

HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA CÁC CHẤT LỎNG ION TRÊN CƠ SỞ IMIDAZOLIUM TRONG PHẢN ỨNG ESTE HÓA AXIT BÉO

Phạm Thị Nam Bình*, Đặng Thị Thúy Hạnh, Vũ Thị Thu Hà, Mai Tuyên

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

Đến Tòa soạn 10-10-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

Abstract

Several imidazolium-based ionic liquids were prepared and screened as catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. The experimental results showed that both the type of anion and the length of alkyl chain in the cation have effects on the catalytic activity of ILs. In all of the ILs investigated, 1-decyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ($C_{10}mimHSO_4$) performed the best activity. The esterification of PFAD in the presence of $C_{10}mimHSO_4$ was investigated. This catalyst showed good catalytic under mild conditions, the conversion of PFAD could reach 97.82 % after the esterification was carried out at 65 °C for 4 h. Furthermore, the catalyst could be reused at least 5 times, showing good operational stability. Thus, $C_{10}mimHSO_4$ is a promising catalyst for conversion of high free fatty acid (FFA) feeds to biodiesel.

Keywords. Ionic liquids, imidazolium, esterification, PFAD.

1. MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, chất lỏng ion (IL) với vai trò xúc tác cho chuyển hóa biodiesel đã thu hút được nhiều sự quan tâm chú ý của các nhà nghiên cứu. Xúc tác IL có rất nhiều ưu điểm về kỹ thuật, công nghệ như hoạt tính cao ở điều kiện nhiệt độ, áp suất thường; thích hợp với hầu hết các loại nguyên liệu; dễ tách ra khỏi sản phẩm [1-7]. Hiện nay, phần lớn các xúc tác IL hoạt động tốt ở khoảng nhiệt độ 130-170 °C với hàm lượng xúc tác dưới 10 % hoặc ở khoảng nhiệt độ dưới 100 °C với hàm lượng xúc tác 20-24% [1-6]. Điều này khiến cho giá thành của sản phẩm biodiesel vẫn cao, chưa đáp ứng yêu cầu công nghiệp.

Với mục tiêu tìm ra một loại xúc tác có hoạt tính cao ở khoảng nhiệt độ và hàm lượng thấp hơn, bài báo này đi vào tổng hợp một số IL và sàng lọc hoạt tính xúc tác của chúng đối với phản ứng este hóa. Xúc tác IL tốt nhất được sử dụng để tổng hợp biodiesel từ nguyên liệu hỗn hợp axit béo phế thải của quá trình tinh luyện dầu cọ (PFAD).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất có nguồn gốc từ Sigma-Aldrich và Spectrum China được sử dụng trực tiếp, không qua

bước tinh chế. PFAD (nguồn gốc Calofic, Việt Nam) có thành phần hóa học được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Thành phần hóa học của PFAD

TT	Axit	Hàm lượng, %
1	Palmitic	28,09
2	Linoleic	18,02
3	Oleic	43,47
4	Stearic	9,53
5	Khác	0,89

Phổ 1H và ^{13}C NMR của IL được ghi trên máy Bruker AVANCE-500 MHz và Bruker AVANCE-250 MHz. Tính chất nhiệt của IL được nghiên cứu trên máy DTG-60H Shimadzu. Thiết bị Hanna HI-8314 pH meter được sử dụng để xác định giá trị pH của các dung dịch IL với nồng độ 0,1M ở nhiệt độ 20 °C.

2.2. Tổng hợp IL

2.2.1. Tổng hợp IL 1-metylimidazolium (HmimX)

Nhỏ giọt dung dịch nước chứa 0,2 mol HX (với X là Cl, BF_4 , CH_3SO_3 và HSO_4) 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-methylimidazolium hydrogen sulfat ($C_n\text{mimHSO}_4$)

Quy trình tổng hợp $C_n\text{mimHSO}_4$ gồm 2 giai đoạn.

Tổng hợp 1-ankyl-3-methylimidazolium bromid ($C_n\text{mimBr}$).

2,2 mol của 1-bromoankan (1-bromobutan, 1-bromohexan, 1-bromooctan hoặc 1-bromodecan) và 2 mol mim đựng trong bình cầu dung tích 1000 ml có lắp khuấy từ và sinh hàn. Khuấy hỗn hợp qua đêm ở nhiệt độ phòng, sau đó khuấy ở 60 °C trong 72 giờ. Sau phản ứng, sản phẩm được rửa 3-5 lần bằng etyl axetat và sấy dưới dung môi trong tủ sấy chân không ở 70 °C dưới áp suất 0,1 Bar.

Trao đổi anion HSO_4^-

2 mol $C_n\text{mimBr}$ (với $n = 4, 6, 8$ hoặc 10) được đựng trong cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 1000 ml và làm lạnh về 0 °C. Nhỏ giọt chậm 2 mol H_2SO_4 (98 %) vào $C_n\text{mimBr}$. Khuấy hỗn hợp phản ứng ở 0 °C trong 8 giờ, sau đó ở 80 °C trong 72 giờ để hình thành $C_n\text{mimHSO}_4$. Sản phẩm là các chất lỏng có màu vàng đỏ, độ đậm màu và độ sánh của sản phẩm tăng theo chiều tăng độ dài mạch ankyl.

2.3. Phản ứng este hóa axit béo

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

Hỗn hợp sau phản ứng được làm lạnh ngay về nhiệt độ phòng và chuyển sang phễu chiết. Sau khi để lắng, hỗn hợp tách thành 2 pha. Một pha giàu sản phẩm methyl este và nguyên liệu dư, pha còn lại giàu xúc tác, nước và metanol dư. Pha giàu sản phẩm methyl este được tách riêng và rửa vài lần bằng nước nóng (70-80 °C) sau đó sấy ở 110 °C trong 8 giờ.

Xúc tác được thu hồi và tái sử dụng sau khi đã loại bỏ methanol dư và nước ở 90 °C trong 24 giờ dưới áp suất thấp (0,1 Bar).

2.4. Phân tích sản phẩm

Sản phẩm của phản ứng este hóa được xác định trị số axit theo tiêu chuẩn ASTM D974. Độ chuyển hóa nguyên liệu được xác định theo trị số axit của nguyên liệu ban đầu và sản phẩm theo công thức [3, 6].

$$C \% = 100 \cdot \frac{A_0 - A_1}{A_0}$$

Trong đó, A_0 là trị số axit của nguyên liệu ban đầu và A_1 là trị số axit của sản phẩm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

Quá trình sàng lọc xúc tác được thực hiện thông qua phản ứng este hóa axit oleic trong sự có mặt của các IL ở nhiệt độ 65 °C trong 2 giờ với tỷ lệ mol methanol/oleic = 2, IL chiếm 10 % khối lượng axit. Các kết quả về độ chuyển hóa axit oleic khi sử dụng xúc tác IL và giá trị pH của dung dịch IL được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2 : Độ chuyển hóa axit oleic và giá trị pH các dung dịch IL

STT	Xúc tác	Độ chuyển hóa (%)	pH
1	HmimCl	7,62	4,78
2	HmimBF ₄	16,50	2,30
3	HmimCH ₃ SO ₃	22,67	1,52
4	HmimHSO ₄	19,65	1,61
5	C ₄ mimHSO ₄	43,59	1,49
6	C ₆ mimHSO ₄	56,20	1,47
7	C ₈ mimHSO ₄	72,35	1,43
8	C ₁₀ mimHSO ₄	78,96	1,28

Các IL (1-4) có chung cation nhưng khác nhau về anion. So sánh giá trị độ chuyển hóa axit thu được sau phản ứng este hóa sử dụng các xúc tác này cho thấy anion có ảnh hưởng rõ rệt đến hoạt tính xúc tác của IL. Giá trị pH của các dung dịch IL cho thấy độ axit tăng theo trật tự của dãy: HmimCl < HmimBF₄ < HmimHSO₄ < HmimCH₃SO₃. Cũng theo trật tự này mà giá trị độ chuyển hóa tăng. Trong 4 IL kể trên, HmimCH₃SO₃ có hoạt tính cao nhất, sau đó đến HmimHSO₄. Hoạt tính xúc tác của IL chứa anion HSO₄ thấp hơn không nhiều so với anion CH₃SO₃, song nó lại có thể tổng hợp từ hóa chất phổ biến và có giá thành thấp hơn rất nhiều. Do đó, HSO₄ được lựa chọn là anion của các IL khảo sát tiếp theo.

Các IL(4-8) giống nhau về anion và chỉ khác nhau về độ dài mạch ankyl ở nhóm thế N(1) trong cation. Khi so sánh giá trị pH các dung dịch IL(4-8) ta có được thứ tự tăng độ axit như sau: HmimHSO₄ < C₄mimHSO₄ < C₆mimHSO₄ < C₈mimHSO₄ < C₁₀mimHSO₄, đây cũng là chiều tăng độ dài mạch ankyl. Có thể giải thích điều này là do mạch ankyl càng dài thì khả năng tách H⁺ ra khỏi

cation càng dễ, dẫn đến độ axit càng cao [7]. Quan sát thấy giá trị độ chuyển hóa cũng tăng theo trình tự của dãy trên. Như vậy, mạch ankyl trong cation càng dài, độ axit của IL càng cao thì độ chuyển hóa axit thu được càng lớn.

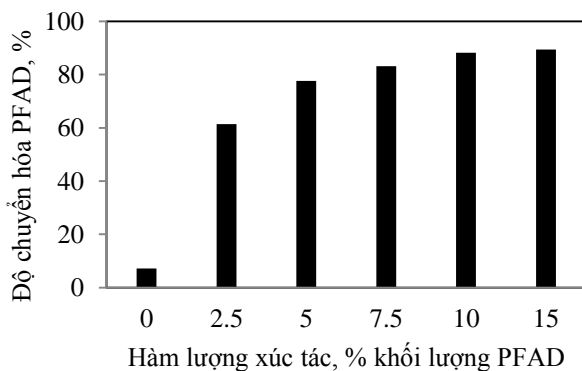
Qua các kết quả thực nghiệm cho thấy hoạt tính xúc tác của IL trong phản ứng este hóa axit béo có thể thay đổi được bằng cách điều chỉnh anion và/hoặc cation cấu thành nên IL. Trong 8 IL được khảo sát trong bài báo này, $C_{10}mimHSO_4$ có hoạt tính xúc tác tốt nhất. Độ chuyển hóa axit oleic đạt 78,96 % ở nhiệt độ 65 °C trong thời gian 2 giờ với tỷ lệ mol metanol/oleic là 2, hàm lượng xúc tác 10 % so với khối lượng oleic. Xúc tác $C_{10}mimHSO_4$ được lựa chọn để nghiên cứu điều kiện chuyển hóa biodiesel từ nguyên liệu thực là PFAD.

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến chuyển hóa este từ nguyên liệu PFAD sử dụng xúc tác $C_{10}mimHSO_4$

Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng este hóa PFAD được khảo sát bao gồm: hàm lượng xúc tác, tỷ lệ mol metanol/PFAD, nhiệt độ và thời gian phản ứng.

3.2.1. Hàm lượng xúc tác

Các thực nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ 65 °C trong 6 giờ, với tỷ lệ mol metanol/PFAD = 2:1, hàm lượng xúc tác được khảo sát trong khoảng từ 0-15 % (tính theo khối lượng PFAD).



Hình 1: Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến độ chuyển hóa PFAD

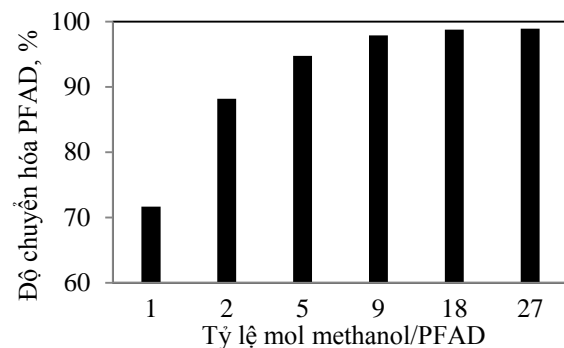
Kết quả cho thấy xu hướng tăng độ chuyển hóa PFAD khi tăng hàm lượng xúc tác (hình 1). Độ chuyển hóa tăng từ 7,2 đến 88,2 % khi hàm lượng xúc tác tăng từ 0 lên 10%. Khi tăng hàm lượng xúc tác lên một lượng đáng kể (15 %), độ chuyển hóa chỉ

tăng nhẹ (89,4 %). Vì vậy, hàm lượng $C_{10}mimHSO_4$ được lựa chọn là 10 % so với khối lượng PFAD.

3.2.2. Tỷ lệ mol giữa metanol và PFAD

Các thực nghiệm được tiến hành ở điều kiện 65 °C, 6 giờ, hàm lượng xúc tác 10 % (tính theo khối lượng PFAD), tỷ lệ mol metanol/PFAD được khảo sát trong khoảng 1÷27. Kết quả được trình bày trên đồ thị hình 2.

Khi tỷ lệ mol metanol/PFAD tăng từ 1 lên 9, độ chuyển hóa tăng từ 71,7 lên 97,9 %. Điều này phù hợp với nguyên lý chuyển dịch cân bằng. Khi tỷ lệ mol metanol/PFAD tăng lên đến giá trị 18 và 27, độ chuyển hóa PFAD hầu như không thay đổi.



Hình 2: Ảnh hưởng của tỷ lệ mol metanol/PFAD đến độ chuyển hóa PFAD

Điều này được giải thích là do PFAD và xúc tác đã bị pha loãng khi sử dụng một lượng quá dư metanol, làm giảm khả năng tiếp xúc giữa chúng, dẫn đến làm giảm hiệu quả của quá trình. Thêm vào đó, metanol có mặt với một lượng lớn trong hỗn hợp sẽ tăng chi phí quá trình tách và tinh chế sản phẩm. Do vậy, tỷ lệ mol metanol/PFAD thích hợp là 9.

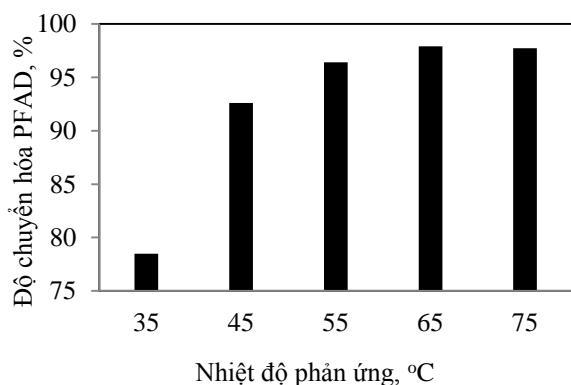
3.2.3. Nhiệt độ phản ứng

Các thực nghiệm được tiến hành ở điều kiện tỷ lệ mol metanol/PFAD = 9, hàm lượng xúc tác 10 % (tính theo khối lượng PFAD), thời gian phản ứng 6 giờ, nhiệt độ phản ứng được khảo sát trong khoảng 35-75 °C.

Quan sát thấy xu hướng tăng độ chuyển hóa khi tăng nhiệt độ phản ứng (hình 3). Ở 35 °C, độ chuyển hóa PFAD chỉ đạt 78,5 %. Tăng nhiệt độ lên 65 °C, độ chuyển hóa PFAD tăng lên 97,89 %. Tuy nhiên khi nhiệt độ phản ứng tăng lên 75 °C, giá trị độ chuyển hóa PFAD thay đổi không đáng kể.

Như vậy, nhiệt độ thích hợp cho phản ứng

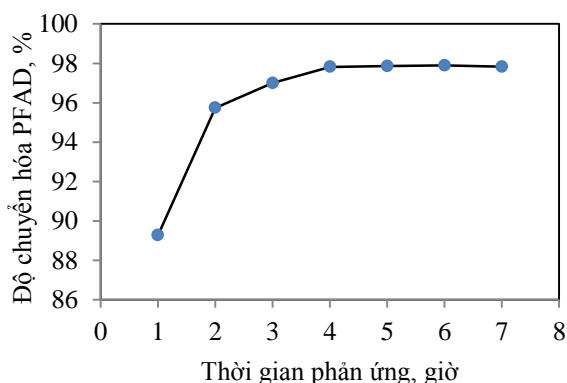
chuyển hóa PFAD bằng metanol sử dụng xúc tác $C_{10}mimHSO_4$ là $65\text{ }^\circ\text{C}$.



Hình 3: Sự phụ thuộc độ chuyển hóa PFAD vào nhiệt độ phản ứng

3.2.4. Thời gian phản ứng

Các thực nghiệm được tiến hành ở điều kiện tỷ lệ mol metanol/PFAD = 9, hàm lượng xúc tác 10 % (tính theo khối lượng PFAD), nhiệt độ phản ứng $65\text{ }^\circ\text{C}$, phản ứng kéo dài từ 1-7 giờ. Sự phụ thuộc độ chuyển hóa vào thời gian phản ứng được thể hiện trên đồ thị hình 4.



Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ chuyển hóa PFAD

Đồ thị sự phụ thuộc độ chuyển hóa PFAD vào thời gian phản ứng có thể chia thành 3 giai đoạn. Ở giai đoạn đầu tiên, phản ứng giữa một lượng dư metanol với nguyên liệu đã xảy ra tương đối dễ dàng, kết quả là trên 89 % nguyên liệu được chuyển hóa thành sản phẩm trong 1 giờ. Ở giai đoạn 2, lượng nguyên liệu giảm đáng kể đã làm cho tốc độ phản ứng chậm lại, độ chuyển hóa nguyên liệu đạt giá trị 97,82 % sau 4 giờ phản ứng. Trong giai đoạn 3, phản ứng este hóa tiến đến trạng thái cân bằng, độ chuyển hóa gần như không thay đổi khi kéo dài thời gian phản ứng từ 4 đến 7 giờ. Do đó, có thể dừng phản ứng ở thời điểm 4 giờ.

Từ các kết quả nghiên cứu về phản ứng este hóa giữa PFAD và metanol sử dụng xúc tác $C_{10}mimHSO_4$, có thể đưa ra điều kiện thích hợp cho phản ứng này như sau: nhiệt độ phản ứng $65\text{ }^\circ\text{C}$, thời gian 4 giờ, hàm lượng xúc tác 10 % so với khối lượng PFAD, tỷ lệ mol metanol/PFAD = 9. Ở điều kiện này, độ chuyển hóa PFAD đạt được là 97,82 %.

3.2.5. Tái sử dụng xúc tác

Xúc tác sau phản ứng được tinh chế và sử dụng quay vòng trong phản ứng chuyển hóa PFAD ở cùng điều kiện phản ứng.

Các số liệu đưa ra trong bảng 3 cho thấy sự giảm nhẹ độ chuyển hóa sau mỗi lần tái sử dụng xúc tác, điều này có thể giải thích là do trong quá trình tách và tái sinh đã xảy ra sự mất mát xúc tác. Sau 5 lần sử dụng xúc tác, độ chuyển hóa nguyên liệu giảm khoảng 3 %.

Bảng 3: Độ chuyển hóa PFAD sau mỗi vòng tái sử dụng xúc tác $C_{10}mimHSO_4$

Số vòng chạy	Độ chuyển hóa (%)
1	97,82
2	97,14
3	96,38
4	95,75
5	95,01
6	94,71

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công và thử nghiệm hoạt tính xúc tác trong phản ứng este hóa của 8 IL axit Brønsted trên cơ sở imidazolium. Kết quả cho thấy $C_{10}mimHSO_4$ có hoạt tính xúc tác tốt nhất.

Quá trình chuyển hóa este từ nguyên liệu phế thải là PFAD sử dụng xúc tác $C_{10}mimHSO_4$ cho hiệu quả cao. 97,82 % PFAD được chuyển hóa thành este ở điều kiện $65\text{ }^\circ\text{C}$ trong thời gian 4 giờ. Hơn nữa, xúc tác có thể sử dụng 5 lần với độ chuyển hóa đạt 95-97,8 %. Đây là một xúc tác có tiềm năng cho quá trình chuyển hóa este từ các nguồn nguyên liệu có trị số axit béo cao.

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. Lei Zhang, Mo Xian, Yucai He, Liangzhi Li,

- Jianming Yang, Shitao Yu, Xin Xu. *A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols*. *Bioresource Technology*, **100**, 4368-437 (2009).
- Behzad Aghabarari et al. *Esterification of fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts*, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45**, 431-435 (2014).
 - Y. A. Elsheikh, Zakaria Man, M. A. Bustam, Suzana Yusup, C. D. Wilfred. *Brønsted imidazolium ionic liquids: Synthesis and comparison of their catalytic activities as pre-catalyst for biodiesel production through two stage process*, *Energy Conversion and Management*, **52**, 804-809 (2011).
 - Xuezheng Liang. *Novel acidic ionic liquid polymer for biodiesel synthesis from waste oils*, *Applied Catalysis A: General*, **455**, 206-210 (2013).
 - Yingwei Zhao, Jinxing Long, Fanguo Deng, Xiaofei Liu, Zhen Li, Chungu Xia, Jiajian Peng. *Catalytic amounts of Brønsted acidic ionic liquids promoted esterification: Study of acidity-activity relationship*, *Catalysis Communications*, **10**, 732-736 (2009).
 - Ahmad Hafidz Mohammad Fauzi, Nor Aishah Saidina Amin. *Optimization of oleic acid esterification catalyzed by ionic liquid for green biodiesel synthesis*, *Energy Conversion and Management*, **76**, 818-827 (2013).
 - Qin Wu, He Chen, Minghan Han, Dezheng Wang, and Jinfu Wang. *Transesterification of Cottonseed Oil Catalyzed by Brønsted Acidic Ionic Liquids*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 7955-7960 (2007).
 - Phạm Đỗ Thanh Thùy. *Báo cáo tổng kết Đề tài Nghiên cứu công nghệ điều chế xúc tác để sản xuất điêzen 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).

Phụ lục

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

1-methylimidazolium hydrogen sulfate: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 3,791$ (s, 3H); 7,308 (s, 2H); 8,525 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, D_2O): $\delta = 35,582$; 119,609; 123,092; 135,131. Nhiệt độ phân hủy của HmimHSO_4 : 363,02 $^\circ\text{C}$.

1-methylimidazolium chloric: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 3,889$ (s, 3H); 7,406 (s, 2H); 8,624 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, D_2O): $\delta = 35,517$; 119,522; 123,030; 135,029. Nhiệt độ phân hủy của HmimCl : 235,76 $^\circ\text{C}$.

1-methylimidazolium tetrafluoroborat: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 3,906$ (s, 3H); 7,413 (s, 2H); 8,602 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, D_2O): $\delta = 35,607$; 119,656; 123,186; 135,194. Nhiệt độ phân hủy của HmimBF_4 : 307,61 $^\circ\text{C}$.

1-methylimidazolium methanesulfonat: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 2,759$ (s, 3H); 3,893 (s, 3H); 7,410 (s, 2H); 8,623 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, D_2O): $\delta = 35,628$; 38,648; 119,644; 123,161; 135,137. Nhiệt độ phân hủy của $\text{HmimCH}_3\text{SO}_3$: 326,72 $^\circ\text{C}$.

1-butyl-3-methylimidazolium bromide: $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, D_2O): $\delta = 0,79-0,85$ (t, 3H); 1,21-1,24 (m, 2H); 1,77 (m, 2H); 3,83 (s, 3H); 4,10-4,16 (t, 2H); 7,38-7,44 (m, 2H); 8,69 (s, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (62,9 MHz, D_2O): $\delta = 12,75$ (CH_3); 18,83(CH_2); 31,38 (CH_2); 35,96 (N- CH_3); 49,40(N CH_2); 122,21(NCH); 123,61 (NCH); 135,96 (N(H)CN). Nhiệt độ phân hủy của C_4mimBr : 300 $^\circ\text{C}$.

1-hexyl-3-methylimidazolium bromide: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,86-0,89$ (t, 3H); 1,31-1,95 (m, 8H); 4,14- 4,17 (s, 3H); 4,33- 4,36 (t, 2H); 7,38 - 7,72 (s, 2H); 10,28 (s, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,68$ (CH_3); 22,11 (CH_2); 25,60 (CH_2); 30,00 (CH_2); 30,80 (CH_2); 36,48 (N CH_3); 49,84 (N CH_2); 121,89 (NCH); 123,61 (NCH); 136,91 (N(H)CN). Nhiệt độ phân hủy của C_6mimBr : 296,39 $^\circ\text{C}$.

1-octyl-3-methylimidazolium bromide: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,85-0,88$ (t, 3H); 1,23-1,94 (m, 12H); 4,12-4,14 (s, 3H); 4,32-4,35 (t, 2H); 7,55-7,73 (s, 2H); 10,25 (s, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,99$ (CH_3); 22,48 (CH_2); 26,16 (CH_2); 28,86 (CH_2); 28,93 (CH_2); 30,26 (CH_2); 31,58 (CH_2); 36,68 (N CH_3); 50,04 (N CH_2); 122,08 (NCH); 123,84 (NCH); 137,05 (N(H)CN). Nhiệt độ phân hủy của C_8mimBr : 286,02 $^\circ\text{C}$.

1-decyl-3-methylimidazolium bromide: $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,84-0,89$ (t, 3H); 1,22-1,92 (m, 16H); 4,09-4,14 (s, 3H); 4,29-4,35 (t, 2H); 7,51 (s, 1H); 7,69 (s, 1H); 10,30 (s, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,89$ (CH_3); 22,43 (CH_2); 26,04 (CH_2); 28,78 (CH_2); 29,01 (CH_2); 29,15(CH_2); 29,23 (CH_2); 30,13 (CH_2); 31,61 (CH_2); 36,54 (N CH_3); 49,93 (N CH_2); 121,86 (NCH); 123,64(NCH); 137,04 (N(H)CN). Nhiệt độ phân hủy của $\text{C}_{10}\text{mimBr}$: 289,99 $^\circ\text{C}$.

1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate: $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, D_2O): $\delta = 0,91$ (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 $^\circ\text{C}$.

1-hexyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate: ^1H

NMR (500 MHz, D₂O): δ = 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 của C₆mimHSO₄: 320,33°C.

1-octyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate: ¹H NMR (500 MHz, D₂O): δ = 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 của C₈mimHSO₄: 342,48 °C.

1-decyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate: ¹H NMR (500 MHz, D₂O): δ = 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 của C₁₀mimHSO₄: 342,17 °C.

Liên hệ: Phạm Thị Nam Bình

Phòng TNTĐ Công nghệ lọc, hóa dầu
Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam
Số 2, Phạm Ngũ Lão, Hoàn Kiếm, Hà Nội
E-mail: phambinh0209@yahoo.com.vn
Điện thoại: 0943 917 959.