Y., Liu F., Song S., Tang H., Ding S., Suna W., Lei S., Xu S., "A Review of Ionic Liquid Lubricants," *Lubricants*, 1, 3-21, 2013.
- [6]. Bui T.L.T., Uong T.N.H., Pham C.N., Nguyen K.D., Ngo S., Nguyen T.B., "Preparation and application of supported ionic liquid phases for sorption of Pt (IV) from chloride solution," *Chemical Papers*, 1567-1579, 2021.
- [7]. T. L. T. Bui, Uong T. N. H., Nguyen K. D., Hoang T. K. D., Vo-Thanh G., "Using solid carriers impregnated with ammonium ionic liquids for platinum (IV) recovery from chloride solutions," *Korean J. Chem. Eng.*, 2262-2272, 2020
- [8]. Doerr N., "Special Issue on Ionic Liquids as Lubricants," *Proc IMechE Part J: J Engineering Tribology*, 226(11) 889-890, 2012.
- [9]. Singh J., Chatha S.S., Bhatia R., "Behaviour and applications of ionic liquids as lubricants in tribology: A review," *Materials Today: Proceedings*, 56, 2659-2665, 2022.
- [10]. Yang Z., Guo B., Liang Y., Huang Q., Li F., Wang R., Yan X., Yu B., Yu Q., Cai M., "Performance of oil-soluble ionic liquids as novel lubricant additives," *Journal of Molecular Liquids*, 363 119837, 2022.
- [11]. Oulego P., Blanco D., Ramos D., Viesca M.D.J.L., Battez A. H., "Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives," *Journal of Molecular Liquids*, 272, 937-947, 2018.
- [12]. Espinosa Ta, Sanes J., Jiménez A.E., Bermúdez M.D., "Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper," *Wear*, 303, 495-509, 2013
- [13]. Kaisy G.M.J. Al, Ibrahim M., Mutalib A., Rao T.V.V.L.N, Senatore A, "Tribological performance of low viscosity halogen-free ammonium based protic ionic liquids with carboxylate anions as neat lubricants," *Tribology International*, 160, 107058, 2021.

[14]. Aviles M.D., Pamies R., Sanes J., Arias-Pardilla J., Carrion F.J., Bermúdez M.D., "Protic ammonium bio-based ionic liquid crystal lubricants," *Tribology International*, 158 106917, 2021.

[15]. Kreivaitis R., Kupcinskas A., Zunda A., Ta T. N., Horng J. H., "Effect of temperature on the lubrication ability of two ammonium ionic liquids," *Wear*, 492-493 204217, 2022.

[16]. Viesca J.L., Mallada M.T., Blanco D., Fernandez-Gonzalez A., Espina-Casado J., Gonzalez R., Battez A. H. A., "Lubrication performance of an ammonium cation-based ionic liquid used as an additive in a polar oil," *Tribology International*, 116, 422-430, 2017.

[17]. Bui T.L.T., Nguyen D. C., Cong N.T., Vu V. T., Vu D. T., Ta T.T., "Influence of some parameters on synthesis processes of triethyl ammonium oleate and triethyl ammonium stearate," *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 13(3), 53-58, 2024.

[18]. Bui T.L. T., Pham T.K., Ngo T.H., Nguyen K.L., Ngo H.S., Uong T.N.H., "Investigation of synthesis of some ionic liquids from nitrogen compounds and fatty acids of waste oils," *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 13(3), 65-70, 2024.

AUTHORS INFORMATION

**Bui Thi Le Thuy¹, Nguyen Viet Hung², Pham Tien Dung²,
Nguyen Tran Hung³, Le Huu Thanh³**

¹Research Team Investigation on green chemical processes HUMG-GCP, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

²Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

³Institute of Chemistry and Materials, Academy of Military Science and Technology, Vietnam