

Nghiên cứu chế tạo hệ xúc tác Zn,P/Al₂O₃ để etyl este hóa một số mỡ động vật và đánh giá thành phần axit béo không thay thế bằng GC-MS

Bùi Thị Thanh Hà

Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Khoa Hóa học
Luận văn ThS Chuyên ngành : Hóa hữu cơ; Mã số: 60 44 27
Người hướng dẫn: PGS.TS.Trần Thị Như Mai
Năm bảo vệ: 2011

Abstract: Giới thiệu tổng quan về axit béo không thay thế, vật liệu xúc tác cho quá trình este hóa. Nghiên cứu thực nghiệm: Tổng hợp vật liệu γ -Al₂O₃; tổng hợp vật liệu Zn,P/ γ -Al₂O₃; các phương pháp vật lý đặc trưng (phương pháp nhiễu xạ Rownghen(X-ray Difracion-XRD), phương pháp tán xạ điện tử EDS, phương pháp xác định diện tích bề mặt –BET đơn điểm, ...); phản ứng este hóa một số mỡ động vật sử dụng xúc tác phân tán kim loại đã điều chế. Đưa ra kết quả: Kết quả tổng hợp và đặc trưng vật liệu γ -Al₂O₃ và Zn,P/ γ -Al₂O₃, nghiên cứu phản ứng este hóa một số mỡ động vật với xúc tác Zn,P/Al₂O₃.

Keywords: Hóa hữu cơ; Mỡ động vật; Axit béo; Hệ xúc tác

Content

Từ đầu thế kỷ 20 thế giới đã biết đến các hoạt chất cần thiết cho sự phát triển và sức khỏe của con người từ mỡ sinh vật biển và dầu thực vật, đặc biệt là các axit béo không thay thế omega-3,6, nhưng đến những năm 90 của thế kỷ này thì những lợi ích đối với sức khỏe của chúng mới được nghiên cứu rộng rãi và đạt được nhiều thành tựu. Thành phần DHA, EPA, là các dẫn xuất omega 3, có thể được tìm thấy trong các loại cá giàu chất béo và dầu cá. Các loại tiền axit béo của omega 6 nằm chủ yếu trong dầu thực vật như hoa hướng dương hoặc ngô. Lượng axit béo omega-3 cao làm giảm lượng triglycerit, nhịp tim, huyết áp và bệnh xơ vữa động mạch. Các dạng mới do etyl este hóa các axit béo omega-3, chẳng hạn như E-EPA và các hỗn hợp giữa E-EPA và E-DHA, thu hút sự chú ý của các nhà nghiên cứu do có khả năng tinh chế cao và có hiệu quả hơn những axit béo omega-3 thông thường. Các dạng mới này có thể được tổng

hợp bằng cách etyl hóa các loại mỡ chứa omega 3,6 với xúc tác dị thể là axit rắn biến tính kim loại,

Dựa trên những kết quả nghiên cứu đó, trong luận văn “Nghiên cứu chế tạo hệ xúc tác Zn,P/Al₂O₃ để etyl este hóa một số mỡ động vật và đánh giá thành phần axit béo không thay thế bằng GC-MS” đã tổng hợp được vật liệu γ -Al₂O₃ sau đó biến tính vật liệu này bằng các kim loại Zn, P để làm xúc tác cho phản ứng este chéo hóa một số mỡ gà và mỡ cá.

Bằng phương pháp nhiễu xạ tia X cho thấy vật liệu nền Al₂O₃ có dạng cấu trúc gamma có sự xuất hiện của các tinh thể nano. Khi biến tính vật liệu nền này bằng các kim loại Zn, P thì độ tinh thể của vật liệu bị giảm xuống.

Với vai trò là xúc tác cho quá trình este chéo hóa một số mỡ động vật thì vật liệu tổng hợp được ở trên phải có diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp phù hợp. Bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp N₂, vật liệu Zn,P/Al₂O₃ cho thấy có diện tích bề mặt lớn, kích thước lỗ xốp phân bố rộng ở các trạng thái vi mao quản, mao quản trung bình và mao quản lớn. Thành phần nguyên tố của vật liệu trên được phân tích bằng phương pháp phân tích nguyên tố EDS. Kết quả 3 lần đo EDS đều xấp xỉ nhau chứng tỏ các kim loại Zn, P được phân tán đều trong vật liệu nền.

Tính axit của vật liệu được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp NH₃ theo chương trình nhiệt độ (TPD). Kết quả cho thấy vật liệu nền có tính axit và khi biến tính thêm kim loại, vật liệu trở thành xúc tác có tính axit mạnh ở nhiệt độ thấp, có khả năng làm xúc tác cho những quá trình chuyển hóa các phân tử hữu cơ trong điều kiện êm dịu, ví dụ như quá trình este chéo hóa dầu, mỡ động, thực vật.

Quá trình etyl este hóa sử dụng xúc tác Zn,P/Al₂O₃ được thực hiện với hai loại mỡ gà là mỡ gà ta và mỡ gà công nghiệp, hai loại mỡ cá là mỡ cá quả và mỡ cá trắm. Kết quả sản phẩm và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phản ứng được đánh giá bằng hiện tượng tạo nhũ sau phản ứng và GC-MS.

Tỉ lệ etanol:dầu ảnh hưởng rất nhiều đến sự hình thành các sản phẩm este hóa. Khi tăng lượng etanol lên sẽ làm hiện tượng tạo nhũ giảm đi, các axit được chuyển sang dạng este một cách triệt để hơn. Lượng etanol nhiều cũng làm giảm nhiệt độ phản ứng xuống do etanol có nhiệt độ sôi thấp. Và tỉ lệ etanol:dầu phù hợp là 15:1.

Nhiệt độ cũng ảnh hưởng đến các phản ứng phụ của quá trình este hóa. Với mỡ gà công nghiệp, khi phản ứng tiến hành ở nhiệt độ 800C thì sẽ xuất hiện thêm một số sản phẩm đóng vòng khác so với phản ứng tiến hành ở 500C do hiện tượng đóng vòng mạch Cacbon ở nhiệt độ cao. Như vậy nhiệt độ phản ứng phù hợp là 500C.

Phản ứng este chéo hóa là một phản ứng thuận nghịch. Nếu thời gian phản ứng quá ngắn (6 giờ và 8 giờ) sẽ gây ra hiện tượng tạo nhũ do các axit béo trong mỡ cá quả chưa được chuyển hết thành dạng este. Khi tăng thời gian phản ứng lên 10 giờ và 12 giờ thì gần như không thấy tạo nhũ nữa. Khi đánh giá sản phẩm phản ứng ở hai thời gian 10 giờ và 12 giờ bằng GC-MS, có thể thấy với thời gian phản ứng là 12 giờ thì sẽ phát hiện được thêm các thành phần omega-3 quan trọng, do các thành phần này được tách khỏi nhau tốt hơn so với thời gian 10 giờ.

Với việc bước đầu xác định được điều kiện phản ứng tối ưu là tỉ lệ etanol:dầu là 15:1, nhiệt độ phản ứng 500C, thời gian phản ứng 12 giờ, chúng tôi thực hiện thêm các phản ứng etyl este hóa với mỡ gà ta và mỡ cá trắm. Kết quả chung cho thấy mỡ gà và mỡ cá đều chứa các omega 3,6 nhưng trong mỡ cá các loại omega 3,6 nhiều hơn và quan trọng hơn. Đặc biệt là EPA chỉ thấy xuất hiện trong mỡ cá quả trong 4 loại mỡ mà chúng tôi nghiên cứu.

References

1. Man Kee Lam, Keat Teong Lee, Abdul Rahman Mohamed (2010), “Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel”, *A review Biotechnology Advances*, 28, pp. 500-518.
2. Sonntag (1979), “Reactions of fats and fatty acids”, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 1, pp. 99.
3. I.C.P. Fortes, P.J. Baugh (2004), “Pyrolysis-GC/MS studies of vegetable oils from Macauba fruit”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, pp. 103-111.
4. K.D. Maher, D.C. Bressler (2007), “Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals”, *Bioresource Technology*, 98, pp. 2351-2368.
5. W. Xie, Z. Yang (2007), “Ba-ZnO catalysts for soybean oil transesterification. *Catalysis Letters*”, 117, pp. 159-165.
6. Ulf Schuchardt, Ricardo Sercheli, Rogério Matheus Vargas (1997), “Transesterification of Vegetable Oils”, *A Review. J. Braz. Chem. Soc*, 9, pp. 199-210.
7. Demirbas (2009), “A. Political, economic and environmental impacts of biofuels”, *A review. Applied Energy*, 86, pp. 108-117.

8. A. Stanislaus, M. Absi-Halabi and K. Al-Dolama (1988), "Effect of Phosphorus on the Acidity of γ -Alumina and on the Thermal Stability of γ -Alumina Supported Nickel-Molybdenum Hydrotreating Catalysts", *Applied Catalysis*, 39, pp. 239-253.
9. M. Tiitta¹, E. Nykänen, P. Soininen, L. Niinistö, M. Leskela, and R. Lappalainen (1998), "Preparation and characterization of phosphorus-doped aluminum oxide thin films", *Materials Research Bulletin*, 33(9), pp. 1315–1323.
10. Jun Wang, Yanhong Wang, Jing Wen, Meiqing Shen, Wulin Wang (2009), "Effect of phosphorus introduction strategy on the surface texture and structure of modified alumina", *Microporous and Mesoporous Materials*, 121, pp.208–218.
11. N. Dizge, C. Aydiner, D.Y. Imer, M. Bayramoglu, A. Tanriseven, B. Keskinler (2009), "Biodiesel production from sunflower, soybean, and waste cooking oils by transesterification using lipase immobilized onto a novel microporous polymer", *Bioresource Technology*, 100, pp. 1983-1991.
12. V. Sivozhelezova, D. Bruzzeseb, L. Pastorinoa, E. Pechkova, C. Nicolini (2009), "Increase of catalytic activity of lipase towards olive oil by Langmuir-film immobilization of lipase", *Enzyme and Microbial Technology*, 44, pp. 72-76.
13. H. Habazaki, X. Zhou, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood (1997), "Incorporation and mobility of zinc ions in anodic alumina films", *Thin solid films*, 292, pp. 150-155.
14. T.F. Dossin, M.-F. Reyniers, R.J. Berger, G.B. Marin (2006), "Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production", *Applied Catalysis*, 67, pp. 136-148.
15. Joo Hyun Kim, Kyeong Youl Jung, Kyun Young Park, Sung Baek Cho (2010), "Characterization of mesoporous alumina particles prepared by spray pyrolysis of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ precursor: Effect of CTAB and urea", *Microporous and Mesoporous Materials*, 128, pp.85–90.
16. Maria I.F. Macedo (2004), "Sol-Gel Synthesis of Transparent Alumina Gel and Pure Gamma Alumina by Urea Hydrolysis of Aluminum Nitrate", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 30, 135–140.
17. Joyce D'Souza, N. Nagarazu (2006), "Catalytic activity of anion-modified zirconia, alumina and silica in the esterification of benzyl alcohol with acetic acid", *Indian Journal of Chemical Technology*, 13, pp. 605-613.
18. M.L. Guzmán-Castillo, E. López-Salinas, J.J. Fripiat, J. Sánchez-Valente, F. Hernández-Beltrán, A. Rodríguez-Hernández, và J. Navarrete-Bolaños (2003),

“Active sulfated alumina catalysts obtained by hydrothermal treatment”, *Journal of Catalysis*, 220, pp. 317–325.

19. Kerstin Scheurell, Gudrun Scholz, Erhard Kemnitz (2007), “Structural study of VO_x doped aluminium fluoride and aluminium oxide catalysts”, *Journal of Solid State Chemistry*, 180, pp. 749–758.

20. W.M. de Azevedo, D.D. de Carvalho, H.J. Khoury, E.A. de Vasconcelos, E.F. da Silva Jr (2004), “Spectroscopic characteristics of doped nanoporous aluminum oxide”, *Materials Science and Engineering B*, 112, pp. 171–174.

21. Donghong Yin, Liangsheng Qin, Jianfu Liu, Chengyong Li, Yong Jin (2005), “Gold nanoparticles deposited on mesoporous alumina for epoxidation of styrene: Effects of the surface basicity of the supports”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240, pp. 40–48.

22. W.M. de Azevedo, D.D. de Carvalho, E.A. de Vasconcelos, E.F. da Silva Jr (2004), “Photoluminescence characteristics of rare earth-doped nanoporous aluminum oxide”, *Applied Surface Science*, 234, pp. 457–461.

23. Zhao Ruihong, Guo Fen, Hu Yongqi, Zhao Huanqi (2006), “Self-assembly synthesis of organized mesoporous alumina by precipitation method in aqueous solution”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, pp. 212–216.

24. Kevin C. Leonard, Jamie R. Genthe, Jennifer L. Sanfilippo, Walter A. Zeltner, Marc A. Anderson (2009), “Synthesis and characterization of asymmetric electrochemical capacitive deionization materials using nanoporous silicon dioxide and magnesium doped aluminum oxide”, *Electrochimica Acta*, 54, pp. 5286–5291.

25. G. Hirata, N. Perea, M. Tejada, J.A. Gonzalez-Ortega, J. McKittrick (2005), “Luminescence study in Eu-doped aluminum oxide phosphors”, *Optical Materials*, 27, pp. 1311–1315.

26. J.M. Garcí'a-Garcí'a, M.E. Pe´rez-Bernal, R.J. Ruano-Casero, V. Rives (2007), “Chromium and yttrium-doped magnesium aluminum oxides prepared from layered double hydroxides”, *Solid State Sciences*, 9, pp. 1115–1125.

27. K. Matsunaga, A. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Ikuhar (2004), “Theoretical study of defect structures in pure and titanium-doped alumina”, *Solid State Ionics*, 172, pp. 155–158.

28. Atsushi Odaka, Tomohiro Yamaguchi, Masahiro Hida, Seiichi Taruta, Kunio Kitajima (2009), “Fabrication of submicron alumina ceramics by pulse electric current

sintering using M²⁺ (M = Mg, Ca, Ni)-doped alumina nanopowders”, *Ceramics International*, 35, pp. 1845–1850.

29. A. Bataille, A. Addad, J. Crampon, R. Duclos (2005), “Deformation behaviour of iron-doped alumina”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, pp. 857–862.

30. T. Hernández, C. Bautista, P. Martín (2005), “Synthesis and thermal evolution of Mn-doped alumina nanoparticles by homogeneous precipitation with urea”, *Materials Chemistry and Physics*, 92, pp. 366–372.

31. Takashi Oikawa, Yoichi Masui, Tsunehiro Tanaka, Yoshiki Chujo, Makoto Onaka (2007), “Lewis acid-modified mesoporous alumina: A new catalyst carrier for methyltrioxorhenium in metathesis of olefins bearing functional groups”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, pp. 554–561.

32. Tian-Dan Chen, Lin Wang, Hang-Rong Chen, Jian-Lin Shi (2001), “Synthesis and microstructure of boron-doped alumina membranes prepared by the sol–gel method”, *Materials Letters*, 50, pp. 353–357.

33. J. Aguado, J.M. Escola, M.C. Castro, B. Paredes (2005), “Sol-gel synthesis of mesostructured γ -alumina templated by cationic surfactants”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83, pp.181-192.

34. Tien-syh Yang, Tsong-huei Chang, Chuin-tih Yeh (1997), “Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 115, pp.339-346.

35. E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin (2005), “Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering*”, *Chemistry Research*, 44, pp.5353-5363.

36. Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim (2009), “Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques”, A review. *Fuel Processing Technology*, 90(12), pp.1502-1514.

37. J. Aguado, J.M. Escola, M.C. Castro (2010), “Influence of the thermal treatment upon the textural properties of sol-gel mesoporous γ -alumina synthesized with cationic surfactants”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 128, pp.48-55.