

XÚC TÁC TRÊN CƠ SỞ KIM LOẠI TRONG PHẢN ỨNG EPOXY HOÁ DẦU ĐẬU NÀNH

Nguyễn Thị Thủy^a, Vũ Minh Đức, Phan Ngọc Quý, Nguyễn Thanh Liêm

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Đến Tòa soạn 29-3-2015; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

An epoxidation of vegetable oil is an oxidation reaction of double bond in the presence of catalysts, where in hydrogen peroxide is commonly used as the oxidant. Depending on catalyst, the reaction is carried out via different methods. The conventional epoxidation of vegetable oils catalyzed by liquid inorganic acids have several drawbacks, including: the reaction time is long; it is very difficult to control side reactions; the yield of reaction is relatively low. On the contrary, the reaction using metal-based catalysts can overcome such disadvantages. Those catalysts which based on various metals such as Mo, Ti, Co, Ni, Pt, Fe, and W... are used for the epoxidation of alkenes and fatty esters by many scientists in the world. Some preliminary results on the epoxidation of soybean oil over tungsten-based catalyst have been reported in this paper. The successful epoxidation of the soybean oil was confirmed by the FTIR analysis. The effects of the H_2O_2 oxidant as well as tungstate concentration on the epoxidation process were investigated by determining the epoxy content of the obtained products. The yield and double bond conversion of the reaction are also studied in order to evaluate the efficiency of the catalyst. After 1 hour of reaction, 90.31-90.39 % of double bonds was disappeared, 91.14-91.56 % of which were converted to epoxy groups, therefore the yield of the reaction was between 82.31-82.76 %. Those results indicated that using the metal-based catalyst was considerably minimized side reactions.

Keywords. Metal catalyst, vegetable oil epoxidation, soybean oil, tungsten.

1. MỞ ĐẦU

Trước đây, ở Việt Nam epoxy hóa dầu thảo mộc đã được trình bày trong công trình [1]. Gần đây, nghiên cứu chế tạo nhựa sinh học bio-epoxy làm chất kết dính cho đá nhân tạo cũng được công bố trong công trình [2].

Điểm chung của các công trình này là dầu thảo mộc epoxy hóa được tổng hợp bằng phương pháp truyền thống dựa vào phản ứng giữa nối đôi trong dầu thực vật với peroxyaxit được sinh ra bằng phản ứng in situ của hydro peroxit với axit cacboxylic. Mặc dù đã thu được những thành công nhất định song phương pháp này cũng có hạn chế. Trong đó, việc không chế các phản ứng phụ, phản ứng mở vòng epoxy là hết sức khó khăn, thời gian phản ứng kéo dài và kết quả tất yếu là hiệu suất phản ứng thấp.

Hiện nay, trên thế giới có nhiều phương pháp epoxy hóa mới thay thế cho phương pháp truyền thống hiệu quả thấp như phương pháp nhựa trao đổi ion, phương pháp xúc tác kim loại, phương pháp enzym... [3]. Trong đó, phương pháp xúc tác kim loại dựa trên cơ chế tạo phức giữa kim loại với chất oxy hóa được xem là phương pháp hiệu quả cho việc giảm thiểu các phản ứng phụ, rút ngắn thời gian

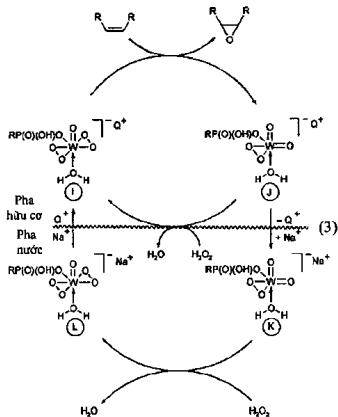
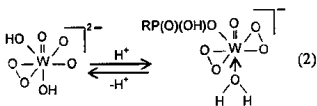
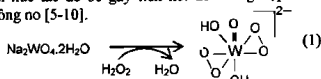
phản ứng, tăng hiệu suất epoxy hóa.

Epoxy hóa dầu thực vật về bản chất là phản ứng oxy hóa liên kết đôi bằng tác nhân oxy hóa. Xúc tác cho phản ứng oxy hóa này thường trên cơ sở của các kim loại như Mo, Ti, Co, Ni, Pt, Fe, Mg, W... [4]. Trong đó, xúc tác trên cơ sở kim loại W đầu tiên được Payne (1959) sử dụng cho phản ứng epoxy hóa các α,β -axit không no bằng hydro peroxit trong nước, sau đó được Venturello (1983 và 1988) sử dụng cho phản ứng epoxy hóa olefin bằng hydro peroxit [5]. Trong những năm gần đây, xúc tác trên cơ sở kim loại W tiếp tục được Jean-Marc Clacén (2009) sử dụng để epoxy hóa các este béo cũng bằng hydro peroxit [6].

Giống với quá trình epoxy hóa bằng phương pháp truyền thống, epoxy hóa bằng xúc tác kim loại mà cụ thể là xúc tác trên cơ sở kim loại W cũng gồm hai giai đoạn [5-10].

Giai đoạn một là sự hình thành hợp chất phức. Hợp chất trên cơ sở kim loại W như Na_2WO_4 bị oxy hóa nhanh bởi hydro peroxit tạo thành hợp chất bisperoxowonfram (1). Trong môi trường có tính axit, các anion kết hợp với trung tâm hoạt tính W làm tăng ái lực điện tử của hợp chất peroxo (2). Sản phẩm là hợp chất phức dạng peroxo sẽ được dùng

làm xúc tác để bề gãy liên kết đôi trong hợp chất không no [5-10].



Giai đoạn hai là sự hình thành vòng epoxy như phản ứng bề gãy nối đôi bằng hợp chất peroxo ái lực điện tử. Phản ứng này diễn ra trong pha hữu cơ, xúc tác ở dạng bán peroxo được hoàn trả lại và tiếp tục đi vào pha nước. Trong pha nước với sự có mặt của hydro peroxit hợp chất bán peroxo chuyển thành hợp chất peroxo và lại đi vào pha hữu để cơ tiếp tục chu trình xúc tác (3) [5-10].

Trong công trình này tác giả đã sử dụng hệ xúc tác trên cơ sở muối natri của kim loại W và hydro peroxit để oxi hóa nối đôi trong dầu đậu nành (DDN) thành nhóm epoxy. Bài báo giới thiệu một số kết quả nghiên cứu ban đầu về quá trình epoxy hóa này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Dầu đậu nành Việt Nam có chỉ số iot 131 cg₂/g. Muối Na₂WO₄ của Merck (Đức). H₃PO₄ 85 % Việt Nam). Thuốc thử Wijs của Merck (Đức). Axit bromic 33 % của Sigma-Aldrich (Mỹ). Hydro peroxit 30 % của Xilong (Trung Quốc) và một số hóa chất khác.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phân tích phổ hồng ngoại được thực hiện trên máy Tensor 27 (Bruker). Chỉ số iot được xác định theo tiêu chuẩn D5768-02: mẫu được hòa tan trong dung môi với sự có mặt của dung dịch wijs và được chuẩn độ bằng dung dịch Na₂S₂O₃ 0,1 N. Hàm lượng nhóm epoxy được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1652: mẫu được hòa tan trong dung môi và được chuẩn trực tiếp bằng dung dịch HBr 0,1 N.

2.3. Tổng hợp dầu đậu nành epoxy hóa

Dầu đậu nành, chất oxi hóa và xúc tác được cho vào thiết bị phản ứng. Hệ phản ứng được nâng tới nhiệt độ phản ứng. Sản phẩm phản ứng được chiết tách, rửa và sấy khô.

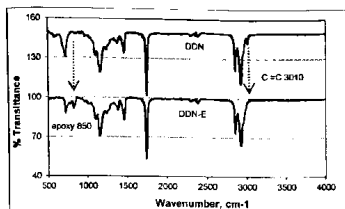
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá kết quả của phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành

Tổng hợp dầu đậu nành epoxy hóa trong bình cầu tại nhiệt độ 60 °C với tỷ lệ mol BD/H₂O₂/H₃PO₄/Na₂WO₄ = 1/2/3/0,0035 (nối đôi-BD). Mẫu sau khi tổng hợp được rửa sạch và sấy khô để thu được sản phẩm dầu đậu nành epoxy hóa DDN-E.

Kết quả của phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành gắn liền với sự hình thành nhóm epoxy trên mạch đại phân tử của dầu. Để khẳng định sự xuất hiện của nhóm epoxy đã tiến hành phân tích phổ IR của mẫu DDN-E so với mẫu đối chứng DDN. Kết quả phân tích trình bày trên hình 1.

Từ biểu đồ phân tích FTIR nhận thấy pic hấp thụ tại số sóng 3010 cm⁻¹ (đặc trưng cho liên kết đôi C=C trên phổ hấp thụ của dầu đậu nành) đã không còn xuất hiện trên phổ hấp thụ của dầu đậu nành epoxy hóa DDN-E điều này chứng tỏ liên kết đôi trong dầu đậu nành đã biến mất. Đồng thời, lại thấy xuất hiện pic hấp thụ ở số sóng 850 cm⁻¹ đặc trưng cho vòng epoxy ở phổ hấp thụ của dầu đậu nành epoxy hóa DDN-E, mà pic này hoàn toàn không có mặt ở phổ hấp thụ của dầu đậu nành ban đầu DDN. Điều này chứng tỏ rằng liên kết đôi trong dầu đậu nành đã biến đổi thành vòng epoxy trong dầu đậu nành epoxy hóa DDN-E.



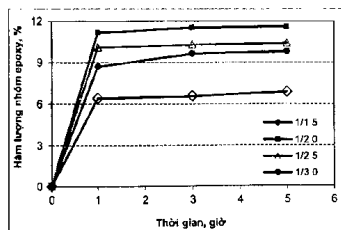
Hình 1: Biểu đồ phân tích FTIR

3.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng hydro peroxit

Tiến hành các phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành ở 60 °C với tỉ lệ mol nối đôi và chất oxy hóa H_2O_2 thay đổi từ 1/1,5 đến 1/3 còn muối wonfram và chất đồng xúc tác được giữ cố định ($BD/Na_2WO_4 - 1/0,0035, Na_2WO_4/H_3PO_4 = 1/3$). Mẫu được lấy ra theo thời gian, sau khi tách, rửa và sấy khô thu được sản phẩm dầu đậu nành epoxy hóa DDN-E.

Tiến hành phân tích hàm lượng nhóm epoxy và chỉ số iot của các mẫu DDN-E để từ đó tính toán hiệu suất của phản ứng. Kết quả phân tích trình bày trên hình 2.

Hình 2: Ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 đến hàm lượng nhóm epoxy của DDN-E

Từ hình 2 nhận thấy với mọi hàm lượng H_2O_2 hàm lượng nhóm epoxy của DDN-E tăng rất mạnh ngay trong giờ đầu phản ứng nhưng sau đó lại tăng rất ít nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng. Điều này có nghĩa phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành diễn ra mãnh liệt ngay trong giờ đầu phản ứng và nếu tiếp tục kéo dài thời gian thì phản ứng epoxy hóa vẫn diễn ra nhưng với tốc độ rất chậm.

Cũng từ hình 2 nhận thấy, khi hàm lượng H_2O_2 tăng từ 1/1,5 đến 1/2 hàm lượng nhóm epoxy tăng rất mạnh từ 6,42 % đến 11,19 % (tại thời điểm một giờ) nhưng hàm lượng nhóm epoxy lại giảm khi hàm lượng H_2O_2 tiếp tục tăng. Điều này chứng tỏ tỉ lệ nguyên liệu đầu $BD/H_2O_2 = 1/2$ cho khả năng epoxy hóa tốt hơn.

Kết quả phân tích chỉ số iot cho biết lượng nối đôi còn lại trong dầu đậu nành cũng như lượng nối đôi đã bị mất đi nhưng không cho biết liệu toàn bộ nối đôi bị mất đi đó có chuyển thành nhóm epoxy hay không. Để hiểu rõ vấn đề này tiến hành so sánh hiệu suất chuyển hóa nối đôi (I) và hiệu suất chuyển hóa epoxy (E) thông qua chỉ số iot và hàm lượng nhóm epoxy thực tế so với chỉ số iot ban đầu của dầu và hàm lượng epoxy lý thuyết. Kết quả phân tích trình bày trên bảng 1.

Cũng giống như hàm lượng nhóm epoxy hiệu suất chuyển hóa của cả epoxy và iot với các hàm lượng H_2O_2 đều tăng mạnh ngay trong giờ đầu phản ứng sau đó tăng chậm từ một đến năm giờ. Với hàm lượng $BD/H_2O_2 = 1/2$ thì hiệu suất chuyển hóa của cả epoxy và iot đều đạt giá trị lớn nhất. Điều này một lần nữa khẳng định tỉ lệ nguyên liệu đầu $BD/H_2O_2 = 1/2$ cho khả năng epoxy hóa tốt nhất.

Bảng 1: So sánh hiệu suất chuyển hóa khi hàm lượng H_2O_2 thay đổi

BD/H_2O_2	Thời gian, giờ	E, %	I, %	I-E, %
1/1,5	1	31,37	31,35	-0,02
	3	32,15	32,37	0,22
	5	33,66	33,93	0,27
1/2,0	1	54,62	57,55	2,93
	3	56,32	61,25	4,93
	5	56,82	63,56	6,74
1/2,5	1	49,42	51,42	2,00
	3	50,29	52,42	2,13
	5	50,93	53,69	2,76
1/3,0	1	42,56	45,83	3,27
	3	47,15	51,66	4,51
	5	47,96	52,66	4,70

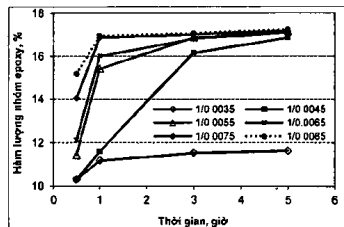
Từ bảng 1 nhận thấy, với tỉ lệ $BD/H_2O_2 = 1/1,5$ hầu như không có sự chênh lệch giữa hiệu suất chuyển hóa epoxy và iot. Điều này có nghĩa toàn bộ số nối đôi được chuyển thành nhóm epoxy. Với tỉ lệ BD/H_2O_2 lớn hơn đã có sự chênh lệch giữa hai hiệu suất chuyển hóa nhưng cũng không vượt quá 3,27 % sau một giờ phản ứng, chứng tỏ hầu như toàn bộ số

nổi trội được chuyển thành nhóm epoxy. Điều này chứng tỏ xúc tác trên cơ sở muối wolfram có tính chọn lọc rất cao.

Cũng từ bảng 1 nhận thấy, khi kéo dài thời gian từ một đến ba giờ chênh lệch hiệu suất chuyển hóa giữa iôt và epoxy tăng dần tức là hiệu suất chuyển hóa iôt tăng mạnh hơn hiệu suất chuyển hóa epoxy. Điều này có nghĩa cùng với việc kéo dài thời gian epoxy hóa thì phản ứng phụ diễn ra nhiều hơn.

3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng Na_2WO_4

Tiến hành các phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành ở 60°C với tỉ lệ mol $\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4$ thay đổi từ 1/0,0035 đến 1/0,0085, cố định tỉ lệ $\text{BD}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/2$ và $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4 = 1/3$. Mẫu được lấy ra theo thời gian, sau khi tách, rửa và sấy khô thu được sản phẩm dầu đậu nành epoxy hóa DDN-E. Kết quả phân tích hàm lượng epoxy của sản phẩm DDN-E trình bày trên hình 3.



Hình 3: Ảnh hưởng của hàm lượng Na_2WO_4 đến hàm lượng nhóm epoxy

Từ hình 3 nhận thấy, với hàm lượng Na_2WO_4 nhỏ (1/0,0035) hàm lượng nhóm epoxy thấp và tăng rất ít sau một giờ phản ứng. Với hàm lượng $\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1/0,0045$ hàm lượng nhóm epoxy tăng mạnh tới ba giờ phản ứng sau đó mức độ tăng giảm dần nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng. Với hàm lượng Na_2WO_4 từ 1/0,0055-1/0,0065 hàm lượng nhóm epoxy tăng mạnh trong giờ đầu tiên của phản ứng và độ tăng giảm dần nếu kéo dài phản ứng tới ba giờ và hầu như không tăng nếu phản ứng tiếp tục được kéo dài đến năm giờ. Khi hàm lượng Na_2WO_4 lớn (1/0,0075-1/0,0085), hàm lượng nhóm epoxy tăng rất mạnh ngay trong giờ đầu phản ứng và tăng không đáng kể nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng. Sau một giờ phản ứng, hàm lượng nhóm epoxy với tỉ lệ $\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1/0,0075$ và 1/0,0085 đạt gần như bằng nhau (16,86 % và 16,95 %), hàm lượng oxyan tương ứng đạt 6,27 % và 6,31 %.

Mục 3.2.1 cho thấy phản ứng epoxy hóa với tỉ lệ $\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1/0,0035$ và $\text{BD}/\text{H}_2\text{O}_2 = 2$ có thể coi như không diễn ra phản ứng phụ. Để biết ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4$ đến các phản ứng phụ tiến hành phân tích chỉ số iôt của các mẫu DDN-E và tính toán hiệu suất chuyển hóa iôt so với hiệu suất chuyển hóa epoxy để từ đó đánh giá mức độ chênh lệch giữa chúng. Kết quả phân tích trình bày trên bảng 2.

Bảng 2: So sánh hiệu suất chuyển hóa khi hàm lượng Na_2WO_4 thay đổi

$\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4$	Thời gian, giờ	E, %	I, %	I-E, %
1/0,0035	1	54,67	57,55	2,88
	5	56,82	63,56	6,74
1/0,0045	1	56,60	59,40	2,80
	5	82,31	88,41	6,10
1/0,0055	1	75,27	79,02	3,75
	5	83,71	90,34	6,63
1/0,0065	1	78,13	82,60	4,47
	5	83,55	92,32	8,77
1/0,0075	1	82,31	90,31	8,00
	5	83,93	96,18	12,25
1/0,0085	1	82,76	90,39	7,63
	5	84,23	96,16	11,93

Từ bảng 2 nhận thấy, với tỉ lệ $\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4$ thấp từ 1/0,0035 tới 1/0,0055 chênh lệch hiệu suất chuyển hóa giữa iôt và epoxy nhỏ và chỉ dao động trong khoảng 2,8+3,75 % sau một giờ phản ứng và 6,1+6,74 % sau năm giờ phản ứng. Điều này cho thấy với hàm lượng muối Na_2WO_4 thấp các phản ứng phụ diễn ra rất ít. Tăng hàm lượng muối Na_2WO_4 chênh lệch hiệu suất chuyển hóa giữa iôt và epoxy cũng tăng và tăng nhiều hơn nữa ở tỉ lệ $\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1/0,0075$ và 1/0,0085.

Như vậy cùng với sự tăng hàm lượng muối Na_2WO_4 hiệu suất epoxy hóa tăng và tăng mạnh ở tỉ lệ $\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1/0,0075$ và 1/0,0085 nhưng cùng với nó các phản ứng phụ cũng diễn ra nhiều hơn, tuy nhiên hiệu suất phản ứng vẫn khá cao. Chỉ sau một giờ phản ứng đã có 90,31+90,39 % nổi trội đã bị bẻ gãy trong đó có tới 91,14+91,56 % đã được chuyển thành nhóm epoxy và hiệu suất chuyển hóa epoxy hay chính là hiệu suất phản ứng epoxy hóa đạt đến 82,31+82,76 %.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu bước đầu về phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành sử dụng xúc tác trên cơ sở muối Na_2WO_4 cho thấy những ưu điểm của hệ xúc tác như thời gian phản ứng rút ngắn (khoảng một giờ), giảm thiểu các phản ứng phụ (dưới 10 %) và hiệu suất epoxy hóa cao (khoảng 82 %).

Lời cảm ơn. Công trình này được hỗ trợ bởi PTN Trọng điểm Polyme và Composít, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Việt Triều, Lê Xuân Hiên, Phạm Thị Hồng, *Epoxy hoá dầu ve và dầu hạt cao su bằng axit pefomic*, Tạp chí Hoá học, 37(3), 3-5 (1999).
2. Nguyễn Thị Thủy, Nguyễn Châu Giang, Vũ Minh Đức, Nguyễn Thanh Liêm. *Nghiên cứu chế tạo nhựa sinh học Bio-epoxy từ dầu hạt cao su thô của Việt Nam bằng phương pháp truyền thống*, Tạp chí Khoa học & Công nghệ các trường đại học kỹ thuật, 103, 98-103 (2014).
3. Harshal Patil, Jyotsna Waghmare. *Catalyst for epoxidation of Oils: A Review*, Discovery, 3(7), 10-14 (2013).
4. Edited by S. Ted. Oyama. *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation catalyst*, Section 3. *Heterogeneous catalyst*, Chapter 15. Ulrich Arnold, *Metal Species Supported on*

- Organic Polymers as Catalysts for the Epoxidation of Alkenes*, 387-412, Section 4. *Phase-Transfer Catalysis*, Chapter 17. Shuang Gao and Zuwei Xi. *Reaction-Controlled Phase-Transfer Catalysis for Epoxidation of Olefin*, 430-446 ISBN: 978-0-444-53188-9 (2008)
5. Tiago André G. Duarte. *Sodium Tungstate Dehydrate*, Revista Virtual de Quimica, 5(2), 318-325 (2013).
 6. Jean-Marc Clacens, Joël Barrault. *Solvent-free selective epoxidation of fatty esters over a tungsten-based catalyst*, Catalysis Today, 140, 19-22 (2009).
 7. Ryoji Noyori, Masao Aoki and Kazuhiko Sato. *Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide*, Chemical Communications, 1977-1986 (2003)
 8. Carlo Venturello, Enzo Alneri, and Marco Ricci. *A New, Effective Catalytic System for Epoxidation of Olefins by Hydrogen Peroxide under Phase- Transfer Conditions*, The Journal of Organic Chemistry, 48, 3831-3833 (1983)
 9. Carlo Venturello and Rino D' Aloisio. *Quaternary Ammonium Tetrakis(diperoxotungsto)phosphates(3-) as a New Class of Catalysts for Efficient Alkene Epoxidation with Hydrogen Peroxide*, The Journal of Organic Chemistry, 53, 1553-1557 (1988)
 10. Kazuhiko Sato, Masao Aoki, Masami Ogawa, Tadashi Hashimoto, and Ryoji Noyori. *A Practical Method for Epoxidation of terminal Olefins with 30 % Hydrogen Peroxide under Halide-Free Conditions*, Journal of Organic Chemistry, 61, 8310-8311 (1996).

Liên hệ: Nguyễn Thị Thủy

Trung tâm Nghiên cứu vật liệu polyme

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng Hà Nội, Việt Nam

E-mail: thuy.nguyenth1@hust.edu.vn; Điện thoại: 0904505335.