

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG TỔNG HỢP ISOBUTYL PROPIONATE

MAI THANH PHONG, TRẦN DUY HẢI

1. MỞ ĐẦU

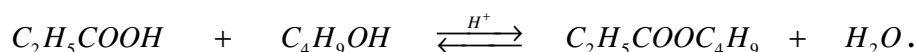
Những chất tạo mùi thường là các chất thuộc họ ancol, ester, ether, lacton, ... Các sản phẩm ester có nhiều mùi khác nhau như mùi chuối, mùi táo, mùi lê, ... Với mùi rượu rum đặc trưng, Isobutyl propionate ($C_2H_5COOC_4H_9$) thuộc nhóm chất định mùi cho một số loại thức uống, bánh kẹo [5, 6]. Isobutyl propionate là một chất bền ở điều kiện thường, trong suốt không màu, không tan trong nước. Khi isobutyl propionate có lẫn isobutanol thì hỗn hợp này mang mùi chuối đặc trưng. Do đó, để có thể dùng isobutyl propionate làm chất định mùi thì isobutyl propionate không được lẫn isobutanol.

Cho tới nay, có rất nhiều công trình công bố về việc nghiên cứu động học phản ứng ester hoá. Tuy nhiên, việc nghiên cứu động học phản ứng ester hoá giữa axit propionic và isobutanol thì rất ít thấy. Đặc biệt ở Việt Nam chưa có công trình nghiên cứu nào về vấn đề này. Vì vậy việc nghiên cứu động học của phản ứng giữa axit propionic và isobutanol là cần thiết.

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

2.1. Động học của phản ứng

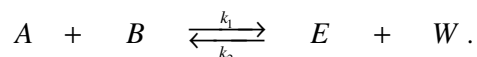
Isobutyl propionate là sản phẩm của phản ứng ester hoá giữa axit propionic và Isobutanol theo phương trình phản ứng sau:



Ở điều kiện thường, phản ứng này xảy ra rất chậm. Do đó, người ta cần phải dùng thêm xúc tác để tăng tốc độ phản ứng. Xúc tác dùng trong phản ứng này có thể là xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể. Xúc tác đồng thể như axit sulfuric đặc, axit clohidric đặc hoặc axit p-toluene sulfonic. Xúc tác dị thể như nhựa trao đổi ion, zeolite hoặc đất sét hoạt tính [5].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát phản ứng trên xúc tác H_2SO_4 đặc.

Phương trình phản ứng trong dung dịch có dạng:



Phản ứng được thực hiện trong thiết bị phản ứng khuấy trộn gián đoạn dạng hình cầu. Giả thiết thể tích dung dịch phản ứng không đổi theo thời gian, phương trình cân bằng vật chất cho từng cấu tử trong thiết bị phản ứng gián đoạn được thiết lập như sau [2]:

$$\begin{aligned}
-\frac{dC_A}{dt} &= k_1 C_A C_B - k_2 C_E C_W \\
-\frac{dC_B}{dt} &= k_1 C_A C_B - k_2 C_E C_W \\
\frac{dC_E}{dt} &= k_1 C_A C_B - k_2 C_E C_W \\
\frac{dC_W}{dt} &= k_1 C_A C_B - k_2 C_E C_W
\end{aligned} \tag{1}$$

trong đó C_A , C_B , C_E và C_W tương ứng là nồng độ mol/l của axit propionic, Isobutanol, Isobutyl propionate và nước; k_1 , k_2 : hằng số tốc độ phản ứng thuận và nghịch, $\text{l.mol}^{-1}\text{ph}^{-1}$; t : thời gian phản ứng, ph.

Hằng số cân bằng của phản ứng được xác định theo công thức:

$$K = \frac{C_E^* \cdot C_W^*}{C_A^* \cdot C_B^*} = \frac{k_1}{k_2} \tag{2}$$

trong đó C_A^* , C_B^* , C_E^* và C_W^* lần lượt là nồng độ mol/l của axit propionic, Isobutanol, Isobutyl propionate và nước khi phản ứng đạt cân bằng.

Sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên hằng số tốc độ phản ứng được thể hiện qua phương trình Arrhenius:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{3}$$

trong đó E_a : năng lượng hoạt hoá của phản ứng, J/mol; T : nhiệt độ phản ứng, K; k_0 : hằng số nhiệt của phản ứng, $\text{l.mol}^{-1}\text{ph}^{-1}$; R : hằng số khí; $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

2.2. Phương pháp xác định hằng số tốc độ phản ứng

Về mặt lí thuyết, sự biến đổi nồng độ của các chất theo thời gian trong dung dịch phản ứng $[C_{it}(t)]$ có thể được xác định bằng cách giải hệ phương trình vi phân (1). Mặt khác, sự biến đổi đó cũng có thể được xác định từ thực nghiệm $[C_{im}(t)]$. Hằng số tốc độ phản ứng được xác định bằng cách so sánh giữa giá trị nồng độ chất phản ứng tính toán được từ việc giải hệ phương trình vi phân (1) với giá trị nồng độ chất phản ứng xác định từ thực nghiệm. Do đó, hàm mục tiêu đặt ra là

$$f = \sum_{i=1}^n (C_{it} - C_{im})^2 \tag{4}$$

trong đó, C_{it} là nồng độ tính toán của isobutyl propionate có được từ việc giải hệ phương trình (1) khi k_1 có giá trị bất kì; C_{im} là nồng độ isobutyl propionate đo được từ thực nghiệm.

Hằng số k_1 tìm được phải thoả mãn hàm mục tiêu f có giá trị nhỏ nhất. Quá trình tính toán và tối ưu hoá này được thực hiện bằng mã chương trình trên nền MATLAB.

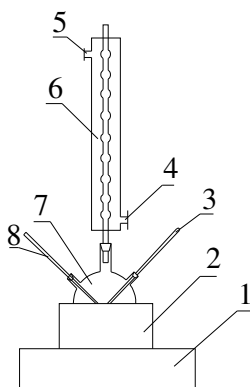
3. THỰC NGHIỆM

3.1. Hoá chất

Axit propionic 99% của Đức, Isobutanol (97%) do Trung Quốc sản xuất. Các hoá chất ở trạng thái lỏng trong điều kiện thường. Xúc tác được dùng là H_2SO_4 đặc 97% do Trung Quốc sản xuất.

3.2. Dụng cụ thí nghiệm

Thiết bị phản ứng là một bình cầu 3 cổ, được khuấy và đun nóng nhờ bếp điện có khuấy từ, trên bình cầu có lắp ống sinh hàn hoàn lưu, nhiệt kế và pipet lấy mẫu. Tiến hành phản ứng, lấy mẫu và điều chỉnh nhiệt độ được thực hiện thủ công.



1-Bếp điện từ; 2-chậu cách thủy; 3-nhiệt kế; 4-cửa vào nước giải nhiệt; 5-cửa ra của nước giải nhiệt; 6-ống sinh hàn; 7-bình cầu phản ứng; 8-pipet lấy mẫu

3.3. Trình tự thí nghiệm

Axit propionic và Isobutanol được lấy theo tỉ lệ ban đầu là 1 mol axit propionic: 2 mol Isobutanol. Trước hết, axit propionic được cho trực tiếp vào bình phản ứng; Isobutanol được cho vào cốc thủy tinh 250 ml và ổn định ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ cần phản ứng khoảng $5^{\circ}C$. Axit sulfuric được cho vào ống đong và giữ ở nhiệt độ cần phản ứng. Khi các nhiệt độ ổn định, cho đồng thời Isobutanol và axit sulfuric vào bình phản ứng thật nhanh. Bắt đầu tính thời gian phản ứng.

Đến thời gian lấy mẫu, dùng pipet 1 ml lấy một ít mẫu từ bình phản ứng cho vào bình định mức 500 ml đã chứa sẵn một lượng dư Na_2CO_3 . Ghi nhận thể tích mẫu lấy ra.

Thêm nước vào bình định mức đến vạch, trộn đều và lấy một ít dung dịch từ bình định mức cho vào cuvet chứa mẫu để chờ phân tích.

3.4. Phương pháp phân tích

Để xác định hàm lượng của các cấu tử, chúng tôi dùng phương pháp sắc kí lỏng cao áp. Máy sắc kí do hãng SHIMADZU của Nhật Bản sản xuất.

Đầu dò:	MODEL	SPD-20A
	CAT. NO.	228-45003-38
	SERIAL NO.	L20134200744 LP
Bơm:	MODEL	DGU-20AE
	CAT. NO.	228-45018-32
	SERIAL NO.	L20254403702 CR
Lò:	MODEL	CTO-20A 230V
	CAT. NO.	228-45009-38AE
	SERIAL NO.	L20204402045 AE

4. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

Phản ứng tổng hợp Isobutyl propionate đã được tiến hành khảo sát ở các nhiệt độ 303, 313 và 323 K. Xúc tác cho phản ứng là H_2SO_4 đặc. Tỷ lệ mol ban đầu của chất phản ứng là 1 axit propionic : 2 isobutanol.

4.1. Hằng số cân bằng phản ứng

Hằng số cân bằng (K) của phản ứng được tính theo công thức (2). Từ kết quả thí nghiệm, giá trị K ở các nhiệt độ khác nhau đã được xác định và trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Giá trị hằng số cân bằng của phản ứng

STT	T [K]	K [-]
1	303	0,637
2	313	1,145
3	323	2,853

Từ số liệu trong bảng 1 cho thấy rằng khi tăng nhiệt độ thì hằng số cân bằng của phản ứng tăng. Điều đó hoàn toàn phù hợp với nguyên lý chuyển dịch cân bằng của Le Chatelier vì phản ứng ester hoá là phản ứng thu nhiệt.

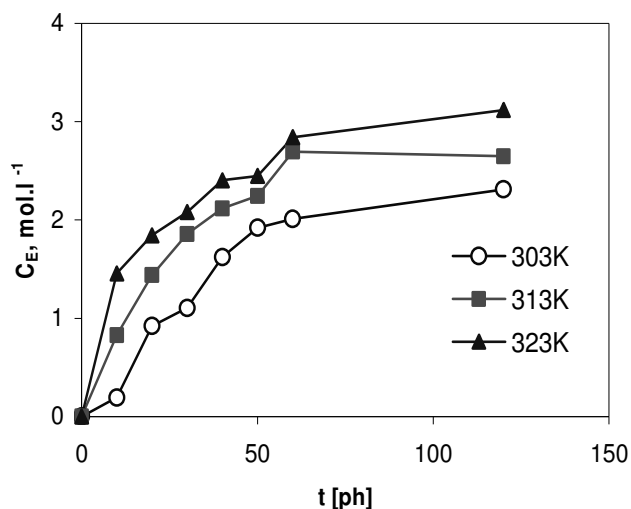
4.2. Động học phản ứng

Sự biến thiên nồng độ của isobutyl propionate theo thời gian đã được xác định bằng thực nghiệm và kết quả được trình bày trong bảng 2 và hình 1.

Bảng 2. Nồng độ isobutyl propionate theo thời gian phản ứng

STT	t [ph]	C_E [mol.l ⁻¹]		
		303K	313K	323K
1	0	0,000	0,000	0,000
2	10	0,193	0,827	1,455
3	20	0,923	1,439	1,844
4	30	1,106	1,858	2,080
5	40	1,622	2,116	2,405
6	50	1,921	2,245	2,447
7	60	2,011	2,696	2,843
8	120	2,310	2,649	3,118

Nồng độ Isobutyl propionate trong bảng 1 được biểu diễn trên một đồ thị như sau:



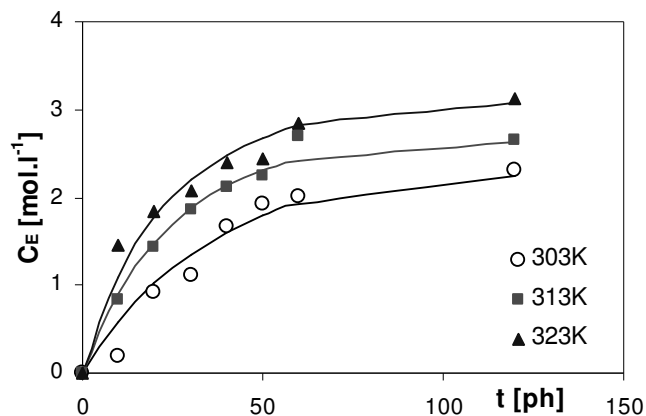
Hình 1. Nồng độ isobutyl propionate theo thời gian trong các phản ứng

Dựa vào số liệu thực nghiệm từ bảng 2 và hình 1 cho thấy khi tăng nhiệt độ, vận tốc phản ứng sẽ tăng và ở cả 3 chế độ nhiệt độ, phản ứng hầu như đạt cân bằng sau khoảng 120 phút phản ứng.

Hằng số tốc độ phản ứng (k_1) được xác định bằng cách so sánh giá trị nồng độ isobutyl propionate xác định từ thực nghiệm và giá trị nồng độ isobutyl propionate tính toán sao cho hàm mục tiêu (4) đạt giá trị nhỏ nhất. Giá trị hằng số tốc độ phản ứng ở 3 nhiệt độ khác nhau đã được xác định và kết quả được trình bày trong bảng 3. Hình 2 biểu diễn sự so sánh giữa giá trị nồng độ isobutyl propionate xác định từ thực nghiệm và tính toán.

Bảng 3. Hằng số tốc độ phản ứng tại các nhiệt độ khác nhau

T [K]	k_1 (l.mol ⁻¹ .ph ⁻¹)	$f_{\min}$
303	0,0022	0,034
313	0,0037	0,013
323	0,0047	0,031

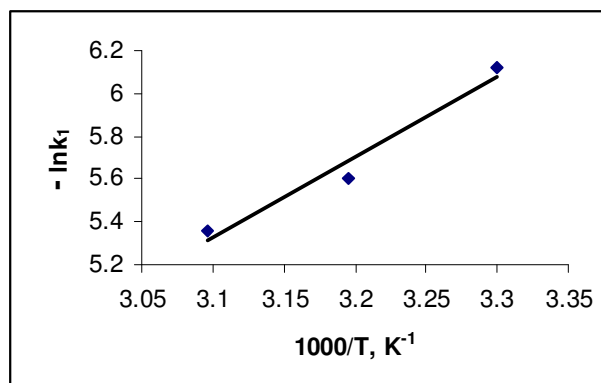


Hình 2. Đồ thị so sánh giữa giá trị nồng độ isobutyl propionate tính toán và giá trị nồng độ isobutyl propionate xác định từ thực nghiệm.

(Đường nét liền biểu diễn giá trị tính toán, các kí hiệu biểu diễn giá trị thực nghiệm)

Từ hình 2 cho thấy rằng giá trị nồng độ isobutyl propionate xác định từ thực nghiệm và tính toán là tương đối giống nhau. Điều đó chứng tỏ rằng hệ phương trình động học (1) là phù hợp và giá trị k_1 đã xác định được là đáng tin cậy.

Hình 3 biểu diễn sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên hằng số tốc độ phản ứng qua phương trình Arrhenius. Năng lượng hoạt hoá của phản ứng ester hoá giữa axit propionic và isobutanol xác định được là 31 kJ/mol.



Hình 3. Biểu diễn sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên hằng số tốc độ phản ứng

5. KẾT LUẬN

Chất định hương Isobutyl propionate đã được tổng hợp bằng phản ứng ester hoá giữa axit propionic và Isobutanol. Phản ứng được tiến hành trong thiết bị phản ứng khuấy trộn gián đoạn dưới xúc tác đồng thể H_2SO_4 đặc. Phương trình động học của phản ứng đã được thiết lập. Hằng số tốc độ phản ứng (k_1) ở 303, 313 và 323K có giá trị tương ứng bằng 0,0022; 0,0037 và 0,0047 $\text{l.mol}^{-1}\text{ph}^{-1}$. Năng lượng hoạt hoá của phản ứng trong khoảng nhiệt độ đã nghiên cứu là 31 kJ/mol.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Thị Việt Hoa, Phan Thanh Sơn Nam - Hoá hữu cơ, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia, 2007.
2. Vũ Bá Minh - Kỹ thuật phản ứng, Tập 4, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia, 2004.
3. Trần Khắc Chương, Mai Hữu Khiêm - Hoá Lí Tập 2, Động hoá học và Xúc tác, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia, 2005.
4. Alime İZCİ, Halit L, Hoşgün - Kinetics of Synthesis of Isobutyl Propionate over Amberlyst-15. 21-3-2007
5. K. L. Williamson, Houghton - The Fragraece of Rum, Isobutyl propionate, 27/6/2006.

SUMMARY

KINETICS OF ESTERIFICATION OF PROPIONIC ACID AND ISOBUTANOL TO PRODUCE ISOBUTYL PROPIONATE

Esterification reaction of propionic acid and isobutanol to produce isobutyl propionate using homogeneous catalyst - H_2SO_4 - was investigated. The experiments were performed in a stirred batch reactor. Initial molar ratio of propionic acid to isobutanol was 1 : 2. In order to analyze the influence of temperature on the reaction rate, reactions at varied temperatures (303, 313 and 323K) were conducted. Kinetic parameters of the reaction were determined. Rate law of the reaction was also established.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 25 tháng 10 năm 2009

Khoa Kỹ thuật hoá học,

Trường Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh.