

EPOXY HÓA DẦU HẠT HƯƠNG DƯƠNG

Nguyễn Thị Thủy*, Vũ Minh Đức, Nguyễn Thanh Liêm

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

Đến Tòa soạn 20-8-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

Abstract

Factors such as temperature, stirring speed and time of reaction have very different influences to the epoxidation of sunflower oil. The simultaneous influence of them was studied through titration method oxirane and iodine value. H-NMR spectroscopic analysis results with the appearance of the proton peak in 2.9-3.2 ppm shows the formation of epoxy group. The reaction was carried out at 50 °C or 70 °C and 1000 or 3000 rpm, and mole ratio DB/H₂O₂ 1/1.5. The highest of yield and conversion of the epoxidation are 86.5 % and 92.7 %, respectively. The epoxidized oil possesses 6.76% of oxirane content. Kinetic analysis of the data shows that rate of epoxidation increases with temperature and the value of rate constant (k) is of the order of 10⁻² L.mol⁻¹s⁻¹. The kinetic data obtained from this study were compared with from epoxidation of rubber seed oil, cottonseed oil, mahua oil, palm olein methyl ester with peroxy acid.

Keywords. Vegetable oil epoxidation, sunflower oil, tungsten, kinetic analysis.

1. MỞ ĐẦU

Dầu hướng dương là loại dầu được chiết xuất từ hoa hướng dương mà bộ phận cho dầu chủ yếu là hạt hướng dương. Dầu hướng dương được chiết xuất và sử dụng lần đầu tiên vào năm 1835 tại Nga. Dầu này là một trong những dầu thực vật quan trọng nhất trên thế giới. Với hàm lượng vitamin E cao và đặc biệt là hàm lượng axit béo không no tới 80-90 % nên rất tốt cho sức khỏe. Dầu hướng dương được biết đến nhiều với những ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm [1]. Tùy thuộc vào loại và hàm lượng các axit béo không no có trong dầu, dầu hướng dương được chia làm bốn loại chính: “high stearic/high oleic”, “high oleic”, “high linoleic” và “Nusun hoặc Mid-oleic”. Tùy thuộc vào yêu cầu của những ứng dụng cụ thể mà loại dầu nào ưu tiên được sử dụng [2].

Ngoài ứng dụng trong thực phẩm, người ta còn thấy nhiều ứng dụng phi thực phẩm của dầu hướng dương như trong mỹ phẩm, trong công nghiệp hóa chất. Cũng nhờ hàm lượng axit béo không no cao, dầu hướng dương có thể biến đổi thành các polyme, dung môi, chất hoạt động bề mặt... thông qua các quá trình vật lý, hóa học và sinh hóa [3]. Epoxy hóa là một trong những hướng để chuyển dầu hướng dương thành epoxy.

Epoxy hóa dầu hướng dương bằng hydro peroxit là phản ứng giữa hai pha nước và dầu. Vì vậy, với một hệ xúc tác nhất định, ngoài nhiệt độ thì sự tiếp xúc pha là yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới quá trình epoxy hóa. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và tốc độ khuấy trộn tới quá trình epoxy hóa dầu hướng

dương cũng như các phân tích động học của phản ứng là nội dung nghiên cứu của công trình này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Dầu hướng dương, Simply Sunflower oil (Việt Nam) có chỉ số iôt 134,5 cgl₂/g. Muối Na₂WO₄, Merck (Đức). H₃PO₄ 85 % (Việt Nam). Thuốc thử Wijs, Merck (Đức). Axit bromic 33 %, Sigma-Aldrich (Mỹ). Hydro peroxit 30 %, Merck (Đức) và một số hóa chất khác.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phân tích cộng hưởng từ hạt nhân H-NMR được thực hiện trên máy Bruker Avance 500 (Mỹ). Chỉ số iôt 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 hướng dương epoxy hóa

Tổng hợp dầu hướng dương epoxy hóa (SE-O) trong bình cầu với tỷ lệ nguyên liệu DB/H₂O₂/Na₂WO₄/H₃PO₄ = 1/1,5/0,13/0,039 (nổi đôi-DB). Quá trình tổng hợp được thực hiện ở 50 °C

hoặc 70 °C và tốc độ khuấy trộn 1000 hoặc 3000 vòng/phút. Phản ứng được kéo dài trong 5 giờ. Mẫu được lấy ra theo từng khoảng thời gian nhất định, rửa sạch và sấy khô để thu được các sản phẩm SO-E với các kí hiệu như bảng 1.

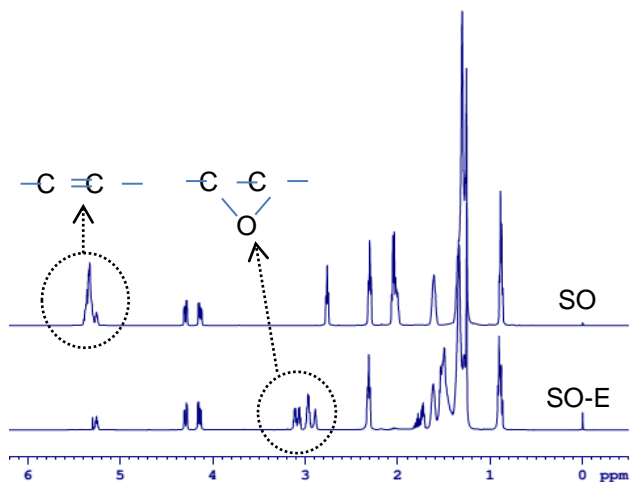
Bảng 1: Kí hiệu và điều kiện tổng hợp

Kí hiệu	Điều kiện tổng hợp	
	Nhiệt độ, °C	Tốc độ khuấy trộn, vòng/phút
1000/50	50	1000
1000/70	70	1000
3000/50	50	3000
3000/70	70	3000

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đánh giá kết quả của phản ứng epoxy hóa dầu hướng dương

Kết quả của phản ứng epoxy hóa dầu hướng dương 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 cộng hưởng từ hạt nhân của mẫu dầu hướng dương epoxy hóa (SO-E) (của phản ứng 1000/70) so với mẫu đối chứng dầu hướng dương (SO). Kết quả phân tích trình bày trên hình 1.



Hình 1: Phổ H-NMR mẫu SO-E và mẫu SO

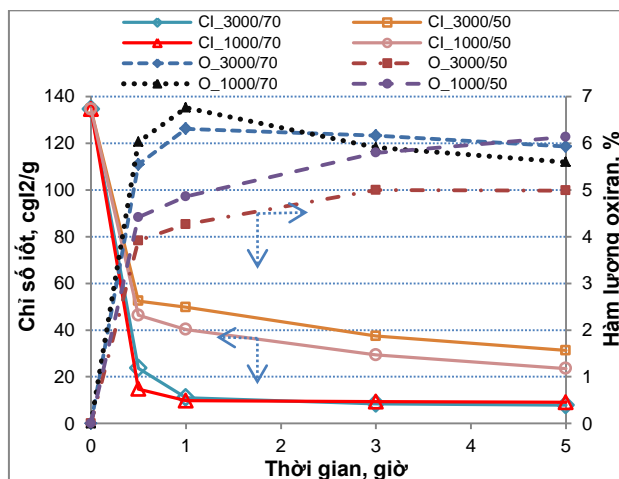
Từ hình 1 nhận thấy, cả 2 phổ H-NMR của mẫu SO-E và SO đều chứa các pic proton của -CH₃ tại 0,8-1,0 ppm, của α-CH₂-(C=O)-O- tại 2,2-2,4 ppm, của β-CH₂-(C=O)-O- tại 1,6 ppm và của glycerol metylen -CH₂-CH-CH₂- tại 4,0-4,4 ppm vì các proton của những nhóm này không bị thay đổi trong

quá trình epoxy hóa [4].

Trên phổ H-NMR của SO-E xuất hiện pic proton của nhóm epoxy ở 2,9-3,3 ppm mà pic này không có mặt trong phổ H-NMR của SO. Pic proton của liên kết đôi (-C=C-) 5,3-5,4 ppm tồn tại sắc nét trên phổ H-NMR của SO nhưng còn lại không đáng kể trên phổ H-NMR của SO-E. Điều này chứng tỏ liên kết đôi trong SO đã biến đổi thành vòng epoxy trong SO-E.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và tốc độ khuấy trộn tới hàm lượng nhóm oxiran và chỉ số iốt của dầu hướng dương epoxy hóa

Tiến hành chuẩn độ hàm lượng nhóm oxiran (O) và chỉ số iốt (CI) của các mẫu SO-E theo tiêu chuẩn ASTM. Kết quả phân tích trình bày trên hình 2.



Hình 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ và tốc độ khuấy trộn tới hàm lượng oxiran và chỉ số iốt của SO-E

Từ hình 2 nhận thấy, chỉ số iốt giảm rất nhanh ngay trong nửa giờ đầu phản ứng và tiếp tục giảm cùng với việc kéo dài thời gian phản ứng. Phản ứng thực hiện ở 70 °C, chỉ số iốt hầu như không giảm sau một giờ phản ứng và tốc độ khuấy trộn hầu như không có ảnh hưởng tới chỉ số iốt của sản phẩm SO-E khi thực hiện quá trình epoxy hóa ở nhiệt độ này. Khi hạ nhiệt độ phản ứng xuống 50 °C, chỉ số iốt của sản phẩm SO-E tăng rõ rệt và đã có sự khác biệt với tốc độ khuấy trộn ở 1000 vòng/phút và 3000 vòng/phút. Sau một giờ phản ứng chỉ số iốt của sản phẩm SO-E vẫn có xu hướng tiếp tục giảm theo thời gian.

Chỉ số iốt cho biết số lượng nối đôi có mặt trong mẫu vật liệu. Chỉ số iốt của sản phẩm SO-E càng nhỏ, số lượng nối đôi càng ít có nghĩa là khả năng chuyển hóa nối đôi càng lớn. Vì vậy, phản ứng thực hiện ở nhiệt độ 70 °C cho khả năng chuyển hóa nối

đôi lớn hơn. Ngược lại, tốc độ khuấy trộn nhỏ (1000 vòng/phút) lại cho khả năng chuyển hóa nối đôi cao hơn khi phản ứng thực hiện ở 50 °C.

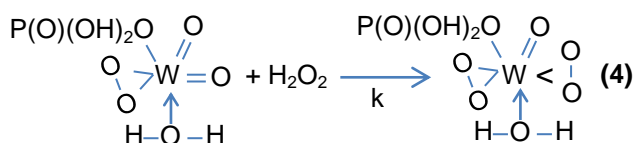
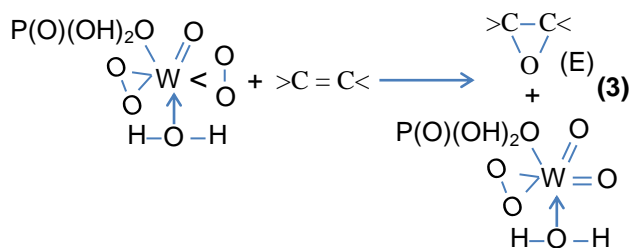
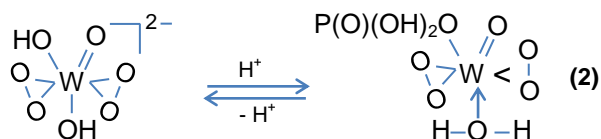
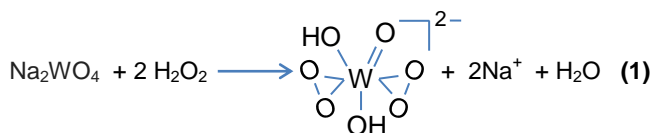
Cũng từ hình 2 nhận thấy, chỉ số iốt của sản phẩm giảm mạnh trong nửa giờ đầu phản ứng, thì ngược lại hàm lượng nhóm oxiran lại tăng mạnh. Chỉ số oxiran có xu hướng tiếp tục tăng nếu kéo dài thời gian phản ứng với nhiệt độ 50 °C. Cũng tại nhiệt độ này, sự khuấy trộn mạnh (3000 vòng/phút) làm cho chỉ số iốt của sản phẩm SO-E lớn hơn thì cũng làm cho hàm lượng oxiran của sản phẩm SO-E nhỏ hơn.

Ngược lại, khi phản ứng thực hiện ở 70 °C, chỉ số oxiran có xu hướng giảm sau một giờ phản ứng. Sự suy giảm hàm lượng nhóm oxiran trong khi chỉ số iốt của sản phẩm SO-E hầu như không thay đổi được cho là do sự mở vòng của nhóm epoxy [5]. Sản phẩm SO-E của phản ứng thực hiện ở 1000 vòng/phút tại 70 °C trong thời gian 1 giờ có hàm lượng oxiran cao nhất là 6,76 % và chỉ số iốt là 9,72 cgI₂/g.

Từ chỉ số iốt ban đầu của dầu hướng dương dễ dàng tính được hàm lượng oxiran lý thuyết $O_{LT} = 7,81\%$. So sánh hàm lượng oxiran thực nghiệm của sản phẩm và hàm lượng oxiran lý thuyết cho hiệu suất epoxy hóa $E = 86,56\%$. Từ chỉ số iốt thực nghiệm của sản phẩm và chỉ số iốt ban đầu của dầu hướng dương cho hiệu suất chuyển hóa nối đôi $I = 92,77\%$. Độ chọn lọc xúc tác (E/I) được xác định bằng tỉ số giữa hiệu suất epoxy hóa và hiệu suất chuyển hóa nối đôi. Độ chọn lọc xúc tác lớn nhất $E/I = 1$. Trong trường hợp này, xúc tác có độ chọn lọc đạt $E/I = 0,93$. Điều này chứng tỏ hệ xúc tác có tác dụng tốt trong việc định hướng sự chuyển hóa nối đôi thành nhóm epoxy.

3.3. Phân tích động học của phản ứng epoxy hóa dầu hướng dương

Quá trình epoxy hóa dầu thực vật nói chung và dầu hướng dương nói riêng với xúc tác trên cơ sở muối wonfram diễn ra theo sơ đồ sau [6-8]:



Trong đó, (1) và (2) là giai đoạn tạo phức peroxo, giai đoạn này diễn ra rất nhanh, phản ứng tạo phức được coi như diễn ra tức thì nên giai đoạn này hầu như không ảnh hưởng đến tốc độ quá trình epoxy hóa. (3) là giai đoạn hình thành vòng epoxy nhờ phản ứng bẻ gãy nối đôi bằng hợp chất phức peroxo ái lực điện tử. Xúc tác phức ở dạng bán peroxo được hoàn trả lại và tiếp tục chuyển thành hợp chất phức peroxo với sự có mặt của hydro peroxit (4) và quá trình bẻ gãy nối đôi tiếp tục diễn ra. Tốc độ của quá trình epoxy hóa chủ yếu phụ thuộc vào giai đoạn này [6-8]. Vì vậy, tốc độ của quá trình epoxy hóa về mặt lý thuyết được xác định theo công thức sau [9]:

$$d[E]/dt = k \cdot ([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - 2[\text{Na}_2\text{WO}_4]_0 - [E]) \cdot [\text{Na}_2\text{WO}_4]_0 \quad (1)$$

Suy ra:

$$\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - 2[\text{Na}_2\text{WO}_4]_0 - [E]) = -k \cdot [\text{Na}_2\text{WO}_4]_0 \cdot t + \ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - 2[\text{Na}_2\text{WO}_4]_0) \quad (2)$$

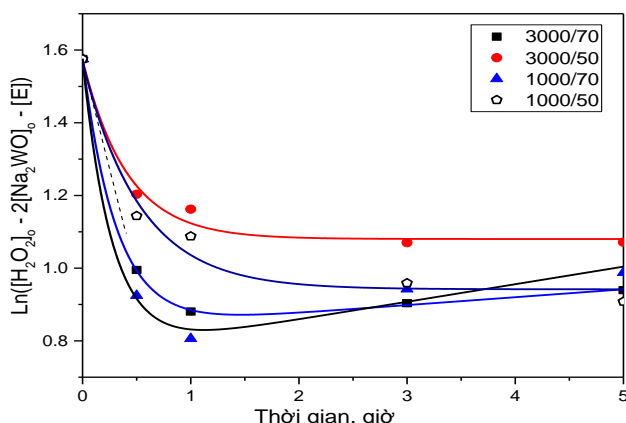
Trong đó $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, $[\text{Na}_2\text{WO}_4]_0$ lần lượt là nồng độ mol ban đầu của H_2O_2 và Na_2WO_4 ; $[E]$ là nồng độ mol của nhóm epoxy hình thành; k là hằng số tốc độ; t là thời gian phản ứng.

Từ công thức (2) nhận thấy $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - 2[\text{Na}_2\text{WO}_4]_0 - [E])$ là hàm bậc nhất theo thời gian t với hệ số biến thiên $-k[\text{Na}_2\text{WO}_4]_0$. Đồ thị hàm số biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - 2[\text{Na}_2\text{WO}_4]_0 - [E])$ và thời gian t sẽ là đường thẳng tuyến tính.

Kết quả thực nghiệm biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - 2[\text{Na}_2\text{WO}_4]_0 - [E])$ và thời gian t được trình bày trên hình 3.

Từ hình 3 nhận thấy đường biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln([\text{H}_2\text{O}_2]_0 - 2[\text{Na}_2\text{WO}_4]_0 - [E])$ và thời gian không hoàn toàn là đường thẳng, mối quan hệ này chỉ tuyến tính trong khoảng thời gian đầu của phản ứng. Đường cong ở giai đoạn sau là do có sự đóng góp của phản ứng mở vòng nhóm epoxy [5, 9-11]. Bằng việc xác định đường tiếp tuyến cho phép xác định hệ số biến thiên $-k[\text{Na}_2\text{WO}_4]_0$ để từ đó xác định

được hằng số tốc độ k . Kết quả xác định hằng số tốc độ của quá trình epoxy hóa trình bày trên bảng 2.



Hình 3: Mối quan hệ giữa $\ln([H_2O_2]_0 - 2[Na_2WO_4]_0 - [E])$ và thời gian

Bảng 2: Hằng số tốc độ của phản ứng epoxy

STT	Phản ứng epoxy hóa	$k, L.mol^{-1}.s^{-1}$
1	3000/70	$2,66 \times 10^{-2}$
2	3000/50	$1,35 \times 10^{-2}$
3	1000/70	$3,32 \times 10^{-2}$
4	1000/50	$1,34 \times 10^{-2}$
5	Dầu hạt cao su [5]	$1,46 \times 10^{-5}$
6	Dầu cọ olein metyl este hóa [9]	$0,86 \times 10^{-5}$
7	Dầu hạt bông [10]	$0,23 \times 10^{-5}$
8	Dầu mahua [11]	$0,68 \times 10^{-5}$

Từ bảng 2 nhận thấy, hằng số tốc độ chủ yếu phụ thuộc vào nhiệt độ phản ứng. Phản ứng thực hiện ở nhiệt độ cao ($70^\circ C$) có hằng số tốc độ lớn hơn khoảng 2-2,5 lần so với khi thực hiện ở nhiệt độ thấp ($50^\circ C$).

Với phản ứng epoxy hóa thực hiện ở $50^\circ C$, tốc độ khuấy trộn hầu như không ảnh hưởng tới hằng số tốc độ của phản ứng, nhưng khi thực hiện ở $70^\circ C$ tăng tốc độ khuấy trộn làm giảm hằng số tốc độ của phản ứng. Phản ứng epoxy hóa thực hiện ở điều kiện 1000 vòng/phút và $70^\circ C$ có hằng số tốc độ lớn nhất đạt $3,32 \times 10^{-2} L.mol^{-1}.s^{-1}$.

Cũng từ bảng 2 nhận thấy các phản ứng từ 1 tới 4 là các phản ứng epoxy hóa dầu hướng dương với hệ xúc tác trên cơ sở muối Na_2WO_4 có hằng số tốc độ nằm trong khoảng $10^{-2} L.mol^{-1}.s^{-1}$, cao hơn khoảng 1000 lần so với hằng số tốc độ của các phản ứng epoxy hóa dầu thực vật (từ 5 tới 8) bằng phương pháp truyền thống xúc tác axit vô cơ với sự có mặt của peroxy axit. Điều này cho thấy ưu điểm nổi bật của hệ xúc tác trên cơ sở muối Na_2WO_4 là rút ngắn thời gian phản ứng (1 giờ) mà hiệu quả epoxy hóa vẫn cao (86,56 %).

ứng epoxy hóa dầu thực vật (từ 5 tới 8) bằng phương pháp truyền thống xúc tác axit vô cơ với sự có mặt của peroxy axit. Điều này cho thấy ưu điểm nổi bật của hệ xúc tác trên cơ sở muối Na_2WO_4 là rút ngắn thời gian phản ứng (1 giờ) mà hiệu quả epoxy hóa vẫn cao (86,56 %).

4. KẾT LUẬN

Sự xuất hiện của pic proton tại 2,9-3,3 ppm và sự suy giảm mạnh của pic proton tại 5,3-5,4 ppm cho thấy đã có sự chuyển hóa nổi đôi trong dầu hướng dương thành nhóm epoxy. Hàm lượng oxiran và chỉ số iot của sản phẩm epoxy hóa cho thấy ở nhiệt độ cao ($70^\circ C$) dầu hướng dương có khả năng epoxy hóa tốt hơn đặc biệt trong khoảng thời gian đầu phản ứng (1 giờ), tuy nhiên cũng sẽ kèm theo hiện tượng mở vòng epoxy nếu tiếp tục kéo dài thời gian phản ứng. Nghiên cứu động học của các phản ứng epoxy hóa cũng cho thấy tốc độ quá trình epoxy hóa tăng cùng với sự tăng nhiệt độ.

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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Edited by Gupta. *Technological Innovations in Major World Oil Crops, Volume 1 Breeding*, ISBN 978-1-4614-0355-5, DOI 10.1007/978-1-4614-0356-2 Springer New York Dordrecht Heidelberg London, © Springer Science+Business Media, LLC 2012, Chapter 4, Yalcin Kaya, Sinisa Jovic, and Dragana Miladinovic, *Sunflower*, 85-129 (2012).
2. National Sunflower Association (<http://www.sunflowerusa.com/oil/four-types-of-sunflower-oil/>).
3. Vannozzi G. P. *The perspective of use of high oleic sunflower for oleochemistry and energy raws*, *Helia*, **29(44)**, 1-24 (2006).
4. Alejandrina Campanella, John J. La Scala, R. P. Wool, *Fatty Acid-Based Comonomers as Styrene Replacements in Soybean and Castor Oil-Based Thermosetting Polymers*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 1000-1010 (2011).
5. A I Aigbodion, F E Okieimen, I O Bakare and C N Abbey, *Epoxidation of Rubber Seed Oil with Performic Acid*, *Journal of the Rubber Research Institute of Srilanka*, **84**, 18-24 (2001).
6. Tiago André G. Duarte. *Sodium Tungstate Dihydrate*, *Revista Virtual de Química*, **5(2)**, 318-325 (2013).
7. Ryoji Noyori, Masao Aoki, 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. L. H. Gan, S. H. Goh and K. S. Ooi. *Kinetic Studies of Epoxidation and Oxirane Cleavage of Palm Olein Methyl Esters*, Journal of the American Oil Chemists' Society, **69(4)**, 347-351 (1992).
10. 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**, 3737-3744 (2008)
11. Vaibhav V. Goud, Anand V. Patwardhan, Narayan C. Pradhan. *Studies on the Epoxidation of Mahua Oil (Madhumica Indica) by Hydrogen Peroxide*, Bioresource Technology, **97**, 1365-1371 (2008)

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.nguyenthi1@hust.edu.vn; Điện thoại: 0904505335.

