

Studentská vědecká konference 2006

Sekce: ORGANICKÁ TECHNOLOGIE

Ústav organické technologie, 24.11.2006, zahájení v 9:00 hodin, budova A,
posluchárna A01

Komise:

Doc. Ing. Bohumír Dvořák, CSc. - předseda

Doc. Ing. Vratislav Tukač, CSc.

Ing. Ladislav Kurc, CSc.

Ing. Petr Zámotný, Ph.D.

Ing. Lenka Příbylová

Ing. Pavel Čapek, CSc. – organizační tajemník

Přihlášeno: 10 účastníků

Floriš Tomáš (5.r.)

Frnochová Kateřina (5.r.)

Katreniaková Soňa (5.r.)

Švrček Jiří (5.r.)

Černá Ivana (4.r.)

Jásenská Šárka (4.r.)

Krpelík Zdeněk (4.r.)

Luštická Ivana (4.r.)

Morozová Magdalena (4.r.)

Jansa Petr (3.r.)

Sekce: Organická technologie

Baeyer-Villigerova oxidace cyklických ketonů

Autor: Tomáš Floriš
Ročník: 5.
Ústav: Ústav organické technologie
Školitel: Ing. Ladislav Kurc, CSc.

Baeyer-Villigerovou (B-V) oxidací se rozumí přeměna látky s karbonylovou skupinou na příslušný ester kyseliny. Substrátem tedy může být alifatický nebo cyklický keton nebo aldehyd, oxidačním činidlem peroxokyseliny nebo peroxid vodíku. Ten představuje ekologickou a ekonomickou alternativu peroxokyselinám. Oxidace peroxidem vodíku vyžaduje působení katalyzátoru. Ten dosud není průmyslově vyráběn, což omezuje praktické využití této reakce.

Cílem práce je testování heterogenních katalyzátorů, kterými jsou zeolity typu beta a MCM-41 modifikované cínem. Jejich příprava byla zajišťována externími pracovišti. Klíčovými problémy byla malá aktivita katalyzátorů pro B-V oxidaci, tedy vysoká koncentrace katalyzátoru v reakční směsi, nežádoucí rozklad H_2O_2 a omezená rozpustnost reagujících složek, tedy tvorba dvou kapalných fází.

Rychlost rozkladu H_2O_2 závisí na jeho koncentraci. Katalyzátor s největším počtem Lewisovských center (KBC-1) byl dezaktivován za přibližně stejných podmínek nejvíce. Rychlost rozkladu H_2O_2 v závislosti na čase nelze popsat jednoduchým mocninovým modelem. Katalyzátory se vzhledem ke kladným vysokým řádům reakce vlivem působení H_2O_2 pravděpodobně dezaktivují. Katalyzátory beta „kočkolir“ byly pro B-V oxidaci cyklododekanonu zcela inaktivní. U reakčních systémů byla vyhodnocována rychlost reakce. Reakce probíhaly zpravidla vždy s nízkou konverzí selektivitou na lakton. Za daných reakčních podmínek jsou testované katalyzátory pro komerční použití zcela nevhodnými.

Sekce: Organická technologie

Zvýšení rychlosti hydrogenace styrenu periodickým dávkováním reakční směsi

Autor: Kateřina Frnochová
Ročník: 5.
Ústav: Ústav organické technologie
Školitel: Doc. Ing. Vratislav Tukač, CSc.

Při průmyslové ethylenové pyrolýze vzniká kromě hlavních produktů – ethylenu a propylenu i pyrolýzní benzín. Před tím, než je pyrolýzní benzín dále zpracováván, je nutné provést hydrogenaci olefinů, které ho znečišťují, protože olefiny v pyrolýzním benzínu jsou nestálé, polymerují a tvoří smoly, které zanášejí zařízení a deaktivují katalyzátor.

Jako modelová reakce pro hydrogenaci olefinů byla vybrána hydrogenace 10 hm.% styrenu v toluenu na katalyzátoru 0,1% Pd/Al₂O₃ ve tvaru kuliček o průměru 3 mm typu „egg shell“ v poloprovodním zkrápěném reaktoru. Poloprovodní zkrápěný reaktor je umístěn ve Výzkumné základně Chemopetrolu Litvínov a tam také veškerá měření proběhla. Modelová reakční směs o vstupní teplotě 30°C byla do reaktoru nastříkována kontinuálně nebo pulzně, zatímco vodík o tlaku 200 kPa proudil do reaktoru kontinuálně. Experimentů, které byly provedeny, bylo deset a lišily se parametry modulace nástřiku kapaliny - délkou periody a splitem.

Cílem této práce bylo naměřená data vyhodnotit pomocí programů Excel a Matlab. Určit vliv modulace nástřiku kapaliny na rychlost reakce a tedy výkon reaktoru, na průměrnou teplotu v loži reaktoru, na účinnost smočení povrchu katalyzátoru a na tlakovou ztrátu. Součástí hodnocení bylo též stanovit rychlostní konstantu deaktivace katalyzátoru v průběhu experimentů.

Sekce: Organická technologie

Vliv polohy a počtu methylových substituentů na pyrolýzu isoalkanů

Autor: Soňa Katreniaková
Ročník: 5.
Ústav: Ústav organické technologie
Školitel: Ing. Lucie Starkbaumová

Cílem práce bylo studovat vliv polohy a počtu methylových substituentů na průběh pyrolýzy isoalkanů. Jako modelová řada látek byla zvolena skupina uhlovodíků se sedmi uhlíky v molekule, které jsou bohatě zastoupeny v benzinových surovinách a jsou komerčně dobře dostupné (methylderiváty o čistotě > 99,5 %). K analýze chování těchto uhlovodíků byla použita pyrolýzní plynová chromatografie. Touto technikou byly stanoveny distribuce primárních produktů (první generace produktů) pyrolýzy testovaných uhlovodíků. Experimenty byly vedeny při různých teplotách (700 a 815 °C) a dobách zdržení v reaktoru (průtok nosného plynu 50 – 250 ml.min⁻¹). Na základě naměřených distribucí primárních produktů byla odvozena reakční schémata pyrolýzy jednotlivých uhlovodíků. Jejich reaktivity byly porovnávány podle celkové konverze dosažené za standardních podmínek. Reaktivita těchto uhlovodíků rostla se zvyšujícím se počtem substituentů, což souvisí s rozdílnými typy uhlíků (primární, sekundární, terciální a kvartérní) a jejich množstvím v testovaných uhlovodících. Byl prokázán výrazný vliv počtu substituentů a jejich polohy na dosaženou konverzi výchozí látky i na distribuci produktů. S rostoucí rozvětveností molekuly například klesal výtěžek ethylenu a výtěžek propylenu byl negativně ovlivněn přítomností kvartérního uhlíku v molekule testovaného uhlovodíku.

Sekce: Organická technologie

Vliv velikosti částic aktivního kovu na stabilitu adsorbovaného komplexu

Autor: Jiří Švrček
Ročník: 5
Ústav: Ústav organické technologie
Školitel: Ing. Petr Kačer Ph.D.,
Prof. Ing. Libor Červený, DrSc.

Katalytická reakce, interakce katalyzátor – substrát, je ovlivněna řadou faktorů, mezi něž neodmyslitelně patří strukturní vlivy, zejména vliv aktivního místa katalyzátoru a reagující molekuly. Na řadě platinových nosičových katalyzátorů lišících se svou velikostí aktivního kovu, byla detailně studována hydrogenační přeměna alkenických alkoholů – vzájemně se lišících polohou C=C terminální vazby a OH skupiny. Hlavním cílem práce bylo poukázat jednak na vliv molekulární struktury těchto substrátů a také na vliv velikosti částic aktivního kovu katalyzátoru na stabilitu adsorbovaného komplexu, který je jednou z klíčových struktur vznikajících při hydrogenační přeměně.

K interpretaci získaných výsledků byla použita experimentální data získaná z kinetických experimentů, která byla porovnávána s daty získanými teoretickými výpočty na bázi molekulárního modelování a to jak, vlastních adsorbovaných komplexů na heterogenních katalyzátorech, tak jejich vhodných teoretických aproximací (modelů). Získané výsledky umožnily nejen interpretovat uvedený molekulární strukturní vliv, ale především navrhnout model pro predikci chování dalších alkenických hydroxysloučenin na platinových nosičových katalyzátorech.

Sekce: Organická technologie

Iontové kapaliny v asymetrické katalýze

Autor: Ivana Černá
Ročník: 4.
Ústav: Ústav organické technologie
Školitel: Ing. Lukáš Bartek, Ph.D., Doc. Dr. Ing. Petr Klusoň

Iontové kapaliny jsou považovány za alternativní rozpouštědla pro organickou syntézu. Důvodem jsou jejich možný pozitivní vliv na selektivitu řady reakcí a dále možnost vést homogenní katalytické přeměny za podmínek podobných heterogennímu uspořádání. Mezi jednotlivými molekulami působí silné coulombické interakce, které jsou příčinou jejich vysoké tepelné stability a nízké tenze par v širokém teplotním rozmezí. Zároveň vykazují zajímavé fázové chování jak v systémech s organickými rozpouštědly, tak s vodou a tím umožňují využití dvoufázových systémů. Nejzajímavější je ovšem možnost jemného nastavení jejich fyzikálních vlastností (rozpuštěnost, mísitelnost), díky které mohou být strukturně optimalizovány pro dané použití. V této úvodní studii byly použity dvě strukturně blízké iontové kapaliny imidazoliového typu jako potenciální reakční medium. Zvolenou modelovou reakcí je enantioselektivní hydrogenace methyl-3-oxobutanoátu na příslušné optické izomery methyl-3-hydroxybutanoátu na homogenním katalytickém komplexu Ru-BINAP. Aplikace tohoto druhu media umožňuje snadnou separaci produktu z reakční směsi extrakcí a zároveň stabilizaci a recyklaci jinak drahých homogenních katalyzátorů.

Sekce : Organická technologie

Katalyzátor pro reduktivní alkylaci 4-aminodifenylaminu acetonem

Autor: Šárka Jásenská
Ročník: 4.
Ústav: Ústav Organické technologie
Školitel: Doc. Ing. B. Dvořák, CSc.

Reduktivní alkylace 4-aminodifenylaminu(4-ADFA) acetonem je posledním ze syntézních stupňů průmyslově realizované technologie antioxidantu Duslox IPPD vyráběného slovenskou firmou Duslo Šala. Zmíněný typ antioxidantu je používán v gumárenské technologii k potlačení účinku UV-záření na stárnutí pryže. Reduktivní alkylace je účinně urychlována bifunkčním katalyzátorem na bázi mědi ESM 465 vyráběným firmou Eurosupport Litvínov. Kovová měď efektivně katalyzuje hydrogenaci dvojně vazby ketiminu vzniklého kysele katalyzovanou kondenzací 4-ADFA acetonem. Kyselé vlastnosti zajišťuje silikátový nosič katalyzátoru.

Podstatou této práce je cílenou modifikací nosiče katalyzátoru ESM 465 zvýšit jeho selektivitu především v reakci ke vzniku N,N-dialkylderivátu 4-ADFA. Již dříve realizované zvýšení selektivity přidavkem silně kyselého alumosilikátu bylo nahrazeno zvýšením kyselosti stávajícího nosiče úpravou jeho složení: změnou molárního poměru SiO₂/MgO a inkorporací železitě složky. Nově navržený katalyzátor označený ESM 467L by mohl nahradit dosud používaný měďnatochromitý katalyzátor od ruského dodavatele z Kemerova.

Sekce: Organická technologie

Optimalizace Canizzarovy reakce kuminaldehydu

Autor: Zdeněk Krpelík
Ročník: 4.
Ústav: Ústav organické technologie
Školitel: Antonín Marhoul
Prof. Ing. L. Červený, DrSc.

Canizzarova reakce je obecně definována jako disproportionace aldehydů. Nejčastěji bývá popisována jako reakce benzaldehydu na kyselinu benzoovou a benzylalkohol, které se využívají jako výchozí látky pro další důležité reakce.

Cílem této práce bylo připravit kuminovou kyselinu, která by mohla být využita pro následnou přípravu další řady látek, z nichž nejdůležitější je vonná látka zvaná Mayol. Poměrně snadná cesta pro přípravu námi žádané kyseliny je právě Canizzarova reakce, kdy z kuminaldehydu je možné připravit právě žádanou kyselinu kuminovou a kuminový alkohol, které je možné následně oddělit destilací. Pro možné využití Canizzarovy reakce pro disproportionaci kuminaldehydu bylo nutné provést optimalizaci reakčních podmínek, zvláště pak nalézt vhodné rozpouštědlo.

Sekce: Organická technologie

Hydrogenace butyl-sorbátu pomocí Ru- katalyzátoru

Autor: Ivana Luštická
Ročník: 4.
Ústav: Ústav organické technologie
Školitel: Ing. Eliška Leitmannová

Butyl-*cis*-hex-3-enoát může být jednou ze surovin pro přípravu jednoho z listových alkoholů, *cis*-hex-3-en-1-olu. Hydrogenace dienických sloučenin na jejich *cis*-hex-3-enové deriváty lze realizovat s použitím homogenního rutheniového pentamethylcyklopentadienylového polosendvičového komplexu, kde druhým ligandem je právě hydrogenovaná dienická látka. Hydrogenace butyl-sorbátu (butyl-*trans,trans*-hexa-2,4-dienoátu) na butyl-*cis*-hex-3-enoát byla realizována v homogenním a dvoufázovém (katalyzátor je rozpuštěn v polárním rozpouštědle a produkty v nepolárním) uspořádání. Z hlediska možného pozdějšího využití katalyzátoru v průmyslové praxi je vhodné homogenní katalyzátory převádět na heterogenní - heterogenizovat. Katalyzátor byl proto imobilizován s využitím iontové výměny na minerál montmorillonit K10 a takto imobilizovaný katalyzátor byl také použit pro hydrogenaci butyl-sorbátu.

Sekce: Organická technologie

Povrchové úpravy pomocí funkčních nanočástic

Autor: Magdalena Morozová
Ročník: 4. ročník
Ústav: Ústav organické technologie
Školitel: Ing. Hana Bartková, Doc. Dr. Ing. Petr Klusoň

Tenké nanoskopické vrstvy na bázi kovových oxidů mohou při zachování vzhledu původního materiálu významně modifikovat jeho vlastnosti. Vysoký specifický povrch, uspořádaná struktura základních nanočástic, transparentnost, mechanická a chemická odolnost a především jasně definovaná a objektivně měřitelná funkčnost povrchově modifikovaného materiálu (fotony indukovaná samočistitelnost, antibakteriální účinnost, pozměněná smáčivost, schopnost filtrovat destruktivní UV záření, atd.) jsou vlastnostmi, které mohou být při správném technologickém postupu „přeneseny“ na původní materiál. Ve své práci jsem se zabývala povrchovou modifikací umělého kamene a keramických dlaždic s cílem zvýšit jejich užité vlastnosti. Základním postupem pro vytváření těchto ochranných struktur byla postupná transformace kapalných kovových alkokoxidů procesem sol-gel, zpravidla v prostředí micelárního vzoru a jejich kalcinační finalizace. U všech upravených povrchů byla sledována jejich samočistitelnost (fotokatalytický rozklad methylesteru kyseliny stearové) a pozměněná povrchová smáčivost.

Sekce: Organická technologie

Hydrogenace butylesteru kyseliny *p*-isopropylbenzoové

Autor: Petr Jansa
Ročník: 3.
Ústav: Ústav organické technologie
Školitel: Antonín Marhoul
Prof. Ing. L. Červený, DrSc.

Mayol je vonná látka, která je na trhu velice žádaná, a studium její přípravy patří mezi prestižní záležitosti chemie vonných látek. V syntéze této vonné látky existuje více postupů, kterými je možné Mayol připravit. Cílem této práce bylo ověřit schůdnost přípravy prekurzoru (butylesteru 4-isopropylcyklohexankarboxylové kyseliny) pro Mayol z kyseliny *p*-isopropylbenzoové hydrogenačními reakcemi.

Před vlastní hydrogenací je nutné převést karboxylovou kyselinu na ester, aby nedocházelo k agresivnímu ataku katalyzátoru karboxylovou skupinou. Proto byl jako první krok připraven butylester *p*-isopropylbenzoové kyseliny azeotropickou esterifikací. Následně byla provedena hydrogenace benzenového jádra získaného esteru na niklovém katalyzátoru ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) při vysokém tlaku a teplotě. Směs získaná hydrogenací byla rozdělena rektifikací a vedlejší produkty byly stanoveny pomocí GC/MS.