

NGHIÊN CỨU OXI HÓA ĐIỆN HÓA BUTANOL THÀNH AXIT BUTANOIC

Nguyễn Thị Bích Linh⁽¹⁾, Diệp Khanh⁽²⁾, Đặng Xuân Dự⁽¹⁾

(1) Trường Đại học Sài Gòn, (2) Trường Đại học Bà Rịa Vũng Tàu

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất chuyển hóa butanol thành axit butanoic bằng phương pháp điện phân dòng không đổi. Hiệu quả của quá trình chuyển hóa được đánh giá bằng phương pháp chuẩn độ axit – bazơ và sắc ký lỏng cao áp (HPLC). Kết quả cho thấy điều kiện thích hợp để chuyển hóa butanol thành axit butanoic bao gồm mật độ dòng $i = 0,3$ đến $0,35A/cm^2$ và nhiệt độ phòng $\sim 37^{\circ}C$. Thành phần dung dịch điện phân gồm butanol $0,45M$; Na_2SO_4 $0,2M$ và H_2SO_4 $0,12M$. Hiệu suất phản ứng chuyển hóa butanol thành axit butanoic đạt $72,9\%$.

Từ khóa: butanol, axit butanoic, oxi hóa điện hóa.

1. MỞ ĐẦU

Axit butanoic có khả năng ngăn chặn và ức chế hoạt động của các enzym histon deacetylaza, làm tăng trạng thái axetyl hoá của các histon trong tế bào, tức là làm tăng khả năng liên kết của các histon với ADN dẫn đến khả năng sao chép được tăng lên. Vì vậy, axit butanoic được cho là chất có khả năng làm tăng hoạt động sao chép như một tác nhân hoạt hoá [1]. Ngoài ra, axit butanoic còn có khả năng chống ung thư ruột kết. Hơn nữa, nhờ khả năng tạo thành este với một số ancol có mùi đặc trưng, axit butanoic còn được dùng để điều chế một số este butanoat. Các este của axit butanoic có phân tử lượng thấp như metyl butanoat có mùi thơm rất dễ chịu thường được làm chất phụ gia cho thực phẩm hay nước hoa.

Axit butanoic có thể được tổng hợp bằng nhiều cách khác nhau như phương pháp oxi hóa sử dụng các tác nhân $CuSO_4.5H_2O$ xúc tác bentonite đã hoạt hoá [2], oxi hoá trong pha lỏng bằng tác nhân oxi hoá mạnh như

$K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$...[3], phương pháp sinh hóa sử dụng vi khuẩn *Bacillus subtilis* [4],... và phương pháp điện hóa.

Phương pháp điện hóa tổng hợp chất hữu cơ có nhiều ưu thế vượt trội về mặt hiệu suất, phản ứng có tính chọn lọc cao, tiết kiệm hoá chất và dễ điều khiển. Ngoài ra, phản ứng điện hóa xảy ra trong điều kiện nhiệt độ, áp suất bình thường, sản phẩm tạo thành có độ tinh khiết khá cao và dễ tách,.. Hơn nữa, đối với phương pháp này, tác nhân oxi hoá là dòng điện nên khả năng gây ô nhiễm môi trường càng được giảm thiểu đáng kể. Do đó, sản phẩm tạo thành có lợi thế về giá cả và quy trình sản xuất có tính thân thiện với môi trường. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố đến quá trình chuyển hóa butanol thành axit butanoic bằng phương pháp oxi hóa điện hóa ở mật độ dòng không đổi tiếp theo nghiên cứu propanol thành axit tương ứng đã được công bố trước đây [6].

2. THỰC NGHIỆM

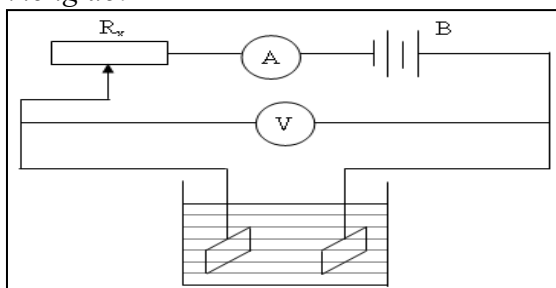
2.1. Hóa chất và dụng cụ

Các hóa chất: Butanol, Na₂SO₄, NaOH, H₂SO₄, HCl và phenolphtalein được dùng ở dạng tinh khiết phân tích. Nước cất một lần được sử dụng cho toàn bộ thí nghiệm.

Máy điện phân Electrolytic Analysis Apparatus ANA – 2, Nhật; máy quang phổ hồng ngoại IR – 8400S – Shimadzu, Nhật; máy sắc ký lỏng cao áp HPLC –7000 – Hitachi, Nhật; máy đo pH; các loại điện cực Pt, thép không gỉ và một số dụng cụ thủy tinh cần thiết khác được sử dụng cho thí nghiệm.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp điện phân dòng không đổi



Hình 1: Sơ đồ thiết bị điện phân dòng không đổi

Trong phương pháp tổng hợp điện hoá dòng không đổi, mật độ dòng ở điện cực là tỉ số giữa dòng điều chỉnh và diện tích bề mặt điện cực làm việc được giữ cố định. Phương pháp này có ưu điểm lớn là thiết bị đơn giản và mật độ dòng dễ khống chế [5]. Sơ đồ thiết bị điện phân được mô tả trên hình 1. Bình điện phân là cốc chịu nhiệt 250 ml. Catốt làm bằng thép không gỉ. Anốt là tấm Pt [6]. Nguồn điện một chiều B được gắn với ampe kế A, vôn kế V và biến trở R_x. Bằng cách thay đổi điện trở của biến trở R_x có thể giữ cho dòng điện không đổi trong quá trình điện phân.

2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất chuyển hóa butanol thành axit

Ảnh hưởng của các yếu tố như mật độ dòng điện, nhiệt độ, nồng độ butanol, axit xúc tác, nồng độ chất điện ly đến hiệu suất quá trình chuyển hóa đã được khảo sát. Hiệu suất chuyển hoá của ancol thành axit theo công thức sau:

$$H = \frac{n_{tt}}{n_t} 100$$

Trong đó: n_{tt} là axit thực tế thu được sau điện phân, được xác định bằng phương pháp chuẩn độ, n_t là số mol axit lí thuyết điều chế được = số mol ancol trước điện phân.

Ngoài ra, hiệu quả của quá trình chuyển hóa còn được kiểm tra định tính bằng phương pháp HPLC. Axit butanoic tạo thành sau quá trình chuyển hóa được xác định bằng phổ IR thông qua so sánh với phổ chuẩn.

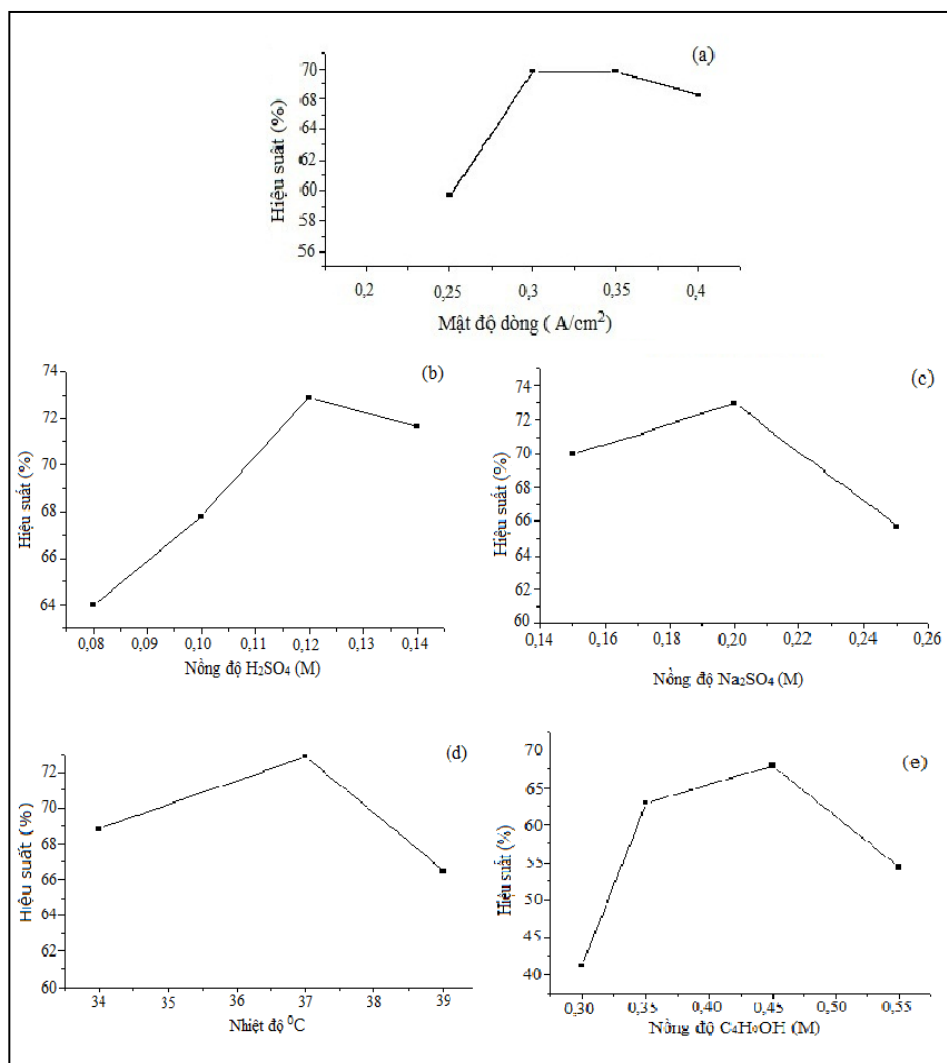
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của mật độ dòng đến quá trình oxy hoá

Ảnh hưởng của mật độ dòng đến hiệu suất chuyển hóa butanol thành axit butanoic được tiến hành ở những giá trị mật độ dòng lần lượt là: 0,25; 0,3; 0,35 và 0,4 A/cm². Hệ điện phân gồm anốt là điện cực Pt, catốt là điện cực thép không gỉ. Thời gian điện phân là 1,2T; với T là thời gian điện phân lý thuyết được tính theo định luật Faraday) [6]. Mối quan hệ giữa hiệu suất chuyển hóa và mật độ dòng được thể hiện trên hình 2a. Từ đồ thị cho thấy ở mật độ dòng thấp, hiệu suất chuyển hóa thu được có giá trị thấp do phản ứng xảy ra chậm, nhưng nếu tiến hành ở mật độ dòng quá cao thì hiệu suất thu được cũng thấp. Nguyên nhân là do ở mật độ dòng cao thì thế oxy hóa trên bề mặt điện cực lớn dẫn đến có sự cạnh tranh thoát oxi trên bề mặt điện cực.

Đồng thời, trong quá trình oxy hóa butanol có tạo thành các sản phẩm oxy hóa trung gian nên hiệu suất thu được thấp [6]. Ở mật độ dòng từ 0,3 đến 0,35A/cm² hiệu suất quá

trình chuyển hoá butanol thành axit đạt giá trị cực đại, giá trị này được chọn để khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố khác.



Hình 2 : Sự phụ thuộc của hiệu suất điện phân butanol vào mật độ dòng (a), nồng độ axit H₂SO₄ (b), nồng độ Na₂SO₄ (c), nhiệt độ (d) và nồng độ butanol (e)

3.2 Ảnh hưởng của nồng độ axit xúc tác đến quá trình oxy hoá

Hình 3b mô tả ảnh hưởng của nồng độ H₂SO₄ xúc tác đến hiệu suất chuyển hóa butanol. Kết quả cho thấy ở nồng độ H₂SO₄ 0,12M hiệu suất cực đại của quá trình chuyển hóa đạt được là 72,9%. Trong khi đó, đối với quá trình chuyển hóa propanol thì hiệu suất thu được lớn nhất là 62% ở

nồng độ của axit H₂SO₄ là 0,1M [6]. Nếu áp dụng điều kiện điện phân chuyển hoá propanol với hiệu suất cực đại cho quá trình chuyển hóa butanol thì hiệu suất thu được chỉ là 67,6%. Như vậy, khi thay đổi thành phần dung dịch điện phân bằng cách tăng nồng độ axit H₂SO₄ từ 0,1M lên 0,12M thì hiệu suất chuyển hóa đối với butanol được tăng lên đáng kể. Điều này có

thể là do khả năng hoà tan của butanol trong nước kém hơn so với propanol. Nên khi tăng nồng độ H₂SO₄ đã làm tăng khả năng solvat hoá nhóm hydroxyl trong phân tử butanol, dẫn đến tăng khả năng hoà tan và khuếch tán butanol đến bề mặt điện cực. Mặt khác, khả năng bay hơi của butanal cũng kém hơn propanal nên butanal tiếp tục bị oxi hoá sâu hơn nhờ đó hiệu suất phản ứng chuyển hoá được tăng lên.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất điện li đến quá trình oxy hoá

Ảnh hưởng của chất điện li đến quá trình oxy hoá được khảo sát ở các giá trị nồng độ của Na₂SO₄ là 0,15; 0,2 và 0,25M. Mật độ dòng là 0,3 A/cm², nồng độ H₂SO₄ 0,12M. Mối quan hệ giữa hiệu suất chuyển hóa và nồng độ chất điện li được thể hiện trên hình 3c. Từ đồ thị cho thấy ở nồng độ lớn hơn hay nhỏ hơn 0,2M hiệu suất phản ứng thấp. Điều này là do ở vùng nồng độ Na₂SO₄ lớn hơn 0,2 M dung dịch có nồng độ ion lớn cản trở sự di chuyển của chất oxy hóa lên trên bề mặt anốt nên hiệu suất điện phân thấp. Ở nồng độ thấp khả năng dẫn điện của dung dịch kém nên hiệu suất thu được cũng thấp [6]. Hiệu suất quá trình chuyển hóa butanol thành axit butanoic đạt cực đại tại nồng độ Na₂SO₄ là 0,2 M.

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình oxy hoá

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình chuyển hoá butanol được tiến hành trong hệ thống điều nhiệt ở các nhiệt độ 34, 37 và 39°C. Nồng độ Na₂SO₄ là 0,2 M, thành phần dung dịch như ở mục 3.3. Hình 3d mô tả ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chuyển hóa butanol. Từ đồ thị cho thấy ở nhiệt độ thấp hơn hay cao hơn 37°C hiệu suất chuyển hoá butanol thành axit đều đạt hiệu suất thấp. Nguyên nhân là do ở vùng nhiệt độ thấp, khả năng chuyển động nhiệt

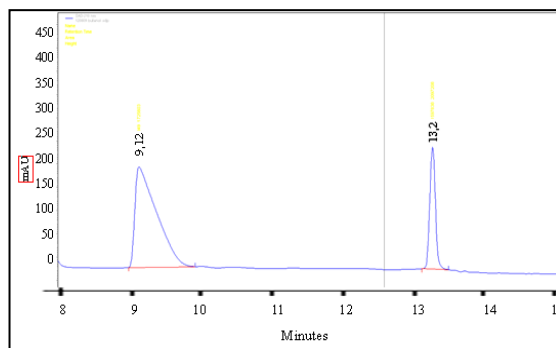
của các phân tử lên bề mặt anốt thấp, tốc độ phản ứng xảy ra chậm. Còn ở vùng nhiệt độ cao hơn 37°C thì một phần butanol và butanal bị bay hơi khỏi dung dịch nên cho hiệu suất thấp [6].

3.5. Ảnh hưởng của nồng độ butanol

Hình 3e thể hiện sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hoá butanol vào nồng độ butanol phản ứng. Kết quả cho thấy nồng độ tốt nhất cho quá trình chuyển hoá butanol thành axit butanoic khoảng 0,45M. Giá trị này cũng gần với nồng độ propanol chuyển hóa cho hiệu suất cực đại [6].

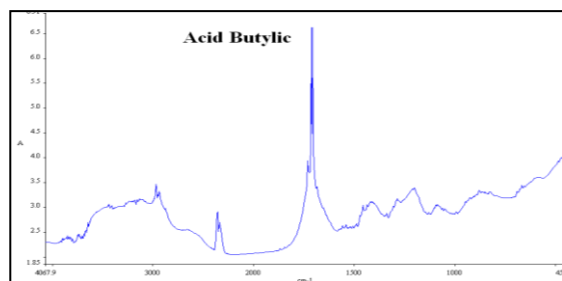
3.6. Phổ HPLC và phổ IR của axit butanoic

Tiến hành phân tích dung dịch trước và sau phản ứng bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp HPLC, để đánh giá độ chọn lọc của quá trình oxy hóa điện hóa butanol thành axit butanoic. Kết quả thu được trình bày ở hình 3.



Hình 3: Sắc kí đồ của butanol trước điện phân (a) và sau điện phân (b).

Sắc kí hình 3 cho thấy, trước điện phân pic butanol xuất hiện ở thời gian lưu 13,2 phút. Sau điện phân, xuất hiện thêm pic mới có cường độ lớn, từ, không cân đối ở vị trí thời gian lưu 9,12 phút là pic của axit butanoic. Hình ảnh sắc đồ cũng cho thấy quá trình điện phân ít xuất hiện sản phẩm phụ, chứng tỏ phản ứng oxy hóa butanol trên bề mặt điện cực anốt Pt tạo thành axit butanoic là khá chọn lọc.



Hình 4: Phổ hồng ngoại của axit butanoic

Phổ IR của axit butanoic chuyển hóa từ các butanol được thể hiện trên hình 4. Kết quả cho thấy có dao động hoá trị đặc trưng của nhóm cacbonyl ở tần số 1720 cm^{-1} và dao động hoá trị của nhóm OH trong nhóm cacboxyl ở khoảng 3000 cm^{-1} ... [1], [3], [7]. Tuy nhiên, pic dao động của nhóm OH ở các thu được có vân phổ rộng (tù) là do có liên kết cầu hiđro với nước. Kết quả so

sánh với các phổ chuẩn thu được hình dạng pic rất tương đồng [6].

4. KẾT LUẬN

Axit butanoic đã được tổng hợp từ butanol bằng phương pháp oxi hóa điện phân với hiệu suất chuyển hóa cao. Các yếu tố mật độ dòng, nồng độ axit xúc tác, nồng độ chất điện li, nhiệt độ và nồng độ butanol đều có ảnh hưởng đến hiệu suất quá trình oxi hóa. Điều kiện phù hợp để oxi hóa butanol thành axit butanoic là mật độ dòng $i = 0,3$ đến $0,35\text{ A/cm}^2$; nhiệt độ phòng $37\text{ }^{\circ}\text{C}$; áp suất khí quyển và khuấy từ. Thành phần dung dịch điện phân gồm : butanol $0,45\text{ M}$; Na_2SO_4 $0,2\text{ M}$ và H_2SO_4 $0,12\text{ M}$. Hiệu suất phản ứng chuyển hóa butanol thành axit butanoic đạt $72,9\%$.

RESEARCH OF OXIDIZE ELECTRONICIZING BUTANOL INTO ACID BUTANOL

Nguyen Thi Bích Linh⁽¹⁾, Diep Khanh⁽²⁾, Dang Xuan Du⁽¹⁾

(1) Sai Gon University, (2) Ba Ria Vung Tau University

ABSTRACT

In this paper, we present the results of the factors affecting on electrochemical oxidation process of butanol to butanoic acid by Galvanostatic method. The efficiency of transformation was measured by acid-base titration method and high-pressure liquid chromatography (HPLC). Results showed that appropriate condition for transformation of butanol to butanoic acid includes current density $i = 0.3$ to 0.35 A/cm^2 and ambient temperature $\sim 37^{\circ}\text{C}$. The electrolytic solution consists of butanol 0.45M , Na_2SO_4 0.2M , and H_2SO_4 0.1M . The yield of electrochemical transformation of butanol to butanoic acid obtained to be $72,9\%$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Hữu Đĩnh, Đỗ Đình Răng (2007), *Hoá học hữu cơ 1*, NXB Giáo dục.
- [2] Trần Thanh Vũ, Trần Thị Việt Hoa, Phạm Thành Quân (2009), “*Oxi hoá 1-butanol và 1-pentanol bằng tác nhân oxi hoá trên pha rắn không dung môi*”, Hội nghị Khoa học và Công nghệ lần 9, Trường Đại học Bách khoa TP.HCM.
- [3] Nguyễn Hồ, Đỗ Đình Răng (1994), *Hoá hữu cơ, tập II*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [4] Nguyễn Hữu Đĩnh, Đỗ Đình Răng (2007), *Hoá học hữu cơ 1*, NXB Giáo dục.
- [5] Pletcher, D; Walsh, F.C. (1993), *Industrial electrochemistry Blackid academic and professional*, London - Glasgow - New York - Melbourne - Madras.
- [6] Đặng Xuân Dự, Lê Tự Hải (2014), “*Nghiên cứu oxi hóa điện hóa propanol thành axit propanoic*”, Tạp chí *Hóa học*, T.52 (số 6B), trang 50-54.

[7] Trần Văn Thành (1998), *Hoá học hữu cơ*, NXB TP Hồ Chí Minh.