

Nghiên cứu nhiệt động học của phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành sử dụng hệ xúc tác muối wonfram

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

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

Nhận ngày 15 tháng 12 năm 2015

Chỉnh sửa ngày 26 tháng 2 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 1 tháng 3 năm 2016

Tóm tắt: Đã nghiên cứu động học của phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành sử dụng xúc tác trên cơ sở muối wonfram. Quá trình epoxy hóa đã đạt 91% chuyển hóa nối đôi, 87,66% hiệu suất epoxy hóa và hệ xúc tác có độ chọn lọc 0,96. Sản phẩm nhận được sau 1 giờ phản ứng ở 60°C có hàm lượng nhóm oxiran đạt 6,68%. Hằng số tốc độ của phản ứng (k) thực hiện tại các nhiệt độ nằm trong khoảng $0,45 \div 1,16 \times 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ và năng lượng hoạt hóa của phản ứng là $44,26 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Các thông số nhiệt động học của các phản ứng epoxy hóa như entanpy (ΔH), entropy (ΔS) và năng lượng hoạt hóa tự do (ΔF) cũng đã được xác định. Cả entanpy và năng lượng hoạt hóa tự do đều dương nên 60°C là nhiệt độ phù hợp cho quá trình epoxy hóa. Sự thay đổi cấu trúc của dầu đậu nành trong quá trình epoxy hóa được nghiên cứu thông qua phổ cộng hưởng từ hạt nhân của dầu đậu nành và dầu đậu nành epoxy hóa.

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

1. Mở đầu

Công trình nghiên cứu [1] đã giới thiệu 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 . Công trình nghiên cứu [2] đã đề cập tới ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến quá trình epoxy hóa dầu hạt hướng dương cũng sử dụng hệ xúc tác trên cơ sở muối wonfram. Cả hai công trình này đều dùng phương pháp phân tích truyền thống (chuẩn độ hóa học) để đánh giá hiệu suất epoxy hóa cũng như hàm lượng nhóm oxiran của sản phẩm. Tuy nhiên, bên cạnh phương pháp chuẩn độ hóa học còn có thể dùng nhiều phương pháp phân tích

hiện đại để nghiên cứu quá trình epoxy hóa dầu thực vật nói chung và dầu đậu nành nói riêng như phân tích hồng ngoại FTIR, phân tích cộng hưởng từ hạt nhân... trong đó phân tích cộng hưởng từ hạt nhân H-NMR ngoài tác dụng phân tích định tính nó còn được dùng với mục đích định lượng để xác định hiệu suất epoxy hóa của quá trình epoxy hóa [3-6].

Nghiên cứu phản ứng epoxy hóa ngoài việc xác định hàm lượng nhóm oxiran và hiệu suất epoxy hóa, phân tích động học phản ứng cũng thường được nghiên cứu để đánh giá năng lượng hoạt hóa (E_a), entanpy hoạt hóa (ΔH), entropy hoạt hóa (ΔS) và năng lượng hoạt hóa tự do (ΔF) của phản ứng [7-9].

Công trình nghiên cứu này đã tiến hành nghiên cứu phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành bằng

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-904505335.
Email: thuy.nguyenth1@hust.edu.vn

việc sử dụng cả phương pháp chuẩn độ hóa học và phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân để đánh giá hiệu suất epoxy hóa và phân tích động học để xác định năng lượng hóa của phản ứng thông qua việc xác định hằng số tốc độ k.

2. Thục nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Dầu đậu nành Việt Nam có chỉ số iốt 131 cgI₂/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), muối amonium QX (Q⁺ là cation amonium bậc 4) của Tokyo Chemical industry Co., LTD (Nhật) và một số hóa chất khác.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Chỉ số iốt được xác định theo tiêu chuẩn ASTM 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 0,1N. 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 0,1N. Phân tích cộng hưởng từ hạt nhân được thực hiện trên máy Bruker Advance 500 (Mỹ).

2.3. Tổng hợp dầu đậu nành epoxy hóa

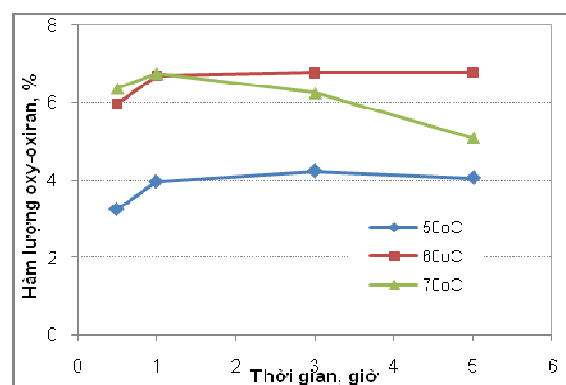
Dầu đậu nành, chất ôxy hóa và xúc tác với tỷ lệ mol BD/H₂O₂/Na₂WO₄ là 1/2/0,15 và Na₂WO₄/QX/H₃PO₄ là 1/0,0275/0,3 được cho vào thiết bị phản ứng. Hệ phản ứng được nâng tới nhiệt độ phản ứng. Sản phẩm phản ứng được chiết tách, rửa và sấy khô.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình epoxy hóa dầu đậu nành

Tiến hành các phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành với nhiệt độ phản ứng thay đổi từ

50÷70°C. Mẫu sau khi rửa và sấy khô tiến hành phân tích hàm lượng nhóm epoxy và chỉ số iốt để từ đó tính hiệu suất của phản ứng. Kết quả phân tích trình bày trên hình 1.



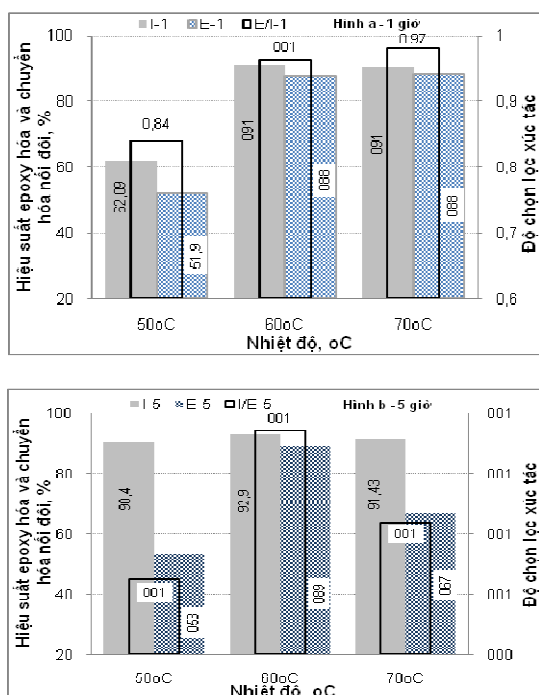
Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian đến hàm lượng oxy-oxiran.

Từ hình 1 nhận thấy, tại nhiệt độ phản ứng 50°C, hàm lượng oxy-oxiran tăng chậm theo thời gian. Sau 1 giờ, hàm lượng oxiran chỉ đạt 3,25%, kéo dài phản ứng đến 3 giờ cũng chỉ đạt 4,23% và giảm xuống 4,05 % nếu kéo dài tới 5 giờ.

Tại nhiệt độ phản ứng 70°C, hàm lượng oxy-oxiran tăng mạnh trong giờ đầu của phản ứng. Tuy nhiên, khi kéo dài thời gian phản ứng, hàm lượng oxy-oxiran lại giảm đi đáng kể. Hàm lượng oxy-oxiran sau 1 giờ phản ứng đạt 6,74% nhưng sau 5 giờ chỉ còn 5,08 %. Điều này chứng tỏ tại nhiệt độ cao, nếu kéo dài thời gian phản ứng, hiện tượng mở vòng epoxy đã diễn ra.

Khi phản ứng thực hiện ở 60°C, hàm lượng nhóm oxiran của dầu đậu nành epoxy hóa (ĐĐN-E) cũng tăng mạnh trong giờ đầu phản ứng (đạt 6,68%), tiếp tục kéo dài phản ứng, hàm lượng oxy-oxiran tiếp tục tăng nhưng tốc độ tăng không đáng kể nên sau 5 giờ đạt mới đạt 6,77%.

Từ hàm lượng oxy-oxiran và chỉ số iốt của ĐĐN-E kết hợp với chỉ số iốt ban đầu của dầu đậu nành (ĐĐN) tính được hiệu suất epoxy hóa (E), hiệu suất chuyển hóa nối đôi (I) và độ chọn lọc xúc tác (E/I). Kết quả phân tích trình bày trên hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian (hình a-1 giờ, hình b-5 giờ) đến hiệu suất epoxy hóa (E), hiệu suất chuyển hóa nối đôi (I) và độ chọn lọc xúc tác (E/I)

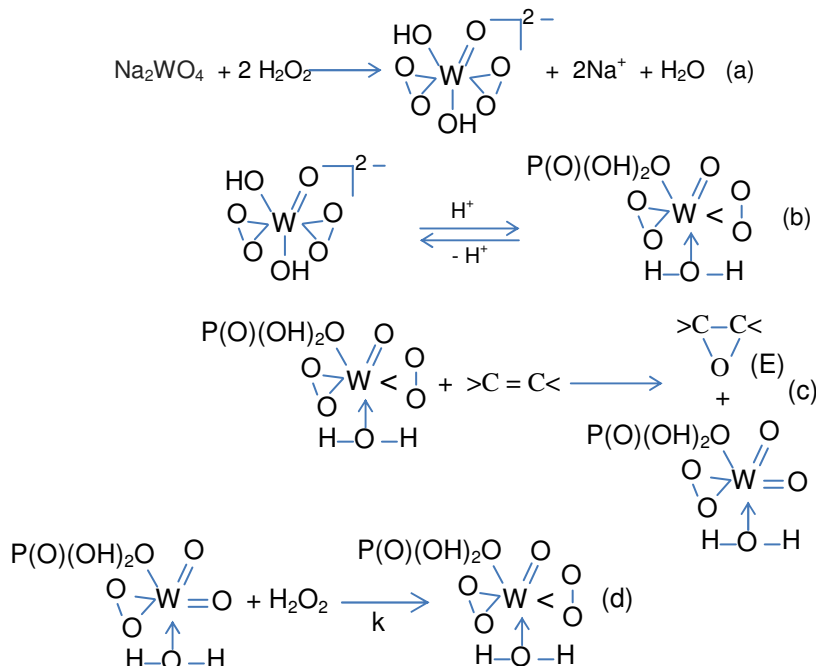
Từ hình 2a nhận thấy, phản ứng thực hiện 1 giờ ở 50°C, hiệu suất chuyển hóa nối đôi, hiệu

suất epoxy hóa và cả độ chọn lọc xúc tác cũng thấp. Tăng nhiệt độ tới 60°C hiệu suất epoxy hóa hiệu suất chuyển hóa nối đôi tăng mạnh và độ chọn lọc xúc tác cũng tăng tới 0,96. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng nhiệt độ tới 70°C thì hiệu suất và cả độ chọn lọc xúc tác hầu như không thay đổi.

Kéo dài thời gian phản ứng tới 5 giờ ở 50°C thì hiệu suất chuyển hóa nối đôi tăng tới 90,4 % nhưng hiệu suất epoxy hóa chỉ tăng tới 53,21 % nên độ chọn lọc xúc tác giảm mạnh từ 0,84 xuống còn 0,59. Trong khi đó với phản ứng epoxy hóa ở 60°C, kéo dài thời gian phản ứng tới 5 giờ, hiệu suất chuyển hóa nối đôi, hiệu suất epoxy hóa và cả độ chọn lọc xúc tác hầu như không thay đổi so với lúc 1 giờ. Nhưng khi phản ứng ở 70°C kéo dài tới 5 giờ thì hiệu suất chuyển hóa nối đôi hầu như không tăng nhưng hiệu suất epoxy hóa lại giảm xuống 66,7% nên độ chọn lọc xúc tác cũng giảm đáng kể (hình 2b). Điều này chứng tỏ đã có hiện tượng mở vòng nhóm epoxy ở điều kiện nhiệt độ này.

3.2. Phân tích nhiệt động học của phản ứng

Quá trình epoxy hóa dầu thực vật nói chung và dầu đậu nành nói riêng với xúc tác trên cơ sở muối vonfram diễn ra theo sơ đồ sau [6-9]:



Trong đó, (a) và (b) 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. (c) 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 (d) 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]:

$$d[E]/dt = k.([H_2O_2]_o - 2[Na_2WO_4]_o - [E]).[Na_2WO_4]_o \quad (1)$$

Suy ra:

$$\ln([H_2O_2]_o - 2[Na_2WO_4]_o - [E]) = -k.[Na_2WO_4]_o.t + \ln([H_2O_2]_o - 2[Na_2WO_4]_o) \quad (2)$$

Trong đó $[H_2O_2]_o, [Na_2WO_4]_o$ 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 $\ln([H_2O_2]_o - 2[Na_2WO_4]_o - [E])$ là hàm bậc nhất theo thời gian t với hệ số biến thiên $-k[Na_2WO_4]_o$. Đồ thị hàm số biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln([H_2O_2]_o - 2[Na_2WO_4]_o - [E])$ và thời gian t sẽ là đường thẳng tuyến tính.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất nhiệt động của phản ứng epoxy hóa

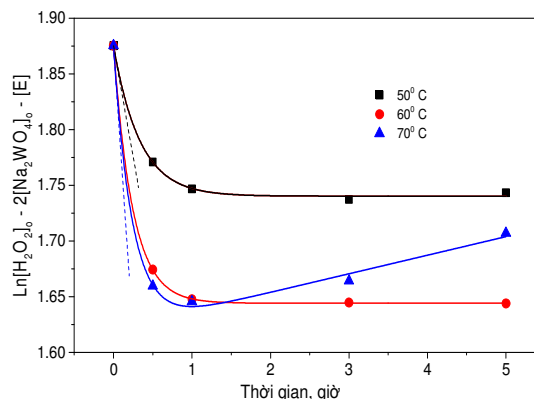
TT	Phản ứng	Hằng số tốc độ $k, L.mol^{-1}.s^{-1}$	$\Delta H, J.mol^{-1}$	$\Delta S, J.mol^{-1}$	$\Delta F, J.mol^{-1}$
1	50°C	$0,45 \times 10^{-2}$	41573	-161,87	93882
2	60°C	$1,05 \times 10^{-2}$	41490	-159,14	94509
3	70°C	$1,16 \times 10^{-2}$	41407	-162,43	97145

Công thức Arrhenius (3) cho thấy mối quan hệ tuyến tính giữa $\ln k$ và $1/T$ theo công thức

$$(4), \text{ trong đó } \frac{E_a}{-R} \text{ là hệ số biến thiên, } k \text{ là hằng}$$

số tốc độ, E_a là năng lượng hoạt hóa, T là nhiệt độ theo độ K, R là hằng số khí lý tưởng (8,314 J/K.mol), A là nhân tố tần suất.

Kết quả thực nghiệm biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln([H_2O_2]_o - 2[Na_2WO_4]_o - [E])$ và thời gian t được trình bày trên hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian đến $\ln([H_2O_2]_o - 2[Na_2WO_4]_o - [E])$.

Từ hình 3 nhận thấy đường biểu diễn mối quan hệ giữa $\ln([H_2O_2]_o - 2[Na_2WO_4]_o - [E])$ 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, 7-9]. Bằng việc xác định đường tiếp tuyến cho phép xác định hệ số biến thiên $-k[Na_2WO_4]_o$ 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 1.

$$k = A.e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

Với mỗi nhiệt độ khác nhau, phản ứng epoxy hóa diễn ra với các hằng số tốc độ cũng khác nhau. Mối quan hệ giữa $\ln k$ và $1/T$ với các

số liệu thực nghiệm của phản ứng epoxy hóa trình bày trên hình 4.

Từ hình 4 nhận thấy, với ba cặp số liệu thực nghiệm của $\ln k$ và $1/T$ đã xác định được đường thẳng biểu diễn mối quan hệ giữa chúng với hệ số biến thiên $\frac{E_a}{-R}$ là -5323,6. Từ hệ số biến thiên dễ dàng tính được năng lượng hoạt hóa của phản ứng $E_a = 44260 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ hay $44,26 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($10,57 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Kết quả này cho thấy phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành bằng hệ xúc tác trên cơ sở muối wolfram có năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn so với phản ứng epoxy hóa dầu hạt cotton ($11,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [7], dầu mahua ($14,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [8] và dầu palm olein metyl este hóa ($15,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [9].

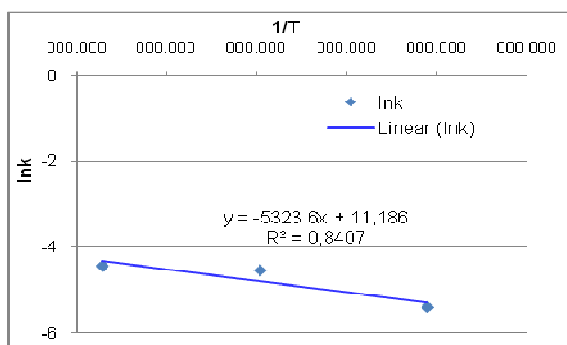
Entanpy hoạt hóa (ΔH), năng lượng hoạt hóa tự do (ΔF) và entropy hoạt hóa (ΔS) được tính theo công thức (5), (6), (7) [7, 8]. Kết quả thực nghiệm với ba phản ứng epoxy hóa thực hiện ở ba nhiệt độ trình bày trên bảng 1.

$$\Delta H = E_a - RT \quad (5)$$

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (7)$$

N : số Avogadro, h : hằng số Planck



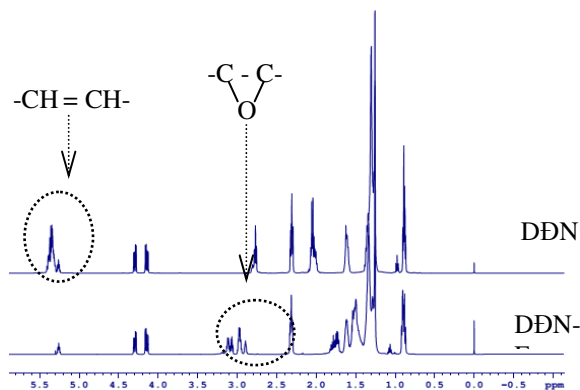
Hình 4. Mối quan hệ giữa $\ln k$ và $1/T$.

Kết quả thực nghiệm về tính chất nhiệt động cho thấy entanpy hoạt hóa ΔH dương nên bản chất của phản ứng epoxy hóa là phản ứng thu nhiệt và hiệu suất epoxy hóa sẽ tăng cùng với sự tăng nhiệt độ. Mặt khác, do năng lượng hoạt hóa tự do ΔF dương nên phản ứng nghịch

sẽ diễn ra và nhiệt độ càng tăng, ΔF sẽ càng dương hơn, càng tạo điều kiện cho phản ứng nghịch nên sẽ làm giảm hiệu quả epoxy hóa. Vì vậy, với một hệ xúc tác nhất định, tồn tại một nhiệt độ mà tại đó sẽ cân bằng được cả phản ứng thuận và phản ứng nghịch và hiệu quả của quá trình epoxy hóa là cao nhất. Với kết quả thực nghiệm nhận được khi nhiệt độ phản ứng tăng từ 50°C đến 60°C hiệu suất epoxy hóa tăng và sẽ tiếp tục tăng nhẹ nếu nhiệt độ tăng tiếp tới 70°C . Tuy nhiên, khi thực hiện ở nhiệt độ này và đặc biệt sau 1 giờ phản ứng thì hiện tượng mở vòng epoxy diễn ra với tốc độ lớn hơn tốc độ hình thành vòng và hiệu suất epoxy hóa khi đó giảm (hình 1). Vì vậy, 60°C có thể được cho là nhiệt độ phù hợp để tiến hành phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành khi sử dụng xúc tác trên cơ sở muối wolfram.

3.3. Nghiên cứu phản ứng epoxy hóa dầu đậu nành bằng phân tích cộng hưởng từ hạt nhân

Tiến hành epoxy hóa dầu đậu nành tại 60°C trong thời gian 1 giờ, sản phẩm sau khi rửa sạch và sấy khô tiến hành phân tích cộng hưởng từ hạt nhân H-NMR. Kết quả phân tích phổ được trình bày trên hình 5. Vị trí pic và proton tương ứng được trình bày ở bảng 2.



Hình 5. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của dầu đậu nành (DĐN) và dầu đậu nành epoxy hóa (DĐN-E).

Từ bảng 2 nhận thấy, pic tại vị trí 0,8-1 ppm đặc trưng cho proton của nhóm $-\text{CH}_3$, pic tại vị trí 1,2-1,4 ppm đặc trưng cho proton của nhóm $-\text{CH}_2-$, pic tại 1,6 ppm đặc trưng cho proton của

nhóm $\beta\text{-CH}_2\text{-(C=O)O-}$ và pic tại 2,3 ppm đặc trưng cho proton của nhóm $\alpha\text{-CH}_2\text{-(C=O)O-}$. Tất cả các pic này đều có mặt trong cả hai phổ H-NMR của DĐN và DĐN-E và các pic này đều đặc trưng cho các proton không bị thay đổi trong quá trình epoxy hóa chuyển DĐN thành DĐN-E ngoại trừ pic tại vị trí 1,2-1,4 ppm bởi vì trong quá trình epoxy hóa proton của nhóm -CH= cũng sẽ chuyển thành proton của nhóm $\text{-CH}_2\text{-}$ và sẽ góp phần vào vị trí pic này. Các pic đặc trưng cho các proton không bị thay đổi trong quá trình epoxy hóa này sẽ được dùng làm các pic chuẩn để xác định hiệu suất epoxy hóa và độ chuyển hóa nối đôi của quá trình epoxy hóa [3,5].

Trên phổ H-NMR của DĐN pic tại vị trí 2,0 ppm và 2,7-2,8 ppm lần lượt đặc trưng cho proton của nhóm $\text{-CH}_2\text{-}$ bên cạnh cacbon nối

đôi và ở giữa hai cacbon nối đôi. Trong quá trình epoxy hóa nối đôi trong DĐN chuyển thành nhóm epoxy và các proton này sẽ lần lượt chuyển thành các proton của nhóm $\text{-CH}_2\text{-}$ bên cạnh nhóm epoxy hoặc xen giữa hai nhóm epoxy. Chính vì vậy, pic tại vị trí 2,0 ppm và 2,7-2,8 ppm sẽ không xuất hiện trong phổ H-NMR của DĐN-E nhưng lại xuất hiện pic mới tại vị trí 1,4-1,5 ppm và 1,7 ppm.

Pic tại vị trí 5,3-5,4 ppm đặc trưng cho proton của liên kết đôi -CH=CH- , pic này rõ nét trên phổ H-NMR của DĐN và còn lại không đáng kể trên phổ H-NMR của DĐN-E. Ngược lại, pic tại vị trí 2,9-3,2 ppm đặc trưng cho proton của nhóm epoxy, pic này không có mặt trong phổ H-NMR của DĐN nhưng lại tồn tại rõ nét trên phổ H-NMR của DĐN-E.

Bảng 2. Pic hấp thụ proton trên phổ 1H-NMR của dầu đậu nành và dầu đậu nành epoxy hóa

Proton	Vị trí, ppm	Diện tích pic	
		DĐN	DĐN-E
-CH_3	0,8-1	8,039	4,180
$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$	1,2-1,4	50,761	21,570
$\text{-CH}_2\text{-epoxy-CH}_2\text{-epoxy-CH}_2\text{-}$	1,4-1,5	-	9,176
$\beta\text{-CH}_2\text{-(C=O)O-}$	1,6	6,837	3,356
$\text{-epoxy-CH}_2\text{-epoxy-}$	1,7	-	2,716
$\text{-CH}_2\text{-CH=CH-}$	2,0	9,812	-
$\alpha\text{-CH}_2\text{-(C=O)O-}$	2,3	6,066	3,076
$\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH=CH-}$	2,7-2,8	4,159	-
-epoxy-	2,9-3,2	-	4,290
$\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$	4,1-4,3	4,024	2,027
-CH=CH-	5,3-5,4	9,881	0,504

Số liên kết đôi (U) trên một triglyxerit được tính theo công thức (8), trong đó, A_{proton} là diện tích trên một proton trên một phân tử và được tính theo công thức (9) với p là số proton có trong các nhóm chuẩn [5].

$$U = \frac{1}{2} \left(\frac{A_{5,3-5,4\text{ppm}}}{A_{\text{proton}}} - 1 \right) \quad (8)$$

$$A_{\text{proton}} = \frac{A_{\text{chuan}}}{p} \quad (9)$$

Số nhóm epoxy (E_p) trên một triglyxerit được tính theo công thức (10) [5].

$$E_p = \frac{A_{2,9-3,2\text{ppm}}}{2 \cdot A_{\text{proton}}} \quad (10)$$

Từ diện tích pic (bảng 2) sử dụng các công thức (8), (9), (10) tính được số liên kết đôi trên một đơn vị triglyxerit trong dầu đậu nành (U_o) và dầu đậu nành epoxy hóa (U) và số nhóm epoxy của dầu đậu nành epoxy hóa trên một triglyxerit từ đó sẽ tính hiệu suất epoxy hóa (E

= $100E_p/U_o$), hiệu suất chuyển hóa nối đôi ($I = 100(U_o-U)/U_o$) và độ chọn lọc xúc tác (E/I). Kết quả tính toán trình bày trên bảng 3.

Bảng 3. Hiệu suất epoxy hóa, chuyển hóa nối đôi và độ chọn lọc xúc tác tính theo hai phương pháp

	Proton	E, %	I, %	E/I
Pic chuẩn	-CH ₃	92,4	99,15	0,93
	α -CH ₂ -(C=O)-O-	96,03	100,19	0,96
	β -CH ₂ -(C=O)-O-	100,67	101,30	0,99
	-CH ₂ -CH-CH ₂ -	96,61	100,06	0,96
	Chuẩn độ ASTM	88,91	94,27	0,94

Phổ H-NMR trên hình 5 cho thấy mặc dù không còn rõ nét nhưng vẫn tồn tại pic tại vị trí 5,3-5,4 đặc trưng cho proton của cacbon liên kết đôi điều đó chứng tỏ vẫn còn liên kết đôi chưa bị chuyển hóa vì vậy hiệu suất chuyển hóa nối đôi không thể đạt đến 100%. Tuy nhiên, từ bảng 3 nhận thấy hiệu suất chuyển hóa nối đôi tính theo các pic chuẩn khác nhau sẽ khác nhau và nhỏ nhất khi tính với pic chuẩn -CH₃ là 99,15% (sai lệch +5,2% so với kết quả chuẩn độ) còn lại đều lớn hơn 100% với sai lệch lớn nhất so với kết quả chuẩn độ là +7,5%.

Hiệu suất chuyển hóa nối đôi đã không thể vượt quá 100% thì hiệu suất epoxy hóa càng không thể vượt quá 100%. Nhưng trên bảng 3 khi sử dụng pic chuẩn β -CH₂-(C=O)-O- thì hiệu suất epoxy hóa lên tới 100,67% sai lệch tới +13,2% so với kết quả chuẩn độ. Sai lệch ít nhất +3,9% khi sử dụng pic chuẩn -CH₃.

Độ chọn lọc xúc tác tính theo các pic chuẩn sai lệch không vượt quá +5,3% so với kết quả chuẩn độ. Pic chuẩn -CH₃ cho cả hiệu suất epoxy hóa và hiệu suất chuyển hóa nối đôi sai lệch ít nhất so với kết quả chuẩn độ và tương ứng độ chọn lọc xúc tác cũng có mức độ sai lệch ít nhất so với kết quả chuẩn độ. Ngược lại, pic chuẩn β -CH₂-(C=O)-O- cho cả hiệu suất epoxy hóa và hiệu suất chuyển hóa nối đôi có độ sai lệch lớn nhất so với kết quả chuẩn độ và độ chọn lọc xúc tác cũng cho độ sai lệch lớn nhất so với kết quả chuẩn độ.

Như vậy, so với phương pháp chuẩn độ hóa học, phương pháp định lượng bằng H-NMR

thông qua việc xác định số lượng nối đôi hay số lượng nhóm epoxy trên một triglyxerit cho độ chính xác thấp hơn so với phương pháp chuẩn độ hóa học. Đây cũng có thể là một trong những lý do mà các phương pháp phân tích hiện đại tuy rất phát triển nhưng phương pháp truyền thống - chuẩn độ hóa học - vẫn hay được sử dụng trong phân tích hóa học.

4. Kết luận

Bằng việc thay đổi nhiệt độ quá trình epoxy hóa, đã xác định được các tính chất nhiệt động học của phản ứng với hằng số tốc độ phản ứng k thay đổi từ $0,45 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ tới $1,16 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, năng lượng hoạt hóa của phản ứng E_a là $44,26 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Giá trị entanpy hoạt hóa ΔH dương cho thấy đây là phản ứng tỏa nhiệt nhưng năng lượng hoạt hóa tự do ΔF cũng dương nên sẽ tồn tại một nhiệt độ mà tại đó quá trình epoxy đạt hiệu quả nhất. Các kết quả thực nghiệm đã chỉ ra 60°C là nhiệt độ phù hợp nhất cho quá trình epoxy hóa dầu đậu nành với hiệu suất chuyển hóa nối đôi đạt 91%, hiệu suất epoxy hóa đạt 87,66% và độ chọn lọc xúc tác đạt 0,96. Sản phẩm epoxy hóa dầu đậu nành khi đó có hàm lượng nhóm oxiran đạt 6,68%. Phân tích cộng hưởng từ hạt nhân cho thấy rõ sự biến đổi cấu trúc trong quá trình epoxy hóa dầu đậu nành thành dầu đậu nành epoxy hóa.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ bởi PTN Trọng điểm Vật liệu Polyme & Compozit, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

- [1] 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 Hóa Học, 53(4), (2015) 515
- [2] Nguyễn Thị Thủy, Vũ Minh Đức, Michiel Vrijssen, Nguyễn Thanh Liêm, Investigation of

- the impact of the reaction conditions on the epoxydation of refined sunflower oil using a sodium tungstate dehydrate catalyst, *Tap Chí Hóa Học*, 53(6e3), (2015) 29
- [3] Alejandrina Campanella, John J. La Scala, R. P. Wool, Fatty Acid-Based Comonomers as Styrene Replacements in Soybean and Castor Oil-Based Thermosetting Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 119, (2011) 1000
- [4] Frank D. Gunstone, The Study of Natural Epoxy Oils and Epoxidized Vegetable Oils by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70(11), (1993) 1139
- [5] P. Saithai, J. Lecomete, E. Dubreucp, V. Tanrattanakul, Effect of Different Epoxidation Methods of Soybean Oil on the Characteristics of Acrylated Epoxidized Soybean Oil-co-poly(methyl methacrylate) Copolymer, *eXPRESS Polymer Letters*, 7(11), (2013) 910
- [6] Mohamed Tahar Benaniba, Naima Belhaneche-Bensemra, Georges Gelbard, Kinetic of Tungsten-catalyzed Sunflower Oil Epoxidation Studied by ^1H NMR, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 109, (2007) 1186
- [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
- [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
- [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), (1992) 347

Thermodynamics Study of Epoxidation of Soy Bean Oil Using Tungstate-based Catalyst

Nguyễn Thị Thủy, Vũ Minh Đức, Nguyễn Thanh Liêm

*Polymer Centre, Hanoi University of Science and Technology,
1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam*

Abstract: The kinetics of epoxidation of soybean oil using tungstate-based catalyst was studied. It was possible to obtain up to 91% of conversion, 87.66% of yield and 0.96 of selectivity. The product of epoxidation carried out at 60°C in 1 hour possesses an oxirane content of 6.68%. The epoxidation rate constants (k) with different temperatures were in the range of $0.45 \div 1.16 \times 10^{-2} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ and the activation energy (E_a) was calculated as $44.26 \text{ KJ.mol}^{-1}$. Some thermodynamic parameters such as enthalpy (ΔH), entropy (ΔS), and free energy of activation (ΔF) were determined. Both the enthalpy and free energy of activation are positive and the entropy is negative. Moreover, the change of structure of soy bean oil in epoxidation was also investigated by using nuclear magnetic resonance (NMR).

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