

Ảnh hưởng của các thành phần trong hệ xúc tác Wonfram đến phản ứng Epoxy hoá dầu đậu nành

Nguyễn Thị Thủy*, Vũ Minh Đức, Phan Ngọc Quý

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 27 tháng 07 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 13 tháng 10 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 3 năm 2017

Tóm tắt: Bên cạnh muối wonfram, xúc tác trên cơ sở kim loại còn có các thành phần đồng xúc tác như axit vô cơ, tác nhân chuyển pha. Trong đó, tác nhân chuyển pha tạo điều kiện cho sự di chuyển của xúc tác từ pha này tới pha khác nơi diễn ra phản ứng. Axit thúc đẩy sự hình thành phức giữa kim loại và hydro peroxit. Phụ thuộc vào độ pH của môi trường, phức hình thành có thể là PW-4, PW-3 hoặc PW-2. Ảnh hưởng của hàm lượng muối wonfram cũng như tác nhân chuyển pha đến quá trình epoxy hóa được nghiên cứu bằng việc xác định hàm lượng oxy-oxiran và chỉ số iốt của sản phẩm. Hàm lượng axit cũng được nghiên cứu thông qua ảnh hưởng của pH môi trường phản ứng tới quá trình epoxy hóa. Kết quả chỉ ra rằng, khi tỉ lệ mol giữa liên kết đôi của dầu với muối wonfram, muối amoni và axit photphoric là 1/0,15/0,00413/0,045 thì phản ứng có hiệu suất epoxy hóa cao nhất đạt 87,66% với độ chuyển hóa nối đôi đạt 91% và độ chọn lọc xúc tác đạt 0,96 và sản phẩm epoxy hóa khi đó có hàm lượng oxy-oxiran đạt 6,68%.

Từ khóa: Xúc tác kim loại, epoxy hóa dầu thực vật, dầu đậu nành, wonfram.

1. Mở đầu

Epoxy có nguồn gốc từ dầu mỏ với các tính chất ưu việt của mình đã và đang được sử dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực ứng dụng nhưng nhược điểm lớn nhất là phế thải của chúng lại không thể tự phân hủy trong môi trường. Thêm vào đó, nguồn nhiên liệu hóa thạch trong đó có dầu mỏ được báo động đang đi vào giai đoạn cạn kiệt. Vì vậy, nhựa epoxy có nguồn gốc tái tạo và có thể tự phân hủy như nhựa từ dầu thảo mộc epoxy hóa đã và đang được nghiên cứu cũng như ứng dụng rất nhiều đặc biệt ở các nước tiên tiến trên thế giới [1].

Ở Việt Nam epoxy hóa dầu thực vật cũng đã được nghiên cứu bằng phương pháp truyền thống từ rất lâu nhưng epoxy hóa bằng xúc tác trên cơ sở kim loại wonfram mới được Trung tâm Polyme Đại học Bách khoa Hà Nội bắt đầu nghiên cứu vào năm 2015. Công trình nghiên cứu [2] đã giới thiệu 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 và đã cho thấy những ưu điểm của hệ xúc tác này như thời gian phản ứng rút ngắn, giảm thiểu các phản ứng phụ, hiệu suất epoxy hóa cao và sản phẩm epoxy hóa có chỉ số oxy-oxiran cao. Trong công trình này tác giả tiếp tục tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của các thành phần trong hệ xúc tác trên cơ sở muối Na_2WO_4 đến quá trình epoxy hóa dầu đậu nành.

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-904505335.
Email: thuy.nguyenth11@hust.edu.vn

Phản ứng epoxy hóa xúc tác trên cơ sở muối wolfram gồm hai giai đoạn với giai đoạn một là sự hình thành phức peroxo [3]. Tùy theo độ pH của môi trường mà hình thành các dạng khác nhau của phức peroxo. Theo các nhà khoa học Venturello, Ishii, Dunncan và Gresley thì tồn tại ba dạng phức peroxo: PW-4 ($[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_4]^{3-}$), PW-3 ($[\text{PO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2\{\text{WO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})\}]^{3-}$) và PW-2 ($[\text{HPO}_4\{\text{WO}(\text{O}_2)_2\}_2]^{2-}$). Hoạt tính của các phức được sắp xếp theo thứ tự PW-4 > PW-3 > PW-2 [4].

Giai đoạn hai của quá trình epoxy hóa là sự hình thành vòng epoxy nhờ phản ứng bề gãy nối đôi bằng hợp chất phức peroxo ái lực điện tử. Phản ứng này diễn ra trong pha hữu cơ, tuy nhiên phức peroxo lại được hình thành trong pha nước [3]. Đây chính là vấn đề đối với hệ xúc tác này. Venturello và các cộng sự đã tạo ra bước đột phá lớn khi bổ sung thêm tác nhân chuyển pha vào hệ xúc tác [4]. Các tác nhân chuyển pha thường là các muối ammoni, muối photphat, ete vòng (crown ete), cryptand và polyetylen glycol..., chúng có tác dụng tạo điều kiện cho sự di chuyển của xúc tác từ một pha vào trong pha khác nơi diễn ra phản ứng [5, 6].

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

Dầu đậu nành Việt Nam có chỉ số iốt 131 cgI_2/g . Muối Na_2WO_4 của Merck (Đức). H_3PO_4 85% Việt Nam). Thuốc thử Wijs của Merck (Đức). Axit bromic 33% của Sigma-Aldrich (Mỹ). Hydro peroxit 30% của Xilong (Trung Quốc), muối amoni QX (Q^+ là cation amoni bậc 4) của Tokyo Chemical industry Co., LTD (Nhật) và một số hóa chất khác.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Chỉ số iốt xác định theo tiêu chuẩn ASTM D5768-02: mẫu hòa tan trong dung môi có mặt dung dịch Wijs và được chuẩn độ bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1N. Hàm lượng oxy-oxiran hoặc hàm lượng epoxy xác định theo tiêu chuẩn ASTM D1652: mẫu được hòa tan trong dung môi và được chuẩn trực tiếp bằng dung dịch

HBr 0,1N. Độ pH xác định trên pHep Tester[®] của hãng Hanna instruments (Mỹ).

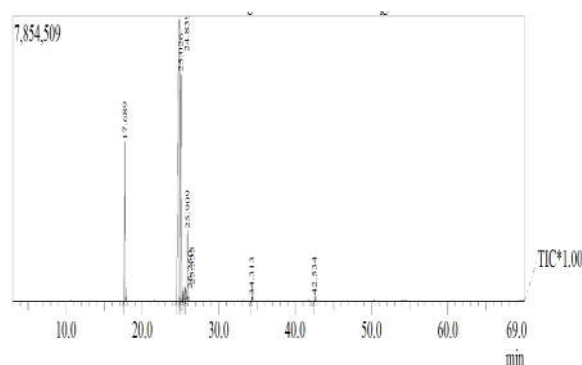
2.3. Tổng hợp dầu đậu nành epoxy hóa

Thiết bị phản ứng gồm bình cầu 4 cổ, sinh hàn, phễu nhỏ giọt, hệ thống khuấy trộn, hệ thống gia nhiệt, nhiệt kế. Dầu đậu nành và xúc tác được cho vào bình phản ứng, chất oxy hóa được nhỏ giọt vào bình 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. Thành phần các axit béo của dầu đậu nành

Thành phần các axit béo của dầu đậu nành (ĐĐN) được phân tích bằng phương pháp GCMS, kết quả phân tích được trình bày trên sắc ký đồ hình 1 và bảng 1.



Hình 1. Sắc ký đồ GCMS.

Bảng 1. Thành phần axit béo của dầu đậu nành

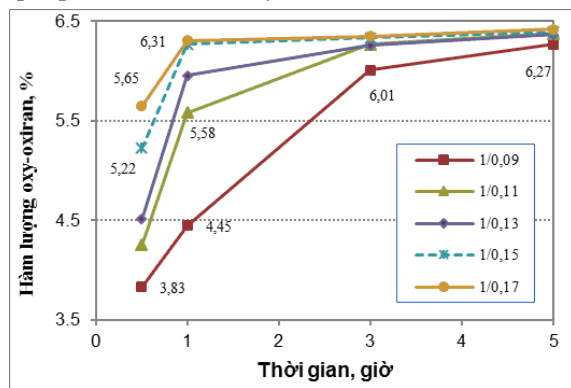
Axit béo	Tên khoa học	Hàm lượng %
16:0	Axit palmitic	11,32
18:1 (n-9)	Axit oleic	28,98
18:2 (n-6)	Axit linoleic	52,94
18:3 (n-3)	Axit linolenic	1,16
18:0	Axit stearic	4,91
20:0	Axit arachidic	0,32
22:0	Axit behenic	0,36

Từ bảng 1 nhận thấy, trong thành phần dầu có chứa 83,08% các axit béo không no, các axit béo no chiếm 16,92%. Trong các axit béo

không no, axit chứa 3 nối đôi chiếm tỷ lệ không đáng kể (1,16%), axit chứa 2 nối đôi có hàm lượng gần gấp đôi so với axit chứa 1 nối đôi. Thành phần không no chủ yếu của DDN là axit linoleic, chiếm 52,94%.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng muối Na_2WO_4 đến quá trình epoxy hóa dầu đậu nành

Tiến hành các phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành ở 60°C với tỉ lệ nối đôi (BD) và chất oxy hóa H_2O_2 cố định 1/2, còn muối wonfram thay đổi từ $\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1/0,09 \div 1/0,17$ trong khi các chất đồng xúc tác được giữ cố định ($\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{QX} = 1/0,0325$, $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4 = 1/0,3$). Mẫu được lấy ra theo thời gian, sau khi rửa và sấy khô thu được sản phẩm dầu đậu nành epoxy hóa DDN-E. Tiến hành chuẩn độ hàm lượng oxy-oxiran theo tiêu chuẩn ASTM. Kết quả phân tích trình bày trên hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng Na_2WO_4 đến hàm lượng oxy-oxiran.

Từ hình 2 nhận thấy, với hàm lượng Na_2WO_4 là 1/0,09, hàm lượng oxy-oxiran tăng mạnh tới 3 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 1/0,11÷1/0,13 hàm lượng oxy-oxiran tăng mạnh trong giờ đầu tiên của phản ứng và độ tăng giảm dần nếu kéo dài phản ứng tới 3 giờ và hầu như không tăng nếu phản ứng tiếp tục được kéo dài đến 5 giờ.

Khi hàm lượng Na_2WO_4 lớn (1/0,15÷1/0,17), hàm lượng oxy-oxiran tăng rất mạnh ngay trong giờ đầu phản ứng và tăng không đáng kể nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng. Sau 1 giờ phản ứng, hàm lượng oxy-

oxiran với tỉ lệ $\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4$ 1/0,15 và 1/0,17 đạt gần như bằng nhau (6,27% và 6,31%).

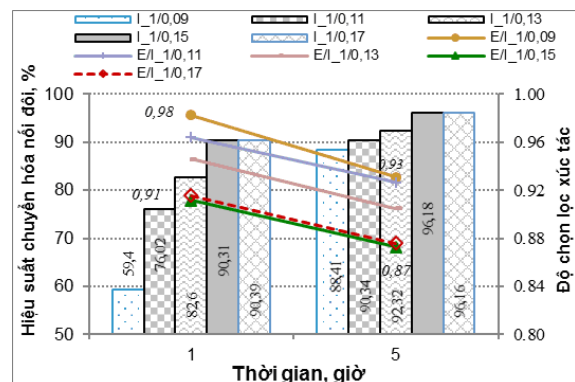
Các sản phẩm DDN-E theo thời gian ngoài việc xác định hàm lượng oxy-oxiran hình thành còn được xác định cả lượng nối đôi còn lại thông qua chuẩn độ chỉ số iôt của sản phẩm. Từ chỉ số iôt thực nghiệm (CI_{TN}) và chỉ số iôt ban đầu (CI_{LT}) của DDN để dàng tính được hiệu suất chuyển hóa nối đôi (I) theo công thức (1).

$$I = \frac{\text{CI}_{\text{LT}} - \text{CI}_{\text{TN}}}{\text{CI}_{\text{LT}}} \cdot 100 \quad (1)$$

$$O_{\text{LT}} = \frac{\frac{\text{CI}_{\text{LT}}}{2A_1}}{100 + \frac{\text{CI}_{\text{LT}}}{2A_1} A_0} \cdot A_0 \cdot 100 \quad (2)$$

$$E = \frac{O_{\text{TN}}}{O_{\text{LT}}} \cdot 100 \quad (3)$$

Hàm lượng oxy-oxiran lý thuyết (O_{LT}) cũng được tính từ chỉ số iôt ban đầu của DDN theo công thức (2) [7]. Trong đó A_1 và A_0 lần lượt là khối lượng nguyên tử của iôt và ôxi. Từ hàm lượng oxy-oxiran thực nghiệm và hàm lượng oxy-oxiran lý thuyết tính được hiệu suất epoxy hóa (E) theo công thức (3). Tỉ số giữa hiệu suất epoxy hóa và hiệu suất chuyển hóa nối đôi (E/I) cho phép tính độ chọn lọc xúc tác [8]. Như vậy, độ chọn lọc xúc tác lớn nhất bằng 1. Kết quả tính toán hiệu suất chuyển hóa nối đôi và độ chọn lọc xúc tác trình bày trên hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng Na_2WO_4 đến hiệu suất chuyển hóa nối đôi, độ chọn lọc xúc tác.

Từ hình 3 nhận thấy với hàm lượng muối wonfram nhỏ ($BD/Na_2WO_4 = 1/0,09$) hiệu suất chuyển hóa nối đôi tăng mạnh theo thời gian từ 59,4% (lúc 1 giờ) tới 88,41% (lúc 5 giờ phản ứng). Hàm lượng muối wonfram tăng, hiệu suất chuyển hóa nối đôi tăng mạnh tới 1 giờ phản ứng sau đó độ tăng giảm dần nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng tới 5 giờ. Khi hàm lượng muối wonfram đủ lớn (BD/Na_2WO_4 từ $1/0,15 \div 1/0,17$), hầu như không có sự chênh lệch hiệu suất chuyển hóa nối đôi trong quá trình phản ứng. Tại 1 giờ phản ứng độ chuyển hóa nối đôi với tỉ lệ BD/Na_2WO_4 $1/0,15$ và $1/0,17$ lần lượt là 90,31% và 90,39%.

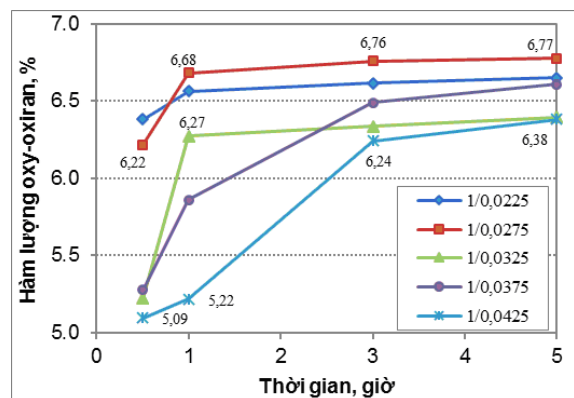
Cũng từ hình 3 nhận thấy tại 1 giờ và 5 giờ phản ứng độ chọn lọc xúc tác đều giảm cùng với sự tăng hàm lượng muối wonfram và độ chọn lọc xúc tác hầu như không thay đổi khi hàm lượng muối wonfram đủ lớn ($BD/Na_2WO_4 = 1/0,15 \div 1/0,17$). Với mọi hàm lượng muối wonfram, độ chọn lọc xúc tác đều giảm theo thời gian phản ứng như với tỉ lệ $BD/Na_2WO_4 = 1/0,09$ độ chọn lọc xúc tác giảm từ 0,98 xuống 0,93 còn với tỉ lệ $BD/Na_2WO_4 = 1/0,17$ độ chọn lọc xúc tác giảm từ 0,91 xuống 0,87.

Như vậy, từ hình 2 và hình 3 nhận thấy với hàm lượng muối wonfram thấp mặc dù hiệu suất chuyển hóa nối đôi chưa thật cao nhưng độ chọn lọc xúc tác rất cao (0,98) nên hầu như những nối đôi bị bẻ gãy đều được chuyển thành nhóm epoxy. Với hàm lượng muối wonfram đủ lớn, hiệu suất chuyển hóa nối đôi rất cao ($90 \div 96\%$) nhưng độ chọn lọc xúc tác lại thấp hơn nên trong những liên kết đôi bị bẻ gãy thì sẽ có một số không được chuyển thành nhóm epoxy có nghĩa phản ứng phụ sẽ nhiều hơn. Tuy nhiên, với độ chọn lọc xúc tác vẫn ở mức $0,87 \div 0,91$ nên hiệu suất epoxy hóa vẫn cao 82,31% (1 giờ) và 83,93% (5 giờ) với hàm lượng muối wonfram $BD/Na_2WO_4 = 1/0,15$. Lựa chọn tỉ lệ $BD/Na_2WO_4 = 1/0,15$ cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của chất xúc tác chuyển pha QX đến quá trình epoxy hóa dầu đậu nành

Tiến hành các phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành ở $60^\circ C$ với tỉ lệ $BD/H_2O_2 = 1/2$, $BD/Na_2WO_4 = 1/0,15$, $Na_2WO_4/H_3PO_4 = 1/0,3$. Chất xúc tác chuyển pha Na_2WO_4/QX thay đổi từ $1/0,0225 \div 1/0,0425$. Mẫu được lấy ra theo thời gian, sau khi tách, rửa và sấy khô thu được sản phẩm DDN-E.

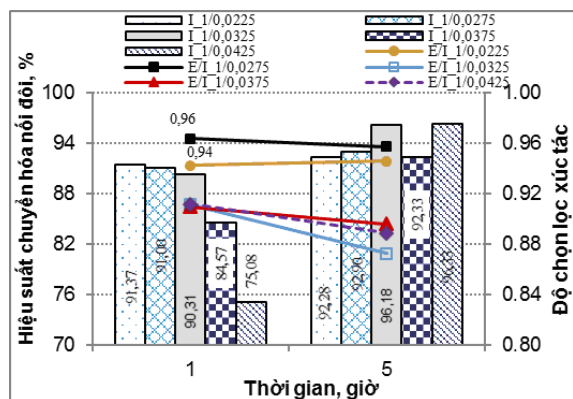
Tiến hành phân tích hàm lượng oxy-oxiran và chỉ số iốt của các mẫu dầu đậu nành epoxy hóa DDN-E để từ đó tính hiệu suất của phản ứng và độ chọn lọc xúc tác. Kết quả phân tích trình bày trên hình 4 và hình 5.



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng QX đến hàm lượng oxy-oxiran.

Từ hình 4 nhận thấy với hàm lượng QX nhỏ ($1/0,0225$ và $1/0,0275$), hàm lượng oxy-oxiran tăng mạnh ngay trong giờ đầu phản ứng và tăng không đáng kể nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng. Sau 1 giờ, hàm lượng oxy-oxiran đạt được với tỉ lệ $1/0,0225$ và $1/0,0275$ lần lượt là 6,56% và 6,68%.

Với hàm lượng QX lớn hơn ($1/0,0325$), hàm lượng oxy-oxiran cũng tăng mạnh trong giờ đầu phản ứng và tăng không đáng kể nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng. Tuy nhiên, hàm lượng oxy-oxiran đạt được (6,27% tại 1 giờ và 6,40% tại 5 giờ) thấp hơn so với các tỉ lệ $1/0,0225$ và $1/0,0275$. Khi hàm lượng QX lớn ($1/0,0375$ và $1/0,0425$), hàm lượng oxy-oxiran tăng mạnh trong 3 giờ đầu và độ tăng giảm nếu kéo dài thời gian phản ứng.



Hình 5. Ảnh hưởng của hàm lượng QX đến hiệu suất chuyển hóa nối đôi và độ chọn lọc xúc tác.

Từ hình 5 nhận thấy, tại 1 giờ phản ứng với hàm lượng muối QX từ 1/0,0225÷1/0,0325, hầu như không có sự khác biệt về hiệu suất chuyển hóa nối đôi trong khi hàm lượng oxy-oxiran lại tăng khi hàm lượng muối QX tăng từ 1/0,0225 đến 1/0,0275, sau đó lại giảm nếu hàm lượng muối QX tiếp tục tăng tới 1/0,0325 (hình 4). Kết quả đưa tới là độ chọn lọc xúc tác với hàm lượng QX 1/0,0275 đạt cao nhất (0,96) và giảm xuống 0,94 với hàm lượng QX 1/0,0225 và 0,91 với hàm lượng QX 1/0,0325. Các hàm lượng muối QX từ 1/0,0325, 1/0,0375 và 1/0,0425 cho xúc tác có độ chọn lọc gần như nhau. Điều này có nghĩa hàm lượng muối QX 1/0,0275 có khả năng hạn chế phản ứng phụ tốt nhất.

Tại thời điểm 5 giờ phản ứng, hàm lượng muối QX 1/0,0325 và 1/0,0425 cho hiệu suất chuyển hóa nối đôi lớn hơn trong khi hiệu suất chuyển hóa nối đôi với các hàm lượng muối QX 1/0,0225, 1/0,0275 và 1/0,0375 đạt gần như nhau. Ở thời điểm này độ chọn lọc xúc tác với hàm lượng QX 1/0,0275 vẫn đạt giá trị lớn nhất.

Thời gian phản ứng kéo dài từ 1 giờ tới 5 giờ, hiệu suất chuyển hóa nối đôi tăng không đáng kể với hàm lượng QX nhỏ (1/0,0225÷1/0,0275) nhưng sự chênh lệch hiệu suất chuyển hóa của phản ứng tại hai thời điểm này tăng rõ rệt khi hàm lượng muối QX lớn hơn.

Như vậy hàm lượng muối amoni ($\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{QX}$) là 1/0,0275 có độ chọn lọc xúc tác cao nhất và sản phẩm có hàm lượng oxy-oxiran cũng đạt cao nhất. Vì vậy chọn hàm lượng muối amoni 1/0,0275 cho nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của hàm lượng H_3PO_4 đến quá trình epoxy hóa dầu đậu nành

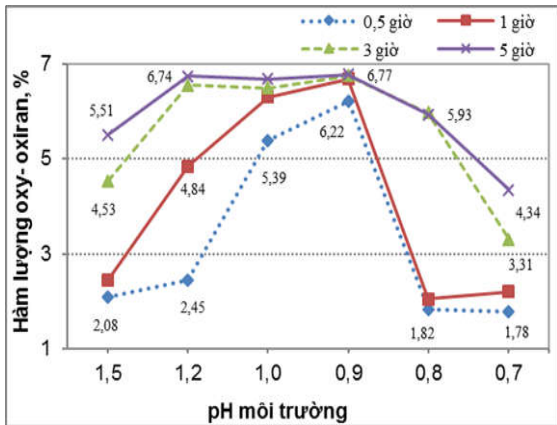
Muối wonfram Na_2WO_4 cùng chất oxy hóa H_2O_2 trong môi trường axit H_3PO_4 sẽ tạo thành phức peroxo. Tùy theo độ pH của môi trường mà hình thành các dạng khác nhau của phức peroxo (PW-4, PW-3, PW-2). Các phức này có hoạt tính khác nhau [4] nên khả năng xúc tác cho quá trình bẻ gãy liên kết đôi để hình thành vòng epoxy cũng khác nhau. Để đánh giá được ảnh hưởng của hàm lượng H_3PO_4 đến quá trình epoxy hóa dầu đậu nành tiến hành chuẩn bị các môi trường phản ứng epoxy với tỉ lệ $\text{BD}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/2$, $\text{BD}/\text{Na}_2\text{WO}_4 = 1/0,15$ và $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{QX} = 1/0,0275$, còn chất đồng xúc tác H_3PO_4 ($\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$) thay đổi từ 1/0,15 tới 1/0,4. Tiến hành xác định độ pH của môi trường phản ứng bằng máy đo pH. Kết quả phân tích trình bày trên bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của hàm lượng H_3PO_4 đến độ pH của môi trường phản ứng

$\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$	1/0,15	1/0,20	1/0,25	1/0,30	1/0,35	1/0,40
pH	1,5	1,2	1,0	0,9	0,8	0,7

Từ bảng 2 nhận thấy, cùng với sự tăng hàm lượng H_3PO_4 , độ pH của môi trường phản ứng giảm từ 1,5 xuống 0,7. Tiến hành epoxy hóa dầu đậu nành với các môi trường pH khác nhau ở 60°C. Sản phẩm được lấy theo từng khoảng thời gian, sau khi rửa sạch, sấy khô tiến hành chuẩn độ hàm lượng oxy-oxiran và chỉ số iôt. Kết quả phân tích trình bày trên hình 6 và hình 7.

Khi môi trường có pH bằng 1,5, hàm lượng oxy-oxiran của sản phẩm tăng dần từ 2,08% đến 5,51% cùng với thời gian phản ứng. Với pH môi trường bằng 1,2, hàm lượng oxy-oxiran tăng mạnh tới 3 giờ phản ứng, sau đó tăng chậm



Hình 6. Ảnh hưởng của pH môi trường đến hàm lượng oxy-oxiran.

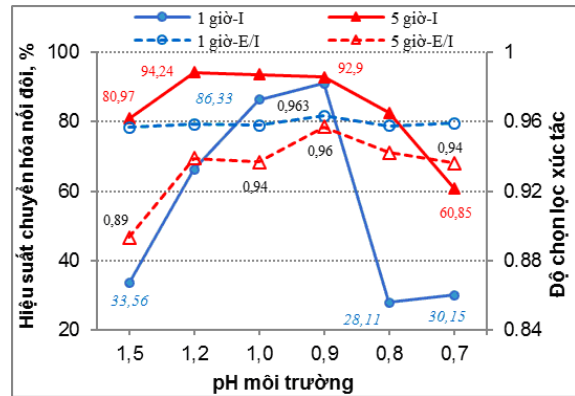
nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng tới 5 giờ. Khi môi trường phản ứng có pH trong khoảng 1÷0,9, hàm lượng oxy-oxiran tăng rất mạnh ngay trong giờ đầu phản ứng sau đó tăng rất chậm (với pH=1) và hầu như không tăng (với pH=0,9) nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng.

Với môi trường có pH nhỏ (0,8), hàm lượng oxy-oxiran với các sản phẩm lúc 0,5 giờ và 1 giờ rất nhỏ (1,82%) nhưng chúng tăng rất mạnh khi thời gian phản ứng kéo dài tới 3 giờ (5,93%) và hầu như không tăng nếu tiếp tục kéo dài tới 5 giờ. Nhưng nếu pH của môi trường nhỏ hơn nữa (0,7) thì hàm lượng oxy-oxiran của sản phẩm tăng rất chậm theo thời gian phản ứng từ 1,78% (lúc 1 giờ) đến 4,34% (lúc 5 giờ).

Như vậy, với mọi thời gian phản ứng, môi trường có pH = 9 cho hiệu quả epoxy hóa cao nhất nên thích hợp cho phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành.

Hình 7 cho thấy hiệu suất chuyển hóa nối đôi tại 1 giờ phản ứng tăng từ 33,56% tới 91% cùng với sự giảm pH của môi trường từ 1,5 xuống 0,9. Tuy nhiên, nếu tiếp tục giảm pH xuống 0,8 thì hiệu suất chuyển hóa nối đôi giảm rất mạnh xuống 28,11% và thay đổi không nhiều nếu pH giảm tiếp xuống 0,7.

Tại 5 giờ phản ứng, hiệu suất chuyển hóa nối đôi không thay đổi nhiều (khoảng 94,24 ÷ 92,9%) trong khoảng pH =1,2÷0,9 nhưng sẽ giảm mạnh nếu pH tiếp tục giảm xuống.



Hình 7. Ảnh hưởng của pH môi trường đến hiệu suất chuyển hóa nối đôi và độ chọn lọc xúc tác.

Theo thời gian phản ứng, môi trường có pH=0,9 hiệu suất chuyển hóa nối đôi tăng rất mạnh ngay trong giờ đầu phản ứng (91%) và tăng không đáng kể nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng tới 5 giờ (92,9%). Ngược lại, với môi trường có pH lớn hơn hoặc nhỏ hơn 0,9 thì hiệu suất chuyển hóa nối đôi tăng dần theo 5 giờ phản ứng.

Cũng từ hình 7 nhận thấy, độ chọn lọc xúc tác lúc 1 giờ phản ứng hầu như không bị ảnh hưởng bởi độ pH của môi trường và đạt giá trị khoảng 0,96. Tuy nhiên, ở thời điểm 5 giờ phản ứng đã có sự khác biệt về độ chọn lọc xúc tác trong các môi trường pH khác nhau. Độ chọn lọc xúc tác tăng từ 0,89 tới 0,96 khi pH của môi trường giảm từ 1,5 xuống 0,9 và độ chọn lọc xúc tác sẽ giảm xuống 0,94 nếu pH của môi trường tiếp tục giảm.

Như vậy, môi trường có pH bằng 0,9 hay hàm lượng $Na_2WO_4/H_3PO_4 = 1/0,3$ cho cả hiệu suất chuyển hóa nối đôi và độ chọn lọc xúc tác đạt cao nhất lần lượt là 91% và 0,963 (lúc 1 giờ). Với độ chọn lọc xúc tác và hiệu suất chuyển hóa nối đôi này thì hiệu suất epoxy hóa đạt 87,66%.

4. Kết luận

Từ kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của các thành phần trong hệ xúc tác trên cơ sở muối wonfram cho thấy ngoài hàm lượng muối wonfram thì hàm lượng các chất đồng xúc tác như muối amoni, axit H_3PO_4 cũng ảnh hưởng

đáng kể tới quá trình epoxy hóa dầu đậu nành. Hệ xúc tác với thành phần $BD/Na_2WO_4/QX/H_3PO_4 = 1/0,15/0,00413/0,045$ cho hiệu suất epoxy hóa đạt 87,66% ngay sau 1 giờ phản ứng và hàm lượng oxy-oxiran đạt 6,68% tương ứng với hàm lượng nhóm epoxy là 18%.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ bởi PTN Trọng điểm Vật liệu Polyme & Compozit, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, sinh viên Phan Ngọc Quý

Tài liệu tham khảo

- [1] Tayde Saurabh, Patnaik M., Bhagt S.L., Renge V.C, Epoxidation of Vegetable Oils: A Review, International Journal of Advanced Engineering Technology, IV(IV) (2011) 491-501
- [2] Nguyễn Thị Thủy, Vũ Minh Đức, Phan Ngọc Quý, Nguyễn Thanh Liêm - Xúc tác trên cơ sở kim loại trong phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành, Tạp chí Hoá học, 53(4) (2015) 515-519
- [3] Ryoji Noyori, Masao Aoki and Kazuhiko Sato - Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide, Chemical Communications (2003)1977-1986
- [4] Edited by S.Ted.Oyama, Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxydation 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] Sanjeev D. Naik and L. K. Doraiswamy - Phase Transfer Catalysis: Chemistry and Engineering, Journal of American Institute of Chemical Engineers, 44(3) (1998) 612-646
- [6] Senthamizh Selvi, R, Nanthini, R and Sukanyaa, G - The Basis Principle of Phase- Transfer Catalysis, some Mechanistic Aspects and Important Applications, International Journal of Scientific&Technology Research, 1(3)(2012)61-63
- [7] Srikanta Dinda, Anand V. Patwardhan, Vaibhav V. Goud, Narayan C. Pradhan - Epoxidation of Cottonseed Oil by Aqueous Hydrogen Peroxide Catalysed by Liquid Inorganic Acids, Bioresource Technology 99(2008) 3737-3744
- [8] Vaibhav V. Goud, Anand V. Patwardhan, Narayan C. Pradhan - Studies on the Epoxidation of Mahua Oil (*Madhumica Indica*) by Hydrogen Peroxide, Bioresource Technology 97(2008) 1365-1371.

Effect of Components in Tungsten based Catalyst System on the Epoxidation Reaction of Soybean Oil

Nguyen Thi Thuy, Vu Minh Duc, Phan Ngoc Quy

Hanoi University of Science and Technology, No.1 Dai Co Viet, Hai Ba Trung, Hanoi, Vietnam

Abstract: Beside sodium tungstate dihydrate, metal-based catalyst consists of co-catalysts such as inorganic acid (phosphoric acid), phase-transfer agent. In which, phase-transfer agent facilitates the movement of catalyst from one phase to another where the reaction takes place. Acid supports the formation of complex between metal and hydrogen peroxide. Depend on the pH of reaction medium, it can form complex of PW-4 or PW-3, or PW-2. The effects of the sodium tungstate dihydrate as well as phase-transfer agent concentration on the epoxidation process were investigated by determining the oxirane oxygen content and iodine value of the obtained products. The acid content was also studied through the influence of the pH of reaction environment to the epoxidation process. The results showed that when the mole ratio between double bond and sodium tungstate dehydrate and salt of ammonium, and phosphoric acid was 1/0.15/0.00413/0.045, the reaction had the best capability of epoxidation with the yield of 87.66%, the conversion of 91%, the selectivity of 0.96 and the epoxidized oil possessed 6.68% in the oxirane oxygen content.

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