Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption
Tạp chí xúc tác và hấp phụ Việt Nam

https://jca.edu.vn

Tối ưu hóa thực nghiệm cho quá trình tổng hợp Fatty acid amide từ dầu dừa

Experimental Optimization for the Synthesis of Fatty Acid Amides from Coconut Oil

Nguyễn Anh Vũ[1], Nguyễn Đặng Bình Thành[1], Chu Thị Hải Nam[1], Hoàng Hữu Hiệp[1], Nguyễn Hồng Liên[1]

[1] *Phòng thí nghiệm SAHEP Xúc tác môi trường, Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam*

* *Email: vu.nguyenanh@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 27/05/2025
Accepted: 28/06/2025
Published: 30/06/2025

Keywords:
Fatty acid amide; FAA; coconut oil; FAME; synthesis; optimization

ABSTRACT

Fatty acid amide (FAA) was synthesized from coconut oil-derived methyl esters (FAME) via aminolysis with monoethanolamine (MEA) using calcium oxide (CaO) as a heterogeneous catalyst. The process was optimized through a central composite design (CCD), evaluating the effects of reaction temperature (100 ÷ 130°C), MEA/FAME molar ratio (1 ÷ 3), and catalyst loading (1 ÷ 3 wt%). Response surface methodology (RSM) and ANOVA analysis showed that all three factors significantly influenced the yield, with optimal conditions found at 118 ÷ 122°C, MEA/FAME = 2.1 ÷ 2.3, and catalyst loading of 2.1 ÷ 2.3%. The regression model demonstrated high predictive power (R^2 = 0.9738), supporting its use in future scale-up.

Giới thiệu chung

Fatty Acid Amide (FAA) là dẫn xuất quan trọng của axit béo, được tổng hợp từ dầu dừa thông qua phản ứng aminolysis với ethanolamine (MEA)[1]. Dầu dừa chứa hơn 50% axit lauric (C12:0) và axit myristic (C14:0), tạo FAA có tính chất ổn định nhiệt, khả năng bôi trơn tốt, và ứng dụng rộng rãi trong mỹ phẩm, dược phẩm, và công nghiệp [1, 2,3,4,7]. FAA được tổng hợp từ dầu dừa có nhiều ưu điểm là: Nguồn gốc tái tạo; thân thiện môi trường; Khả năng tạo bọt và ổn định nhũ tương vượt trội, phù hợp cho dầu gội, sữa tắm; Tính kháng khuẩn từ axit lauric giúp ứng dụng trong dược phẩm.

FAA có thể được tổng hợp từ 2 giai đoạn, (1) dầu dừa chuyển hóa methyl ester (FAME) theo quy trình thông qua phản ứng transesterification dầu dừa với methanol, sử dụng xúc tác bazơ (NaOH/KOH) để tránh thủy phân tạo xà phòng [5] và (2) Aminolysis FAME vừa tổng hợp với Mono Ethanol Amine (MEA) tỉ lệ mol 1 : 1,5 ÷ 3 ở 100–130°C, xúc tác dị thể dễ tách chiết $ZrCl_4$ [3]. Hiệu suất quá trình đạt khoảng 85% với sản phẩm chính là cocamide MEA. Tuy nhiên, giai đoạn (2) của quá trình này có nhược điểm sử dụng xúc tác $ZrCl_4$ đắt tiền, dẫn đến giảm hiệu quả kinh tế của sản phẩm.

Do đó, trong những năm gần đây, việc nghiên cứu sử dụng xúc tác rắn như CaO cho giai đoạn (2) của quá trình tổng hợp FAA từ dầu dừa đã thu hút sự quan tâm đặc biệt nhờ các ưu điểm vượt trội về hiệu suất cao, giá thành thấp, quy trình đơn giản, dễ áp dụng ở quy mô công nghiệp [6]. Tuy nhiên, đến nay vẫn chưa có nhiều nghiên cứu xác định các điều kiện tối ưu cho quá trình phản ứng trên loại xúc tác này. Vì vậy, nghiên cứu này tập trung vào tối ưu hóa các thông số quá trình tổng hợp FAA từ dầu dừa bao gồm tỷ lệ MEA/FAME, nhiệt độ và tỷ lệ xúc tác CaO nhằm đạt hiệu quả cao nhất cả về hiệu suất và kinh tế của quá trình.

https://doi.org/10.62239/jca.2025.027

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất: Dầu dừa (nguyên chất, thương mại, Việt Nam); Mono Ethanol Amine ((MEA), C_2H_7NO, 99%, CAS 141-43-5, Trung Quốc); CaO (Calcium Oxide, Xilong, Cas 1305-78-8, Trung Quốc); KOH (Potassium Hydroxide 85%, Xilong, Cas 1310-58-3, Trung quốc); CH_3OH (Methanol 99%, hàng công nghiệp, Indonesia).

Tổng hợp FAME: Dầu dừa được chuyển hóa thành FAME qua phản ứng este hóa chéo với Methanol có mặt xúc tác KOH. Quá trình phản ứng được thực hiện trong bình ba cổ có khuấy, nhiệt độ phản ứng là 70°C, tỷ lệ mol Methanol/dầu là 3/1, tỷ lệ khối lượng xúc tác trong tổng khối lượng hỗn hợp phản ứng là 2%. Hỗn hợp sau phản ứng được chiết trong bình chiết. Phần trên của dung dịch chiết được rửa bằng nước nóng nhiều lần. Sản phẩm Methyl ester được sấy tại 90°C trong 8h và phân tích bằng GC-MS (hãng Thermo, model GC-trade Ultra ver: 5.0, MS DSQ II), cột mao quản DB-35MS (30 m x 0,25m x 0,25 µm) để xác định các methyl ester trong FAME đã tổng hợp, dao động liên kết nhóm chức được xác định quang phổ hồng ngoại (FT - IR), Nicolet iS20, của hãng Thermo, Mỹ.

Tổng hợp FAA: FAME và MEA với các tỷ lệ mole khác nhau đã được đưa vào bình cầu ba cổ có khuấy sử dụng xúc tác CaO. Thời gian phản ứng là 120 phút, nhiệt độ từ 100 đến 130°C, áp suất khí quyển. Tỷ lệ xúc tác từ 1 ÷ 3% trong tổng khối lượng hỗn hợp phản ứng. Hỗn hợp sản phẩm phản ứng được lọc để tách xúc tác, kết tinh, lọc sấy tại 90°C trong 6h thu được sản phẩm amide mầu vàng nhạt. Khối lượng amide thu được dùng để tính hiệu suất của phản ứng [8,9].

Nghiên cứu tối ưu hoá điều kiện tổng hợp FAA: Để xácc định điều kiện phản ứng tối ưu cho giai đoạn tổng hợp FAA, các dữ liệu thực nghiệm được đưa vào tính toán mô hình tối ưu hóa phi tuyến CCD (Central Composite Design), sử dụng phần mềm Stat-Ease 360, đánh giá giả lập các ảnh hưởng của điều kiện phản ứng đến hiệu suất thu hồi FAA. Các thông số được đưa vào tối ưu hoá là tỷ lệ MEA/FAME; nhiệt độ và tỷ lệ xúc tác, trên cơ sở phương trình toán học sau [3,11,12]:

$$Y = \beta + \beta_0X1 + \beta_1X2 + \beta_2X3 + \beta_3X1X2 + \beta_4X1X3 + \beta_5X2X3 + \beta_6X1^2 + \beta_7X2^2 + \beta_8X3^2$$

Trong đó: X_1 là tỷ lệ MEA/FAME (mole/mole) với các giá trị: 0,818; 1,5; 2,0; 3,0; 3,682.

X_2 là nhiệt độ phản ứng (°C) với các giá trị: 99,318; 100; 115; 130; 130,682.

X_3 là tỷ lệ xúc tác (%kl) với các giá trị: 0,318; 1; 2; 3; 3,682.

Các thông số thiết kế cho thực nghiệm với 4 điểm cuối từ 17 đến 20 là các điểm đánh giá độ lặp lại được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1. Các thông số thiết kế cho thực nghiệm

STT	MEA/FAME (X_1), mole/mole	Nhiệt độ (X_2), °C	Xúc tác (X_3), %kl
1	0	0	-1,682
2	1	-1	1
3	0	1,682	0
4	-1	1	-1
5	0	0	0
6	1,682	0	0
7	-1,682	0	0
8	0	0	1,682
9	1	1	-1
10	-1	-1	1
11	0	-1,682	0
12	1	-1	-1
13	-1	1	1
14	0	0	0
15	-1	-1	-1
16	1	1	1
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

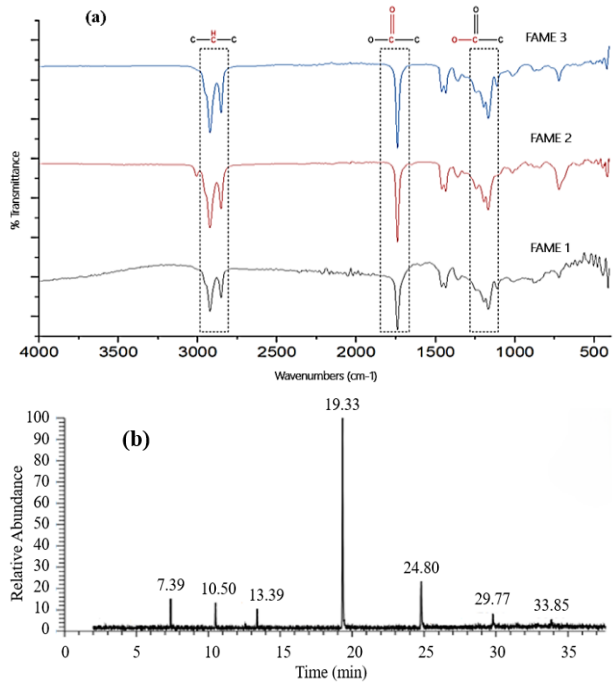
Kết quả và thảo luận

Kết quả tổng hợp FAME từ dầu dừa

Hiệu quả tổng hợp FAME từ dầu dừa sau 3 lần tổng hợp trong cùng điều kiện được xác định trên cơ sở sự xuất hiện của các nhóm chức đặc trưng cho FAME bằng FT-IR. Để khẳng định sản phẩm tổng hợp được đúng là metyl este, mẫu FAME được phân tích GC-MS, các kết quả trình bày trên hình 1.

Hình 1a cho thấy, đối với cả 3 mẫu FAME cho 3 lần tổng hợp đều thấy các peak đặc trưng cho metyl este xuất hiện tại 1748 cm^{-1} (đặc trưng cho liên kết C=O) và tại 1160 cm^{-1} (đặc trưng cho liên kết C-O trong nhóm -COO- của phân tử este) [15]. Điều này chứng tỏ FAME đã được tổng hợp thành công từ dầu dừa và ổn định trong 3 lần tổng hợp khác nhau.

https://doi.org/10.62239/jca.2025.027



Thời gian, phút	Hợp chất	Hàm lượng , %
7,39	Methyl octanoate (C9:0)	6,80
10,50	Methyl 2-decenoate (C11:1)	6,49
13,39	Methyl decanoate (C11:0)	5,04
19,33	Methyl dodecanoate (C13:0)	60,14
24,80	Methyl tetradecanoate (C15:0)	14,34
29,77	Methyl palmitate (C17:0)	4,71
33,85	Methyl 10-octadecenoate (C19:1)	2,48

Hình 1. Phổ FT-IR (a) và GC-MS (b) của mẫu FAME đại diện tổng hợp được.

Kết quả GC-MS (hình 1b) và đối chiếu với thư viện phổ chuẩn MS xác nhận sự hiện diện của các methyl ester trong mẫu FAME. Tại các thời gian lưu khác nhau cho các hợp chất và tính theo diện tích từng peak tính ra hàm lượng so với chuẩn lần lượt là: 7,37 phút là Methyl octanoate, chiếm 6,8%; 10,50 phút là Methyl 2-decenoate, chiếm 6,49%; 13,39 phút là Methyl decanoate, chiếm 5,04%; 19,33 phút, chiếm 60,14%; 24,80 phút là Methyl tetradecanoate, chiếm 14,34%; 29,77 phút là Methyl palmitate, chiếm 4,71% và 33,85 là Methyl 10-octadecenoate, chiếm 2,48%. Các hợp chất đều sản phẩm của phản ứng ester hóa acid lauric (thành phần chủ yếu trong dầu dừa). Ngoài ra, các acid béo đặc trưng khác của dầu dừa bao gồm acid caprylic, capric, myristic và palmitoleic cũng đã chuyển hóa hoàn toàn thành các ester tương ứng. Kết quả này khẳng định tổng hợp FAME thành công.

Kết quả tối ưu hoá giai đoạn tổng hợp FAA

Tối ưu hoá điều kiện tổng hợp FAA từ FAME bằng phân tích ANOVA sử dụng phần mềm Stat-Ease 360 ver 23.1.8. Kết quả được trình bày tại bảng 2.

Bảng 2. Kết quả thực nghiệm tổng hợp FAA ở các tỷ lệ MEA/FAME, nhiệt độ, tỷ lệ xúc tác khác nhau

STT	MEA/FAME (X_1), mole/mole	Nhiệt độ (X_2), °C	Xúc tác (X_3), %kl	Hiệu suất, %
1	2	115	0,4	2,2
2	3	100	3	28,7
3	2	132	2	88,6
4	1,5	130	1	14,6
5	2	115	2	82,2
6	3,5	115	2	88,6
7	0,8	115	2	27,8
8	2	115	3,7	68,3
9	3	130	1	50,82
10	1,5	100	3	47,1
11	2	99	2	54,1
12	3	100	1	46
13	1,5	130	3	84,1
14	2	115	2	87,6
15	1,5	100	1	8,3
16	3	130	3	89,3
17	2	115	2	81,4
18	2	115	2	84,3
19	2	115	2	84,7
20	2	115	2	85,8

Với các thông số trong bảng 1 đưa vào mô hình hoá bằng phân tích ANOVA, sử dụng phần mềm Stat-Ease 360 ver 23.1.8 thu được kết quả như thống kê trong bảng 3.

Bảng 3. Các giá trị tham số của phương trình hồi quy.

Tham số	Giá trị	Giá trị p (p-value)
Hằng số (Y)	89,51	< 0,0001
Tỷ lệ MEA/FAME (X_1)	11,39	0,0001
Nhiệt độ (X_2)	14,35	0,0001
Tỷ lệ xúc tác (X_3)	17,01	< 0,0001
X_1*X_2 (*)	2,5	0,3206
X_1*X_3	-11,17	0,0012
X_2*X_3	10,81	0,0017
X12	-8,63	0,0003
X_2^2	-14,77	0,0011
X_3^2	-19,02	< 0,0001

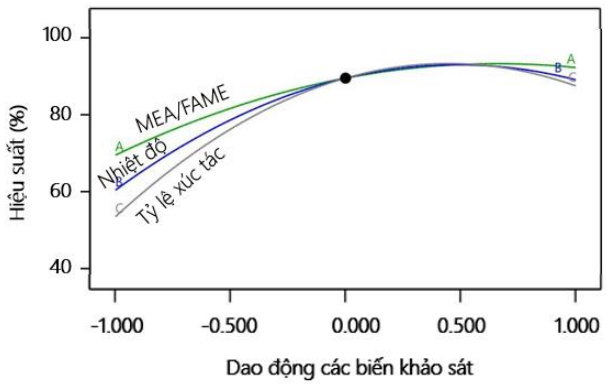
https://doi.org/10.62239/jca.2025.027

Từ kết quả tại bảng 3 có thể thấy rằng, phần lớn các giá trị p-value đều nhỏ hơn 0,01, chứng tỏ các yếu tố khảo sát (gồm tỷ lệ MEA/FAME, nhiệt độ phản ứng và tỷ lệ xúc tác) có ảnh hưởng mạnh đến hiệu suất phản ứng. Riêng tương tác giữa tỷ lệ MEA/FAME (X_1) và nhiệt độ (X_2) có p-value = 0,3206 (*), cho thấy mức độ ảnh hưởng không đáng kể và có thể loại khỏi phương trình hồi quy.

Tương tác giữa X_1 và X_2 (giá trị: 2,5) được đánh giá là yếu. Trong khi đó, tỷ lệ MEA/FAME (X_1) và tỷ lệ xúc tác (X_3) thể hiện tương tác mạnh nhưng ngược chiều (giá trị: -11,17), cho thấy không nên kết hợp hai yếu tố này ở mức cao. Ngược lại, X_2 và X_3 (giá trị: 10,81) có tương tác mạnh cùng chiều, gợi ý nên kết hợp hai yếu tố này để nâng cao hiệu suất [12].

Phân tích ANOVA cho thấy mô hình hồi quy bậc hai đạt độ tin cậy cao với R^2 = 0,974, nghĩa là mô hình giải thích được 97,4% biến thiên trong dữ liệu. Độ lệch chuẩn (Std. Dev.) = 6,93 và Adeq Precision = 17,74 (>4) chứng minh mô hình có độ chính xác và độ nhạy cao. Giá trị Predicted R^2 = 0,6976 xác nhận khả năng dự đoán tốt trên dữ liệu mới. Tuy nhiên, sự chênh lệch giữa Adjusted R^2 = 0,948 và Predicted R^2 cho thấy có thể tồn tại hiệu ứng khối (block effect) do thí nghiệm được thực hiện theo nhiều đợt khác nhau [12].

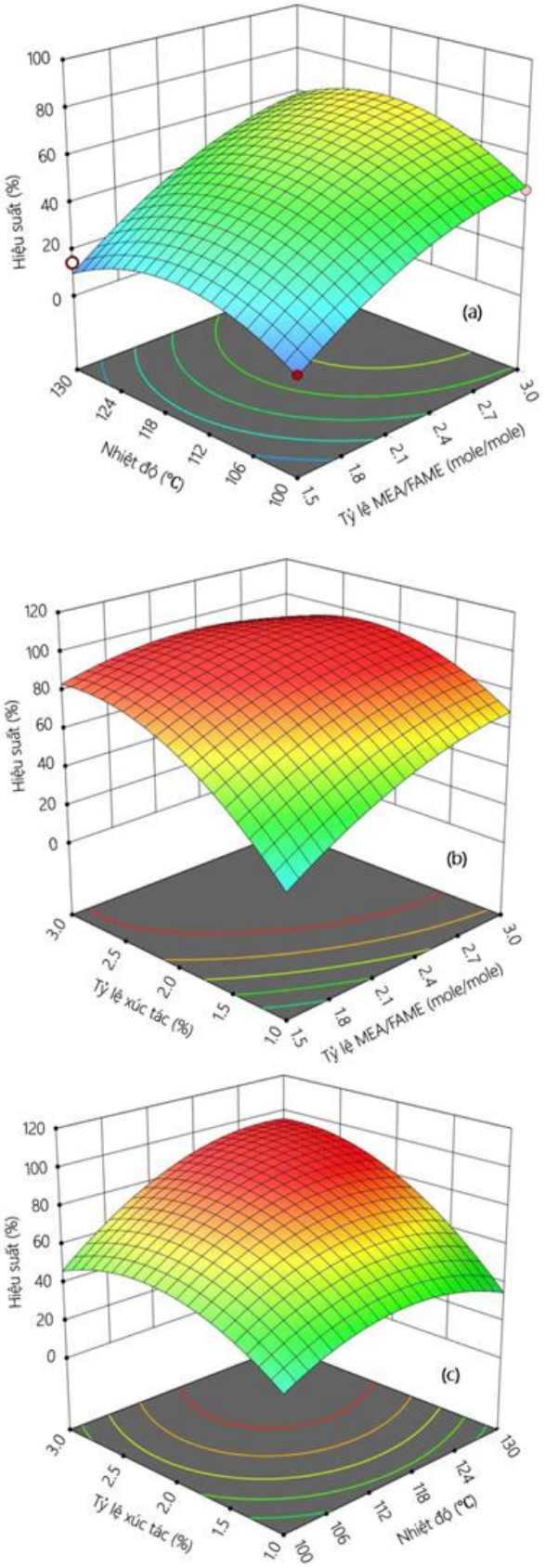
Kết quả quy hoạch thực nghiệm cho thấy điều kiện tối ưu để đạt hiệu suất cao nhất là: tỷ lệ mol MEA/FAME từ 2,1 ÷ 2,3, nhiệt độ phản ứng 118 ÷ 122°C, và tỷ lệ xúc tác 2,1 ÷ 2,3%. Ở điều kiện này hiệu suất FAA cao nhất là 89,3% (Hình 2).



Hình 2. Kết quả quy hoạch thực nghiệm quy trình tổng hợp FAA

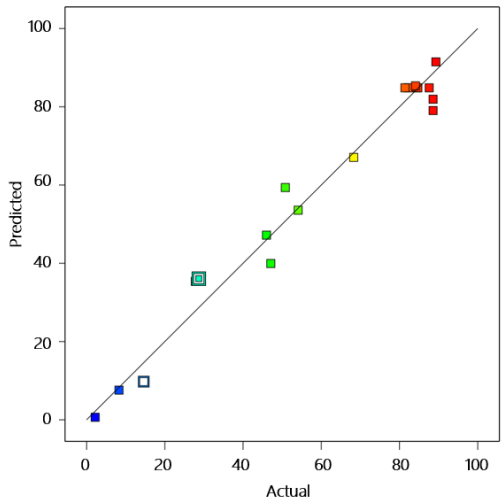
Các dữ liệu quy hoạch thực nghiệm được biểu diễn bằng biểu đồ 3D và đường đồng mức trong Hình 3.

Để kiểm chứng mô hình đã được xây dựng, cần thực hiện so sánh giữa giá trị hiệu suất thực tế với giá trị chuyển đổi thu được từ phương trình hồi quy. Các kết quả so sánh được trình bày trong Hình 4.



Hình 3. Ảnh hưởng của Nhiệt độ với MEA/FAME (a); Tỷ lệ xúc tác với MEA/FAME (b) và Tỷ lệ xúc tác với nhiệt độ (c) đến hiệu suất FAA.

https://doi.org/10.62239/jca.2025.027



Hình 4. Độ tương thích của phương trình hồi quy với các giá trị thực nghiệm (R^2=0,974).

Kết quả cho thấy sự khác biệt giữa dữ liệu thực tế và dữ liệu dự đoán từ phương trình hồi quy là chấp nhận được (Adjusted R^2=0,974). Từ đó có thể kết luận rằng phương trình hồi quy thu được phù hợp để mô tả ảnh hưởng của các yếu tố khảo sát đến sự thay đổi của hiệu suất phản ứng.

Kết luận

Nghiên cứu đã xây dựng thành công mô hình tối ưu hóa quá trình tổng hợp FAA từ dầu dừa sử dụng xúc tác CaO thông qua thiết kế thực nghiệm CCD. Các yếu tố như nhiệt độ, tỷ lệ mol MEA/FAME và hàm lượng xúc tác đều ảnh hưởng mạnh đến hiệu suất phản ứng, điều kiện tối ưu đề xuất là nhiệt độ 120°C, tỷ lệ mol MEA/FAME = 2.2 và tỷ lệ xúc tác = 2,2%. Ở điều kiện tối ưu này hiệu suất FAA đạt được là 89,3% .

Mô hình hồi quy thu được có độ tin cậy cao với R^2 = 0,974, khả năng dự đoán tốt, phù hợp để ứng dụng trong nghiên cứu mở rộng quy mô và mô phỏng tối ưu hóa quá trình.

Tài liệu tham khảo

1. A. Deen, R. Visvanathan, D. Wickramarachchi, N. Marikkar, S. Nammi, B.C. Jayawardana, R. Liyanage, J. Sci. Food Agric., 101(6) (2021) 2182–2193. https://doi.org/10.1002/jsfa.10870
2. A.M. Marina, Y.B. Che Man, I. Amin, Trends Food Sci. Technol., 20(6) (2009) 481–487. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2009.06.003
3. Masyithah Z., D. Rajagukguk, S.O. Purba, A. Ginting, Orient. J. Chem., 34(6) (2018) 3030–3036. https://doi.org/10.13005/ojc/340644
4. M. DebMandal, S. Mandal, Asian Pac. J. Trop. Med., 4(3) (2011) 241–247. https://doi.org/10.1016/S1995-7645(11)60078-3
5. H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, J. Biosci. Bioeng., 92(5) (2001) 405–416. https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7
6. D. Kumar, H. Kuk, A. Ali, J. Ind. Eng. Chem., 38 (2016) 43–49. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.04.004
7. J.J. Kabara, D.M. Swieczkowski, A.J. Conley, J.P. Truant, Antimicrob. Agents Chemother., 2(1) (1972) 23–28. https://doi.org/10.1128/AAC.2.1.23
8. E.A.J. Al-Mulla, W.M.Z. Wan Yunus, N.A. Ibrahim, M.Z.A. Rahman, J. Oleo Sci., 59(1) (2010) 59–64. https://doi.org/10.5650/jos.59.59
9. X. Wang, X. Wang, T. Wang, J. Agric. Food Chem., 60(2) (2012) 451–457. https://doi.org/10.1021/jf203629w
10. D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, Introduction to Spectroscopy, 5th ed.; Cengage Learning: Boston, MA, 2014.
11. M. Reji, R. Kumar, Indian J. Microbiol. Res., 9(4) (2022) 241–248. https://doi.org/10.18231/j.ijmr.2022.042
12. D.C. Montgomery, Design Anal. Exp., 9th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2017.