



VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
Fakulta chemické technologie
Ústav organické technologie

Laboratoř specializace výroba léčiv
(M111015) a technologie organických
látek a chemické speciality (M111012)

B

Vliv reakčních parametrů na rovnováhu reakce ethyl- acetoacetátu s ethylenglykolem

Vedoucí práce:

M.Sc. Ayesha Shafiq

Ing. Michaela Hlinková

Umístění práce:

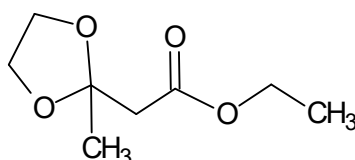
S25a

Úkoly

1. Sledovat průběh reakce ethyl-acetoacetátu s ethylenglykolem.
2. Sledovat průběh této reakce při odvodu jednoho z produktů azeotropickou destilací.
3. Vyhodnotit získaná experimentální data a porovnat dosažené konverze a výtěžky žádaného produktu u obou pokusů.
4. Vypočítat reakční rychlosti ve 30. minutě od zahájení experimentu.
5. Odůvodnit získané výsledky.

1. Úvod

Náplní práce je syntéza cenné vonné látky Fruktonu, chemickým názvem ethyl 2-(2-methyl-1,3-dioxol-2-yl)acetát (obr. 1). Frukton je bezbarvá nebo světle žlutá viskózní kapalina se silně ovocným aroma připomínající vůni jablka. Je špatně rozpustný ve vodě a dobře rozpustný v ethanolu či ethylenglykolu. Frukton je používán převážně v kosmetickém a parfumářském průmyslu.



Obrázek 1: Frukton

Frukton se připravuje kysele katalyzovanou ketalizací ethyl-acetoacetátu ethylenglykolem. Reakce je prováděna za různých reakčních podmínek, jímž pak odpovídá výtěžek a selektivita reakce. Nejběžnějšími katalyzátory, které se využívají v přípravě Fruktonu, jsou Lewisovy kyseliny, Brønstedovy kyseliny, organické kyseliny, polykyseliny a zeolity. V našem případě bude reakce katalyzována homogenním katalyzátorem, kyselinou *p*-toluensulfonovou, která byla vybrána na základě výsledků výzkumu realizovaného na ÚOT, VŠCHT Praha.

1.1 Mechanismus reakce

Reakce ethyl-acetoacetátu s ethylenglykolem je nukleofilní substituce na karbonylové skupině (Schéma 1). Jedná se o kyselé katalyzovanou vratnou reakci.

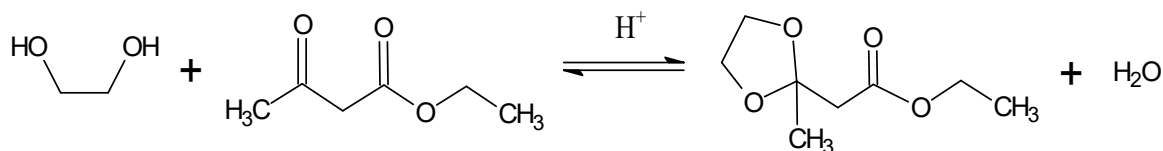


Schéma 1. Syntéza Fruktonu reakcí ethylenglykolu s ethyl-acetoacetátem

1.2 Azeotropická destilace

Je všeobecně známo, že jedním ze způsobů posunutí chemické rovnováhy reakce je odstraňování jednoho z produktů, nejčastěji vody, z reakční směsi. K tomu se často používá azeotropická destilace, při které je reakce prováděna v rozpouštědle, které tvoří s odstraňovaným produktem, v našem případě s vodou, azeotrop. Ten je charakteristický azeotropickým bodem, ve kterém se azeotropická směs chová jako čistá látka, tzn. složení obou rovnovážných fází, plynné a kapalné, jsou totožná. Bod varu azeotropu je buď nižší než body varu jednotlivých složek (pozitivní azeotrop), nebo vyšší než body varu jeho složek (negativní azeotrop). U pozitivních i negativních azeotropů není možné složky oddělit frakční destilací, a proto se obvykle používá právě azeotropická destilace.

Tabulka I: Fyzikální vlastnosti azeotropické směsi cyklohexanu a vody za tlaku 101,325 kPa

Azeotropická směs	Bod varu složky (°C)	Bod varu azeotropu (°C)	Složení azeotropu (hm.%)
Cyklohexan	81,4	69,8	91,5
Voda	100,0		8,5

1.3 Cíl práce

Cílem práce je seznámit se s kinetickými a rovnovážnými měřeními při modelové reakci ethyl-acetoacetátu s ethylenglykolem a osvojit si ovlivnění chemické rovnováhy reakce, tzn. Le Chatelierův princip.

Seznámit se s principem azeotropické destilace jako jedné z metod pro ovlivnění rovnováhy reakce.

2. Postup laboratorní práce

2.1 Použité chemikálie

ethyl-acetoacetát

ethylenglykol

kyselina *p*-toluensulfonová

cyklohexan

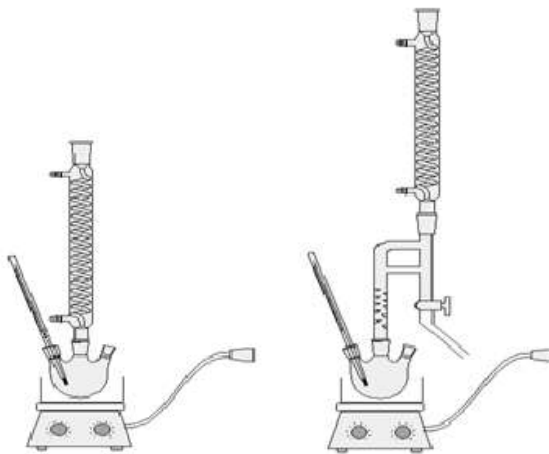
diethylether

hydrogenuhličitan sodný

síran sodný

2.2 Aparatura

Obě reakce jsou prováděny ve vsádkovém reaktoru, tříhrdlé skleněné baňce (100 ml) opatřené teploměrem a uzavřené gumovým septem. Baňka je v obou případech umístěna v olejové lázni na magnetické míchačce značky IKA. V případě azeotropické destilace je aparatura kromě zpětného chladiče opatřena ještě azeotropickým nástavcem (obr. 2).



Obrázek 2: Reakční aparatury

2.3 Analytické metody

Analýza vzorků reakční směsi je provedena na plynovém chromatografu SHIMADZU GC 2014 s plamenoionizační detekcí (FID). Pro separaci jednotlivých analytů je použita nepolární kolona SPB5 o délce 30 m s vnitřním průměrem 0,32 mm. Síla stacionární fáze je 0,25 μm . Nosným

plynem je vodík. Podmínky analýzy a retenční časy analyzovaných látek jsou uvedeny v tabulkách II a III.

Tabulka II: Podmínky analýzy na plynovém chromatografu

Kolona SBP5		
Teplotní program		
Počáteční teplota	(°C)	100
Doba držení poč. teploty	(min)	0
Teplotní nárůst	(°C.min ⁻¹)	25
Konečná teplota	(°C)	210
Doba držení kon. teploty	(min)	3
Celková doba analýzy	(min)	7,4
Konstantní průtok nosného plynu	(ml.min ⁻¹)	3,2
Teplota injektoru	(°C)	250
Teplota detektoru	(°C)	250
Split		50
Nástřík	(μl)	4

Tabulka III: Retenční časy analytů

Látka	Retenční časy (min)	
Diethylether	1,01	
Cyklohexan	1,09	
Ethyl-acetoacetát	1,33	1,42
Frukton	2,15	

2.4 Postup práce

Do skleněné tříhrdlé baňky o objemu 100 ml je přidáno 40 ml cyklohexanu, 12,4 g ethylenglykolu a ethyl-acetoacetát v molárním poměru ethylenglykol : ethyl-acetoacetát 2 : 1. Do reakční směsi je nakonec přidán katalyzátor, 0,025 g kyseliny *p*-toluensulfonové. Baňka je následně ponořena do olejové lázně vyhřáté na 110 °C. Ve vhodných časových intervalech (v 1., 10., 20., 30., 60., 90., 120. a 150. minutě) jsou injekční stříkačkou přes gumové septum odebírány vzorky (0,8 ml).

Odebraný vzorek je neutralizován nasyceným roztokem hydrogenuhličitanu sodného (0,6 ml). Vialka je důkladně protřepána a po ustálení fázové rovnováhy mezi dvěma nemísitelnými kapalinami je injekční stříkačkou odebrána vodná fáze. Organická fáze je vysušena přidavkem síranu sodného, následně odebrána injekční stříkačkou a ke vzorku je přidán diethylether (0,5 ml). Takto připravené vzorky jsou analyzovány na plynovém chromatografu. V případě pokusu s azeotropickým nástavcem je nutné v průběhu pokusu z odstavce upouštět odváděnou vodu a na konci pokusu změřit celkový objem vody získané reakcí.

2.5 Vyhodnocení výsledků

Kinetická data jsou přehledně shrnuta v tabulkách a grafech vytvořených v programu Excel. Při experimentech bude především sledována rovnovážná konverze ethyl-acetoacetátu a rovnovážný výtěžek Fruktonu. Z kinetických dat je vypočtena rychlost ve 30. min od zahájení reakce.

3. Obsah protokolu

Výsledky jsou zpracovány formou protokolu, který je sepsán v **ANGLICKÉM JAZYCE** a obsahuje tyto části:

- Úvod
- Cíle práce vyjádřené vlastními slovy, popis mechanismu reakce, popis důvodů užití azeotropické destilace
- Experimentální část – použité chemikálie, popis aparatury, popis experimentu zahrnující reakční podmínky, popis analytické metody
- Výsledky a diskuse – prezentace naměřených dat (tabulky, grafy) a provedených výpočtů následované diskusí a srovnáním získaných výsledků
- Závěr

4. Seznam použité literatury

Jansa P.: Bakalářská práce, VŠCHT Praha, 2007.

Holaň J.: Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2011.