

TỔNG HỢP AKD TỪ MỠ CÁ BASA SỬ DỤNG TRONG CÔNG NGHỆ XEO GIẤY

Lê Thị Thanh Hương⁽¹⁾, Trần Thị Việt Hoa⁽²⁾, Nguyễn Thị Ngọc Bích⁽²⁾

(1) Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh.

(2) Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

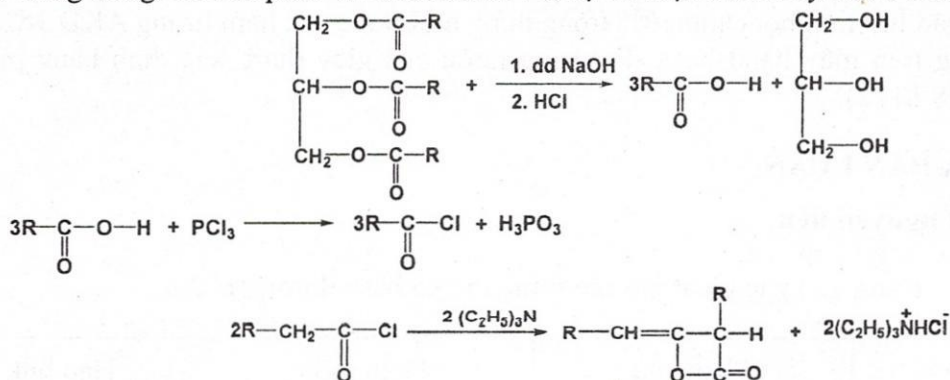
(Bài nhận ngày 01 tháng 03 năm 2006, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 27 tháng 07 năm 2006)

TÓM TẮT: Mỡ cá basa chiếm 25% khối lượng cá, có thành phần chủ yếu là phần dầu (83,51%), phần mỡ rắn chiếm 14,83% trong đó có 70,60% là acid béo no chủ yếu là các acid có 16C trở lên. Do đó mỡ cá basa thích hợp được sử dụng làm nguyên liệu tổng hợp AKD. Mục đích của đề tài là nghiên cứu quy trình và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp AKD từ mỡ cá basa sử dụng cho quá trình xeo giấy.

1. GIỚI THIỆU

Alkyl Ketene Dimer (AKD) là chất phụ gia được cho vào trong quá trình hồ giấy để làm tăng tính kháng nước của giấy. AKD là một lactone (ester dạng vòng) có khả năng tạo liên kết với giấy bằng phản ứng ester hóa với nhóm hydroxyl của cellulose làm cho xuất hiện các nhóm hydrocarbon béo kỵ nước trên bề mặt của cellulose tạo ra tính kháng nước của giấy^{1,2,3}. Hiện nay AKD hoàn toàn phải nhập từ nước ngoài dưới dạng nhũ tương. Nguyên liệu để tổng hợp AKD là hỗn hợp các acid béo từ C₁₄-C₂₂⁴. Mục đích của đề tài là nghiên cứu quy trình và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp AKD từ mỡ cá basa sử dụng cho quá trình xeo giấy.

AKD được tổng qua các giai đoạn: điều chế acid béo bằng phản ứng thủy phân mỡ cá basa, tiếp theo cho acid thu được tác dụng với PCl₃ để tạo thành acid clorua, sau đó tiếp tục khử HCl, dimer đóng vòng của hai phân tử clorua acid với sự có mặt của trietylamin TEA^{5,6}:



Cá basa có tên khoa học là Pangasius Bocourti Sauvage thuộc bộ cá Nheo (Siluriformes) họ cá Tra (Pangasiidae). Mỡ cá basa chiếm 25% khối lượng cá, có 75% là acid béo không no, mức không no (1 - 3 nối đôi), các acid béo mạch dài (4-22 nguyên tử carbon) gồm hai thành phần: lỏng (dầu) chiếm (83,51%), phần rắn (mỡ) chiếm 14,83%.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nguyên liệu tổng hợp AKD là mỡ cá basa có xuất xứ từ Công ty cổ phần xuất nhập khẩu Agifish An Giang. Mỡ cá thương phẩm được lọc hút chân không để tách phần mỡ rắn dùng làm nguyên liệu cho quá trình tổng hợp AKD.

2.1. Thủy phân mỡ cá basa

Phản ứng thủy phân mỡ cá basa được khảo sát trong môi trường acid (H₂SO₄) và môi trường baz (NaOH) với sự thay đổi thời gian, nhiệt độ thủy phân, nồng độ acid, baz khác nhau.

Sản phẩm thủy phân được định danh, xác định hàm lượng bằng phương pháp sắc ký ghép khối phổ. Rây phân tử được sử dụng để khống chế hàm lượng ẩm ở mức độ cho phép. Acid béo được kiểm tra hàm lượng ẩm bằng cân sấy ẩm hồng ngoại trước khi sử dụng.

2.2.Điều chế acyl clorua

Điều chế acyl clorua từ acid stearic làm cơ sở so sánh với acyl clorua từ acid béo thu được ở trên. Tác nhân clo hóa được sử dụng là PCl₃. Các thí nghiệm đã khảo sát ảnh hưởng của sự thay đổi hàm lượng PCl₃, thời gian và nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ mol của PCl₃ so với acid béo và các điều kiện phản ứng không có dung môi hoặc có một số loại dung môi khác nhau như toluen, n-hexan, benzen. Acyl clorua được định danh, xác định hàm lượng bằng phương pháp phổ hồng ngoại và sắc ký ghép khối phổ. Hàm lượng ẩm trong acyl clorua được khống chế bằng rây phân tử⁷ và được kiểm tra bằng cân sấy ẩm hồng ngoại. Các nguyên liệu khác và dung môi đều được khan trước khi sử dụng.

2.3.Điều chế AKD

Điều chế AKD từ hai nguyên liệu là stearyl clorua và acyl clorua có nguồn gốc từ mỡ cá basa thu được ở trên để đối chiếu so sánh.

Tác nhân dimer hóa là trietylamin (TEA). Các thí nghiệm đã khảo sát ảnh hưởng của sự thay đổi thời gian và nhiệt độ phản ứng, tỷ lệ TEA so với acyl clorua, các điều kiện phản ứng không có dung môi hoặc có một số loại dung môi khác nhau như toluen, n-hexan, benzen, tỷ lệ giữa dung môi với acyl clorua. Nguyên liệu và dung môi của tất cả các phản ứng đều được khan trước khi sử dụng. AKD tạo thành được xác định nhóm chức bằng phương pháp phổ hồng ngoại. AKD được chuyển thành dạng keton khi thủy phân với HCl 6M trong 2 giờ để định danh và xác định hàm lượng bằng phương pháp sắc ký ghép khối phổ.

2.4.Thử nghiệm phối trộn nhũ tương AKD

AKD tổng hợp từ mỡ cá basa được phối trộn nhũ tương với chất nhũ hóa Lignin Sulfonat 0,25%, chất trợ bảo lưu tinh bột cation 6% trong dung môi nước với hàm lượng AKD 15%. Sau khi hồ nhũ tương trên giấy handsheet, độ kháng nước của giấy được xác định bằng phương pháp Stockigt (JIS 8122).

3.KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1.Khảo sát nguyên liệu

Bảng 1. Tỷ lệ phần mỡ rắn trong mỡ cá basa thương phẩm

TN	Khối lượng mỡ cá (g)	Phần dầu		Phần mỡ		Hao hụt	
		Khối lượng (g)	%	Khối lượng (g)	%	Khối lượng	%
1	500	410	82,00	80	16,00	10	2,00
2	545	460	84,40	78	14,31	7	1,28
3	500	420	84,00	75	15,00	5	1,00
4	550	460	83,64	77	14,00	13	2,36
Trung bình	523,75	437,5	83,51	77,5	14,83	8,5	1,66

Bảng 2. Thành phần và hàm lượng acid béo trong mỡ cá basa

Stt	Công thức phân tử	Thành phần (%)	Stt	Công thức phân tử	Thành phần (%)
1	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.05	9	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.31
2	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.05	10	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	14.29
3	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	0.01	11	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	23.04
4	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0.14	12	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	3.55
5	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	6.15	13	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0.27
6	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.25	14	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.47
7	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	48.66	15	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	0.79
8	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0.62	16	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	0.22

Bảng 3. Các chỉ số hóa lý của mỡ cá basa

Độ ẩm	Chỉ số acid	Chỉ số xà phòng hoá	Chỉ số Iod	Tỷ trọng
0,32	4,99	198,24	47,46	0,927

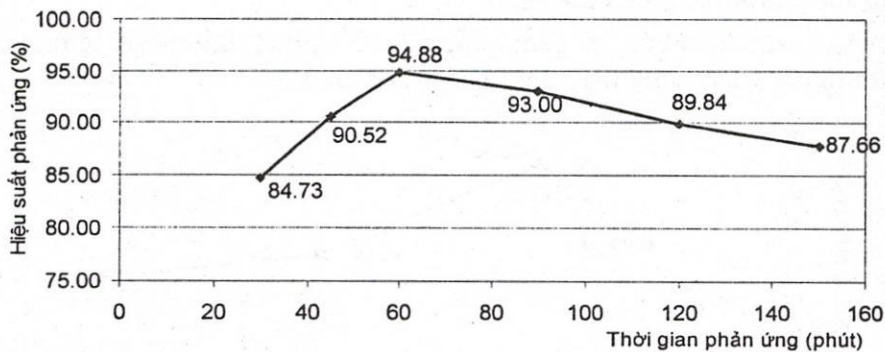
Mỡ cá basa thương phẩm có thành phần chủ yếu là dầu (83,51%), phần mỡ rắn dùng làm nguyên liệu tổng hợp AKD chiếm 14,83%. Mỡ cá basa chứa 70,60% các acid béo no chủ yếu gồm các acid chứa C₁₄, C₁₆, C₁₈. Những kết quả khảo sát trên cho thấy mỡ cá basa thích hợp được sử dụng làm nguyên liệu tổng hợp AKD.

3.2. Thủy phân mỡ cá basa

3.2.1. Thủy phân trong môi trường bazơ

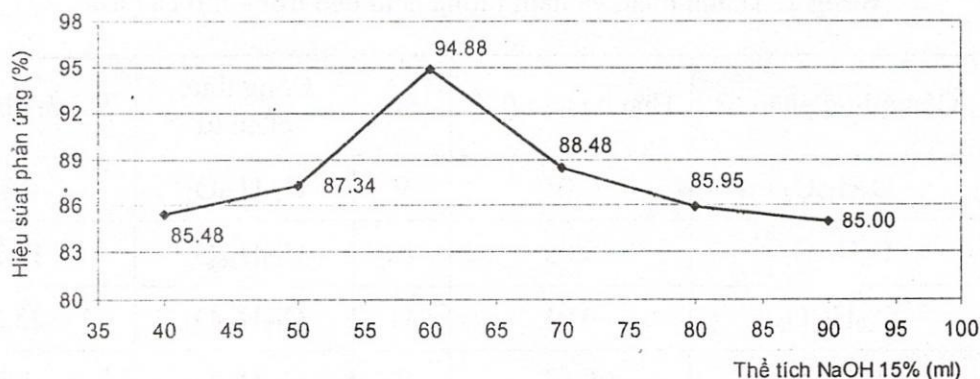
3.2.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Điều kiện phản ứng: mỡ cá 50 gam, thể tích NaOH (15%) 60 ml, nhiệt độ phản ứng 85⁰C, thay đổi thời gian từ 30 phút đến 150 phút.

**Hình 1.** Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng thủy phân trong môi trường bazơ

3.2.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng NaOH

Điều kiện phản ứng: mỡ cá 50 gam, nhiệt độ 85⁰C, thời gian 60 phút, thay đổi thể tích NaOH 15% từ 40 ml đến 60ml.



Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng NaOH đến phản ứng thủy phân trong môi trường bazơ

Khi tăng lượng dung dịch NaOH 15% lớn hơn 60 ml/50g và kéo dài phản ứng trên 60 phút, hiệu suất phản ứng giảm, sản phẩm trở nên sẫm màu do các acid béo không no có trong mỡ cá bị polime hóa.

Hiệu suất của phản ứng thủy phân mỡ cá trong môi trường bazơ là 94,88% ở nhiệt độ 85⁰C, lượng dung dịch NaOH 15% là 60ml trong thời gian 60 phút. Sản phẩm thủy phân là acid béo có dạng sáp, màu vàng nhạt, nóng chảy ở 38-44⁰C.

3.2.2. Thủy phân trong môi trường acid

Bảng 4. Kết quả thủy phân mỡ cá trong môi trường acid.

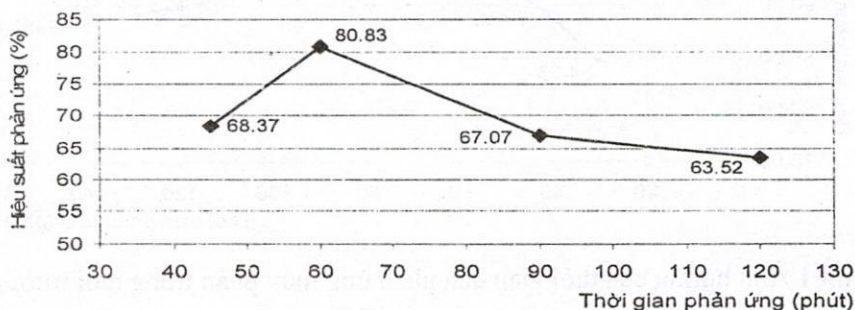
TN	m _{mỡ} (g)	Xúc tác	V _{xúc tác} (ml)	Thời gian thủy phân (giờ)	T (°C)	m _{sp} (g)	Chỉ số acid	Chỉ số xà phòng hóa
1	50	HCl 10%	6,5	7,0	80	35,30	5,69	195,82
2	25	H ₂ SO ₄ 30%	2,0	6,5	80	19,92	2,99	197,09

Thủy phân mỡ cá basa trong môi trường acid có hiệu suất thấp hơn trong môi trường bazơ. Chỉ số acid và xà phòng hóa thay đổi không đáng kể và chỉ số acid thấp hơn nhiều so với phản ứng thủy phân trong môi trường bazơ. Mặt khác phản ứng này đòi hỏi thời gian phản ứng dài hơn và sản phẩm sẫm màu hơn.

3.3. Điều chế acyl clorua

3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

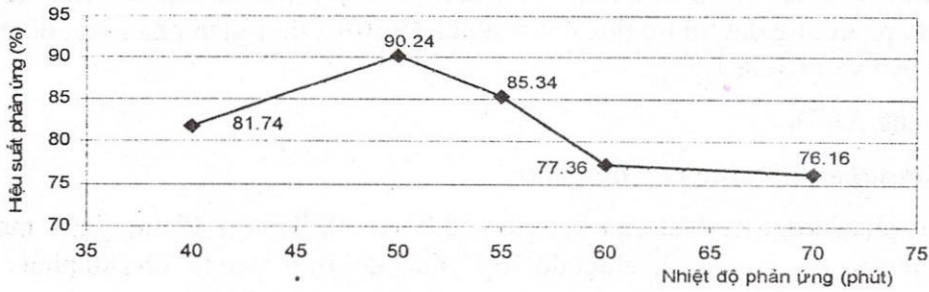
Điều kiện phản ứng: acid béo 5,3 gam, nhiệt độ 40⁰C, PCl₃ 0,9 ml (tỷ lệ mol của acid béo và PCl₃ là 1:5), thời gian phản ứng thay đổi từ 45 - 120 phút



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến phản ứng tạo thành acyl hóa

3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

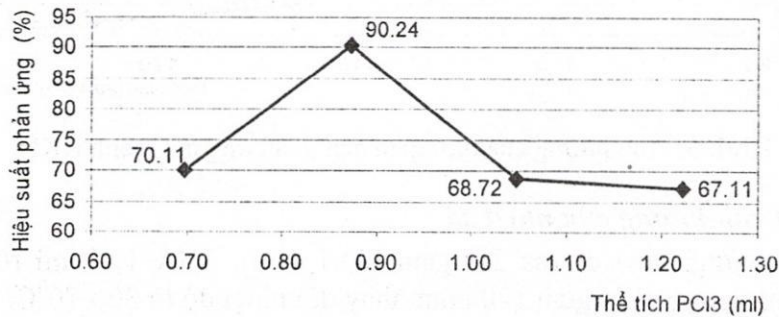
Điều kiện phản ứng: khối lượng acid béo 5,3 gam, PCl_3 0,9 ml, thời gian 60 phút, thay đổi nhiệt độ phản ứng từ 40 - 70 $^{\circ}\text{C}$.



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng tạo thành acyl hóa

3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa PCl_3 và acid béo

Điều kiện phản ứng: acid béo 5,3 gam (0,02 mol), nhiệt độ 50 $^{\circ}\text{C}$, thời gian 60 phút, thay đổi tỷ lệ mol của acid béo và PCl_3 từ 1:4 - 1:7 (0,7 - 1,22 ml).



Hình 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa acid béo và PCl_3 đến phản ứng tạo thành acyl hóa

3.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của loại dung môi

Điều kiện phản ứng: khối lượng acid béo 5,3 gam, nhiệt độ phản ứng 50 $^{\circ}\text{C}$, thời gian 60 phút, PCl_3 0,9 ml, tỷ lệ khối lượng giữa acid béo và dung môi là 11:3.

Bảng 5. Ảnh hưởng của dung môi đến phản ứng tạo thành acyl clorua

Stt	Dung môi	Khối lượng sản phẩm trung bình (g)	Hiệu suất (%)
1	n-hexan	3,421	60,45
2	benzen	4,145	73,23
3	toluen	4,298	75,94

Khi kéo dài thời gian và nhiệt độ phản ứng (so với điều kiện tối ưu) hiệu suất phản ứng giảm do xảy ra phản ứng thủy phân của sản phẩm và PCl_3 vì điều kiện và hệ thống phản ứng không đảm bảo cách ẩm tuyệt đối. Ở nhiệt độ cao hơn 50 $^{\circ}\text{C}$, sản phẩm bị biến màu làm giảm hiệu quả gia keo. PCl_3 cần phải dùng dư do trong quá trình phản ứng một phần PCl_3 có thể bị bay hơi hay kết hợp với nước tạo thành H_3PO_3 và HCl . Tuy nhiên nếu lượng dư quá nhiều sẽ gây trở ngại trong quá trình tách tủa H_3PO_3 và tốn kém thời gian, năng lượng để loại PCl_3 dư ra khỏi sản phẩm.

Acyl clorua thu được là chất lỏng sánh, trong suốt, màu vàng nhạt. Màu của acyl clorua được tạo thành trong dung môi n-hexan sáng hơn so với dung môi toluen và benzen. Không có

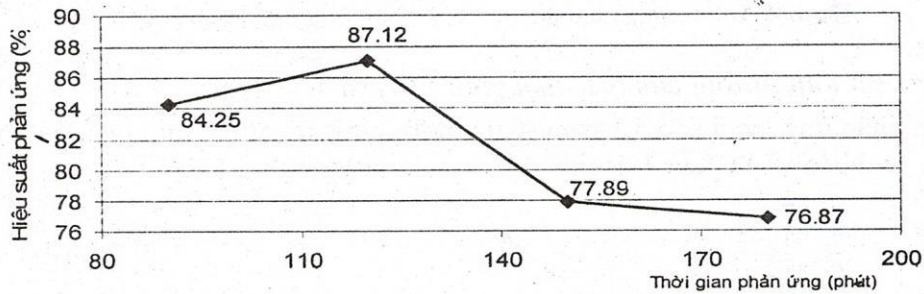
sự khác biệt lớn về thành phần, trạng thái sản phẩm đối với phản ứng trong trường hợp có hoặc không có dung môi.

Kết quả phân tích bằng phương pháp IR và GC – MS đã thể hiện các nhóm chức đặc trưng của acyl clorua và thành phần phù hợp với thành phần của mỡ cá nguyên liệu đã khảo sát ở trên. Hiệu suất phản ứng đạt tối ưu 90,24% ở nhiệt độ 50°C, thời gian phản ứng 60 phút và tỷ lệ mol của acid béo và PCl₃ là 1:5

3.4.Điều chế AKD

3.4.1.Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

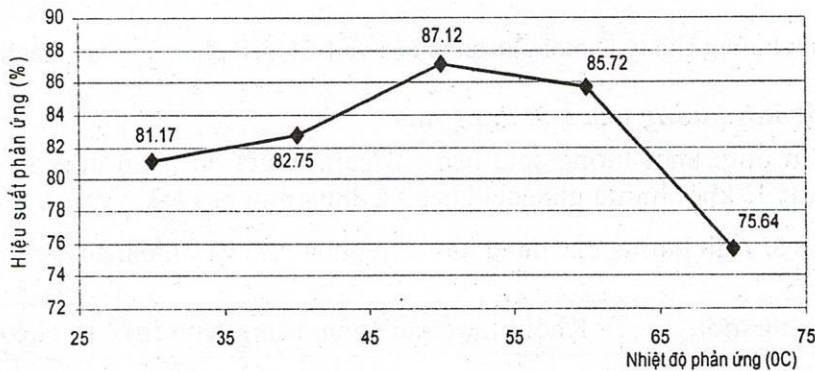
Điều kiện phản ứng: acyl clorua 2,8 gam (0,01 mol), TEA 1,40 ml (0,01 mol), thể tích toluen 3,26 ml ($m_{\text{toluen}}=m_{\text{acylclorua}}$), nhiệt độ 50°C, thay đổi thời gian từ 90-180 phút.



Hình 6: Ảnh hưởng của thời gian đến phản ứng tạo thành AKD

3.4.2.Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Điều kiện phản ứng: acyl clorua 2,8 gam (0,01 mol), TEA 1,40 ml (0,01 mol), toluen 3,26ml ($m_{\text{toluen}} = m_{\text{acylclorua}}$), thời gian 120 phút, thay đổi nhiệt độ từ 30 - 70°C.



Hình 7.Ảnh hưởng của nhiệt độ đến phản ứng tạo thành AKD

3.4.3.Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ TEA so với acyl clorua

Điều kiện phản ứng: acyl clorua 2,8 gam (0,01 mol), toluen 3,26ml ($m_{\text{toluen}} = m_{\text{acylclorua}}$), thời gian 120 phút, nhiệt độ 50°C, thay đổi thể tích TEA từ 1,40 – 1,61ml.

Bảng 6. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol giữa TEA và acyl clorua đến phản ứng tạo thành AKD

Stt	Tỷ lệ mol acyl clorua:TEA	Thể tích TEA (ml)	Khối lượng AKD trung bình (g)	Hiệu suất (%)
1	1:1,00	1,40	2,125	87,12
2	1:1,05	1,47	2,160	88,53

3	1:1,10	1,54	2,145	87,92
4	1:1,15	1,61	2,137	87,61

3.4.4. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng của dung môi toluen với acyl clorua

Điều kiện phản ứng: acyl clorua 2,8 gam, thời gian 120 phút, nhiệt độ 50°C, thể tích TEA 1,47ml, thay đổi tỷ lệ khối lượng giữa toluen và acyl clorua từ 1:0,8-1:1,14 (2,24 – 3,92 ml).

Bảng 7. Ảnh hưởng tỷ lệ khối lượng dung môi: acyl clorua đến phản ứng tạo thành AKD

Stt	Tỷ lệ khối lượng dung môi:acyl clorua	Khối lượng toluen(ml)	Thể tích Toluen (ml)	Khối lượng AKD trung bình (g)	Hiệu suất (%)
1	1:0,8	2,24	2,60	2,04	83,43
2	1:1,0	2,80	3,26	2,18	89,17
3	1:1,2	3,36	3,91	2,12	86,91
4	1:1,3	3,64	4,23	2,09	85,67
5	1:1,4	3,92	4,56	2,08	85,12

3.4.5. Khảo sát ảnh hưởng của loại dung môi

Điều kiện phản ứng: acyl clorua 2,8 gam, thời gian 120 phút, nhiệt độ 50°C, TEA 1,47 ml, thể tích dung môi thay đổi lần lượt với benzen, n-hexan, toluen ($m_{\text{dung môi}} = m_{\text{acylclorua}}$).

Bảng 8. Ảnh hưởng của loại dung môi đến phản ứng tạo thành AKD

Stt	Dung môi	Thể tích dung môi sử dụng (ml)	Khối lượng AKD trung bình (g)	Hiệu suất (%)
1	Benzen	3,22	2,090	85,691
2	Hexan	4,25	2,183	89,504
3	Toluen	3,26	2,1593	88,532

Thời gian, nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng đến hiệu suất và chất lượng sản phẩm. Kéo dài thời gian và tăng nhiệt độ phản ứng so với điều kiện tối ưu thì sản phẩm dễ bị thủy phân và dehydrat tạo thành keton đồng thời làm sẫm màu sản phẩm. Hiệu suất phản ứng hầu như không phụ thuộc vào tỷ lệ mol giữa acyl clorua và TEA trong khoảng từ 1:1 – 1:1,15. Tỷ lệ khối lượng giữa dung môi và acid clorua và loại dung môi cũng ảnh hưởng không nhiều đến hiệu suất của phản ứng.

Sản phẩm AKD dạng sáp, màu vàng nhạt, điểm nóng chảy 40 - 43°C, chỉ số acid là 19,89 mg KOH/g. Kết quả cho thấy hiệu suất tối ưu của phản ứng điều chế AKD là 89,50 % ở nhiệt độ 50°C, tỷ lệ mol giữa acyl clorua và TEA là 1:1,05, tỷ lệ khối lượng giữa acyl clorua và dung môi n-hexan là 1:1, thời gian phản ứng 120 phút. Dung môi n-hexan cho AKD có màu sáng nhất, toluen cho sản phẩm sẫm màu nhất. Kết quả phân tích bằng phương pháp IR và GC-MS thể hiện các nhóm chức đặc trưng của AKD và thành phần phù hợp với thành phần của mỡ cá basa.

3.4.6. Kết quả phân tích GC-MS của AKD

Bảng 3: Kết quả GC-MS dưới dạng keton của AKD đi từ mỡ cá basa trong dung môi n-hexan

Stt	Thời gian lưu (phút)	Sản phẩm		Thành phần (%)
		Tên hợp chất	Công thức hóa học	
1	27.484	Ditridecyl keton	C ₂₇ H ₅₄ O	6.019

2	31.493	Palmiton	$C_{31}H_{62}O$	22.042
3	36.644	Z-5-Metyl-6-heneicosen-11-one	$C_{22}H_{42}O$	25.399
4	37.366	Stearyl keton	$C_{35}H_{70}O$	14.651

Hàm lượng AKD có trong sản phẩm là 68,11%.

4. KẾT LUẬN

Qua những nghiên cứu trên chúng tôi khẳng định mỡ cá basa có thể dùng làm nguyên liệu sản xuất AKD sử dụng cho quá trình xeo giấy. Việc triển khai sản xuất công nghiệp AKD hoàn toàn có thể thực hiện được trong điều kiện hiện nay của nước ta.

Quá trình tổng hợp AKD từ mỡ cá basa có yêu cầu khá nghiêm ngặt về mặt kỹ thuật như: hàm lượng nước trong acid béo, alcy l clorua, dung môi và tác chất phải được khống chế từ 350-400 ppm, hệ thống phản ứng phải thật kín, các sản phẩm trung gian và AKD được bảo quản trong môi trường mát, không tiếp xúc trực tiếp với ánh nắng mặt trời và môi trường ẩm.

Nhũ tương AKD tổng hợp từ mỡ cá basa theo thử nghiệm bước đầu đã chứng tỏ có khả năng kháng nước cho giấy. Tuy nhiên kết quả này chưa cao do hạn chế của thiết bị đồng hóa và những nghiên cứu sâu hơn về quy trình và công thức phối trộn nhũ tương.

SYNTHESIZING AKD FROM BASA (Angasius Bocourn) FOR PAPER MAKING TEHCNOLOGY

Le Thi Thanh Huong⁽¹⁾, Tran Thi Viet Hoa⁽²⁾, Nguyen Thi Ngoc Bich⁽²⁾

(1)Ho Chi Minh University of Industry

(2) University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: *The grease of Vietnamese Basa fish comprises approximately 25% of fish weight. Solid composition is about 14.83% by weight of commercial fish grease 70.06% of which are saturated fatty acid (under 16 carbon atoms). It is suitable for using as material in synthesizing Alkyl Ketene Dimer (AKD) that is used in paper making. The aim of this paper is to study the processing of making AKD from basa fish grease and the factors affecting this processing.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Patent US 6,159,339, *Paper size and paper sizing process*, December 12, 2000.
- [2]. Patent US 6,268,414 B1, *Paper sizing composition*, July 31, 2001
- [3]. EP 0 369 328 A2, *High-solids alkyl ketene dimer dispersion*, 09. 11. 1989
- [4]. Kazumichi Asakura, Masao Iwamoto, Akira Isogai, *Effects of Fatty Acid Components Present in AKD Wax on Emulsion Stability and Paper Sizing Performance*, Journal of Wood Chemistry and Technology. Taylor & Francis. Volume 25, Number 1-2, 2005.
- [5]. Patent PCT/FI99/00592, *Method for the manufacture of alkyl ketene dimers*, June 15, 2000.
- [6]. Patent US 5,399,774, *Process for the production of alkyl ketene dimers*, March 21, 1995.
- [7]. Hak Lae Lee and Philip Luner, *Effect of relative humidity and unreacted AKD on AKD sizing*, African Pulp and Paper Week, 2004