



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

LABORATOŘ OBORU

Výroba léčiv (M111015)

Technologie organických látek a chemické
speciality (M111012)

F

Cykloadice CO_2 – využití při syntéze
chemických specialit

Vedoucí práce:

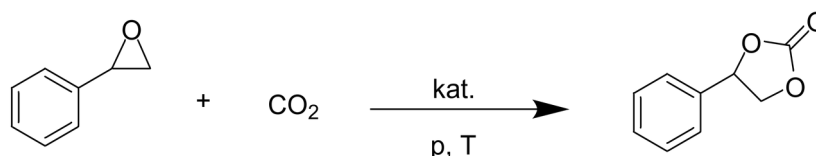
Ing. Kateřina Oplová

Umístění práce:

A77b

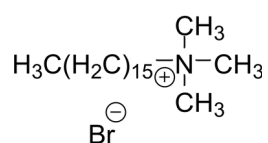
1. Úvod

Oxid uhličitý, coby plyn přirozeně se vyskytující v atmosféře, hraje zásadní roli ve fotosyntéze a tím je nezbytný pro život všech organismů. V současné době ovšem dochází k neustálému nárůstu jeho koncentrace v ovzduší následkem spalování fosilních paliv, chemických výrob a deforestace^{1,2}. Vlivem toho také narůstá snaha o využití antropogenního oxidu uhličitého jako suroviny pro další zpracování. Vzhledem k tomu, že oxid uhličitý představuje levný, netoxický a obnovitelný zdroj uhlíku, lze ho v organické syntéze využít například k produkci močoviny, methanolu, kyseliny salicylové a nižších uhlovodíků³. Jednou z perspektivních možností chemického využití oxidu uhličitého je jeho cykloadice na epoxidy za vzniku cyklických karbonátů.



Obrázek1: Cykloadice CO₂ na styrenoxid

Laboratorní úloha je zaměřena cykloadici oxidu uhličitého na styrenoxid za vzniku styrenkarbonátu (Obrázek 1). Styrenkarbonát a cyklické karbonáty obecně jsou široce využívány jako polární aprotická rozpouštědla, elektrolyty v lithiových bateriích, prekurzory pro výrobu polymerů a v neposlední řadě jako meziprodukty pro výrobu chemických specialit^{1,2}. V reakci budou použity heterogenní katalyzátory na bázi MCM-41 s kvarterní amoniovou solí hexadecyltrimethylamonium bromidem (CTAB).



Obrázek 2: Struktura CTAB

2. Postup laboratorní práce

2.1. Popis aparatury

Cykloadice CO₂ bude prováděna ve vsádkovém reaktoru značky PARR Instruments o objemu 50 ml. Autokláv je zařízení pro práci ve vícefázovém systému za zvýšeného tlaku a je opatřen míchadlem, teplotním a tlakovým čidlem a sondou pro odběr vzorků během reakce. Teplotu a tlak systému lze sledovat prostřednictvím digitálního displeje. Autokláv je dále opatřen dvěma jehlovými ventily pro přívod a výpusť CO₂.

2.2. Popis experimentu

Úloha je zaměřena na reakci oxidu uhličitého se styrenoxidem za vzniku styrenkarbonátu jako požadovaného produktu. Jako katalyzátory budou použity materiály MCM-41 obsahující CTAB, konkrétně nekalcinovaný MCM-41 s původním CTAB nebo MCM-41 s dodatečně impregnovaným CTAB. Reakce probíhá v nerezovém autoklávu za zvýšené teploty a tlaku.

Do reaktoru bude naváženo stanovené množství katalyzátoru, přidáno 25 ml rozpouštědla, 10 mmol styrenoxidu a 0,8 g *p*-xylenu jako vnitřního standardu. Poté bude autokláv uzavřen hlavicí a utěsněn. Po utěsnění bude aparatura třikrát propláchnuta oxidem uhličitým natlakováním na 1,2 MPa pro odstranění vzduchu a následně bude plynná fáze vypuštěna.

Autokláv bude zahříván topným pláštěm. Po dosažení požadované teploty bude reakce zahájena zvýšením intenzity míchání a natlakováním aparatury na pracovní tlak. V prvních minutách reakce může docházet k poklesu tlaku vlivem rozpouštění oxidu uhličitého v reakční směsi; v takovém případě je nutné autokláv dotlakovat na požadovanou hodnotu. Naopak během zahřívání může tlak vzrůst, a je-li překročena požadovaná hodnota, je třeba část plynné fáze odpustit.

Vzorky reakční směsi budou odebírány pomocí sondy po 30, 60, 90 a 120 minutách reakce. Míchání bude pozastaveno a bude odebráno 0,3 ml reakční směsi. Míchání bude opět zapnuto a pokud bude potřeba, bude autokláv dotlakován na pracovní tlak.

Odebrané vzorky budou naředěny vhodným rozpouštědlem, odstředěny, kapalná fáze oddělena a analyzována. V době mezi jednotlivými odběry budou připraveny kalibrační roztoky, které budou použity pro stanovení konverze styrenoxidu pomocí vnitřního standardu. Provedeny budou celkem dvě reakce za různých experimentálních podmínek. Výsledky poté budou porovnány.

2.3. Analýza

Analýza vzorků reakční směsi bude prováděna na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem Shimadzu GC-MS QP 2010 Ultra s nepolární kolonou.

2.4. Vyhodnocení výsledků

Pro kvantitativní stanovení složek přítomných v reakční směsi bude použita metoda vnitřního standardu. Na základě naměřených ploch chromatografických píků budou pro jednotlivé analyty stanoveny korelační koeficienty (k_i). Tyto koeficienty vyjadřují vztah mezi hmotnostním poměrem analytu (styrenoxidu), vnitřního standardu a odpovídajícími odezvami detektoru. Korelační koeficienty budou vypočteny podle rovnice (1),

$$k_i = \frac{m_i \cdot A_s}{m_s \cdot A_i} \quad (1)$$

kde m_i je hmotnost analytu, m_s je hmotnost vnitřního standardu, A_i je plocha píku analytu, a A_s plocha píku vnitřního standardu.

Po stanovení korelačních koeficientů bude pomocí rovnice (1) vypočtena skutečná hmotnost styrenoxidu ve vzorcích odebraných v průběhu reakce. Následně bude podle rovnice (2) stanoven podíl zreagovaného styrenoxidu (P_i),

$$P_i = \frac{m_i}{m_{i,0}} \cdot 100 \quad (2)$$

kde $m_{i,0}$ je počáteční množství analytu.

Konverze styrenoxidu (ξ_i) bude poté vypočítána pomocí rovnice (3), selektivita pomocí rovnice (4),

$$\xi_i = 100 - P_i \quad (3)$$

$$S(\xi) = \frac{A}{A+B} \cdot 100 \quad (4)$$

kde A je koncentrace žádaného produktu při konverzi ξ a B je koncentrace vedlejších produktů při konverzi ξ .

3. Obsah protokolu

Protokol k úloze Cykloadice CO₂ – využití při syntéze chemických specialit bude obsahovat tyto náležitosti:

- Úvod
- Cíl práce
- Schéma reakce
- Stručný pracovní postup
- Použité chemikálie
- Popis aparatury
- Rovnice výpočtů
- Výpočty navážek
- Přesné navážky substrátu, katalyzátoru, vnitřního standardu
- Parametry kolony a podmínky chromatografické analýzy, retenční časy látek
- Výsledek kalibrace na vnitřní standard
- Příklad výpočtu konverze a selektivity
- Tabulka s podmínkami reakce, výsledky konverze a selektivity
- Graf závislosti konverze a selektivity na čase
- Závěr

4. Seznam použité literatury

1. Zelinková, K. Cykloadice CO₂: vliv struktury katalyzátoru na průběh reakce. diplomová práce, VŠCHT Praha, 2022
2. Hudcová, M. Katalyzátory na bázi imidazoliniových solí pro přípravu styrenkarbonátu. bakalářská práce, VŠCHT Praha, 2022
3. Aresta, M. Greenhouse gases: Mitigation and utilization; CHEMRAWN-XVII and ICCDU-IX Conference, Kingston, Canada, 2007