

## NGHIÊN CỨU PHẢN ỨNG TRANS-ESTE HÓA TRONG SỰ CÓ MẶT CỦA XÚC TÁC CHẤT LỎNG ION

Phạm Thị Nam Bình\*, Đặng Thị Thúy Hạnh, Vũ Thị Thu Hà, Đỗ Thanh Hải, Trần Văn Hiếu

*Phòng TNTĐ Quốc gia về Công nghệ lọc - hóa dầu, Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam*

Đến Tòa soạn 17-11-2014; Chấp nhận đăng 20-6-2015

### Abstract

Transesterification reaction between refined coconut oil and methanol was investigated in the present of ionic liquid 1-(4-sulfonic acid) butyl-3-methylimidazolium methane sulfonate as catalyst. The results show that the methyl esters content of product exceeds 88 % at 75 °C for 8 hours with methanol/oil/catalyst molar ratio of 12:1:0.15. This catalyst can be recovered and reused. So it has potential application in transesterification process.

**Keywords.** FAMES, ionic liquid, transesterification, coconut oil.

### 1. MỞ ĐẦU

Công nghệ truyền thống trong sản xuất metyleste của các axit béo (FAMES) ứng dụng trong sản xuất nhiên liệu sinh học đi từ nguồn dầu mỡ động, thực vật là công nghệ sử dụng xúc tác kiềm đồng thể. Công nghệ này rất phù hợp với những nguồn nguyên liệu có hàm lượng nước và axit béo tự do thấp. Với các nguyên liệu có hàm lượng axit béo cao (thường là các nguyên liệu rẻ tiền, không cạnh tranh với nguồn lương thực), công nghệ này cho hiệu quả không cao. Bên cạnh đó, xúc tác đồng thể có nhược điểm là không thu hồi được sau phản ứng, ăn mòn thiết bị và gây ô nhiễm môi trường nên không đáp ứng được các tiêu chí của Hóa học xanh. Vì vậy, việc tìm kiếm các công nghệ và xúc tác mới, có khả năng chuyển hóa đồng thời cả axit béo tự do và triglyxerit thành FAMES trở nên rất cần thiết. Theo đó, các quá trình sử dụng xúc tác axit dị thể được quan tâm nghiên cứu do chúng có thể xúc tác cho cả hai phản ứng este hóa và trans-este hóa [1-7].

Các nghiên cứu trên thế giới cho thấy chất lỏng ion (IL) với vai trò xúc tác có rất nhiều ưu điểm như không yêu cầu chặt chẽ về trị số axit trong nguyên liệu ban đầu, dễ tách khỏi sản phẩm sau phản ứng và có khả năng tái sử dụng nhiều lần [3-7]. Ở Việt Nam có một số nghiên cứu triển khai về quá trình sản xuất FAMES sử dụng xúc tác dị thể trên cơ sở công nghệ gốc của Hàn Quốc [8, 9]. Về IL, có thể kể đến một số nhóm tác giả nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng của IL như P. T. S. Nam [10], L. N. Thạch [11, 12], B. T. L. Thủy [13, 14]. Tuy nhiên chưa có nghiên cứu nào liên quan đến tổng hợp và ứng dụng các xúc tác IL cho phản ứng este hóa và trans-este

hóa nói trên.

Bài báo này giới thiệu các kết quả nghiên cứu tổng hợp, đặc trưng và thử nghiệm hoạt tính xúc tác của một số IL trên cơ sở imidazolium trong phản ứng trans-este hóa nguyên liệu triolein và dầu dừa tinh luyện.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất dùng trong tổng hợp IL, triolein và metanol có nguồn gốc từ Sigma-Aldrich và Spectrum China được sử dụng trực tiếp, không qua bước tinh chế.

Dầu dừa tinh luyện (trị số axit 0,25 mg KOH/g) có nguồn gốc từ Công ty Dầu Tường An, Việt Nam.

Các IL sau khi tổng hợp được đặc trưng cấu trúc bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân trên máy Bruker AVANCE-500 MHz và Bruker AVANCE-250 MHz và đặc trưng tính chất nhiệt trên máy DTG-60H Shimadzu.

#### 2.2. Tổng hợp ILs

##### 2.2.1. Tổng hợp 1-metylimidazolium hydro sulfat

Nhỏ giọt dung dịch nước chứa 0,2 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vào 0,2 mol N-metylimidazol (mim) đã được làm lạnh sẵn về 0 °C trong điều kiện có khuấy. Sau đó khuấy hỗn hợp phản ứng trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Kết thúc phản ứng, sản phẩm được sấy ở 90 °C dưới áp suất 0,1 Bar trong 12 giờ để loại bỏ nước. Sản phẩm thu được là các chất lỏng không màu hoặc

vàng nhạt, sánh.

### 2.2.2. Tổng hợp 1-ankyl-3-metylimidazolium hydro sulfat ( $C_n\text{mimHSO}_4$ )

Phương pháp tổng hợp  $C_n\text{mimHSO}_4$  được thực hiện như mô tả trong [15].

### 2.2.3. Tổng hợp 1-(4-sulfonic axit)butyl-3-metylimidazolium metanesulfonat $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.CH}_3\text{SO}_3$ và 1-(4-sulfonic axit)butyl-3-metylimidazolium hydrogen sulfat $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.HSO}_4$

Nhỏ giọt 1,4-butan sulton vào mim theo tỷ lệ mol 1:1 ở nhiệt độ phòng, sau đó khuấy hỗn hợp phản ứng ở 50 °C cho đến khi đông rắn hoàn toàn. Rửa chất rắn thu được bằng dietyl ete và sấy trong chân không ở 60 °C trong 8 giờ. Nhỏ từ từ dung dịch axit  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (99,5 %) hoặc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 %) vào chất rắn thu được theo tỷ lệ mol 1:1 ở 0 °C, sau đó khuấy hỗn hợp ở 80 °C cho đến khi hóa lỏng hoàn toàn. Rửa sản phẩm bằng dietyl ete và sấy trong tủ sấy ở 60 °C dưới áp suất 0,1 Bar. Sản phẩm thu được là các chất lỏng có màu vàng nhạt, sánh.

## 2.2. Phản ứng trans-este hóa

Phản ứng được tiến hành trong bình cầu 3 cổ dung tích 100 ml có trang bị sinh hàn, nhiệt kế và khuấy từ. Tốc độ khuấy được giữ không đổi (500 vòng/phút) trong mọi thực nghiệm.

Nguyên liệu triolein được sử dụng trong phản ứng trans-este hóa để đánh giá hoạt tính của các xúc tác ở cùng một điều kiện phản ứng (75 °C, 1 giờ, tỷ lệ mol metanol/triolein/xúc tác = 9/1/0,15). Nguyên liệu dầu dừa tinh luyện được sử dụng để nghiên cứu phản ứng trans-este hóa trong sự có mặt của IL có hoạt tính xúc tác cao nhất.

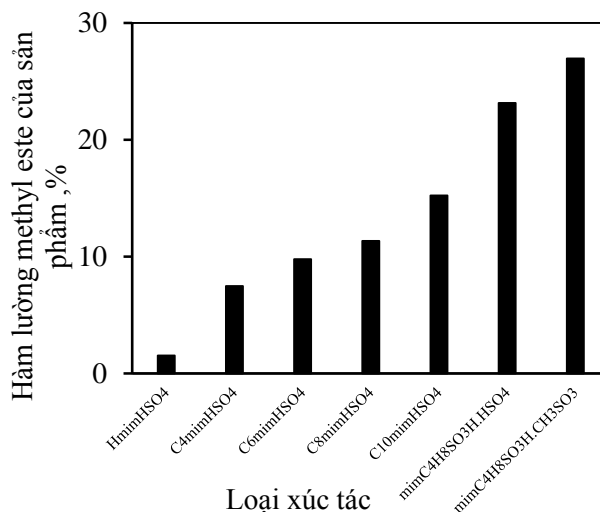
Tùy từng thực nghiệm mà mẫu được lấy định kỳ. Hàm lượng metyl este của các mẫu sản phẩm được xác định bằng GC-MS theo tiêu chuẩn EN-14103. Trước khi phân tích, mẫu sản phẩm được xử lý bằng phương pháp chiết với hỗn hợp nước và *n*-hexan theo tỷ lệ thể tích 1:1.

Đối với các thực nghiệm nghiên cứu khả năng tái sử dụng của xúc tác, xúc tác sẽ được thu hồi, tinh chế và sử dụng quay vòng cho phản ứng ở cùng 1 điều kiện.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Sàng lọc xúc tác IL cho phản ứng trans-este hóa

Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của các IL được trình bày trên hình 1. Hàm lượng metyl este của sản phẩm càng lớn thì hoạt tính của xúc tác IL tương ứng càng cao.



Hình 1: Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của IL

Có thể thấy rằng hoạt tính xúc tác của  $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.CH}_3\text{SO}_3$  cao nhất, sau đó đến  $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.HSO}_4$ . Các IL này có hoạt tính cao hơn hẳn so với các xúc tác IL còn lại. Điều này có thể giải thích là do chúng được “bổ sung” tâm axit trong cation (nhóm  $\text{SO}_3\text{H}$ ), dẫn tới làm tăng mạnh hoạt tính xúc tác.

Đối với nhóm IL có cùng anion  $\text{HSO}_4$  nhưng khác nhau về độ dài mạch ankyl trong nhóm thế ở cation, quan sát thấy sự tăng hoạt tính xúc tác theo trật tự của dãy sau:  $\text{HmimHSO}_4 < \text{C}_4\text{mimHSO}_4 < \text{C}_6\text{mimHSO}_4 < \text{C}_8\text{mimHSO}_4 < \text{C}_{10}\text{mimHSO}_4$ . Nguyên nhân sự tăng hoạt tính xúc tác ở dãy trên là do sự tăng độ axit khi độ dài mạch ankyl tăng [3].

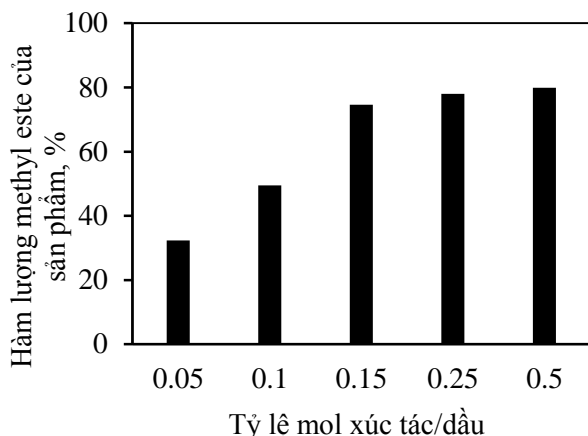
Như vậy, trong số các IL được khảo sát,  $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.CH}_3\text{SO}_3$  có hoạt tính xúc tác cao nhất, hàm lượng metyl este của sản phẩm đạt 26,95 % trong thời gian 1 giờ. Xúc tác này được lựa chọn để nghiên cứu phản ứng chuyển hóa este từ dầu dừa tinh luyện.

### 3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng trans-este hóa dầu dừa sử dụng xúc tác $\text{mimC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H.CH}_3\text{SO}_3$

#### 3.2.1. Tỷ lệ mol xúc tác/dầu

Kết quả khảo sát được biểu diễn trong hình 2. Hiệu quả phản ứng thay đổi rõ rệt khi tăng lượng xúc tác. Khi tỉ lệ xúc tác/dầu tăng từ 0,05 lên 0,15, hàm lượng metyl este của sản phẩm tăng từ 32,35 % lên 74,60 %. Hàm lượng metyl este của sản phẩm không tăng nhiều khi tăng tỷ lệ xúc tác/dầu lên trên

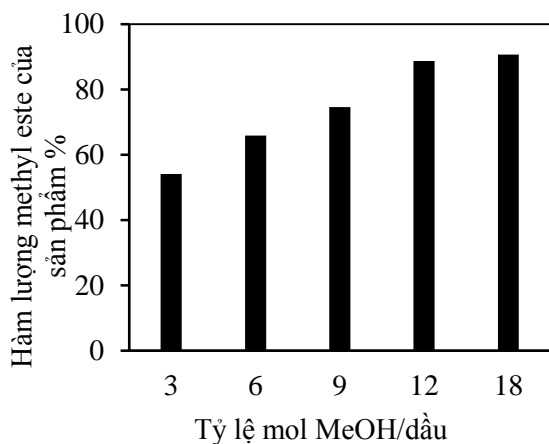
giá trị 0,15. Do đó, tỉ lệ xúc tác/dầu được lựa chọn là 0,15.



Hình 2: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol xúc tác/dầu đến hàm lượng methyl este của sản phẩm phản ứng (75 °C, 8 giờ, tỷ lệ mol metanol/dầu = 9)

### 3.2.2. Tỷ lệ mol metanol/dầu

Hình 3 trình bày ảnh hưởng của tỷ lệ mol metanol/dầu đến phản ứng.

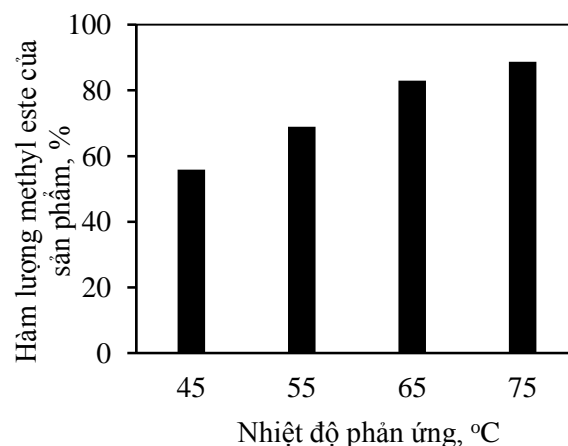


Hình 3: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol metanol/dầu đến phản ứng (75 °C, 8 giờ, tỷ lệ mol xúc tác/dầu = 0,15)

Khi tăng tỷ lệ metanol/dầu từ 3 lên 12 thì hàm lượng methyl este của sản phẩm tăng (từ 54,08 % lên 88,71 %). Điều này là hợp lý vì trans-este hóa là phản ứng thuận nghịch, nên việc cho dư một chất phản ứng sẽ làm cân bằng dịch chuyển về phía tạo sản phẩm. Hàm lượng methyl este của sản phẩm tăng lên không đáng kể khi tiếp tục tăng tỷ lệ metanol/dầu từ 12 lên 18. Hơn nữa, lượng metanol dư quá nhiều sẽ làm cho hỗn hợp phản ứng khó tách pha, đồng thời tốn năng lượng để gia nhiệt và để thu hồi metanol. Do đó, tỉ lệ mol metanol/dầu được lựa chọn là 12.

### 3.2.3. Nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng được thể hiện trên đồ thị hình 4.

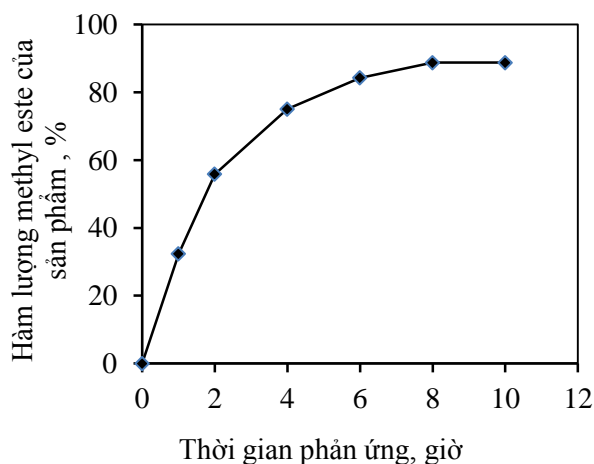


Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng (8 giờ, tỷ lệ mol metanol/dầu/xúc tác = 12/1/0,15)

Từ hình 4 cho thấy, hàm lượng methyl este của sản phẩm tăng khi tăng nhiệt độ từ 45 °C lên 75 °C. Tại 75 °C, hàm lượng methyl este đạt giá trị lớn nhất (88,71 %). Nhiệt độ 75 °C là nhiệt độ hồi lưu của hỗn hợp phản ứng. Do đó, 75 °C được lựa chọn là nhiệt độ thích hợp cho phản ứng.

### 3.2.4. Thời gian phản ứng

Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng được trình bày trên hình 5.



Hình 5: Sự phụ thuộc hàm lượng methyl este của sản phẩm vào thời gian phản ứng (75 °C, tỷ lệ mol metanol/dầu/xúc tác = 12/1/0,15)

Có thể thấy rằng từ 2-8 giờ, hàm lượng methyl este của sản phẩm tăng theo thời gian phản ứng, trong đó tốc độ tăng nhanh nhất trong khoảng thời

gian 4 giờ đầu tiên. Từ 8-10 giờ, hàm lượng methyl este của sản phẩm trở nên không đổi.

Như vậy, có thể dừng phản ứng sau thời gian 8 giờ.

### 3.2.5. Tái sử dụng xúc tác

Hiệu quả tái sử dụng xúc tác được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Hiệu quả tái sử dụng xúc tác

Số lần tái sinh xúc tác	Hàm lượng methyl este của sản phẩm sau phản ứng, %
0	88,71
1	87,84
2	87,15
3	86,99
4	86,46
5	86,10

Có thể thấy rằng, sau 6 lần sử dụng hàm lượng methyl este của sản phẩm vẫn đạt trên 86 %.

## 4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp và thử nghiệm hoạt tính xúc tác trong phản ứng trans-este hóa triolein của 7 chất lỏng ion. Kết quả nghiên cứu cho thấy, chất lỏng ion  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$  có hoạt tính xúc tác tốt nhất. Phản ứng trans-este hóa dầu dừa tinh luyện trên xúc tác  $mimC_4H_8SO_3H.CH_3SO_3$  ở nhiệt độ 75 °C trong thời gian 8 giờ, với tỷ lệ mol metanol/dầu/xúc tác = 12:1:0,15 cho sản phẩm có hàm lượng methyl este đạt từ 86,1-88,71 %. Xúc tác có khả năng tái sử dụng nhiều lần. Như vậy, đây là một xúc tác có tiềm năng cho các quá trình sản xuất FAMES, đáp ứng các tiêu chí của Hóa học xanh.

**Lời cảm ơn.** Công trình nghiên cứu này được tài trợ bởi Đề án phát triển nhiên liệu sinh học đến năm 2015, tầm nhìn đến năm 2025, Bộ Công thương.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Stern, et al. *Process for the production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols*, US005908946A (1999).
2. Yoo, et al. *Ceramic catalyst used in manufacture of fatty acid alkyl esters and method for preparing high purity fatty acid alkyl esters using the same*, US 20120130101A1 (2012).
3. Qin Wu, He Chen, Minghan Han, Dezheng Wang, and Jinfu Wang. *Transesterification of Cottonseed*

4. *Oil Catalyzed by Brønsted Acidic Ionic Liquids*. Ind. Eng. Chem. Res., **46**, 7955-7960 (2007).
5. M. Ghiacia, B. Aghabarari, S. Habibollahi, A. Gil. *Highly efficient Brønsted acidic ionic liquid-based catalysts for biodiesel synthesis from vegetable oils*, Bioresource Technology, **102**, 1200-1204 (2011).
6. Ming Ming Fan, Jing Jie Zhou, Qiu Ju Han, Ping Bo Zhang. *Effect of various functional groups on biodiesel synthesis from soybean oils by acidic ionic liquids*, Chinese Chemical Letters, **23**, 1107-1110 (2012).
7. Kai-Xin Li, Li Chen, Zong-Cheng Yan, Hong-Lin Wang. *Application of Pyridinium Ionic Liquid as a Recyclable Catalyst for Acid-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil*, Catal Lett., **139**, 151-156 (2010).
8. Hui Luo, Kai Xue, Weiyu Fan, Chuan Li, Guozhi Nan, and Zhaomin Li. *Hydrolysis of Vegetable Oils to Fatty Acids Using Brønsted Acidic Ionic Liquids as Catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., **53**, 11653-11658 (2014).
9. Vũ Thị Thu Hà, Mai Ngọc Chúc, J. W. Yoo, Lư Hoàng Ngọc, Nguyễn Thị Thúy Hà, Đỗ Mạnh Hùng, Phạm Minh Tứ, Nguyễn Công Long. *Nghiên cứu và triển khai công nghệ xúc tác dị thể tiên tiến, hiệu quả, ít phát thải để sản xuất nhiên liệu sinh học biodiesel*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, **49(6)**, 34-36 (2011).
10. Phạm Đỗ Thanh Thùy. *Báo cáo tổng kết Đề tài Nghiên cứu công nghệ điều chế xúc tác để sản xuất diêzen sinh học B100 trực tiếp từ nguyên liệu có trị số axit cao theo công nghệ liên tục, thuộc Đề án phát triển nhiên liệu sinh học đến năm 2015, tầm nhìn đến năm 2025* (2013).
11. Lê Vu Ha, Nguyen Thi Hong Anh, Nguyen Anh Tuan, Phan Thanh Son Nam. *Ionic liquid-promoted n-arylation between piperidine and 4-bromonitro benzene without catalyst*, Vietnam Journal of Chemistry, **51(2AB)**, 96-102 (2013).
12. Lê Ngọc Thạch. *Tổng hợp một số chất lỏng ion thuộc nhóm alkylmetilimidazolium, sử dụng làm môi trường phản ứng và dung môi ly trích*, Đề tài NCCB Nafosted (2010).
13. Anh Ngọc Tran, Thanh-Nhan Van Do, Loan-Phung My Le, Thạch Ngọc Le. *Synthesis of new fluorinated imidazolium ionic liquids and their prospective function as the electrolytes for lithium-ion batteries*, Journal of Fluorine Chemistry, **164**, 38-43 (2014).
14. Thi Le Thuy Bui, Wolfgang Korth, Andreas Jess. *Influence of acidity of modified chloroaluminate based ionic liquid catalysts on alkylation of isobutene with butene-2*, Catalysis Communications, **25**, 118-124 (2012).
15. Bùi Thị Lệ Thủy. *Báo cáo Đề tài Nghiên cứu chế tạo vật liệu chất lỏng ion mang trên màng polymer ứng dụng tách CO<sub>2</sub> ra khỏi các khí hydrocarbon*, mã số đề tài KC02.TN03/11-15 (2012).
16. Phạm Thị Nam Bình, Nguyễn Thị Hà, Đặng Thị Thúy Hạnh, Vũ Thị Thu Hà. *Tổng hợp và thử nghiệm hoạt tính xúc tác của một số chất lỏng ion trên cơ sở*

*1-butyl-3-metylimidazolium trong phản ứng este hóa axit béo.* Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ, **3(3)**, 34-39 (2014).

### Phụ lục

Dữ liệu phổ  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , và TG-DTA của các IL tổng hợp trong bài báo.

*1-metylimidazolium hydro sulfat:*  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3,791$  (s, 3H); 7,308 (s, 2H); 8,525 (s, 1H);  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 35,582$ ; 119,609; 123,092; 135,131. Nhiệt độ phân hủy: 363,02 °C.

*1-butyl-3-metylimidazolium hydro sulfat:*  $^1\text{H NMR}$  (250 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0,91$  (t, 3H); 1,29-1,32 (m, 2H); 1,85 (m, 2H); 3,89 (s, 3H); 4,20 (t, 2H); 7,45-7,50 (s, 2H); 8,74 (s, 1H). Nhiệt độ phân hủy của  $\text{C}_4\text{mimHSO}_4$ : 337,29 °C.

*1-hexyl-3-metylimidazolium hydro sulfat:*  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0,76$ -0,79 (t, 3H); 1,22 (s, 6H); 1,77-1,80 (t, 2H); 3,81-3,86 (s, 2H); 4,09-4,13 (t, 3H); 7,35-7,40 (m, 2H); 8,62 (s, 1H). Nhiệt độ phân hủy: 320,33 °C.

*1-octyl-3-metylimidazolium hydro sulfat:*  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0,76$ -0,78 (t, 3H); 1,17-1,22 (m, 10H); 1,77-1,80 (t, 2H); 3,81 (s, 3H); 4,09-4,12 (t, 2H); 7,35 (s, 1H); 7,39 (s, 1H); 8,62 (s, 1H). Nhiệt độ phân hủy: 342,48 °C.

*1-decyl-3-metylimidazolium hydro sulfat:*  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 0,74$ -0,76 (t, 3H); 1,16-1,22 (m, 14H); 1,78 (s, 2H); 3,83-3,85 (m, 3H); 4,11-4,14 (t, 2H); 7,39 (s, 2H); 8,69 (s, 1H). Nhiệt độ phân hủy: 342,17 °C.

*1-(4-sulfonic axit) butyl-3-metylimidazolium hydro sulfat:*  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 1,618$ -1,754 (m, 2H); 1,897-2,103 (m, 2H); 2,817-3,215 (t, 2H); 3,802 (s, 3H); 4,119 (t, 2H); 7,316-7,369 (d, 2H); 8,597 (s, 1H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 21,051$ ; 28,208; 35,795; 49,036; 50,194; 122,291; 123,792; 136,063. Nhiệt độ phân hủy: 355,08 °C.

*1-(4-sulfonic axit) butyl-3-metylimidazolium metanesulfonat:*  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3+\text{MeOD}$ ):  $\delta = 1,877$ -2,289 (m, 6H); 2,764-2,948 (m, 8H); 7,277-7,624 (m, 2H); 9,194 (s, 1H).  $^{13}\text{C NMR}$  (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 23,619$ ; 28,810; 36,286; 39,369; 49,155; 49,216; 122,684; 123,570; 137,056. Nhiệt độ phân hủy: 363,17 °C.

### Liên hệ: Phạm Thị Nam Bình

Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc, hóa dầu

Số 2, Phạm Ngũ Lão, Hoàn Kiếm Hà Nội

E-mail: phambinh0209@yahoo.com.vn; Điện thoại: 0943 917 959.