

CHIẾT XUẤT VÀ NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH ỨC CHẾ QUÁ TRÌNH POLYMER HÓA CỦA CÁC HỢP CHẤT DẠNG PHENOL TỪ LÁ CHÈ XANH

TS. Đỗ Chiếm Tài

Đại học Dầu khí Việt Nam

KS. Nguyễn Thị Thu Trang

Trường Đại học Bách khoa Đà Nẵng

TSKH. A.F. Gogatov

Viện Hóa hữu cơ thuộc Viện Hàn lâm Khoa học Liên bang Nga, chi nhánh Siberia

Tóm tắt

Theo kết quả nghiên cứu hoạt tính ức chế, các hợp chất polyphenol chiết xuất từ lá chè xanh có khả năng kìm hãm phản ứng mạch gốc xảy ra trong quá trình chế biến nhiệt các sản phẩm từ dầu mỏ. Ở điều kiện phòng thí nghiệm, các hợp chất polyphenol có hoạt tính tương đối cao trong việc kìm hãm quá trình polymer hóa các hợp chất chưa bão hòa có trong pyrocondensate (sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon) dưới tác dụng của nhiệt độ cao (~130°C). Kết quả nghiên cứu cho thấy các hợp chất polyphenol từ lá chè xanh có thể được sử dụng thay cho chất ức chế công nghiệp - 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (ionol), đặc biệt trong điều kiện Việt Nam nguồn nguyên liệu (lá chè già) rất phong phú và giá thành rẻ.

1. Giới thiệu

Trong lĩnh vực lọc hóa dầu, các hợp chất dạng phenol được sử dụng rộng rãi làm chất ức chế quá trình polymer hóa các hợp chất chưa bão hòa xảy ra dưới tác dụng của nhiệt độ cao. Quá trình tạo cặn polymer từ các hợp chất chưa bão hòa dẫn đến sự làm bẩn nghiêm trọng bề mặt hoạt động của đường ống, các đĩa trong tháp chưng cất, bề mặt làm việc của các thiết bị trao đổi nhiệt... Vì vậy, các nhà máy phải ngừng hoạt động định kỳ để bảo trì và làm sạch thiết bị. Quá trình này sẽ làm giảm hiệu quả sản xuất kinh doanh của các nhà máy.

Kết quả nghiên cứu và ứng dụng thực tế các chất ức chế tại Nhà máy sản xuất polymer Angarsk (thành phố Angarsk, tỉnh Irkutsk, Liên bang Nga) cho thấy các hợp chất dạng phenol không những có hiệu quả ức chế cao quá trình polymer hóa mà còn có các đặc tính kỹ thuật vượt trội so với các chất ức chế thuộc các nhóm khác như các hợp chất amin, các hợp chất của lưu huỳnh, các gốc nitroxyl (hay nitroxyl radicals) [1]. Hiện nay, các chất ức chế dạng phenol được sản xuất chủ yếu bằng phương pháp tổng hợp từ các nguồn nguyên liệu khác nhau, giá thành sản phẩm tương đối cao và phụ thuộc nhiều vào giá thành nguyên liệu ban đầu. Do đó, việc tìm kiếm, mở

rộng và sử dụng nguồn nguyên liệu giá rẻ, dễ tìm để sản xuất các chất ức chế dạng phenol rất quan trọng để giảm chi phí sản xuất và nâng cao hiệu quả kinh tế.

Các hợp chất dạng phenol có nguồn gốc thiên nhiên (từ gỗ cây diệp tùng liễu Siberia, từ lá chè và nhiều loại thảo mộc) đã và đang được sử dụng làm chất chống oxy hóa trong quá trình bảo quản thực phẩm (đặc biệt là các sản phẩm giàu lipid), được sử dụng để sản xuất các thực phẩm chức năng hỗ trợ hiệu quả cho việc chữa trị bệnh ung thư [2 - 3]. Tuy nhiên, việc nghiên cứu và ứng dụng các hợp chất dạng phenol có nguồn gốc thiên nhiên vào vai trò chất ức chế trong chế biến và bảo quản các sản phẩm dầu, các monome vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ. Đặc biệt, ở Việt Nam việc nghiên cứu và ứng dụng các hợp chất dạng phenol chiết xuất từ nguồn nguyên liệu thiên nhiên vào các quá trình chế biến sản xuất và bảo quản các sản phẩm dầu mỏ vẫn chưa được thực hiện.

Trong chương trình nghiên cứu các hợp chất dạng phenol có nguồn gốc từ thiên nhiên, nhóm tác giả đã nghiên cứu chiết xuất chọn lọc các hợp chất polyphenol từ lá chè xanh của Việt Nam và đánh giá thực nghiệm hoạt tính ức chế của chúng trong quá trình chế biến các sản phẩm lỏng các hợp chất polyphenol từ quá trình nhiệt phân hydrocarbon.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Lá chè xanh được thu mua từ vườn chè thôn Hòa Trung, xã Hòa Ninh, huyện Hòa Vang, Tp. Đà Nẵng. Tiến hành loại bỏ búp và cành, sau đó rửa sạch, để ráo nước và cắt nhỏ đến kích thước 2 - 3mm. Độ ẩm của lá chè được xác định bằng phương pháp sấy khô đến khối lượng không đổi trong tủ sấy và độ ẩm lá chè đạt 55,94%.



Bảng 1. Các hợp chất chưa bão hòa chủ yếu trong pyrocondensate K-27

TT	Thành phần	Hàm lượng cấu tử (% khối lượng)
1	Isoprene	0,21
2	Cyclopentene	0,85
3	3-ethyl-pentene-1	13,50
4	Hexene	0,82
5	Hexadiene	0,81
6	Cyclohexene	0,20
7	Styrene	5,31
8	Dicyclohexadiene	4,30

Bảng 2. Các tính chất cơ bản của pyrocondensate của tháp K-27

TT	Tính chất	Pyrocondensate
1	Nhiệt độ sôi đầu (°C)	48
2	Nhiệt độ (°C) sau chưng cất được	
	10 % vol	80
	50 % vol	90
	97,5 % vol	180
3	Chỉ số iodine, g I ₂ /100g pyrocondensate	74
4	Khối lượng phân tử trung bình	95
5	Hàm lượng các hợp chất không no, % khối lượng	26
6	Thành phần nhóm	Chủ yếu là phân đoạn C ₆ -C ₁₀

2.2. Hóa chất

Dung môi: ethanol có nguồn gốc sản xuất từ Trung Quốc và *n*-butanol có xuất xứ từ Liên bang Nga.

Pyrocondensate: sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon tại Nhà máy sản xuất polymer Angarsk, Liên bang Nga. Pyrocondensate được lấy tại tháp chưng cất 27 (K-27) trên dây chuyền công nghệ của nhà máy.

Thành phần của pyrocondensate được Trung tâm Nghiên cứu Khoa học, Nhà máy Angarsk cung cấp và được trình bày trong Bảng 1 và 2. Thành phần của pyrocondensate được xác định bằng phương sắc ký khối phổ trên máy Hewlett Packard - 5MS với việc sử dụng cơ sở dữ liệu của Nhà máy Lọc hóa dầu Angarsk. Thành phần phân đoạn được nghiên cứu bằng phương pháp xác định thành phần phân đoạn của các sản phẩm dầu trên máy APH-ЛАБ-03.

Kết quả nghiên cứu thành phần pyrocondensate K-27 của Trung tâm Nghiên cứu Khoa học cho thấy hàm lượng các hợp chất chưa bão hòa dao động trong khoảng 26 - 28% khối lượng tùy thuộc vào nguồn nguyên liệu hydrocarbon ban đầu được sử dụng trong quá trình nhiệt phân. Trong quá trình tinh luyện styrene hoặc sản xuất benzene từ pyrocondensate K-27 các hợp chất chưa bão hòa sẽ bị polymer hóa với các mức độ khác nhau dưới tác dụng của nhiệt độ cao và tạo cặn bẩn trên bề mặt các thiết bị của dây chuyền công nghệ.

2.3. Phương pháp chiết xuất hợp chất polyphenol từ lá chè xanh

Hấp 22,7g lá chè xanh với độ ẩm 55,94% (tương đương 10g chất khô) đã được cắt nhỏ đến kích thước 2 - 3mm trong nồi hấp với thời gian 30 giây. Sau đó lấy lá chè ra khỏi nồi hấp và cho vào bình cầu có dung tích 500ml. Đổ 200ml ethanol vào bình và thiết lập thiết bị khuấy trộn để tăng hiệu suất chiết xuất. Đun nóng hỗn hợp trên bề nước và giữ nhiệt độ của hỗn hợp ở nhiệt độ sôi của dung môi ethanol (78°C) trong 30 phút. Lọc lấy phần dung dịch chiết khỏi lá chè và để nguội dung dịch thu được đến nhiệt độ phòng. Làm bay hơi dung môi ethanol và nhận được sản phẩm khô thô.

Để loại bỏ các thành phần không mong muốn

như cafein, chlorophyl, protein, đường, chất béo (wax), sản phẩm thô được đem đi rửa bằng hexane ở nhiệt độ phòng (10 phút x 2 lần) và chloroform (10 phút x 2 lần). Sau đó, hòa tan chất rắn nhận được bằng ethyl acetate, lọc khô cặn và lấy dung dịch ethyl acetate, đem cô cạn và thu được sản phẩm bột màu vàng kem.

2.4. Phương pháp nghiên cứu hoạt tính ức chế của các hợp chất polyphenol

2.4.1. Phương pháp xác định khối lượng polymer thực tế tạo thành trong quá trình gia nhiệt pyrocondensate



Hình 1. Máy "POC-77M"

Quá trình đánh giá thực nghiệm hoạt tính ức chế của các hợp chất polyphenol từ lá chè xanh được thực hiện trên máy ПOC-77M theo "Phương pháp xác định hàm lượng nhựa theo Bu-đa-rov" [4]. Phương pháp này đã được chuẩn hóa và áp dụng để đánh giá chất lượng các sản phẩm trung gian trong tổ hợp nhà máy lọc dầu và sản xuất polymer. Các thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện tương tự điều kiện sản xuất tại Nhà máy Angarsk.

Các bước thực hiện và phương pháp xác định hiệu quả ức chế đã được nhóm tác giả trình bày trong [5].

2.4.2. Phương pháp xác định chỉ số iodine của pyrocondensate

Chỉ số iodine của pyrocondensate được xác định theo tiêu chuẩn ГОСТ 2070-82 "Phương pháp xác định chỉ số iodine và hàm lượng của hydrocarbon không bão hòa" [6] của Liên bang Nga. Phương pháp này được sử dụng để xác định chỉ số iodine và hàm lượng của hydrocarbon không bão hòa trong xăng, nhiên liệu diesel và các sản phẩm dầu nhẹ khác.

Phương pháp này được thực hiện bằng cách hòa dung dịch rượu của iodine vào sản phẩm dầu (xăng, pyrocondensate, nhiên liệu diesel và các sản phẩm dầu nhẹ khác). Sau đó tiến hành quá trình chuẩn độ bằng dung dịch natri thiosulfate để xác định hàm lượng iodine tự do (chưa phản ứng với liên kết bội) và khối lượng iodine (tính bằng g) đã tham gia phản ứng với các liên kết bội có trong 100g sản phẩm dầu.

Chỉ số iodine (Z) của pyrocondensate được tính theo công thức:

$$Z = \frac{100 \cdot (V_1 - V_2) \cdot 0,012692 \cdot F}{m}$$

Trong đó:

V_1 : Lượng dung dịch natri thiosulfate dùng để chuẩn độ iodine trong thí nghiệm không có pyrocondensate, ml;

V_2 : Lượng dung dịch natri thiosulfate dùng để chuẩn độ iodine trong thí nghiệm với mẫu pyrocondensate, ml;

Hệ số F: Đối với natri thiosulfate nồng độ 0,1N hệ số F có giá trị là 1;

m: Khối lượng pyrocondensate có trong mẫu nghiên cứu;

0,012692: Lượng iodine có trong 1ml dung dịch natri thiosulfate 0,1N.

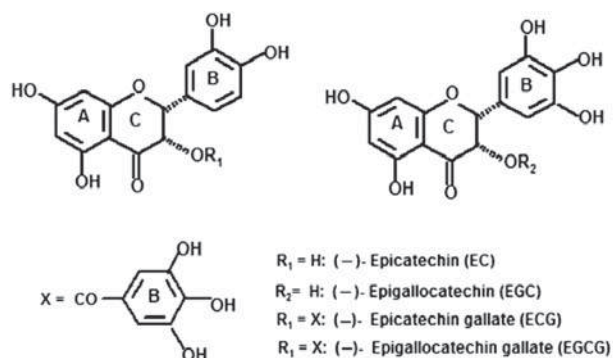
Chỉ số iodine của pyrocondensate là giá trị trung bình của chỉ số tính được từ 4 thí nghiệm song song và được làm tròn đến 1 chữ số sau dấu phẩy.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Chiết xuất các hợp chất polyphenol từ lá chè xanh

Lá chè chứa rất nhiều hợp chất dạng polyphenol, trong đó nhóm các hợp chất catechin là thành phần chủ yếu và phong phú hơn cả. Catechin thuộc nhóm hợp chất flavonoid, nhóm flavan-3-ol, có cấu trúc $C_6-C_3-C_6$ và chứa trong cấu trúc phân tử nhiều nhóm hydroxyl tự do. Cấu trúc phân tử của catechin thể hiện trên Hình 2.

Kết quả của nhiều nghiên cứu cho thấy chè xanh là loại thực vật có chứa nguồn chất kháng oxy hóa phong phú [7, 8]. Hàm lượng các hợp chất polyphenol trong lá chè tươi chiếm khoảng 30% tổng chất khô. Những nghiên cứu chi tiết về thành phần hóa học của lá chè cho thấy các hợp chất polyphenol trong lá chè chủ yếu là catechin và một số polyphenol khác. Trong đó, các hợp chất catechin với thành phần chủ yếu là (-)-epigallocatechin gallate (EGCG) có vai trò quyết định đến khả năng chống oxy hóa cũng



Hình 2. Công thức cấu tạo cơ bản của các hợp chất catechin

nhu khả năng quét gốc tự do. Hàm lượng EGCG trong lá chè xanh có thể chiếm tới 50% tổng lượng catechin [7, 8]. Các hợp chất catechin được tìm thấy nhiều nhất trong các đợt chè (có thể chiếm tới 30% tổng lượng polyphenol) ở các lá non thứ 2, thứ 3 và giảm dần ở những lá già hơn.

EGCG và các polyphenol trong lá chè nói chung là những hợp chất hữu cơ thiên nhiên phân cực, vì thế dễ dàng tan trong các dung môi phân cực. Một số dung môi thường được sử dụng để trích ly EGCG và các hoạt chất kháng oxy hóa từ chè là acetone, acetonitril, ethanol, nước và methanol. Tuy nhiên acetone, acetonitril, methanol là những dung môi hữu cơ có độc tính rất cao nên ít phổ biến hơn.

Nghiên cứu [9] cho thấy hàm lượng EGCG trong dịch chiết lá chè bằng ethanol cao hơn gấp ~2 lần so với trong dịch chiết bằng nước. Điều này được giải thích là do EGCG và các hoạt chất kháng oxy hóa trong dịch chiết chè xanh mặc dù có chứa nhiều nhóm hydroxyl linh động nhưng vì có cấu trúc phân tử lớn nên độ phân cực của chúng gần xấp xỉ độ phân cực của ethanol và vì thế chúng tan tốt trong ethanol hơn. Mặt khác, ethanol có tác dụng biến tính protein, nhanh chóng phá hủy màng tế bào lá, tạo điều kiện thuận lợi cho việc xâm nhập, tiếp xúc với EGCG và các hoạt chất kháng oxy hóa khác nên cho hiệu quả chiết cao hơn. Ngoài ra, khi chiết với ethanol nhiệt độ của quá trình chiết xuất thấp hơn (nhiệt độ sôi của ethanol bằng 78°C) so với nhiệt độ của quá trình chiết xuất với nước (nhiệt độ sôi của nước bằng 100°C) nên chi phí về năng lượng cũng ít hơn. Đồng thời, ethanol có nhiệt độ bay hơi thấp nên cũng tiết kiệm năng lượng hơn trong công đoạn cô đặc thu sản phẩm. Vì vậy, với mục đích thu nhận tối đa EGCG và các hoạt chất kháng oxy hóa và tiết kiệm năng lượng nhóm tác giả đã sử dụng ethanol làm dung môi trích ly.

Trong lá chè chứa một lượng rất lớn các enzym polyphenoloxylase. Bình thường các enzym này nằm trong các giâm bào của lá chè. Tuy nhiên trong quá trình chiết dưới tác dụng của nhiệt độ và dung môi, cấu trúc tế bào sẽ bị phá hủy và khi đó các enzym này được giải phóng từ các giâm bào ra ngoài và sẽ xúc tác phản ứng oxy hóa polyphenol trong lá chè thành các sản phẩm oxy hóa, và làm giảm hoạt tính kháng quá trình oxy hóa của sản phẩm nhận được. Vì vậy trước khi tiến hành chiết xuất, lá chè cần phải được mang đi hấp để vô hoạt hoàn toàn các enzym polyphenoloxylase. Quá trình hấp và chiết xuất các hợp chất polyphenol từ lá chè xanh được thực hiện theo phương pháp đã được trình bày ở mục 2.3.

Sau quá trình tinh chế bằng việc loại bỏ các thành phần không mong muốn như cafein, chlorophyl, protein, đường, chất béo (wax) từ sản phẩm thô bằng hexane, chloroform và ethyl acetate thu được 2,25g sản phẩm bột màu vàng kem (hiệu suất chiết xuất đạt 22,5% so với khối lượng khô).

Hàm lượng EGCG trong sản phẩm chiết xuất được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng trên máy sắc ký HPLC (Máy HPLC, đầu dò detector UV WATERS-2478 với bước sóng 256nm, cột sắc ký không phân cực C₁₈ (250 x 4mm; 10µm), bơm cao áp WATERS-1515, nạp mẫu tự động 717, hệ dung môi acetonitrile: nước: acid phosphoric theo tỷ lệ 11,5: 88,5: 0,1).

Tín hiệu đầu ra từ máy sắc ký HPLC được thể hiện trên sắc ký đồ dưới dạng peak và chiều cao peak được thể hiện bằng độ hấp thụ (Au). Để quy đổi nồng độ các chất ra đơn vị nồng độ mmol/l (mM), nhóm tác giả đã tiến hành xây dựng phương trình đường chuẩn biểu thị mối tương quan giữa chiều cao peak theo đơn vị độ hấp thụ (Au) trên sắc ký đồ và nồng độ (đơn vị mM) cho chất chuẩn EGCG bằng cách xác định mối tương quan giữa nồng độ EGCG chuẩn và chiều cao peak (Bảng 3).

Bảng 3. Mối tương quan giữa nồng độ EGCG chuẩn và chiều cao peak

Nồng độ (mM)	0,25	0,5	1,0	2,0
Chiều cao peak (Au)	0,4158	0,8325	1,6658	3,3325

Từ kết quả thu được trong Bảng 3 phương trình đường chuẩn cho EGCG có dạng:

$$y = 0,0006x + 5.10^{-7}$$

Trong đó:

x: Biểu thị chiều cao peak (Au);

y: Biểu thị nồng độ EGCG trong dịch chiết (mmol/l).

Phương trình đường chuẩn cho thấy chiều cao peak trên sắc ký đồ tỷ lệ thuận với nồng độ của EGCG. Vì vậy, dựa vào chiều cao peak trên sắc ký đồ của sản phẩm chiết xuất từ chè xanh nhóm tác giả đã xác định được hiệu quả chiết xuất EGCG từ 22,7g lá chè xanh tươi đạt 3,42 % (342,06 mg) khối lượng chất khô.

3.2. Nghiên cứu hoạt tính ức chế của các hợp chất polyphenol từ lá chè xanh

Trong vai trò chất bảo quản trong công nghệ thực phẩm hoạt tính kháng oxy hóa của các hợp chất polyphenol từ lá chè xanh (tức khả năng ức chế phản ứng của gốc tự do RCOO[•] với các hợp chất hữu cơ trong môi

trường có nhiều oxy) đã được nghiên cứu. Tuy nhiên, việc đánh giá khả năng ức chế quá trình polymer hóa các hợp chất chưa bão hòa dưới tác dụng của nhiệt độ cao (ở điều kiện không có/ hoặc có rất ít oxy trong môi trường phản ứng) của các hợp chất polyphenol trên vẫn chưa được thực hiện. Vì vậy, việc nghiên cứu khả năng các hợp chất polyphenol từ lá chè xanh ức chế phản ứng của gốc tự do R^{*} với các hợp chất không no là hết sức cần thiết. Đây sẽ là cơ sở quan trọng cho việc nghiên cứu mở rộng và tìm kiếm nguồn nguyên liệu rẻ phục vụ sản xuất các chất ức chế quá trình polymer hóa hiệu quả cao dạng phenol cho các nhà máy lọc hóa dầu và sản xuất monome.

Trong nghiên cứu này, ở điều kiện phòng thí nghiệm nhóm tác giả đã tiến hành đánh giá thực nghiệm hoạt tính của sản phẩm chiết xuất từ lá chè xanh ức chế quá trình tạo cặn polymer khi tiến hành gia nhiệt sản phẩm lỏng (pyrocondensate K-27) của quá trình nhiệt phân hydrocarbon của Nhà máy sản xuất polymer Angarsk. Các thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện tương tự quy trình sản xuất thực tế tại nhà máy.

Hiện nay, phương pháp thường được sử dụng để nghiên cứu hoạt tính của các hợp chất dạng phenol ức chế quá trình polymer hóa (phản ứng gốc tự do alkyl R^{*}) là phương pháp DPPH. Các hợp chất dạng phenol có khả năng quét gốc tự do rất mạnh, do đó có khả năng phản ứng với gốc tự do tổng hợp DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl). DPPH tan trong methanol có màu tím đậm. Khi tiếp xúc với các hợp chất phenol, DPPH sẽ hoạt hóa các chất này và biến chúng thành các gốc tự do. Sau đó, DPPH sẽ kết hợp với gốc H^{*} được sinh ra từ các hợp chất phenol. Phản ứng này xảy ra làm cho số lượng gốc tự do DPPH giảm, đồng thời cũng làm mất màu tím của dung dịch DPPH trong methanol (Hình 3).

Bằng cách đo cường độ mất màu của DPPH bằng máy so màu tại bước sóng hấp thụ cực đại thích hợp sẽ xác định được khả năng dập tắt gốc tự do của hợp chất phenol cần nghiên cứu. Tuy nhiên, gốc tự do tổng hợp DPPH có giá thành rất cao, có cấu trúc phân tử (kích thước lớn) và tính

chất không tương ứng với đặc tính của các gốc tự do R^{*} có thể sinh ra từ các cấu tử của pyrocondensate K-27 dưới tác dụng của nhiệt độ cao. Vì vậy, kết quả thí nghiệm trên DPPH sẽ không tương ứng với kết quả có thể nhận được trên sản phẩm thực - pyrocondensate. Từ nhận định trên, nhóm tác giả đã không sử dụng phương pháp DPPH để nghiên cứu hoạt tính ức chế của các hợp chất polyphenol được chiết xuất từ lá chè xanh.

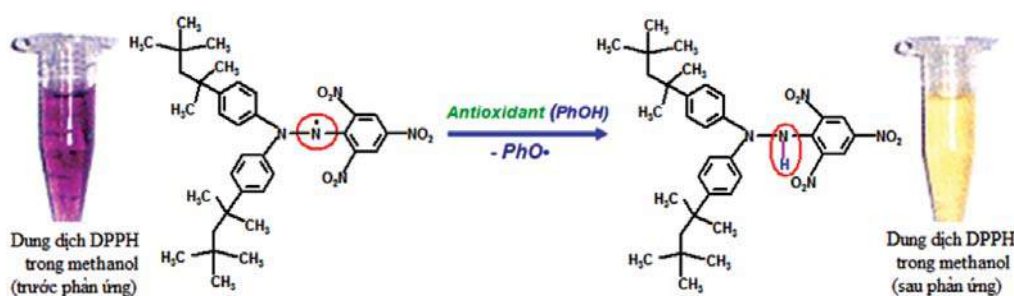
Trong chương trình nghiên cứu này, nhóm tác giả trình bày kết quả đánh giá thực nghiệm hoạt tính ức chế của chiết xuất polyphenol từ chè xanh bằng "Phương pháp xác định hàm lượng nhựa theo Bu-đa-rov" và "Phương pháp xác định chỉ số iodine và hàm lượng của hydrocarbon không bão hòa". Quá trình thực hiện các thí nghiệm theo hai phương pháp trên được trình bày trong mục 2.4.

So với việc sử dụng các chất ức chế phenol tổng hợp thì quá trình sử dụng polyphenol chiết xuất từ lá chè xanh (PPCX) làm chất ức chế có ưu điểm sau: polyphenol từ lá chè không độc hại, tan rất tốt trong methanol, ethanol, butanol. Tuy nhiên, chiết xuất từ lá chè tan không tốt trong pyrocondensate. Vì vậy, để tiến hành thí nghiệm cần phải hòa tan chất ức chế (PPCX) trong dung môi *n*-butanol. Kết quả nghiên cứu và ứng dụng chất ức chế tại Nhà máy sản xuất polymer Angarsk trong hơn 30 năm qua cho thấy việc sử dụng dung môi phụ trợ sẽ làm tăng hiệu quả ức chế như *n*-butanol sẽ làm tăng độ tan của chất ức chế trong pyrocondensate.

Kết quả so sánh hoạt tính ức chế của PPCX với hoạt tính của chất ức chế so sánh - ionol (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol) được trình bày ở Hình 4 và 5. Chất ức chế "ionol" hiện đang được sử dụng rộng rãi tại các nhà máy lọc hóa dầu của Liên bang Nga và đồng thời được sử dụng để ổn định xăng máy bay trong quá trình bảo quản và vận chuyển.

Kết quả thực nghiệm được trình bày trong Hình 4 và 5 cho thấy sau quá trình gia nhiệt pyrocondensate ở nhiệt độ ~130°C, hàm lượng polymer tạo thành trong mẫu thử khi sử dụng PPCX trong vai trò chất ức chế cao hơn trong

mẫu thử sử dụng chất ức chế công nghiệp ionol từ 20 - 50mg/100ml và hiệu quả ức chế quá trình polymer của PPCX thấp hơn đại lượng tương ứng của ionol từ 9 - 20%. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi hàm lượng



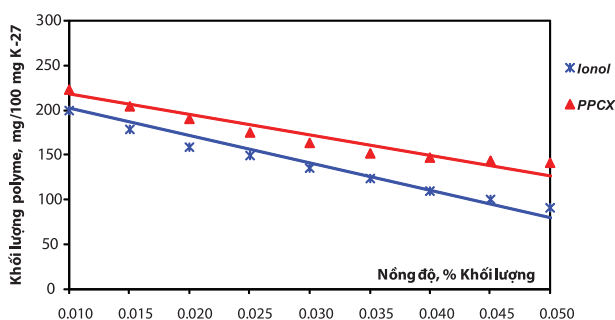
Hình 3. Cơ chế mất màu của DPPH

cặn polymer, cũng như hiệu quả ức chế theo nồng độ của PPCX và ionol có dạng tương tự nhau.

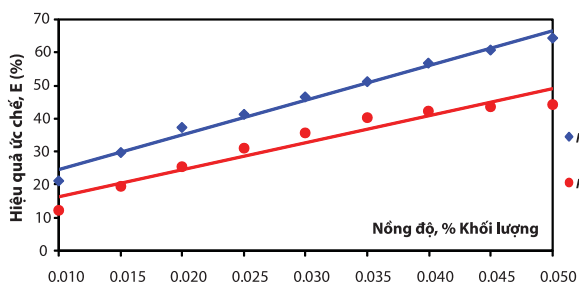
Từ Hình 5 thấy rằng, hiệu quả ức chế của PPCX ở nồng độ 0,04 - 0,05% khối lượng đạt 42,2 - 45,5% và gần bằng hiệu quả ức chế 46,2 - 51,1% của ionol đạt được ở nồng độ 0,03 - 0,035% khối lượng. Trong thực tế, do có giá thành tương đối cao nên trong quy mô sản xuất công nghiệp ionol thường chỉ được sử dụng ở nồng độ 0,03% khối lượng. Cần nhấn mạnh rằng, lá chè già hiện nay không được sử dụng và là chất thải của quá trình sản xuất chè. Vì vậy, có thể sử dụng PPCX ở nồng độ $\geq 0,05\%$ khối lượng và đáp ứng hiệu quả cần thiết cho quá trình ức chế phản ứng tạo cặn polymer trong pyrocondensate.

Nghiên cứu [10] đã chỉ ra rằng các cấu trúc dạng resorcinol trong phân tử polyphenol không tham gia ức chế quá trình polymer hóa. Hoạt tính ức chế của các polyphenol là do các cấu trúc dạng pyrogallol và pyrocatechol quy định. Do đó, cơ chế phản ứng của các cấu trúc dạng pyrogallol (Hình 6a) và pyrocatechol (Hình 6b) có trong PPCX với các gốc tự do (R^*) sinh ra trong pyrocondensate dưới tác dụng của nhiệt độ cao có thể giả thiết như trên Hình 6. Theo cơ chế giả thiết trên, mỗi cấu trúc dạng pyrogallol có thể phản ứng tối đa với 6 gốc tự do R^* và mỗi cấu trúc dạng pyrocatechol - với 4 gốc R^* .

Nghiên cứu [11, 12] đã chứng minh rằng mỗi phân tử ionol phản ứng với 4 gốc tự do R^* theo sơ đồ Hình 7.



Hình 4. Sự thay đổi khối lượng polymer tạo thành trong pyrocondensate khi sử dụng chiết xuất từ chè xanh "PPCX" và chất ức chế công nghiệp "ionol"

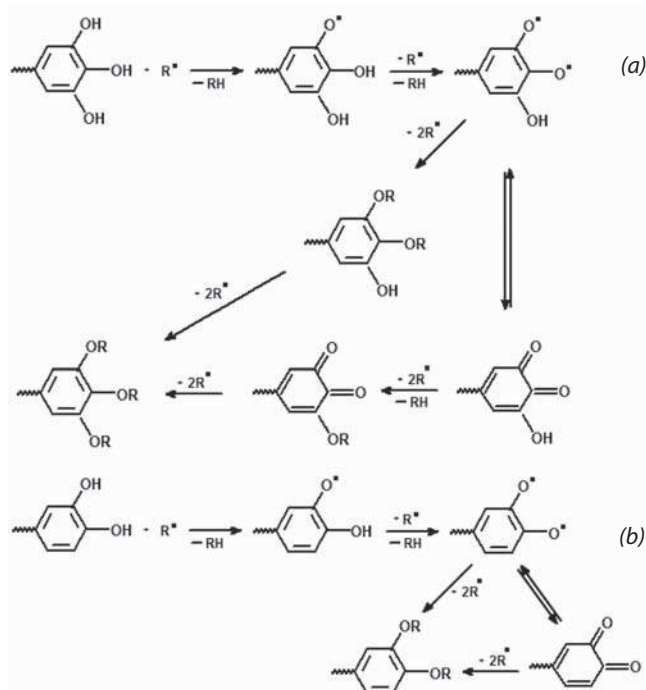


Hình 5. Hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa của chiết xuất từ chè xanh "PPCX" và chất ức chế công nghiệp "ionol"

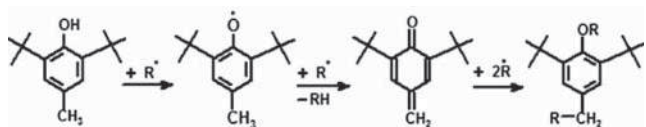
Vi vậy, hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa của PPCX theo lý thuyết sẽ không kém hơn ionol vì cấu trúc phân tử của các hợp chất polyphenol trong PPCX chứa 1 - 2 cấu trúc pyrogallol và pyrocatechol như đã được trình bày trên Hình 2.

Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy PPCX có hiệu quả ức chế thấp hơn ionol. Kết quả thực nghiệm trái ngược với giả thiết, song có thể được giải thích là do PPCX tan kém trong pyrocondensate và không tạo được môi trường đồng nhất "PPCX + pyrocondensate". Do đó đã làm cho một lượng polyphenol có trong PPCX không thể tham gia phản ứng với các gốc tự do alkyl R^* được tạo ra dưới tác dụng của nhiệt độ cao trong quá trình gia nhiệt pyrocondensate.

Quá trình polymer hóa các hợp chất chưa bão hòa có trong pyrocondensate xảy ra càng mạnh (tức cặn polymer tạo thành càng nhiều) thì hàm lượng các hợp chất không no còn lại trong pyrocondensate sau quá trình gia công nhiệt càng ít. Mặt khác, hàm lượng các hợp chất không no (trong pyrocondensate chủ yếu chứa các hợp chất olefin) càng cao thì chỉ số iodine càng cao. Trên cơ sở lập luận này, để có thêm số liệu thực nghiệm về hoạt tính ức chế của



Hình 6. Cơ chế phản ứng giả thiết giữa cấu tử dạng pyrogallol (a) và pyrocatechol (b) trong PPCX với gốc tự do (R^*) được tạo ra trong quá trình gia công nhiệt pyrocondensate

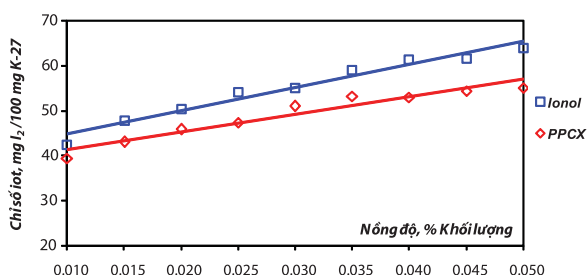


Hình 7. Cơ chế phản ứng của ionol với các gốc tự do alkyl R^*

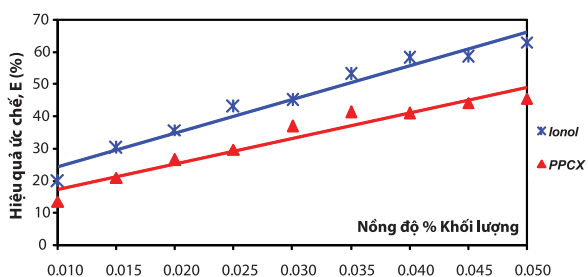
Bảng 4. Chỉ số iodine của pyrocondensate sau quá trình gia nhiệt

Chất ức chế	Nhiệt độ, °C	Chỉ số iodine (Z) của pyrocondensate khi sử dụng chất ức chế với các nồng độ (% khối lượng) khác nhau									
		0,01	0,015	0,02	0,025	0,03	0,035	0,04	0,045	0,05	
KSD*	20**	82									
	130***	32,8									
PPCX	130***	39,4	43,0	45,8	47,3	50,9	53,1	52,9	54,4	55,1	
Ionol	130***	42,4	47,7	50,4	54,0	54,9	58,9	61,4	61,6	63,8	

KSD*: Chỉ số iodine của pyrocondensate xác định khi không sử dụng chất ức chế, **: Chỉ số iodine của pyrocondensate trước khi gia nhiệt, ***: Chỉ số iodine của pyrocondensate sau khi gia nhiệt ở nhiệt độ 130°C



Hình 8. Chỉ số iodine của pyrocondensate khi sử dụng ionol và PPCX làm chất ức chế



Hình 9. Hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa của chiết xuất từ chè xanh "PPCX" và chất ức chế công nghiệp "ionol"

PPCX, nhóm tác giả đã đo và so sánh chỉ số iodine của các mẫu pyrocondensate sau quá trình gia nhiệt khi không sử dụng chất ức chế, và trong trường hợp sử dụng PPCX và ionol ở các nồng độ tương ứng. Kết quả xác định chỉ số iodine được trình bày trong Bảng 4 và Hình 8.

Kết quả thực nghiệm cho thấy chỉ số iodine của pyrocondensate sau quá trình gia nhiệt ở 130°C khi sử dụng PPCX thấp hơn chỉ số iodine khi sử dụng ionol khoảng từ 5 - 10mg I₂/100mg pyrocondensate (Hình 8). Điều này chứng minh rằng sau quá trình gia nhiệt hàm lượng các hợp chất chưa bão hòa còn lại trong pyrocondensate khi sử dụng PPCX ít hơn khi sử dụng ionol. Mặt khác, hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa càng cao thì hàm lượng các hợp chất chưa bão hòa còn lại sau quá trình gia nhiệt càng cao (hay chỉ số iodine càng cao). Vì vậy, hiệu quả của quá trình ức chế có thể tính theo công thức:

$$E(\%) = \frac{(Z_{130,(2)} - Z_{130,(1)})}{(Z_{20} - Z_{130,(1)})} \times 100$$

Trong đó:

$Z_{130,(1)}$ và $Z_{130,(2)}$: Chỉ số iodine của pyrocondensate sau khi gia nhiệt ở nhiệt độ 130°C tương ứng với trường hợp không sử dụng và sử dụng chất ức chế;

Z_{20} : Chỉ số iodine của pyrocondensate trước khi gia nhiệt (ở nhiệt độ phòng 20°C) khi không sử dụng chất ức chế.

Kết quả xác định hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa của PPCX và ionol từ các chỉ số iodine trình bày trong Hình 9, theo đó hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa pyrocondensate của ionol cao hơn hiệu quả ức chế của PPCX từ 7 - 18%.

Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu quả ức chế của PPCX được xác định bằng phương pháp chỉ số iodine và phương pháp xác định khối lượng polymer thực tế tạo thành có giá trị tương tự nhau. Sự sai lệch giữa hai phương pháp nghiên cứu là ≤ 2%. Mặc dù phương pháp chỉ số iodine chưa được chuẩn hóa và chưa được sử dụng rộng rãi, tuy nhiên kết quả thực nghiệm cho thấy phương pháp này có thể được sử dụng để kiểm nghiệm, so sánh kết quả trong quá trình nghiên cứu, đánh giá hoạt tính ức chế của các hợp chất khác nhau.

3. Kết luận

Nghiên cứu hoạt tính ức chế của các hợp chất polyphenol chiết xuất từ chè xanh đã mở ra một hướng đi mới trong nghiên cứu và ứng dụng các hợp chất dạng phenol có nguồn gốc thiên nhiên làm chất ức chế quá trình polymer hóa dưới tác dụng của nhiệt độ cao xảy ra trong quá trình chế biến các sản phẩm nhiệt phân hydrocarbon, cũng như trong quá trình chế biến, bảo quản, vận chuyển các monome và các sản phẩm xăng.

Các hợp chất polyphenol từ lá chè có khả năng phản ứng với các gốc tự do alkyl sinh ra trong quá trình gia nhiệt pyrocondensate. Hiệu quả ức chế quá trình polymer hóa của sản phẩm chiết xuất từ lá chè thấp hơn tính chất tương tự của chất ức chế công nghiệp ionol không đáng kể. Để nâng cao hoạt tính ức chế của sản phẩm chiết xuất từ lá chè xanh cần nghiên cứu các phương pháp làm tăng tính tan của các hợp chất polyphenol trong môi trường ít phân cực.

Kết quả nghiên cứu cho thấy phương pháp chiết xuất các hợp chất polyphenol khá đơn giản từ lá chè già - nguyên liệu tương đối phổ biến ở Việt Nam và có giá thành thấp. Vì vậy, việc nghiên cứu và ứng dụng các chất polyphenol cho các cơ sở lọc hóa dầu, các nhà máy sản xuất monome, cho việc ổn định các sản phẩm xăng trong nước là hết sức cần thiết. Từ kết quả nghiên cứu trên cần mở rộng phạm vi nghiên cứu đối với nhiều loại nguyên liệu khác.

Để đánh giá chính xác hiệu quả kinh tế cần phải thực hiện các nghiên cứu tiếp theo để xác định chi phí của quá trình sản xuất các hợp chất polyphenol từ lá chè, cũng như việc nghiên cứu hoạt tính của chúng trên các sản phẩm cụ thể được sản xuất trong nước.

Tài liệu tham khảo

1. B.A.Курбатов, А.Г.Лиакумович, П.А.Кирпичников. *Практика использования фенольных ингибиторов в процессах получения мономеров//Нефтехимия*. 1983; Т. XXIII (1): С. 118 - 120.
2. <http://www.lef.org/Vitamins-Supplements/Item00927/Vitamin-C-with-Dihydroquercetin.html>
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/Taxifolin>.
4. ГОСТ 8489-85. *Топливо моторное. Метод определения фактических смол (по Бударову)*. М: Изд-во стандартов. 1985: С.3.
5. Đỗ Chiêm Tài, A.F.Gogotov, Đàm Thị Thanh Hải, Hoàng Thịnh Nhân. *Nghiên cứu sử dụng chất ức chế mới dạng phenol trong quá trình polymer hóa các sản phẩm lỏng của quá trình nhiệt phân hydrocarbon*. Tạp chí Dầu khí. 2012; 9: p. 33 - 37.
6. ГОСТ 2070-82. *Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов*. М.: Изд-во стандартов. 1983; С. 6.
7. Li-fei Wang, Dong-man Kim, Jong-dae Park, Chang Y.Lee. *Various antibrowning agents and green tea extract during processing and storage*. Journal of food Processing and Preservation. 2003; 27: p. 213 - 225.
8. Kyung Ho Row, Yinzhe Jin. *Recovery of catechin compounds from Korean tea by solvent extractio*. Bioresource Technology. 2006; 97: p. 790 - 793.
9. Nguyễn Thị Thu Trang. *Tối ưu hóa các điều kiện chiết tách EGCG và các hoạt chất kháng oxy hóa từ lá chè xanh*. Kỷ yếu hội nghị "Sinh viên nghiên cứu khoa học". Đà Nẵng. 2009: p. 54 - 62.
10. А.А.Левчук. *Ингибирование полимеризационных процессов фенолами различного происхождения в жидких продуктах пиролиза/Дисс...канд. техн. Наук, Томск*. 2010: С. 156.
11. Рогинский В.А. *Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность*. М.: Наука. 1988: С. 247.
12. В.В.Ершов, Г.А.Никифоров, А.А.Володькин. *Пространственно затрудненные фенолы*. М.: Химия. 1972: С. 351.

Extracting polyphenol compounds from green tea leaves and studying their inhibitory activity on the polymerisation process

Do Chiem Tai

Petrovietnam University

Nguyen Thi Thu Trang

Da Nang University of Technology

A.F. Gogotov

*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry,
Russian Academy of Sciences*

Summary

The study shows that the polyphenol compounds extracted from green tea leaves are capable of inhibiting radical reactions occurring during thermal processing of petroleum products. In laboratory conditions, polyphenol compounds have relatively high activity in inhibiting the polymerisation of unsaturated compounds in pyrocondensate (liquid products of pyrolysis of hydrocarbons) under high temperature (~ 130°C). The results of the study indicate that the polyphenol compounds from green tea leaves can be used instead of industrial inhibitor 2,6-di-tertbutyl-4-methylphenol (ionol), especially in Vietnam where the supply of material (old tea leaves) is plentiful and inexpensive.