

UNIVERZA V MARIBORU
FAKULTETA ZA KEMIJO IN KEMIJSKO TEHNOLOGIJO

Matej Ravber

**MONOESTERIFIKACIJA ETILEN GLIKOLA:
DOLOČANJE MEHANIZMA IN HITROSTI
REAKCIJE**

Diplomska naloga

Maribor, september 2012



Univerza v Mariboru

*Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijo*

Diplomsko delo univerzitetnega študijskega programa

Monoesterifikacija etilen glikola: Določanje mehanizma in hitrosti reakcije

Študent: Matej RAVBER
Študijski program: univerzitetni, Kemijska tehnologija
Smer: Kemijska tehnika
Predvideni strokovni naslov: univ. dipl. inž. kem. tehnol.

Mentorica: izr. prof. dr. Andreja GORŠEK
Somentorica: doc. dr. Darja PEČAR

IZJAVA

Izjavljam, da sem diplomsko delo izdelal sam, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledal sem literaturo iz področja diplomskega dela po naslednjih elementih:

| | |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Vir: | Science direct, Scirus, Pubs ACS, Orgsyn |
| Gesla: | Monoesterifikacija, etilen glikol, reverzibilna reakcija, kinetika, mehanizem. |
| Skupine gesel (unija itd.): | Monoesterifikacija, etilen glikol |
| Časovno obdobje: | Od leta 1966 do leta 2012 |
| Število referenc: | 32 |
| Število prebranih izvlečkov: | 20 |
| Število prebranih člankov: | 18 |
| Število pregledanih knjig: | 11 |

Podpis študenta:

Maribor, September 2012



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in
kemijsko tehnologijoŠtevilka: K-623
Datum: 06.03.2012

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Ur. l. RS, št. 6/2012)

izdajam

SKLEP O DIPLOMSKEM DELU**Matej Ravber**, študent-ka univerzitetnega študijskega programa KEMIJSKA TEHNOLOGIJA, lahko izdela diplomsko delo pri predmetu Reakcijska tehnika.Mentor-ica: izr. prof. dr. Andreja Goršek
Somentor-ica: doc. dr. Darja Pečar**Naslov diplomskega dela:**

MONOESTERIFIKACIJA ETILENGLIKOLA: DOLOČANJE MEHANIZMA IN HITROSTI REAKCIJE

Naslov diplomskega dela v angleškem jeziku:

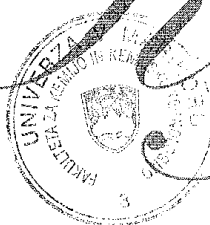
MONOESTERIFICATION OF ETHYLENE GLYCOL: DETERMINATION OF MECHANISM AND RATE OF REACTION

Diplomsko delo je potrebno izdelati skladno z »Navodili za izdelavo diplomskega dela« in ga oddati v treh izvodih ter en izvod elektronske verzije do 06.03.2013 v referatu za študentske zadeve Fakultete za kemijo in kemijsko tehnologijo.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na senat članice v roku 3 delovnih dni.

Obvestiti:

- kandidata -ko,
- mentorja,
- somentorja,
- odložiti v arhiv

DEKAN:
red. prof. dr. Željko Knez

»When you love what you do, you never work a single day in your life.«

Greene

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici, izr. prof. dr. Andreji Goršek za pomoč in vodenje pri opravljanju diplomskega dela. Prav tako se zahvaljujem somentorici, doc. dr. Darji Pečar za pomoč pri laboratorijskem in računalniškem delu.

Hvala tudi prof. dr. Darinki Brondnjak Vončini, ki je bila vedno pripravljena pomagati pri vprašanjih glede analitičnih problemov in izr. prof. dr. Črtomirju Stropniku za nasvet pri reakcijskem mehanizmu.

Posebna zahvala velja staršem, ki so mi omogočili študij in Katji Tertinek za nepozabne študentske dni.

MONOESTERIFIKACIJA ETILEN GLIKOLA: DOLOČANJE MEHANIZMA IN HITROSTI REAKCIJE

POVZETEK

Cilj diplomskega dela je bil razviti kinetični model in mehanizem monoesterifikacije, tipične reverzibilne reakcije. Kot primer smo uporabili monoesterifikacijo etilen glikola z benzojsko kislino. Reakcija je bila katalizirana v kislem mediju ob prisotnosti α -aluminijevega oksida. Vsi eksperimenti so bili izvedeni v avtomatiziranem reakcijskem kalorimetru, opremljenim z in-line IR spektrometrom. Na osnovi IR spektrov in metodologije umeritvene krivulje smo dobili koncentracijske profile produkta. Določili smo red reakcije, obe konstanti proizvodnosti in aktivacijsko energijo. Z uporabo kinetičnih in stehiometričnih podatkov smo ugotovili reakcijski mehanizem, ki pojasnjuje opažene značilnosti reakcije.

Gljučne besede: Monoesterifikacija, Etilen glikol, Reverzibilna reakcija, Kinetika, Mehanizem.

UDK: 661.725.822:677.027.622(043.2)

MONOESTERIFICATION OF ETHYLENE GLYCOL: DETERMINATION OF MECHANISM AND RATE OF REACTION

ABSTRACT

The goal of this work was to develop the kinetic model and mechanism of monoesterification, a typical reversible reaction. As an example we used the ethylene glycol monoesterification with benzoic acid. The reaction was catalyzed in acidic medium supported with α -aluminum oxide. All experiments were carried out in an automated reaction calorimeter equipped with an in-line IR spectrometer. Based on the observed IR spectra and calibration curve methodology, product concentration profiles were obtained. Reaction order together with both reaction rate constants and activation energy have been determined. Using the obtained kinetic and stoichiometric data, the reaction mechanism was established which explains the observed reaction characteristics.

Key Words: Monoesterification, Ethylene glycol, Reversible reaction, Kinetics, Mechanism.

UDC: 661.725.822:677.027.622(043.2)

Kazalo

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | UVOD..... | 13 |
| 2 | TEORETIČNI DEL..... | 15 |
| 2.1 | OSNOVE KEMIJSKE KINETIKE | 16 |
| 2.1.1 | <i>Proizvodnost in enačba proizvodnosti.....</i> | 16 |
| 2.1.2 | <i>Koncentracijska odvisnost proizvodnosti.....</i> | 17 |
| 2.1.3 | <i>Temperaturna odvisnost proizvodnosti.....</i> | 17 |
| 2.1.4 | <i>Presnova.....</i> | 18 |
| 2.2 | REVERZIBILNE REAKCIJE..... | 18 |
| 2.2.1 | <i>Temperaturna odvisnost ravnotežne konstante</i> | 19 |
| 2.2.2 | <i>Koncentracijska odvisnost ravnotežne konstante</i> | 20 |
| 2.2.3 | <i>Katalizatorji in njihov vpliv na ravnotežje.....</i> | 21 |
| 2.3 | DOLOČITEV KINETIČNIH PARAMETROV..... | 21 |
| 2.4 | ISKANJE REAKCIJSKEGA MEHANIZMA..... | 22 |
| 2.4.1 | <i>Esterifikacije.....</i> | 23 |
| 2.4.2 | <i>Reakcijski mehanizem esterifikacije.....</i> | 23 |
| 2.5 | MONOESTERIFIKACIJA ETILEN GLIKOLA | 24 |
| 2.5.1 | <i>Selektivnost reakcije monoesterifikacije etilen glikola</i> | 25 |
| 2.5.2 | <i>Katalizator AMA.....</i> | 26 |
| 3 | METODE | 29 |
| 3.1 | FT-IR SPEKTROMetriJA | 29 |
| 3.2 | UMERITVENA KRIVULJA | 30 |
| 3.3 | KINETIČNI PARAMETRI..... | 30 |
| 3.3.1 | <i>Primer določitve reda reakcije in konstante proizvodnosti</i> | 31 |
| 3.3.2 | <i>Primer določitve aktivacijske energije in predeksponentnega faktorja.....</i> | 32 |
| 4 | MATERIALI | 35 |
| 4.1 | LABORATORIJSKA OPREMA..... | 35 |
| 4.1.1 | <i>IRAffinity-1 FT-IRspektrometer.....</i> | 35 |
| 4.1.2 | <i>RC1 reakcijski kalorimeter.....</i> | 36 |
| 4.1.3 | <i>ReactIR™ iC10 FT-IR spektrometer.....</i> | 37 |
| 4.2 | KEMIKALIJE | 37 |
| 5 | EKSPERIMENTALNI DEL | 39 |
| 5.1 | PRELIMINARNE ŠTUDIJE REAKCIJE | 39 |
| 5.1.1 | <i>Monoesterifikacija v majhni čaši.....</i> | 39 |

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------|-----------|
| 5.1.2 | Čiščenje produkta in priprava za analizo..... | 40 |
| 5.2 | OSREDNJE EKSPERIMENTALNO DELO..... | 41 |
| 5.2.1 | Umeritvena krivulja..... | 41 |
| 5.2.2 | Določitev koncentracijske in temperaturne odvisnosti..... | 42 |
| 6 | REZULTATI..... | 45 |
| 6.1 | REZULTATI ANALIZE PRELIMINARNIH ŠTUDIJ REAKCIJE..... | 45 |
| 6.2 | KEMIZEM MONOESTERIFIKACIJE ETG..... | 47 |
| 6.3 | REZULTATI OSREDNJEGA ESPERIMENTALNEGA DELA..... | 48 |
| 6.3.1 | Umeritvena krivulja..... | 48 |
| 6.3.2 | Koncentracijski profili..... | 49 |
| 6.3.3 | Kinetični model..... | 50 |
| 6.3.4 | Določitev $k_1(T)$ in $k_2(T)$ | 51 |
| 6.3.5 | Določitev E_a in k_0 | 53 |
| 6.4 | REAKCIJSKI MEHANIZEM MONOESTERIFIKACIJE ETG..... | 54 |
| 7 | SKLEP..... | 57 |
| 8 | VIRI IN LITERATURA..... | 59 |
| 9 | PRILOGE..... | 63 |
| 9.1 | ŽIVLJENJEPIS..... | 63 |

Kazalo slik

| | | |
|--------------|------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 2 – 1: | Koncentracijski profil za reaktant A..... | 16 |
| Slika 2 – 2: | Znižanje E_a zaradi katalizatorja..... | 21 |
| Slika 2 – 3: | Kislinsko katalizirana (Fischerjeva) esterifikacija..... | 23 |
| Slika 2 – 4: | Reakcijski mehanizem esterifikacije..... | 24 |
| Slika 2 – 5: | Monoesterifikacija in diesterifikacija EtG z benzojsko kislino..... | 25 |
| Slika 2 – 6: | Shematski prikaz vezave vode na aluminijev oksid..... | 27 |
| Slika 3 – 1: | Shematski prikaz določanja 1. reda za reakcijo $A \rightarrow R$ | 32 |
| Slika 3 – 2: | Temperaturna odvisnost za reakcijo $A \rightarrow R$ | 33 |
| Slika 4 – 1: | IRAffinity-1 FT-IR spektrometer..... | 36 |
| Slika 4 – 2: | RC1 šaržni reaktor in ReactIR iC10 spektrometer..... | 37 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Slika 5 – 1: Esterifikacija v majhni čaši..... | 40 |
| Slika 5 – 2: 3D prikaz IR spektrov..... | 42 |
| Slika 5 – 3: Profil površine pika v odvisnosti od časa pri temperaturi 80 °C..... | 43 |
| Slika 6 – 1: IR spekter vzorca..... | 45 |
| Slika 6 – 2: Struktura 2-HEB..... | 46 |
| Slika 6 – 3: IR spekter EtGD..... | 47 |
| Slika 6 – 4: Umeritvena krivulja 2-HEB v MSA. | 49 |
| Slika 6 – 5: Koncentracijski profili nastajanja 2-HEB pri podanih temperaturah..... | 49 |
| Slika 6 – 6: Test skladnosti predpostavljenega kinetičnega modela za reakcijo monoesterifikacije EtG pri podanih temperaturah..... | 52 |
| Slika 6 – 7: Arrheniusov diagram za reakcijo monoesterifikacije EtG..... | 53 |
| Slika 6 – 8: PhCOOH in 2-HEB v močno kislem mediju..... | 55 |

Kazalo preglednic

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Preglednica 5 – 1: Podatki za umeritveno krivuljo..... | 41 |
| Preglednica 6 – 1: Ravnotežna presnova v odvisnosti od temperature..... | 50 |
| Preglednica 6 – 2: Vrednosti parametrov k_1 in k_2 za monoesterifikacijo EtG pri podanih temperaturah..... | 52 |
| Preglednica 6 – 3: Aktivacijski energiji in predeksponentna faktorja za reakcijo monoesterifikacije EtG..... | 54 |

UPORABLJENE KRATICE

| | | |
|---------|---|------------------------------------------------|
| 2-HEB | – | 2-hidroksi etil benzoat |
| AMA | – | Aluminijev trioksid in metansulfonska kislina |
| EtGD | – | Etilen glikol dibenzoat |
| EtG | – | Etilen glikol |
| FT-IR | – | Fourier transform infrared spectrometry |
| MSA | – | Metansulfonska kislina |
| PhCOOH | – | Benzojska kislina |
| RC1 | – | Reakcijski kalorimeter RC1 |
| ReactIR | – | Mettler Toledo FT-IR spektrometer ReactIR iC10 |

UPORABLJENI SIMBOLI

| | | |
|----------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| r_A | hitrost nastajanja reaktanta A | mol/(L·s) |
| A | absorbanca | AU |
| c_A | koncentracija komponente A | mol/L |
| E_a | aktivacijska energija | J/mol |
| k_1 | konstanta proizvodnosti v smeri nastajanja produktov | (mol/L) ¹⁻ⁿ s ⁻¹ |
| k_2 | konstanta proizvodnosti v smeri nastajanja reaktantov | (mol/L) ¹⁻ⁿ s ⁻¹ |
| K | konstanta ravnotežja | 1 |
| k_0 | predeksponentni faktor | (mol/L) ¹⁻ⁿ s ⁻¹ |
| M | molska masa | g/mol |
| n | red reakcije | 1 |
| n_A | množina komponente A | mol |
| P | površina pika v IR spektru | AU |
| R | splošna plinska konstanta | J/mol·K |
| D^2 | koeficient determinacije | 1 |
| S | specifična površina | m ² /g |
| t | čas reakcije | s |
| T | temperatura reakcijske zmesi | K |
| Tr | transmitanca | 1 |
| V | volumen tekoče reakcijske zmesi | L |
| X_A | presnova komponente A | 1 ali % |
| $\Delta_r G^\ominus$ | standardna reakcijska Gibbsova energija | J/mol |

| | | |
|----------------------|---------------------------------|---------|
| $\Delta_r H^\ominus$ | standardna reakcijska entalpija | J/mol |
| $\Delta_r S^\ominus$ | standardna reakcijska entropija | J/mol·K |

Grške črke

| | | |
|-----------|-----------------|------------------|
| λ | valovna dolžina | cm^{-1} |
| ω | masni delež | 1 |

Podpisi

| | |
|------|-----------------------------------------------------|
| 0 | začetni (ne velja za predekponentni faktor, k_0) |
| dej | dejanski |
| e | equilibrium (ravnotežni) |
| povp | povprečni |
| reak | reaktorski |
| teo | teoretični |

1 UVOD

Estri predstavljajo v organski kemiji večinoma derivate karboksilnih kislin, ki so prisotni v različnih oblikah in strukturah, njihova funkcionalna skupina je v osnovi enaka. Pridobivamo jih na več načinov, npr. iz naravnih virov z ekstrakcijo ali pa jih sintetiziramo s pomočjo katalizatorjev (Vollhardt in Schore, 2011). Uporabo estrov vidimo v širokem spektru, kot so npr. prehrabna (McGee, 2004), kozmetična (Keng idr., 2009) in polimerna industrija (Seyednejad idr., 2011; Zhang, 2010). Poseben poudarek pri uporabi estrov je v zadnjih desetletjih naredila farmacevtska industrija. Oblike, kot so monoestri simetričnih diolov in spiro orto estri, se uporabljajo kot intermediati za sinteze kompleksnih organskih molekul farmacevtskih učinkovin (Seemayer in Liang, 2003).

Esterifikacije ali kondenzacije so kemijske reakcije, pri katerih iz karboksilnih kislin in alkoholov nastanejo estri in voda. Te reakcije so reverzibilne, kar pomeni, da vsi reaktanti ne zreagirajo v produkte. Merilo za določitev obsega reverzibilnosti reakcije je ravnotežna konstanta, ki je sorazmerna koncentraciji nastalih produktov in obratno sorazmerna koncentraciji nezreagiranih reaktantov. Reverzibilne reakcije se iz vidika kinetičnih študij obravnavajo težje kot ireverzibilne, saj je za prve potrebnih več eksperimentalnih meritev (Levenspiel, 1999). Iz tega razloga je število prispevkov na to temo v svetovni literaturi omejeno. Avtorji največ poročajo o raziskavah, pri katerih vpliv ravnotežja in s tem reverzibilnost nista upoštevana. Skrzypek (1996; 1995; 1994 in 1998) predlaga preprost dvostopenjski polšaržni reaktor brez uporabe katalizatorjev. Prva stopnja je potek reakcije do ravnotežne presnove in predstavlja kratek časovni interval procesa. Druga stopnja obsega odstranitev vode z raznimi fizikalnimi metodami, kot sta preprosta destilacija ali uporaba molekularnih sit. Celoten postopek traja dlje časa in na koncu nastane produkt z zelo visoko čistočo. Beers(2001) in Nijhujis(2002) predlagata uporabo monolitnega protitočnega reaktorja s tekočo reakcijsko mešanico na eni ter inertno plinasto fazo na drugi strani. Trden katalizator kislega značaja je nanešen na stenah paralelno postavljenih tankih cevi, v katerih se pretakata tekočina in plin. Plinska faza sproti raztaplja nastajajočo vodo in jo tako odstrani iz reakcijske zmesi. Posledica tega je pomik reakcije popolnoma v desno, kar daje iztok brez prisotnih reaktantov. Reakcije z visoko presnovo so v kemijskih procesih bolj priljubljene, saj imajo nižje stroške ločevanja (Knez in Skerget, 2009).

Klasičen način za izboljšavo presnove reaktantov je uporaba kislinskih katalizatorjev, najpogosteje koncentrirane žveplove(VI) kisline. Slabi lastnosti uporabe takšnih snovi sta njihova močna korozivna narava in praktično nemogoča

regeneracija in kasnejša ponovna uporaba. Odpadni tok je pred izlivom potrebno nevtralizirati, kar predstavlja dodaten strošek za obrat. Iz tega razloga se vse pogosteje uporabljajo trdni organski katalizatorji, t.i. ionsko-izmenjevalne smole ali zeoliti. Trdno pritrjen katalizator na stenah reaktorja daje možnost regeneracije in ponovne uporabe, kar pomeni nižje obratovalne stroške. Pomanjkljivosti zeolitov vidimo v občutljivosti na visoke delovne temperature (nad 100 °C), kjer se začne njihova razgradnja, prav tako so zelo občutljivi na kontaminacijo s površinsko adsorbirano vodo, nastalo tekom reakcije. Voda namreč znižuje aktivno površino katalizatorja in s tem njegovo proizvodno sposobnost. Kljub temu, da katalizatorji znatno povečajo presnovo reakcije, iz vidika kinetičnih študij to velikokrat ne zadostuje. Za uporabo kinetičnega modela ireverzibilne reakcije namreč potrebujemo podatek o presnovi, ki je, ali pa se približuje svoji popolni vrednosti (Altiokka in Čitak, 2003; Beers idr., 2001; Nijhuis idr., 2002).

Pristop k določanju kinetičnih parametrov za reverzibilne reakcije je podoben, kot za ireverzibilne. Kinetični model je prilagojen tako, da upošteva povratno reakcijo, torej pretvorbo produktov nazaj v reaktante. Poleg potrebnih podatkov za ireverzibilni model (koncentracijski profil tekom reakcije pri različnih temperaturah) moramo za reverzibilnega poznati še ravnotežne presnove, ki nam omogočajo izračun ravnotežne konstante (Levenspiel, 1999).

Namen našega dela je bila izvedba kinetične študije in določitev mehanizma za enostavno reakcijo monoesterifikacije, katere produkti imajo vedno večji pomen v farmacevtski industriji. Monoesterifikacijo smo izvedli z etilen glikolom (EtG) in benzojsko kislino (PhCOOH) v ekvimolarnem razmerju. Sharghi (2003) za to reakcijo kot katalizator predlaga mešanico kislega medija metansulfonske kisline in trdnega α -aluminijevega trioksida. Obstajajo še druge metode za pridobivanje monoestrov, vendar so se izkazale za manj učinkovite in omejene. Izbrana reakcija nam daje vidik za možnosti sinteze monoestrov iz diolov, ki zaradi svoje simetričnosti hidroksilnih skupin velikokrat zreagirajo v nezaželene produkte, diestre. Problematiko kemizma simetričnih diolov je prikazal Clarke (2000 in 2002) za reakciji monoaciliranja in monobenziliranja z uporabo kovinskih kloridov, YbCl_3 ali CeCl_3 kot katalizatorjev. V svojima prispevkoma opisuje šibko selektivnost nastajanja monosubstituiranih produktov v primerjavi z disubstituiranimi produkti. Izkazalo se je, da lahko na ravnotežje vplivamo s spreminjanjem začetnih koncentracij reaktantov ali z zamenjavo katalizatorja in s tem izboljšamo selektivnost nastanka monosubstituiranega produkta.

Za zgoraj navedeno reakcijo monoesterifikacije v svetovni literaturi nismo zasledili podatkov o opravljenih kinetičnih študijah, zato domnevamo, da bodo naše ugotovitve koristne za nadaljnje raziskave ne samo iz vidika esterifikacij, ampak tudi iz vidika drugih tipov reakcij s simetričnimi dioli.

2 TEORETIČNI DEL

Industrijski kemijski procesi temeljijo na ekonomični proizvodnji zahtevanih produktov. Pri tem je ključnega pomena količina vložene energije (obdelave) v reaktante oz. produkte, kar v vseh kemijskih procesih predstavlja največje stroške. Ločimo dva tipa obdelave, fizikalno in kemijsko. Fizikalna obdelava predstavlja zaporedje vložene energije pred ali po kemijski obdelavi. Primer sta drobljenje reaktantov in separacija produktov, pri čemer se kemijska struktura snovi ne spremeni. Kemijska obdelava predstavlja ravno obratno situacijo, in sicer kemijsko pretvorbo reaktantov v produkte, izvedeno v kemijskem reaktorju. Reaktor predstavlja osrednji del procesa, njegova zmogljivost je pogosto prva ocena ekonomske uspešnosti, zato je njegovo dimenzioniranje izrednega pomena. Dimenzioniranje reaktorja ni rutinsko opravilo, pristop k reševanju problema je odvisen od mnogih dejavnikov. Sklicevati se moramo na informacije, znanje in izkušnje iz različnih področij znanosti, med katere štejemo termodinamiko, kemijsko kinetiko, mehaniko tekočin, prenos toplote, prenos snovi in ekonomijo (Levenspiel, 1999).

Prvi korak, ki ga naredi kemijski inženir pri dimenzioniranju reaktorja, je določitev kemijske kinetike za izbrano reakcijo. Kemijska kinetika se ukvarja s hitrostmi kemijskih reakcij, torej z njihovim kvantitativnim opisom in z dejavniki, ki na hitrost vplivajo. V splošnem za poenostavljeno načrtovanje reaktorja zadoščajo hitrosti pretvorbe reaktantov v odvisnosti od koncentracije in temperature, selektivnost ter stehiometrija. Velikokrat pa zgolj to znanje ni dovolj in se moramo sklicevati še na druge vplive v reaktorju. Le-ti so lahko nepravilno mešanje ali toplotni in snovni prenos zaradi heterogenosti sistema. Ob znatnih vrednostih lahko imajo večji pomen, kot sama hitrost reakcije. V tem primeru moramo njihove vrednosti obvezno upoštevati v enačbah za modeliranje reaktorjev, sicer bomo potrebovali cenovno neugoden reaktor z nizko proizvodno kapaciteto (Missen idr., 1999).

Kemiki uporabljajo kinetiko kot orodje za razumevanje temeljnih značilnosti reakcijske poti – reakcijskega mehanizma, predmeta, ki se vse bolj uvaja v raziskavah kemijskih reakcij. Pridobljeno znanje uporabljajo za nove in boljše kemijske reakcije v smislu izboljšane presnove zahtevanega produkta. Prav tako daje kinetika vpogled v izbiro novih, učinkovitejših katalizatorjev za reakcije, katerih povečanje proizvodnosti je v okviru našega interesa (Missen idr., 1999).

2.1 Osnove kemijske kinetike

2.1.1 Proizvodnost in enačba proizvodnosti

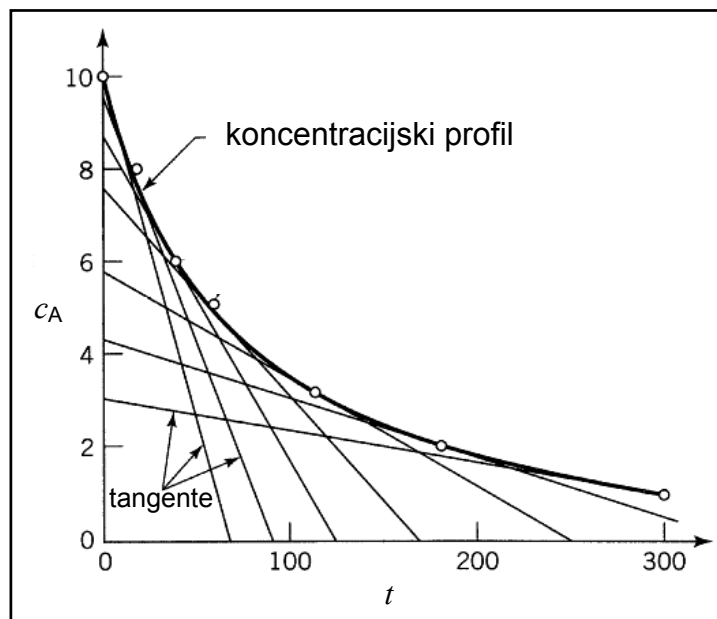
Proizvodnost z vsemi njenimi značilnostmi najlažje predstavimo na enostavnem primeru:

Za preprosto ireverzibilno (nepovratno) reakcijo $A \rightarrow R$ v tekoči fazi, kjer iz reaktanta A nastaja produkt R, definiramo proizvodnost ($-r_A$) kot spremembo koncentracije (dc_A) ali množine reaktanta A (dn_A) na volumsko enoto (V) v nekem časovnem intervalu (dt):

$$-r_A = \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}} \right]. \quad (2.1)$$

Enačba 2.1 predstavlja hitrost porabljanja reaktanta A za reakcijo $A \rightarrow R$. Za homogene sisteme predpostavimo, da je volumen tekoče reakcijske zmesi, V , konstanta in upoštevamo volumen reaktorja, V_{reak} (Levenspiel, 1999).

Koncentracijski profil porabljanja A prikazuje slika 2 – 1:



Slika 2 – 1: Koncentracijski profil za reaktant A (Levenspiel, 1999).

Iz slike 2 – 1 je razvidno, da se koncentracija reaktanta A tekom reakcije zmanjšuje, prav tako se zmanjšujejo nakloni tangente, ki predstavljajo trenutno hitrost porabljanja A. Proizvodnost je torej na začetku največja, nato se s časom in s porabljanjem reaktanta hitro upočasnjuje (Wright, 2004).

Izkušnje kažejo, da lahko na proizvodnost v tekoči fazi vplivamo s sestavo ali s temperaturo reakcijske zmesi. Proizvodnost je s tem funkcija teh dveh lastnosti. Za reakcijo $A \rightarrow R$ torej velja izraz (Levenspiel, 1999):

$$-r_A = f \left[\begin{array}{cc} \text{izraz} & \text{izraz} \\ \text{odvisen od} & \text{odvisen od} \\ \text{temperature} & \text{koncentracije} \end{array} \right] = kc_A^n, \quad (2.2)$$

kjer predstavljata c_A^n koncentracijsko in k temperaturno odvisnost hitrosti reakcije. Točni definiciji koncentracijskega in temperaturnega člena sta opisani v naslednjih dveh podglavjih.

2.1.2 Koncentracijska odvisnost proizvodnosti

Člen za koncentracijsko odvisnost (c_A^n) se spreminja v odvisnosti od tipa in števila kemijskih reakcij. Pri tem predstavlja n (ni nujno celo število) red reakcije in pove, kako hitro se reaktant A dejansko porablja oz. koliko molov A se porabi, da nastane 1 mol R. Nekatere reakcije imajo v odvisnosti od števila udeleženih molekul celo več (delnih) redov. Red reakcije je pomemben podatek pri iskanju reakcijskega mehanizma kemijske reakcije, saj daje vpogled v število molekul, ki sodelujejo pri nastanku produktov (Levenspiel, 1999).

2.1.3 Temperaturna odvisnost proizvodnosti

Za veliko število reakcij velja, da lahko pišemo enačbo za proizvodnost kot produkt temperaturnega in koncentracijskega člena (Levenspiel, 1999):

$$r_i = f_1(\text{temperatura}) \cdot f_2(\text{koncentracija}) = k \cdot f_2(\text{koncentracija}). \quad (2.3)$$

Izkaže se, da je temperaturno odvisni člen, k , t.i. konstanta proizvodnosti, praktično v vseh primerih dobro prikazana z Arrheniusovim zakonom:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}, \quad (2.4)$$

kjer so: k_0 – predeksponentni faktor¹,
 E_a – aktivacijska energija reakcije, J/mol,
 R – splošna plinska konstanta, J/mol·K in
 T – temperatura reakcije, K.

¹ Enota predeksponentnega faktorja je odvisna od reda reakcije in je enaka kot za vrednost k . Npr. za $n = 1$, velja enota s^{-1} .

Izraz je zelo uporaben pri velikih temperaturnih intervalih in velja kot dober približek za dejansko obnašanje sistema.

Aktivacijska energija v en. 2.4 po Arrheniusovi definiciji predstavlja kritično (najnižjo) energijo, potrebno za nastanek enega mola produkta. Njena vrednost za eksotermne reakcije negativna, za endotermne pa pozitivna (Levenspiel, 1999).

2.1.4 Presnova

Presnova, X_A , je uporaben izraz v kemijski kinetiki. Predstavlja delno pretvorbo ali delež nekega reaktanta, ki je zreagiriral v določen produkt. Za začetno vrednost reaktanta (n_{A0}) v reaktorju pri času $t = 0$ in njegovo vrednost po pretečenem času $t = t(n_A)$ je presnova A pri konstantnem volumnu definirana kot (Levenspiel, 1999):

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} = 1 - \frac{n_A / V}{n_{A0} / V} = 1 - \frac{c_A}{c_{A0}}. \quad (2.5)$$

Če zgornji izraz vstavimo v en. 2.2 in jo nato preuredimo, dobimo:

$$-r_A = \frac{dc_A}{dt} = k(c_{A0}(1 - X_A))^n. \quad (2.6)$$

Enačba prikazuje izraz za proizvodnost z uporabo presnove reakcije, kar je pogostokrat uporabno pri dimenzioniranju kemijskega reaktorja (Missen idr., 1999).

2.2 Reverzibilne reakcije

Do sedaj smo obravnavali reakcijo, pri kateri se produkti niso pretvorili nazaj v reaktante oz. ne obstaja možnost poteka povratne reakcije. Realno nobena reakcija ne poteče do svoje popolne presnove, a so zaradi visokih vrednosti ravnotežnih konstant nekatere lahko opredeljene kot nepovratne. Za druge pa je vpliv povratne reakcije prevelik in moramo v enačbi za proizvodnost upoštevati novi parameter. Najpreprostejša oblika reverzibilne reakcije je $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R$, kjer ob kateremkoli času t velja (Levenspiel, 1999):

$$c_{A,tot} = c_{A,dej} + c_{R,dej}. \quad (2.7)$$

Med reakcijo se koncentraciji A in R stalno spreminjata, vendar zgornji izraz za njiju vedno velja. Ob vzpostavitvi ravnotežja se koncentraciji $c_{A,dej}$ in $c_{R,dej}$ časovno več ne spreminjata, zato velja (Wright, 2004):

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{c_R}{c_A} \right)_e, \quad (2.8)$$

kjer so: K – konstanta ravnotežja, ki predstavlja stanje kemijske reakcije, v kateri njeni produkti in reaktanti nastajajo z isto hitrostjo,

k_1 – konstanta proizvodnosti v smeri nastajanja produktov,

k_2 – konstanta proizvodnosti v smeri nastajanja reaktantov in

$\left(\frac{c_R}{c_A} \right)_e$ – razmerje koncentracij produktov z reaktanti v ravnotežju.

Določitev kinetičnih parametrov za reverzibilne reakcije zaradi nepopolnih presnov predstavlja poseben problem. Reakcije v reaktorju potečejo po nekem določenem zadrževalnem času do svoje ravnotežne presnove (X_{Ae}). Z mnogimi pristopi (npr. Le Chatelierjev princip) lahko vplivamo na naš sistem v smislu izboljšanja nastanka zahtevanega produkta. Ti vključujejo (Missen idr., 1999):

- spremembo temperature reakcijske zmesi,
- spremembo koncentracije reaktantov ali produktov,
- uporabo katalizatorja in
- spremembo parcialnega tlaka komponent ali volumna reakcijske mešanice (velja samo za plinske sisteme).

Pri tem moramo biti pozorni, da ravnotežna konstanta ni odvisna od vseh zgoraj naštetih parametrov. Obstajajo razne tehnike za povečanje presnove reakcije, kljub nespremenjenemu K .

2.2.1 Temperaturna odvisnost ravnotežne konstante

Tipičen primer premika ravnotežja v smeri nastajanja večje količine produktov je povečanje temperature endotermne reakcije oz. znižanje v primeru eksotermne reakcije. Van't Hoffova enačba je dobra zveza za prikaz odvisnosti ravnotežne konstante (posebej $\ln K$) kot funkcije temperature (Atkins in De Paula, 2006):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\theta}{RT^2}, \quad (2.9)$$

kjer je, $\Delta_r H^\theta$, standardna reakcijska entalpija nastajanja produktov. Iz enačbe vidimo, da velja $\frac{d \ln K}{dT} < 0$ za reakcijo, ki je eksotermna pod standardnimi pogoji ($\Delta_r H^\theta < 0$). Negativni naklon v diagramu $\ln K$ v odvisnosti od T bi pomenil, da se konstanta ravnotežja zmanjšuje, ko temperatura narašča. Torej se v primeru eksotermne reakcije ravnotežje premika stran od nastajanja produktov. Za endotermno reakcijo veljajo ravno nasprotna načela.

Termodinamski vpogled v zgornje obnašanje prihaja iz izraza za Gibbsovo reakcijsko energijo (Atkins in De Paula, 2006):

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T \Delta_r S^\ominus, \quad (2.10)$$

oz. v njegovi preurejeni obliki:

$$-\Delta_r G^\ominus / T = -\Delta_r H^\ominus / T + \Delta_r S^\ominus, \quad (2.11)$$

kjer predstavlja $\Delta_r S^\ominus$ standardno reakcijsko entropijo.

Za eksotermno reakcijo velja, da se $-\Delta_r H^\ominus / T$ odzove s pozitivno spremembo entropije okolice in spodbuja nastanek produktov. Povečanje temperature povzroča padec vrednosti $-\Delta_r H^\ominus / T$ in s tem povečanje entropije okolice nima več tako pomembnega vpliva. Kot rezultat tega je pomik ravnotežja bolj v levo. Pri endotermnih reakcijah je glavni vpliv povečanje entropije reakcijskega sistema. Pomen neugodne spremembe entropije okolice je zmanjšan, če se temperatura poveča (ker je $-\Delta_r H^\ominus / T$ manjši) in poveča nastanek produktov.

Temperaturna odvisnost ravnotežne konstante iz van't Hoffove enačbe daje preprost nekolorimetrični način za določitev $-\Delta_r H^\ominus$, ki je velikokrat edini možni način za določitev te vrednosti. Slabost metode je temperaturna odvisnost reakcijske entalpije, ki ni upoštevana in posledično pomeni ne popolnoma linearne postavitve eksperimentalnih vrednosti v diagramu. Ker je temperaturna odvisnost reakcijske entalpije v večini primerov majhna, dobimo za dane podatke dovolj visoko linearnost in dokaj točno vrednost $-\Delta_r H^\ominus$ (Atkins in De Paula, 2006).

Odvisnost K je lahko prikazana tudi v povezavi z Gibbsovo prosto energijo:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}. \quad (2.12)$$

Sprememba $\Delta_r G^\ominus$ neposredno vpliva na vrednost K , kar pomeni, da lahko vplivamo na slednjega predvsem s temperaturo in tlakom sistema. Za raztopine velja načeloma zelo majhna tlačna odvisnost, zato jo pogosto zanemarimo.

2.2.2 Koncentracijska odvisnost ravnotežne konstante

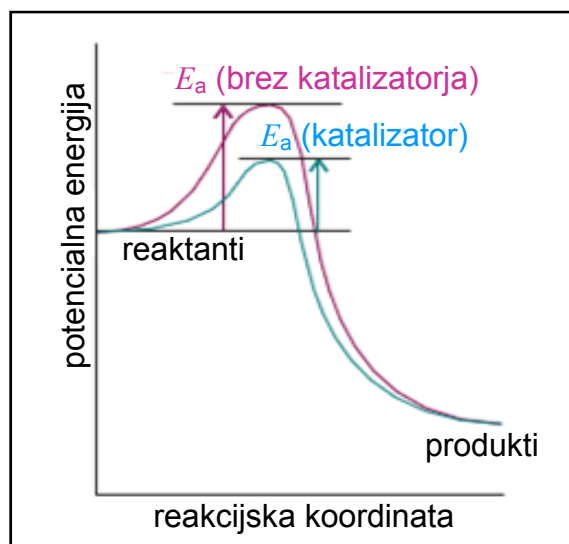
Ravnotežna konstanta nima koncentracijske odvisnosti oz. spremembe koncentracij reaktantov ali produktov v reakcijski mešanici ne bodo spremenili njene vrednosti. Za primer reverzibilne reakcije $A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} R + S$ velja zapis:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_R c_S}{c_A c_B}, \quad (2.13)$$

kjer je pri izotermnih pogojih K konstanten. Končno razmerje produktov in reaktantov je tako nespremenjeno. Trenutno vrednost konstante lahko spreminjamo le s spreminjanjem vrednosti koncentracije v števcu ali imenovalcu en. 2.13. Npr. dvig koncentracije A v reakcijski mešanici (povečanje števca) zniža konstanto ravnotežja in s tem spravi sistem v stanje neravnotežja. Neuravnovešenost sistema se hitro popravi tako, da sistem porabi preostalo količino reaktanta B (skupaj z A), kar privede do nastanka večje količine R oz. S. Pri tem se poveča poraba reaktantov in posledično tudi presnova reakcije, vrednost K pa se povrne v prvotno stanje (Atkins in De Paula, 2006).

2.2.3 Katalizatorji in njihov vpliv na ravnotežje

Katalizator je substanca, ki pospešuje nastanek produktov pri počasnih kemijskih reakcijah, pri tem pa se njegova celotna neto količina ne spremeni. Razlog za hitrejše nastajanje produktov je v znižanju aktivacijske energije reakcije. S tem se izognemo počasnemu, hitrost omejujočemu koraku nekatalizirane reakcije (slika 2 – 2). Katalizatorji niso prisotni v skupini za premik kemijskega ravnotežja, saj nanj ne vplivajo, ampak samo znatno pospešijo reakcijo do vrednosti ravnotežne presnove (Atkins in De Paula, 2006).



Slika 2 – 2: Znižanje E_a zaradi katalizatorja (Atkins, 2006).

2.3 Določitev kinetičnih parametrov

Proizvodnost opišemo z enačbo proizvodnosti. Njena splošna oblika je lahko predlagana preko znanja teoretičnega ozadja reakcije ali pa jo izrazimo iz raznih

empiričnih metod. V obeh primerih lahko konstante enačbe dobimo samo z eksperimentalno določitvijo (Levenspiel, 1999), saj so teoretično postavljene metode namreč še vedno zelo omejene ali preveč kompleksne (Atkinson idr., 1998). Določanje enačbe za proizvodnost je po navadi dvostopenjski postopek. Najprej določimo koncentracijsko odvisnost pri konstantni temperaturi, potem pa temperaturno odvisnost konstante proizvodnosti. Na ta način razvijemo celokupno enačbo proizvodnosti. Eksperimentalno delo pri tem obsega predvsem sledenje fizikalnih ali kemijskih lastnosti reakcijske mešanice tekom reakcije (Levenspiel, 1999). Reakciji lahko sledimo z uporabo ustrezne analitične metode z merjenjem:

- koncentracije opazovane komponente (Skoog idr., 1998),
- fizikalne lastnosti reakcijske mešanice (npr. kalorimetrija (Pečar in Goršek, 2011)),
- spremembe tlaka v sistemu s konstantnim volumnom ali
- spremembe volumna v sistemu s konstantnim tlakom.

Kot rezultat dobimo koncentracijske profile, ki so nujno potrebni za določitev konstant v enačbi proizvodnosti (Missen idr., 1999).

Kinetične parametre lahko določamo z eksperimenti v različnih tipih reaktorjev, med katerimi se najpogosteje uporablja šaržni. To je preprosta mešalna posoda, v katero vstavimo reaktante in pustimo, da pod določenimi pogoji po nekem času zreagirajo v produkte. Pri tem obratuje sistem izotermno (pri konst. T) in izohorno (pri konst. V), saj tako lažje opredelimo rezultate. Šaržni reaktor je dobro prilagodljiv za eksperimentalno laboratorijsko delo, za uspešno delovanje potrebuje le osnovno regulacijsko ter analitično opremo (Missen idr., 1999; Levenspiel, 1999).

2.4 Iskanje reakcijskega mehanizma

Širše, kot je naše znanje o dogajanju med reakcijo, lažje opredelimo njen dejanski potek. Pri študijah reakcij obstajajo tri osrednja področja, na katera se osredotočamo:

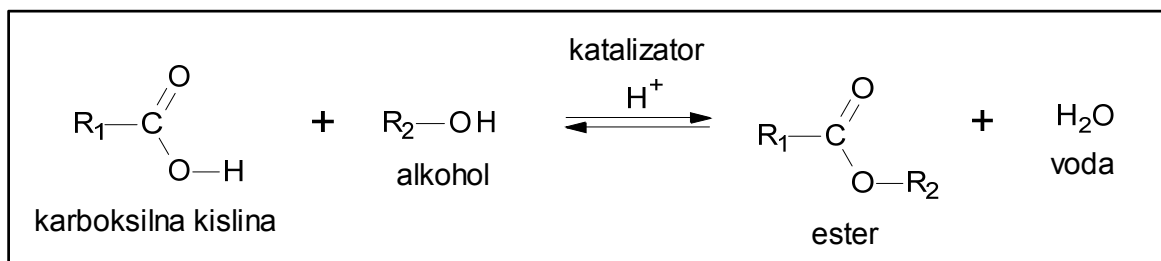
- reakcijska stehiometrija,
- kinetika in
- mehanizem.

Ponavadi je najprej raziskana stehiometrija (delež in količina nastalih produktov), šele nato se posvečamo iskanju reakcijske kinetike (hitrost nastanka produktov). Tako dobljena enačba za proizvodnost se nato koristi kot podatek za raziskavo reakcijskega mehanizma. Iz vsakega področja tako dobimo informacije, ki so med seboj primerljive, torej med seboj neposredno povezane. Preprosta metoda študija

reakcij za zdaj še ni znana. Delo velikokrat temelji na iznajdljivosti in na natančno načrtovanih eksperimentalnih metodah, katerih namen je s pomočjo že določenih eksperimentalnih podatkov odstraniti njihove neveljavne hipoteze (Levenspiel, 1999).

2.4.1 Esterifikacije

Ob dodatku karboksilne kisline v posodo, kjer se nahaja alkohol v prebitku, bi pričakovali, da se začne reakcija esterifikacije. V resnici pa produkti ne nastajajo oz. nastajajo zelo počasi. Razlog za to je zelo visoka in neugodna aktivacijska energija, ki jo morajo reaktanti prekoračiti, preden reakcija sploh poteče (slika 2 – 2). Dodatek katalizatorja, kot je žveplova(VI) kislina (H_2SO_4) ali klorovodikova kislina (HCl), zniža aktivacijsko energijo in s tem povzroča nastanek produktov, estra in vode. Metoda sinteze estra je bila prvič opisana s strani nemških kemikov, Emila Fischerja in njegovega sodelavca Arthurja Speierja, leta 1895. Od tod prihaja ime Fischer-Speierjeva ali (bolj pogosta oblika) Fischerjeva esterifikacija (slika 2 – 3).



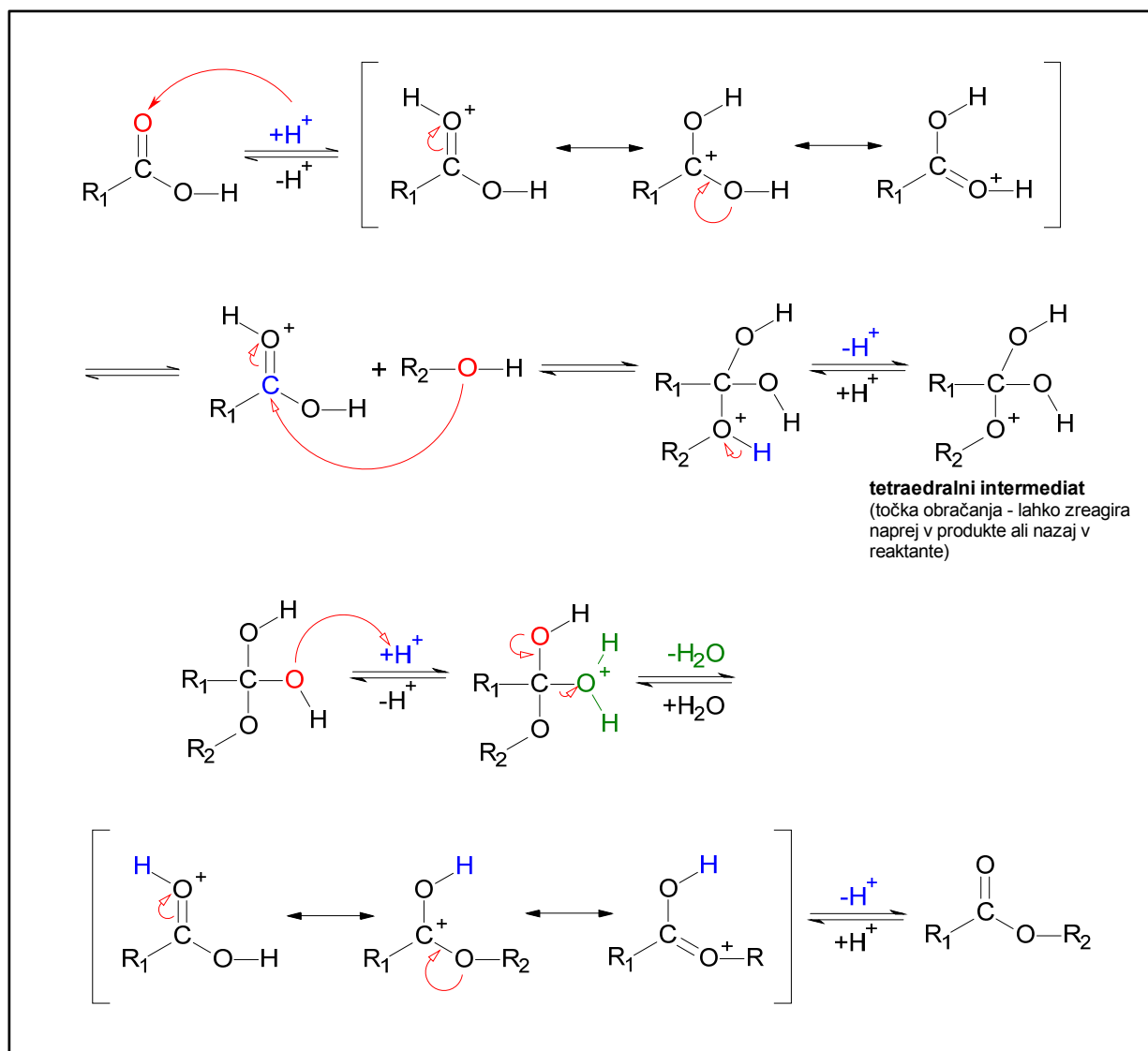
Slika 2 – 3: Kislino katalizirana (Fischerjeva) esterifikacija (Vollhardt in Schore, 2011).

Esterifikacije so šibko eksotermne. Njihove standardne entalpije (ΔH^\ominus) so običajno blizu ničle in s tem tudi asociirana entropijska sprememba. Iz en. 2.10 zato sledi, da je $\Delta G^\ominus \approx 0$ in posledično tudi $K \approx 1$. Majhna vrednost K povzroča neugodnost pri uporabi reakcije v industrijskem procesu, zato so bile razvite razne metode za izboljšanje te vrednosti (Vollhardt in Schore, 2011). Med drugimi so te metode opisane v poglavju 2.2.

2.4.2 Reakcijski mehanizem esterifikacije

Natančen reakcijski mehanizem za esterifikacije v kislem mediju je splošno znan. Kisel medij povzroča protoniranje karboksilne skupine, ki je tako zmožna nukleofilnega napada alkoholne hidrosilne skupine. Nastanek tetraedralnega

intermediata povzroča odcep molekule vode od karboksilne skupine, pri tem pa nastane ester. Točen mehanizem je shematsko prikazan v treh stopnjah (slika 2 – 4) (Vollhardt in Schore, 2011):

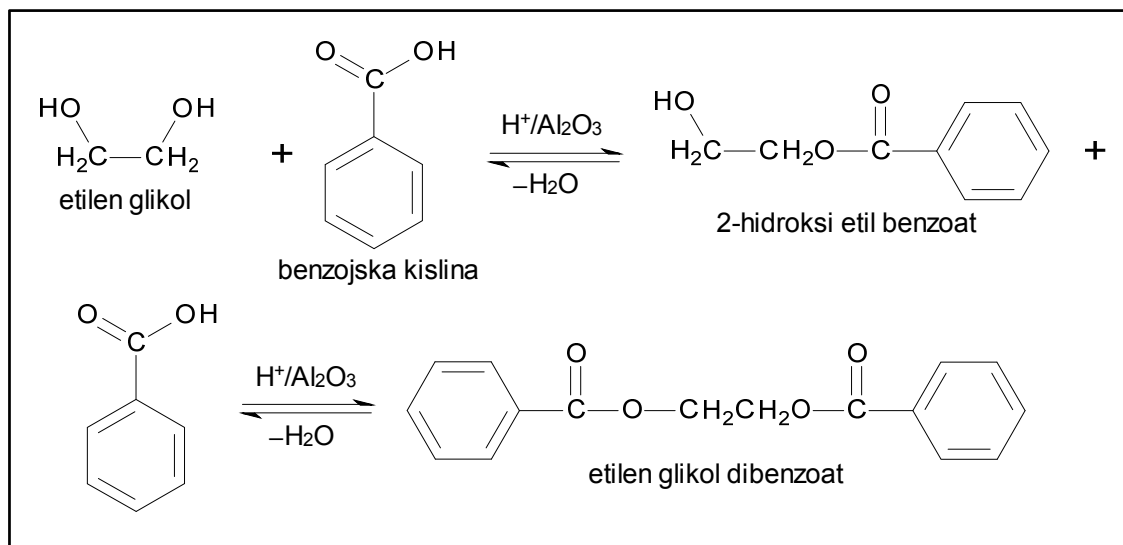


Slika 2 – 4: Reakcijski mehanizem esterifikacije (Vollhardt in Schore, 2011).

2.5 Monoesterifikacija etilen glikola

Shemi reakcije monoesterifikacije etilen glikola in njene zaporedne reakcije, diesterifikacije z benzojsko kislino, sta prikazani na sliki 2 – 5.

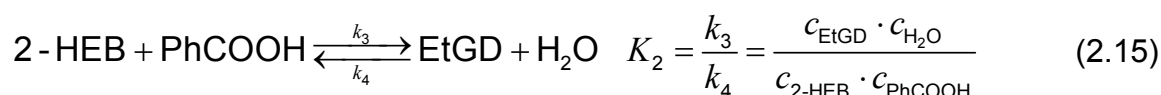
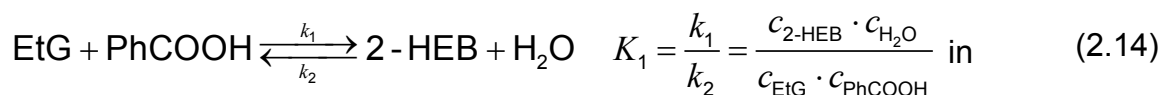
Monoesterificiran produkt 2-hidroksi etil benzoat (2-HEB) je pri tem želeni, diesterificiran etilen glikol dibenzoat (EtGD) pa neželeni stranski produkt.



Slika 2 – 5: Monoesterifikacija in diesterifikacija EtG z benzojsko kislino.

2.5.1 Selektivnost reakcije monoesterifikacije etilen glikola

Obe posamezni reakciji esterifikacije na sliki 2 – 5 sta reverzibilni, skupaj pa predstavljata primer zaporedne reakcije. Poenostavljeno ju lahko prikažemo kot konkurenčni si vzporedni reakciji (Levenspiel, 1999):



Atkinson (1998) je dokazal, da pod ekvimolarnimi pogoji reaktantov velja drugi red reakcije v smeri nastajanja produktov, zato zgornja zapisa za K veljata.

Glavni načrt pri reakciji monoesterifikacije je maksimirati nastanek monoestra in minimirati nastanek diestra, kar najlažje naredimo z uporabo Le Chatelierjevega principa (glej poglavje 2.2). Začetna koncentracija reaktanta, ki ponovno sodeluje v drugi reakciji (v našem primeru PhCOOH), je ključnega pomena za uspešno selektivnost. V primeru nizke začetne koncentracije PhCOOH bo zato nastalo več monoestra, v obratnem primeru pa več diestra (Levenspiel, 1999).

Med potekom prve reakcije se reaktanta porabljata, K_1 in K_2 se pri tem sorazmerno povečujeta. V primeru ekvimolarnosti, kot je opisana v en. 2.14, velja, da je hitrost porabljanja reaktantov enaka hitrosti nastanka produktov. Verjetnost, da molekula reaktanta, ki ponovno sodeluje v drugi reakciji z molekulo monoestra, je tako vedno majhna, če je začetna koncentracija le-teh majhna. Zato za dane

koncentracijske pogoje monoester ne more oz. težko zreagira naprej v diester. Selektivnost nastanka želenega produkta je torej pri takšnih pogojih ugodna (Levenspiel, 1999).

2.5.2 Katalizator AMA

Reakcijo monoesterifikacije katalizira mešanica kislega medija metansulfonske kisline ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ali MSA) in trdnega α -aluminijevega trioksida (Al_2O_3) (Sharghi in Sarvari, 2003).

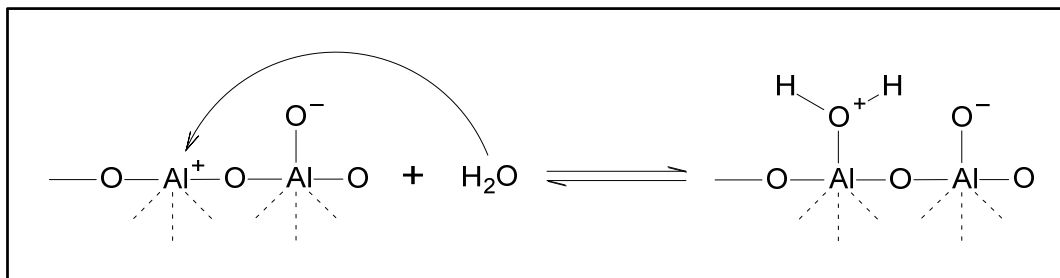
2.5.2.1 Metansulfonska kislina

Metansulfonska kislina je prozorna, brezbarvna in zelo močna organska kislina, z veliko topnostjo v vodi. Uporablja se predvsem kot katalizator pri reakcijah esterifikacij, alkiliranj in kondenzacij pri nižjih temperaturah (pod $100\text{ }^\circ\text{C}$). Visoka temperatura namreč pri teh reakcijah povzroča nastanek raznih stranskih produktov in nečistoč, ki sta pogosta težava pri močnih anorganskih kislinah. Korozivna lastnost MSA je kljub podobni kislosti, kot H_2SO_4 , nižja. Reakcije z MSA dajejo dobro kinetiko in veliko selektivnost nastajanja produktov. Prav tako je njena prednost v biorazgradljivosti, termični stabilnosti in možnosti ponovne uporabe (<http://www.arkema-inc.com/literature/pdf/983.pdf>, 4.3.2011).

2.5.2.2 Aluminijevi oksidi

Aluminijevi oksidi, ki so eni izmed najpogostejših mineralov najdenih v zemeljski skorji, se v industrijskih procesih uporabljajo predvsem kot površinsko aktivni adsorbenti in katalizatorji pri reakcijah dehidracije. Znanje točnega dogajanja na površini teh oksidov je zelo iskano, predvsem zaradi možnosti izboljšanja in optimiziranja pomembnih industrijskih procesov. Površinski fizikalno-kemijski pojavi, med katere štejemo kinetiko hidratacije, fazne spremembe, vplive nečistoč in raztapljanje površine mineralov, so zaradi svoje kompleksnosti še vedno slabo raziskani (Yang idr., 2007).

Posebnost aluminijevih oksidov je njihova sposobnost reagiranja kot Brønstedova kislina ali baza, odvisno od prisotnega medija, v katerem se nahajajo. V kislem mediju so tako zmožni vezave protonov, pri čemer nastanejo hidroksilne funkcionalne skupine oz. površinski aluminijevi hidroksidi. Prav tako je površina aluminijevega oksida zmožna adsorbirati vodo na pozitivno induciranem aluminijevem ionu (slika 2 – 6) (Santacesaria idr., 1977).



Slika 2 – 6: Shematski prikaz vezave vode na aluminijev oksid (Santacesaria idr., 1977).

3 METODE

3.1 FT-IR spektrometrija

Infrardeča spektrometrija po načinu Fourierjeve transformacije (FT-IR) je metoda pridobivanja IR spektra absorpcije ali emisije svetlobe, svetlobne prevodnosti, odklona protonov (ang. Raman spectrometry) trdnih, tekočih ali plinastih snovi (Skoog idr., 1998).

Namen absorpcijske spektrometrije je merjenje količine absorbirane svetlobe pri vseh valovnih dolžinah za nek vzorec. FT-IR spektrometer pri tem istočasno zbira podatke v zelo širokem pasu svetlobnega spektra. Spektrometer ustvari žarek iz širokopasovnega svetlobnega vira – svetlobo, ki vsebuje celotni spekter merjenih valovnih dolžin. Žarek je usmerjen v specifično postavljena ogledala, imenovana Michelsonov interferometer. Določena postavitev ogledal dovoljuje prehod samo nekaterim valovnim dolžinam svetlobe, druge zaradi valovnega prepletanja zaustavi. Svetloba, ki je spuščena mimo interferometra, se absorbira v detektorju, s čimer pridobimo prvo podatkovno točko (interferogram). Postavitev ogledal se nato spremeni in s tem omogoča prehod svetlobe z drugimi valovnimi dolžinami. Detektor izmeri absorbirano svetlobo in daje drugi interferogram. Proces je ponovljen še mnogokrat za vse ostale valovne dolžine. Interferogrami so na koncu meritev računalniško obdelani preko Fourierjeve transformacije. Pretvorba interferogramov daje zahtevane rezultate, in sicer spektre svetlobne absorpcije pri različnih valovnih dolžinah – IR spektre (Colthup idr., 1990; Skoog idr., 1998).

IR spektrometrija dejansko meri vibracijska vzbujanja atomov okoli njihovih vezi. Položaj absorpcijskih črt v IR spektru, ki so povezane z vzbujanjem, je odvisen od tipa prisotnih funkcionalnih skupin. IR spektri torej kot celota prikazujejo nek vzorec, edinstven za vsako posamezno substanco (Vollhardt in Schore, 2011).

Tabele, v katerih so opisani signali, tipični za neko funkcionalno skupino, najdemo v raznih priročnikih za IR spektrometrijo.

IR spektrometrijo smo uporabili kot analizno metodo za:

- uvodna eksperimentalna dela, ki so obsegala predvsem potrditve predpostavk o reakciji monoesterifikacije EtG in
- določitev koncentracijskih profilov monoesterifikacije EtG v delovnih temperaturnih območjih.

3.2 Umeritvena krivulja

Umeritvena (kalibracijska) krivulja je splošna analitična metoda za določitev koncentracije neke substance (analita) v neznanem vzorcu s primerjavo nizov vzorcev znane koncentracije. Pri tem merimo odzive (signale) vzorcev znane koncentracije s pomočjo ustrezne analitične aparature. Običajno vzorcem znane koncentracije odštejemo vpliv signala slepega vzorca (vzorec brez analita), ki je v idealnih primerih enak nič. Dobljene rezultate tako načrtamo na diagram popravljenih instrumentalnih odzivov v odvisnosti od koncentracije analita.

Tipična oblika umeritvene krivulje (slika 6 – 4) je v širšem območju koncentracije linearna. Linearnost je zaradi večje natančnosti in manjše občutljivosti na napake zaželeno. Enačba umeritvene krivulje je dobljena z različnimi matematičnimi metodami, kot je npr. metoda najmanjših kvadratov. Dobljena enačba s tem omogoča hiter izračun neznanih vzorčnih koncentracij delovne matrice.

Uspeh metode je odvisen predvsem od poznavanja dejanskih koncentracij analita standardnih raztopin in od podobnosti med standardnimi raztopinami z dejansko delovno matrico (Skoog idr., 1998).

FT-IR spektrometrija v kombinaciji z umeritveno krivuljo daje preprost in hiter način sprotnemu določevanju koncentracije opazovane komponente v reakcijski mešanici.

3.3 Kinetični parametri

Za opredelitev kinetičnih parametrov obstajata dve matematični metodi, integralna in diferencialna. Pri integralni metodi ugibamo obliko enačbe za proizvodnost. Po ustrezni integraciji ter matematičnem preurejanju, bi za neke eksperimentalno določene točke koncentracije morali z uporabo dobljenega izraza dobiti ravno črto oz. premico. Diferencialna metoda ima drugačen pristop. Pri tej metodi testiramo predvideno enačbo za proizvodnost direktno z eksperimentalnimi podatki brez integriranja enačbe. Zaradi diferencialne oblike enačbe moramo pred uporabo metode najprej določiti vrednosti odvodov, dc/dt , eksperimentalnih podatkov in šele potem narediti primerjavo. Obe metodi imata svoje prednosti in slabosti. Integralna je lahka za uporabo in priporočljiva, kadar testiramo specifične

mehanizme ali relativno preproste izraze za enačbo proizvodnosti. Diferencialna metoda je boljša za kompleksnejše oblike enačbe proizvodnosti, vendar potrebuje veliko število natančnih meritev, ki pa včasih zaradi raztresenosti podatkov niso dosegljive. Kakorkoli, predlagano je, da najprej uporabimo integralno metodo in če po nekajkratnih poskusih še vedno nismo uspešni, preidemo na diferencialno metodo (Levenspiel, 1999).

3.3.1 Primer določitve reda reakcije in konstante proizvodnosti

Za reakcijo $A \rightarrow R$ predpostavimo enačbo za proizvodnost:

$$-r_A = \frac{dc_A}{dt} = kc_A. \quad (3.1)$$

Oblika enačbe 3.1 opisuje unimolekularno reakcijo prvega reda ($n = 1$). Z uporabo integralne metode dobimo:

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = k \int_0^t dt, \quad (3.2)$$

oziroma po integraciji in preureditvi:

$$-\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = kt. \quad (3.3)$$

Prav tako lahko namesto izrazov za koncentracijo v enačbi 3.1 pišemo izraz za presnovo:

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A), \quad (3.4)$$

ki po integraciji in preureditvi daje:

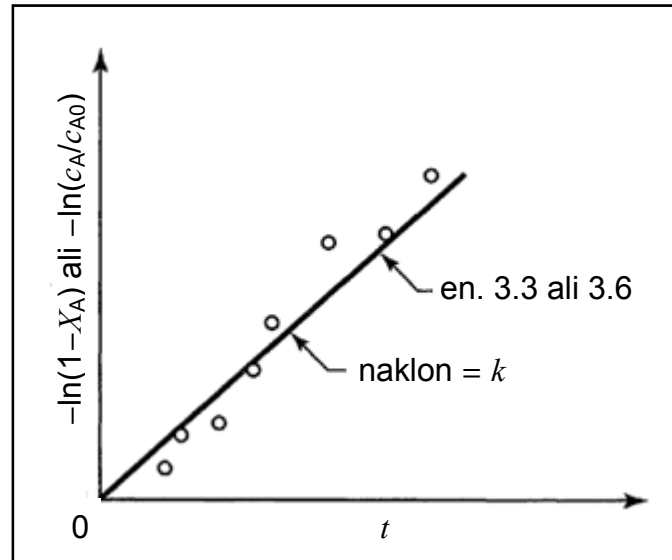
$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{1 - X_A} = k \int_0^t dt, \quad (3.5)$$

oziroma:

$$-\ln(1 - X_A) = kt. \quad (3.6)$$

Torej, če je reakcija prvega reda glede na porabljanje reaktanta A, bi z risanjem diagrama $-\ln(c_A/c_{A0})$ ali $-\ln(1 - X_A)$ v odvisnosti od t (slika 3 – 1), dobili premico z naklonom k in presečiščem v koordinatnem izhodišču.

V kolikor se eksperimentalni podatki bolje prilegajo krivulji, kakor premici, je potreben preizkus z drugo obliko enačbe za proizvodnost, vse dokler podatki ne ležijo na premici (Levenspiel, 1999).



Slika 3 – 1: Shematski prikaz določanja 1. reda za reakcijo $A \rightarrow R$ (Levenspiel, 1999).

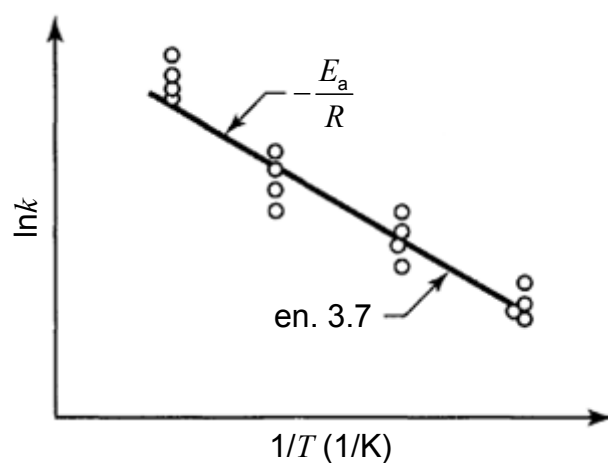
3.3.2 Primer določitve aktivacijske energije in predeksponentnega faktorja

Z določitvijo celokupnega reda reakcije in konstante proizvodnosti pri neki poljubni temperaturi, dobimo vpogled v koncentracijsko odvisnost reakcije. Sledi določitev temperaturne odvisnosti za dano reakcijo in dokončne oblike enačbe za proizvodnost. Temperaturno odvisnost določimo z izvedbo serije reakcij, kot v poglavju 3.3.1, pri istih začetnih koncentracijskih pogojih, a pri različnih temperaturah. Tako dobimo vrednost k pri različnih temperaturah, red reakcije pa bi načeloma moral ostati enak (Levenspiel, 1999).

S poznavanjem koncentracijske odvisnosti proizvodnosti pri različnih temperaturah, lahko opazujemo odvisnost spremembe k ob spremembi temperature z Arrheniusovo zvezo (en. 2.4). Preureditev enačbe daje:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}. \quad (3.7)$$

Pri izdelavi diagrama $\ln k$ v odvisnosti od $1/T$ (1/K) bi naj dobili premico z naklonom, $-E_a/R$, in s presečiščem na ordinati, $\ln k_0$, kot je shematsko prikazano na sliki 3 – 2.



Slika 3 – 2: Temperaturna odvisnost za reakcijo $A \rightarrow R$ (Levenspiel, 1999).

4 MATERIALI

4.1 Laboratorijska oprema

Za izvedbo vseh eksperimentalnih del in potrebnih analiz smo potrebovali:

- RC1 reakcijski kalorimeter (Mettler-Toledo International Inc., Greifensee, Švica) s Polystat cc3 (HUBER) temperaturnim regulatorjem,
- Mettler-Toledo ReactIR iC10 FT-IR spektrometer z AgX Dicomp™ FiberConduit™ optično merilno sondo premera 6,3 mm,
- FT-IR spektrometer IRAffinity-1 (Shimadzu, Tokio, Japonska),
- vakuumski destilator Rotavapor R-114 (Büchi Labortechnik AG, Flawil, Švica),
- digitalni tehtnici Mettler Toledo PG 5002-S in AE 100-S,
- natančni termometer (Anton Paar),
- Proline Plus BIOHIT 1000 µl pipeto,
- magnetni mešalnik in termostat Rotamix SHP-10

ter ostale laboratorijske pripomočke:

- trinožno stojalo,
- prižeme,
- čaše,
- bučke in
- lij ločnik.

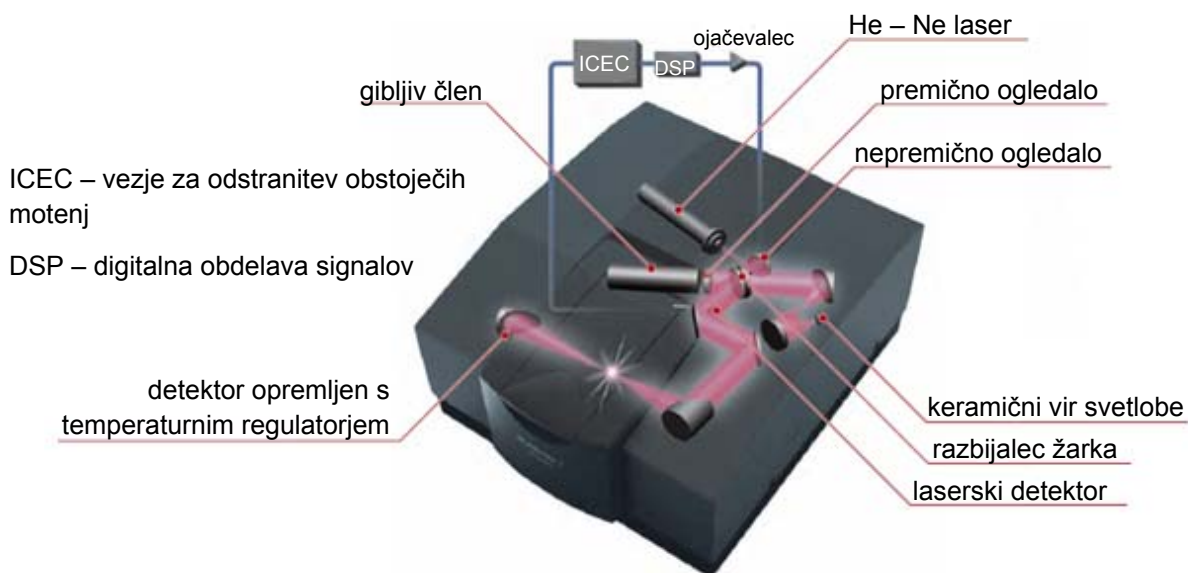
Računalniška oprema je vsebovala:

- IRsolution software od IRAffinity-1,
- program iControl RC1™ v. 4.0.44.0 MR 1 za upravljanje RC1,
- program iC IR™ v. 4.1.882 za upravljanje ReactIR,
- grafični in tabelarni urejevalnik Microsoft Office Excel 2007 in
- molekularni risalnik Symyx Draw 4.0.

4.1.1 IRAffinity-1 FT-IRspektrometer

Kvalitativna analiza preliminarnih eksperimentov monoesterifikacije je bila izvedena s pomočjo FT-IR (glej poglavje 3.1) spektrometra IRAffinity-1 (slika 4 – 1). Razlog za uporabo je v njegovem širokem delovnem območju valovnih dolžin

($4000\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$), ki s tem dajejo možnost vpogleda večjega števila prisotnih funkcionalnih skupin v vzorcu. Njegova glavna prednost v sklopu diplomske naloge je bila analiza alkoholnih oz. karboksilnih skupin.



Slika 4 –1: IRAffinity-1 FT-IR spektrometer.

4.1.2 RC1 reakcijski kalorimeter

Določitev koncentracijske in temperaturne odvisnosti reakcije monoesterifikacije je bila izvedena v 0,7 L steklenem reakcijskem kalorimetru RC1 (Mettler-Toledo International Inc., Greifensee, Švica), ki je prikazan na sliki 4 – 2. Računalniško voden RC1 omogoča nadzorovane fizikalne pogoje (temperatura, pH, hitrost mešanja itd.) v reakcijski posodi.

Temperaturo v reaktorju smo nadzorovali z uporabo vgrajene standardne in-line temperaturne sonde. Homogenost reakcijske zmesi smo zagotovili s steklenim večpropelerskim mešalom premera 44 mm, nameščenim nekaj mm nad reaktorskim dnom.



Slika 4 – 2: RC1 šaržni reaktor (levo) in ReactIR iC10 spektrometer (desno).

4.1.3 ReactIR™ iC10 FT-IR spektrometer

ReactIR™ iC10 (slika 4 – 2) je in-line FT-IR spektrometer. FT-IR tehnologija v ReactIR izpostavlja tekoči reakcijski medij z virom infrardeče svetlobe med valovnimi dolžinami ($2000 - 650$) cm^{-1} . Detektor ob količini absorbirane energije med ozadjem (brez vzorca) in merjenim vzorcem reagira ter pri tem ustvari spekter absorbance v odvisnosti od valovne dolžine svetlobe. ReactIR v nastavljenih časovnih intervalih beleži nove spektre, kar daje možnost sledenju spremembe koncentracije snovi med potekom reakcije.

Spektrometer je opremljen z AgX Dicom™ FiberConduit™ merilno sondo premera 6,3 mm, ki je tekom eksperimentalnega dela potopljena v reakcijski medij.

4.2 Kemikalije

Za reakcijo monoesterifikacije potrebujemo reaktanta:

- etilen glikol (EtG) – ($\omega \geq 99,0$ %, $M = 62,07$ g/mol, Merck) in
- benzojsko kislino (PhCOOH) – ($\omega \geq 99,0$ %, $M = 122,12$ g/mol, Merck) v ekvimolarnem razmerju.

Katalizatorja sta:

- metansulfonska kislina (MSA) – ($\omega \geq 99,5$ %, $M = 96,11$ g/mol, Aldrich) in

- α -aluminijev trioksid (Al_2O_3) – ($\omega \geq 99,5 \%$, $M = 101,96 \text{ g/mol}$, $S = 120\text{-}190 \text{ m}^2/\text{g}$, Merck).

Topilo za reakcijske zmesi ni potrebno, v ta namen je prisotna metansulfonska kislina.

Poleg reaktantov in katalizatorjev smo potrebovali še:

- kloroform – CHCl_3 ($\omega = (99,0 - 99,4) \%$, $M = 119,38 \text{ g/mol}$, Merck),
- natrijev hidrogenkarbonat – NaHCO_3 ($\omega \geq 99,0 \%$, $M = 84,01 \text{ g/mol}$, J.T.Baker) in
- kalcijev klorid – CaCl_2 ($\omega \geq 97 \%$, $M = 110,99 \text{ g/mol}$, Fluka).

Zaradi dovolj visoke čistoče – masnega deleža (ω) smo kemikalije uporabili brez dodatnega čiščenja.

5 EKSPERIMENTALNI DEL

5.1 Preliminarne študije reakcije

Preliminarni eksperimenti monoesterifikacije EtG so služili določitvi osnovnih kemijskih in fizikalnih lastnosti reakcije. Eksperimenti so obsegali predvsem preizkuse z danima reaktantoma in katalizatorjema ter potrjevanje podatkov iz literature. Določili smo presnovo reakcije in selektivnost nastanka zelenega produkta. Pri vseh eksperimentih smo imeli enake začetne pogoje. V tej fazi smo vse reakcije in eksperimente izvajali v 50 mL stekleni čaši, ki je služila namenu reaktorske posode.

5.1.1 Monoesterifikacija v majhni čaši

Za izvajanje eksperimentov smo sestavili aparaturo, kot je prikazana na sliki 5 – 1. Termostatirana vodna kopel je omogočala zadovoljive izotermne pogoje reakcije. Optimalna temperatura je glede na podatke iz literature (Sharghi in Sarvari, 2003) znašala 80 °C. Mešanje je bilo izvedeno z magnetnim mešalom, pri vrtilni frekvenci 250 obratov/min. Eksperimentalna šarža je vsebovala:

- 25 g MSA,
- 4,56 g Al₂O₃,
- 2,06 g PhCOOH in
- 1,05 g EtG.

V čašo smo najprej zatehtali MSA, nato PhCOOH. Zmes smo segrevali in mešali do zelene temperature oz. homogenosti. Sledil je zelo počasen dodatek Al₂O₃. Ob prehitrem dodatku se namreč le-ta sprime v netopne aglomerate, ki zmanjšajo aktivno površino katalizatorja ter upočasnijo hitrost same reakcije. Suspenziji smo dodali drugi reaktant EtG. Čas reakcije je bil okoli 20 min.



Slika 5 – 1: Esterifikacija v majhni čaši.

5.1.2 Čiščenje produkta in priprava za analizo

Po končani reakciji je sledilo čiščenje produkta, kjer smo odstranili oba katalizatorja in morebitna nezreagirana reaktanta ter ga s tem pripravili za nadaljnjo analizo.

Postopek po Sharghi in Sarvari (2003) je bil sledeč:

Pripravili smo dve 500 mL čaši. V prvo smo dali cca. 100 mL destilirane vode, v drugo enako količino kloroforma. Reaktorsko čašo smo najprej ohladili s tekočo vodo, nato smo vsebino prelili v čašo z destilirano vodo ter zraven hitro dodali pripravljen kloroform. Sledilo je intenzivno mešanje. Ker se zmes pri tem močno segreje, moramo biti previdni, saj ima CHCl_3 nizko vrelišče. Pri delu je bila obvezna uporaba zaščitnih očal, rokavic ter delovne halje.

CHCl_3 v vodi ni topen. Nastal je dvofazni sistem, kjer kloroform z večjo gostoto predstavlja spodnjo fazo. V vodi se dobro topita MSA in EtG, v kloroformu pa PhCOOH in 2-HEB. Al_2O_3 je netopna trdnina v obeh medijih, zato je potonila na dno. Z lijem ločnikom smo v nadaljevanju odstranili vodno fazo od organske.

V organski fazi smo morali odstraniti še PhCOOH . To smo naredili z dodatkom nasičene vodne raztopine natrijevega hidrogenkarbonata, NaHCO_3 . Ta je reagiral s kislino in nastala je vodotopna sol (natrijev benzoat – $\text{PhCOO}^-\text{Na}^+$), voda ter ogljikov dioksid. Pri danem postopku je ponovno nastal dvofazni sistem, katerega smo ločili z lijem ločnikom. Morebitno prisotno vodo v organski fazi smo odstranili z dodatkom dehidracijskega sredstva. Kot higroskopično snov smo uporabili

granuliran kalcijev klorid, ki je nase adsorbiral prisotno vodo in zbistril raztopino. CaCl_2 smo odstranili s filtriranjem.

Zadnje v postopku ločevanja je bilo odparevanje kloroforma od produkta z uporabo vakuumskega destilatorja Büchi Rotavapor R-114, pri podtlaku 40 mbar in temperaturi 50 °C. Po odparevanju smo ostanek v bučki dali analizirati na IR spektrometer IRAffinity-1.

5.2 Osrednje eksperimentalno delo

5.2.1 Umeritvena krivulja

Za umeritveno krivuljo smo pripravili raztopine 2-HEB v MSA s koncentracijami $\omega = (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 \text{ in } 14) \%$. PhCOOH nismo dodali, saj je v reakcijski mešanici prisotna v majhni količini, Al_2O_3 pa zaradi trdnega agregatnega stanja na meritev s FT-IR ne vpliva. Kot ozadje snemanja IR spektrov smo uporabili zrak.

Zatehtane količine pri pripravi raztopin so podane v preglednici 5 – 1. Podatke smo uporabili za izračun dejanske masne koncentracije. Pripravljenim raztopinam smo izmerili vsaj pet IR spektrov z ReactIR pri enakih pogojih. Z večanjem koncentracije 2-HEB se je večal pik (njegova površina) med valovnimi dolžinami (1470 – 1440) cm^{-1} (sliki 5 – 3 in 6 – 1).

Preglednica 5 – 1: Podatki za umeritveno krivuljo.

| ω_{teo} (%) | Dejanske zatehte | |
|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| | $m_{\text{MSA,dej}}$ (g) | $m_{\text{2-HEB,dej}}$ (g) |
| 0 | 4,0000 | 0,0000 |
| 2 | 3,9993 | 0,0812 |
| 4 | 3,9996 | 0,1671 |
| 6 | 3,9999 | 0,2542 |
| 8 | 3,9998 | 0,3478 |
| 10 | 3,9998 | 0,4442 |
| 12 | 4,0002 | 0,5464 |
| 14 | 4,0003 | 0,6515 |

5.2.2 Določitev koncentracijske in temperaturne odvisnosti

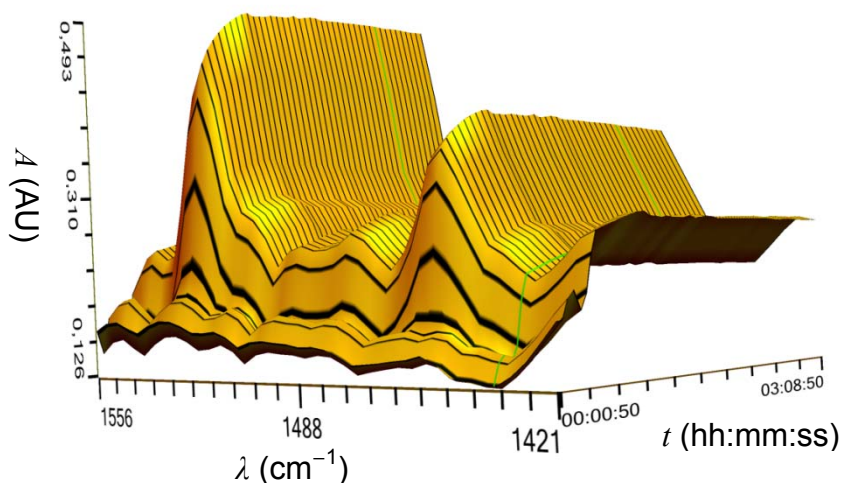
Ekperimentalni določitvi koncentracijske in temperaturne odvisnosti reakcije monoesterifikacije EtG sta bili izvedeni v RC1. Ekperimentalni postopek je bil enak, kot je opisan v poglavju 5.1.1. Reaktor je zaradi preprostejšje in bolj natančne temperaturne regulacije dajal možnost kvalitetnejših vrednosti koncentracijskih profilov za nadaljni izračun.

Reakcijska šarža v RC1 je vsebovala 10-krat večjo količino kemikalij, kot v preliminarnih poskusih:

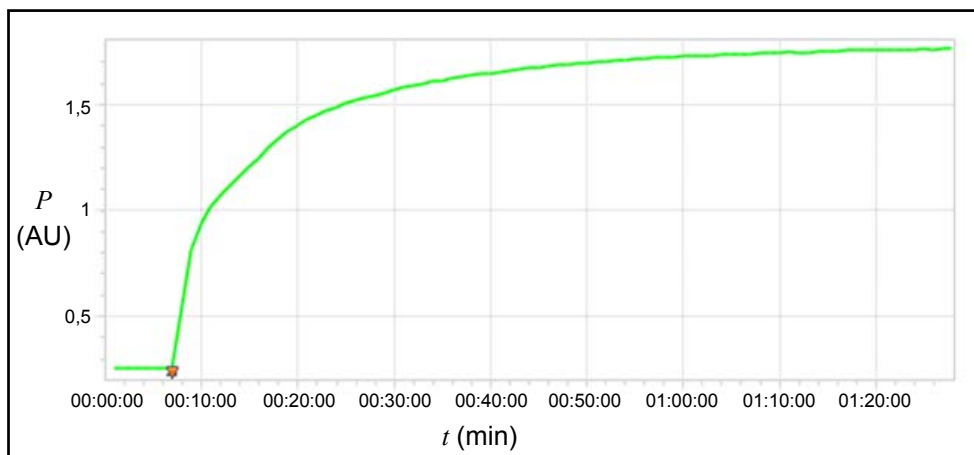
- 250 g MSA,
- 45,61 g Al_2O_3 ,
- 20,63 g PhCOOH in
- 10,49 g EtG.

Temperatura je bila med reakcijo konstantna. Reaktor je obratoval pri atmosferskem tlaku. Hitrost mešanja je znašala 250 obratov/min. Čas reakcije je bil odvisen od časa, potrebnega za vzpostavitev ravnotežja – koncentracija (površina pika) se s časom ni več spreminjala. Vsaka reakcija je bila pri določenih ekperimentalnih pogojih izvedena 2-krat.

Računalniški software ReactIR je vsako minuto izrisal IR spekter, absorbanca (A) v odvisnosti od valovne dolžine (λ). Časovna odvisnost IR spektrov je predstavljena kot 3D slika (slika 5 – 2). Prav tako je program izrisal diagram površine pika (P) v odvisnosti od časa. To odvisnost za temperaturo 80 °C prikazuje slika 5 – 3.



Slika 5 – 2: 3D prikaz IR spektrov.



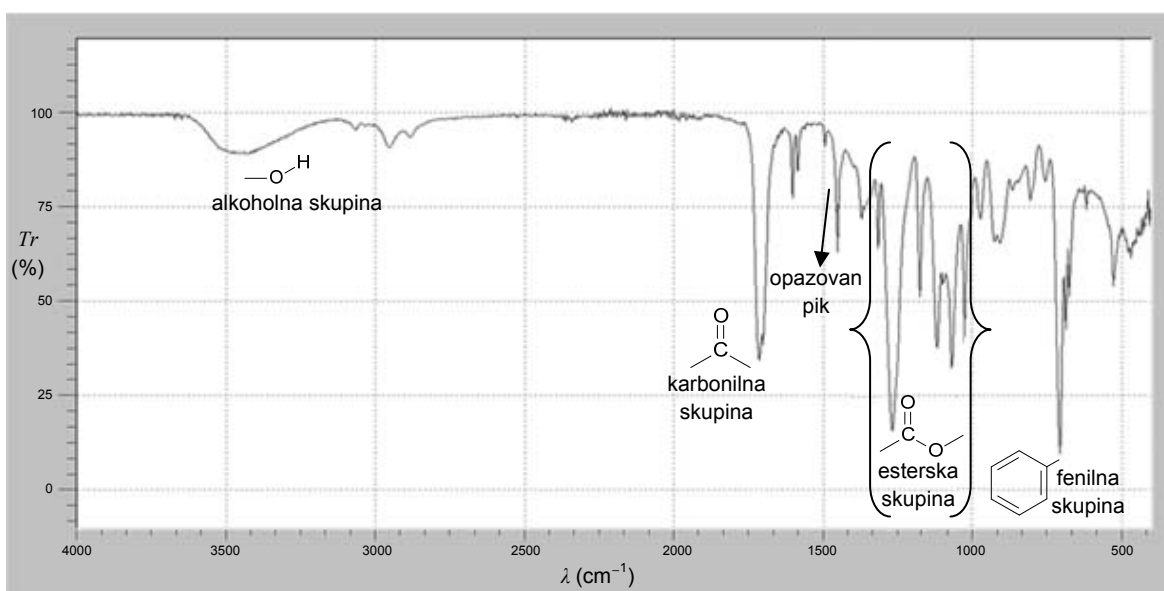
Slika 5 – 3: Profil površine pika v odvisnosti od časa pri temperaturi 80 °C.

Temperaturno odvisnost smo določili s pomočjo koncentracijskih profilov pri temperaturah $T = (65, 70, 75, 80 \text{ in } 85) \text{ } ^\circ\text{C}$ z enakim postopkom, kot je opisan zgoraj.

6 REZULTATI

6.1 Rezultati analize preliminarnih študij reakcije

Spektrometer IRAffinity je za preiskovan vzorec preliminarnih poskusov izrisal IR spekter transmittance (Tr) v odvisnosti od valovne dolžine (λ) (slika 6 – 1).

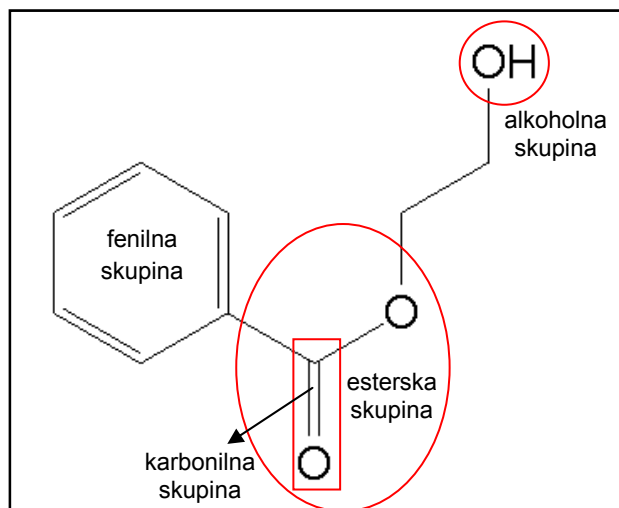


Slika 6 – 1: IR spekter vzorca.

Piki na sliki 6 – 1 kažejo značilnosti našega vzorca:

- 3400 cm^{-1} (alkoholna skupina),
- 1700 cm^{-1} (ketonska skupina),
- od 1300 cm^{-1} do 1000 cm^{-1} (esterska skupina) in
- 700 cm^{-1} (fenilni obroč).

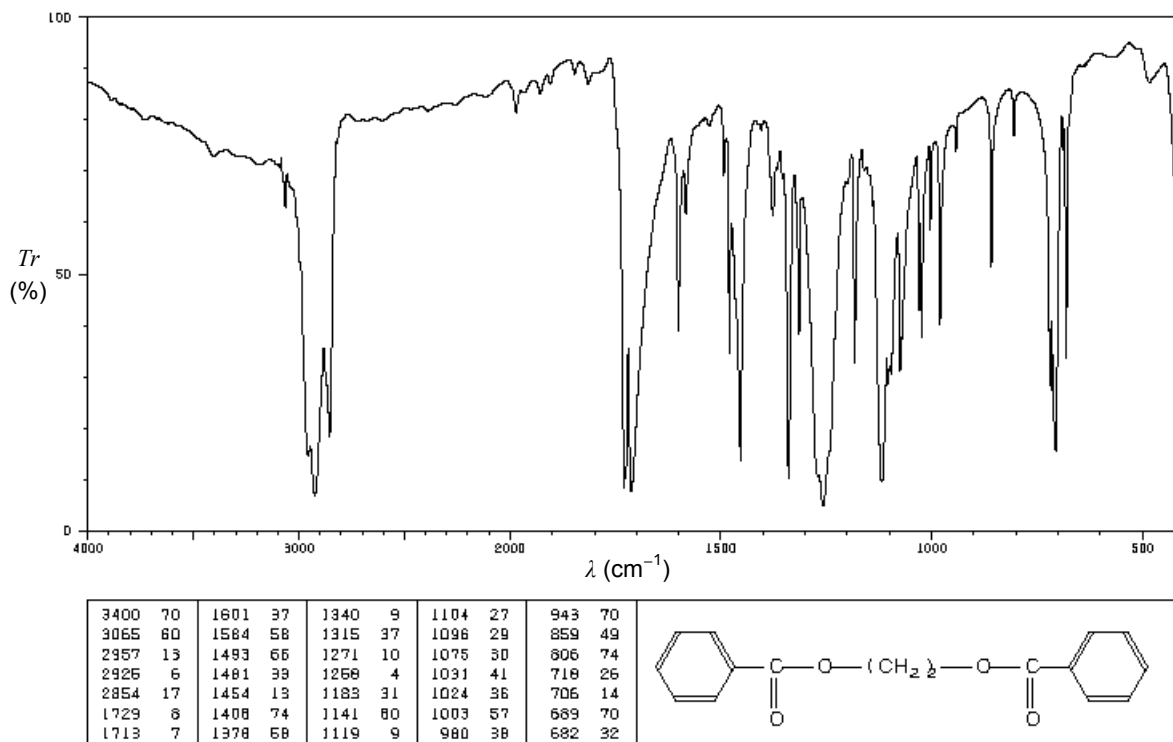
IR spektra čistega 2-HEB v literarnih podatkih nismo zasledili, zato smo ga na osnovi teoretičnega znanja IR spektroskopije (Colthup idr., 1990) morali predpostaviti. Vsekakor je bil najlažji način pogledati strukturo molekule in označiti vse pomembne funkcionalne skupine (slika 6 – 2):



Slika 6 – 2: Struktura 2-HEB.

V IR spektru vzorca bi se morali videti piki zgoraj omenjenih funkcionalnih skupin. Spekter našega vzorca (slika 6 – 1) kaže vse omenjene funkcionalne skupine, kar pomeni, da je bil preizkus uspešen in da smo okarakterizirali IR spekter za produkt 2-HEB.

Hipoteza je dodatno potrjena s prikazom IR spektra za drugi možni produkt, in sicer diester EtGD (slika 6 – 3):



Slika 6 – 3: IR spekter EtGD (http://www.chemicalbook.com/Spectrum/94-49-5_IR1.gif).

Iz slike 6 – 3 lahko sklepamo, da analiziran vzorec ni vseboval EtGD. Očitna razlika se vidi v odsotnem oz. slabo izrazitem pikuri pri $\lambda = 2900 \text{ cm}^{-1}$, značilnem za EtGD, ki ga vzorec ne vsebuje. Prav tako so prisotne druge razlike, kot močno izrazit pik pri $\lambda = 1450 \text{ cm}^{-1}$ EtGD, ki ni prisoten v vzorcu in nesimetričen dvojni pik EtGD pri $\lambda = 1700 \text{ cm}^{-1}$, ki je v vzorcu prikazan z enojnim simetričnim vrhom.

6.2 Kemizem monoesterifikacije EtG

Iz začetnih eksperimentov v majhni šarži smo dobili veliko informacij glede reakcije:

- Dodatek drugega reaktanta, EtG, povzroči velik dvig temperature v reakcijski mešanici, vendar je kljub temu za potek reakcije potrebna neka začetna vložena energija.
- Reakcija je tipično reverzibilna. Z večanjem količine nastalih produktov tekom reakcije (2-HEB in vode) se hitrost reakcije upočasni. Presnova reakcije pri $80 \text{ }^\circ\text{C}$ je približno 80 %.
- Reakcija poteka dokaj hitro, večji del reaktantov zreagira že v prvih minutah reakcije, iz česar sledi, da je AMA ustrezen katalizator za dano reakcijo.

- d) Nastanek stranskega produkta EtGD je minimalen, torej je selektivnost glavnega produkta zelo visoka.
- e) Med potekom reakcije smo opazili, da se v IR spektrih ne vidi karbonilnih skupin reaktanta PhCOOH in produkta 2-HEB (pik pri približno 1700 cm^{-1}) (glej poglavje 6.4).
- f) Pri poiskusu esterifikacije pri višjih temperaturah (nad $85\text{ }^{\circ}\text{C}$) smo opazili močno hlapnost MSA (pri temp. $< 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ šibko hlapnost). Hlapi MSA so se kristalizirali na hladnih stenah reaktorja.
- g) Pri poiskusu esterifikacije pri še višjih temperaturah (nad $110\text{ }^{\circ}\text{C}$) smo opazili termično nestabilnost reakcijske zmesi. Ta je namreč spremenila barvo iz mlečno bele v temno rjavo ter pri tem ustvarjala neprijetne vonjave.

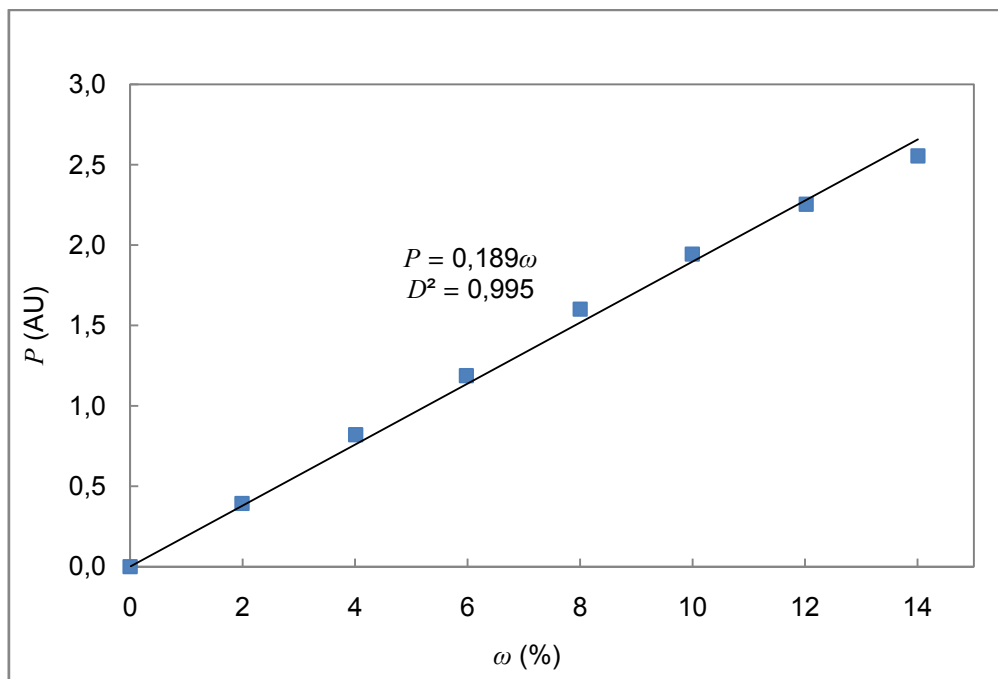
Ugotovljena dejstva so bila zelo koristna pri nadaljnjem raziskovanju reakcije.

6.3 Rezultati osrednjega esperimentalnega dela

6.3.1 Umeritvena krivulja

Umeritvena krivulja, ki smo jo dobili iz vrednosti površin opazovanega pika v odvisnosti od izračunane masne koncentracije pripadajoče raztopine, je prikazana na sliki 6 – 4.

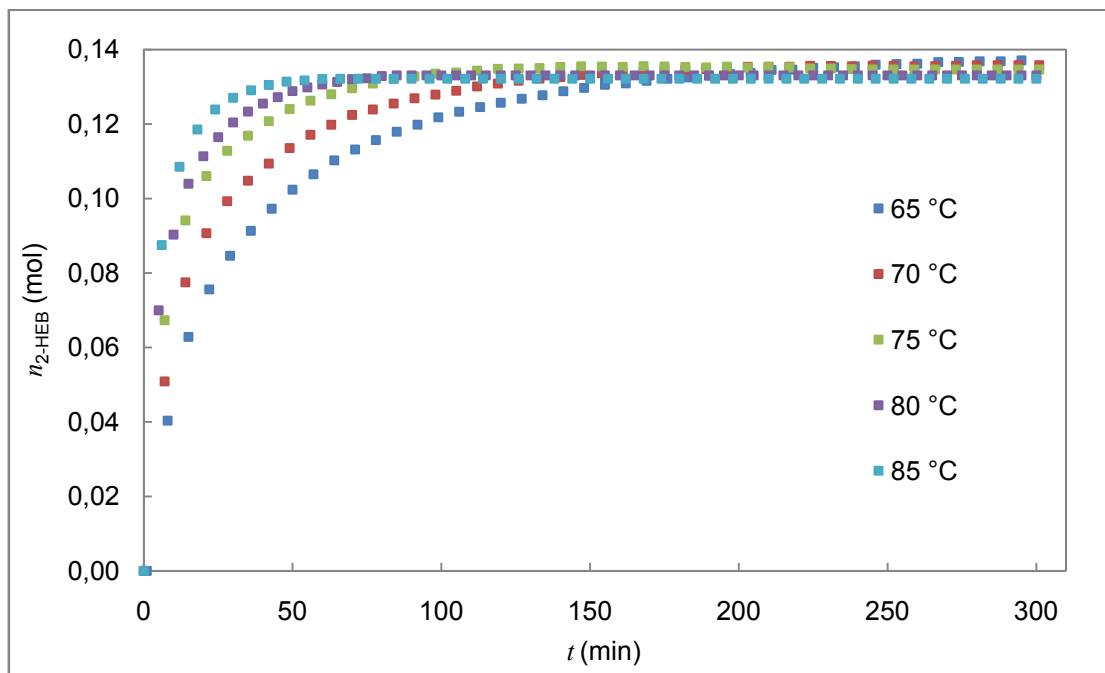
Umeritvena krivulja je glede na koeficient determinacije (D^2) z vrednostjo 0,995 dovolj linearna in tako primerna za naše raziskovalno delo. Z uporabo enačbe umeritvene krivulje ($P = 0,189\omega$) smo določili koncentracijske profile nastajanja 2-HEB (slika 6 – 5) (oz. porabljanja EtG) v odvisnosti od časa.



Slika 6 – 4: Umeritvena krivulja 2-HEB v MSA.

6.3.2 Koncentracijski profili

Na osnovi koncentracijskih profilov, prikazanih na sliki 6 – 5, smo določili čas in presnovo ravnovesnih reakcij pri različnih temperaturah – preglednica 6 – 1.



Slika 6 – 5: Koncentracijski profili nastajanja 2-HEB pri podanih temperaturah.

Preglednica 6 – 1: Ravnotežna presnova v odvisnosti od temperature.

| T (°C) | t_e (min) | X_{EtG} (%) |
|-------------|----------------|-------------------------|
| 65 | 300 | 81,2 |
| 70 | 220 | 80,4 |
| 75 | 130 | 79,7 |
| 80 | 80 | 78,8 |
| 85 | 60 | 78,3 |

Iz preglednice 6 – 1 je razvidno, da se z večanjem temperature reakcijske zmesi ravnotežno stanje hitreje vzpostavi (t_e se niža), ravnotežne presnove EtG pa se nižajo. Razlike v presnovi v danem temperaturnem območju niso velike (78,3 % presnova za 85 °C in 81,2 % za 65 °C), čas do vzpostavitve ravnotežja pa je kar 5-krat krajši pri 85 °C kot pri 65 °C. Sklepamo lahko, da je višja temperatura reakcijske zmesi dejansko ugodnejša, kajti ta bistveno zniža čas reakcije, pri tem pa zelo malo zniža presnovo.

6.3.3 Kinetični model

Pred računanjem kinetičnih parametrov z integralno metodo, smo najprej izpeljali kinetični model, pri katerem so naši eksperimentalni podatki dajali linearno odvisnost.

Reakcija monoesterifikacije EtG je prikazana z en. 2.14. Pri izpeljavi kinetičnega modela zanj smo predpostavili, da zaporedna diesterifikacija ne poteče (poglavji 2.5 in 6.1), torej je bil model bistveno preprostejši za izpeljavo.

S postavljenjo enačbo reakcije smo predpostavili enačbo za proizvodnost (Levenspiel, 1999):

$$-\frac{dc_{\text{EtG}}}{dt} = k_1 c_{\text{EtG}} c_{\text{PhCOOH}} - k_2 c_{2\text{-HEB}} c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6.1)$$

Za diferencialno enačbo postavimo začetne pogoje:

- ekvimolarnost reaktantov ($c_{\text{EtG},0} = c_{\text{PhCOOH},0}$),
- ničelno začetno koncentracijo produktov ($c_{2\text{-HEB},0} = c_{\text{H}_2\text{O},0} = 0$) ter izraza
- $c_{\text{EtG}} = c_{\text{EtG},0} - c_{\text{EtG},0} X_{\text{EtG}}$ in $c_{2\text{-HEB}} = c_{\text{EtG},0} X_{\text{EtG}}$.

Ob upoštevanju začetnih pogojev v en. 6.1 dobimo po preureditvi:

$$\frac{dX_{\text{EtG}}}{dt} = k_1 c_{\text{EtG},0} (1 - X_{\text{EtG}})^2 - k_2 c_{\text{EtG},0} X_{\text{EtG}}^2 \quad (6.2)$$

Vrednosti k_2 ne poznamo. Lahko jo izrazimo iz enačbe za ravnotežno konstanto (en. 2.14) z upoštevanjem ravnotežne presnove:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{2\text{-HEB},e} \cdot c_{\text{H}_2\text{O},e}}{c_{\text{EtG},e} \cdot c_{\text{PhCOOH},e}} = \left(\frac{c_{2\text{-HEB},e}}{c_{\text{EtG},e}} \right)^2 = \frac{(c_{\text{EtG},0} X_{\text{EtG},e})^2}{(c_{\text{EtG},0} - c_{\text{EtG},0} X_{\text{EtG},e})^2} = \left(\frac{X_{\text{EtG},e}}{1 - X_{\text{EtG},e}} \right)^2 \quad (6.3)$$

Enačba 6.2 se tako spremeni v:

$$\frac{dX_{\text{EtG}}}{dt} = k_1 c_{\text{EtG},0} \left(\frac{2X_{\text{EtG},e} - 1}{X_{\text{EtG},e}^2} X_{\text{EtG}}^2 - 2X_{\text{EtG}} + 1 \right), \quad (6.4)$$

ki je diferencialna oblika enačbe za proizvodnost monoesterifikacije EtG. Zadnji korak integralne metode zahteva integracijo enačbe 6.4. Po preureditvi integrala dobimo izraz:

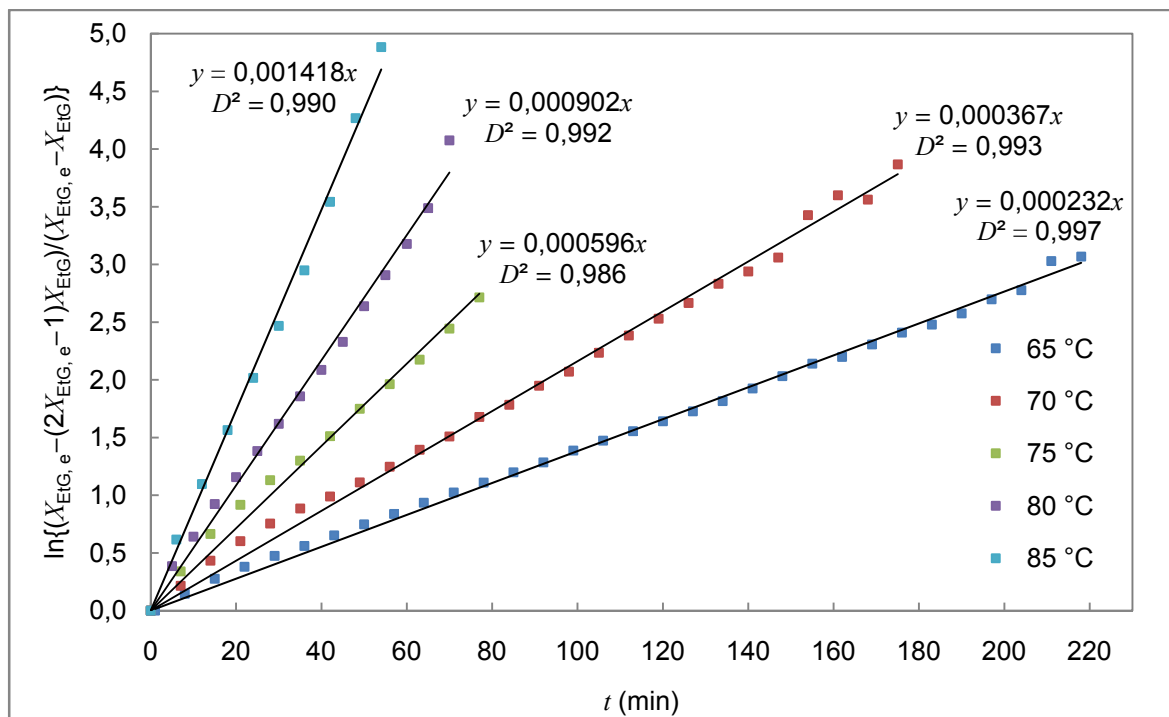
$$\ln \left(\frac{X_{\text{EtG},e} - (2X_{\text{EtG},e} - 1)X_{\text{EtG}}}{X_{\text{EtG},e} - X_{\text{EtG}}} \right) = 2k_1 \left(\frac{1}{X_{\text{EtG},e}} - 1 \right) c_{\text{EtG},0} t, \quad (6.5)$$

ki bi naj dal linearno odvisnost eksperimentalnih podatkov v diagramu $\ln \left(\frac{X_{\text{EtG},e} - (2X_{\text{EtG},e} - 1)X_{\text{EtG}}}{X_{\text{EtG},e} - X_{\text{EtG}}} \right)$ v odvisnosti od t . Enačba 6.5 predpostavlja, da je reakcija drugega reda.

6.3.4 Določitev $k_1(T)$ in $k_2(T)$

Po določitvi kinetičnega modela za omenjeno reakcijo, smo uporabili enačbo 6.5 za testiranje skladnosti predpostavljenega kinetičnega modela.

Z uporabo predpostavljenega modela smo dosegli linearno odvisnost (slika 6 – 6).



Slika 6 – 6: Test skladnosti predpostavljenega kinetičnega modela za reakcijo monoesterifikacije EtG pri podanih temperaturah.

Pri vseh temperaturah smo dobili zadovoljive koeficiente determinacije ($0,986 \leq D^2 \leq 0,997$), zato lahko sklepamo, da je reakcija drugega reda. Parametre $k_1(T)$ smo določili iz naklona premic, $k_2(T)$ pa smo dobili iz izraza za konstanto ravnotežja (en. 2.14). Tako dobljeni parametri z njihovimi standardnimi odkloni (Miller in Miller, 2005) so zbrani v preglednici 6 – 2.

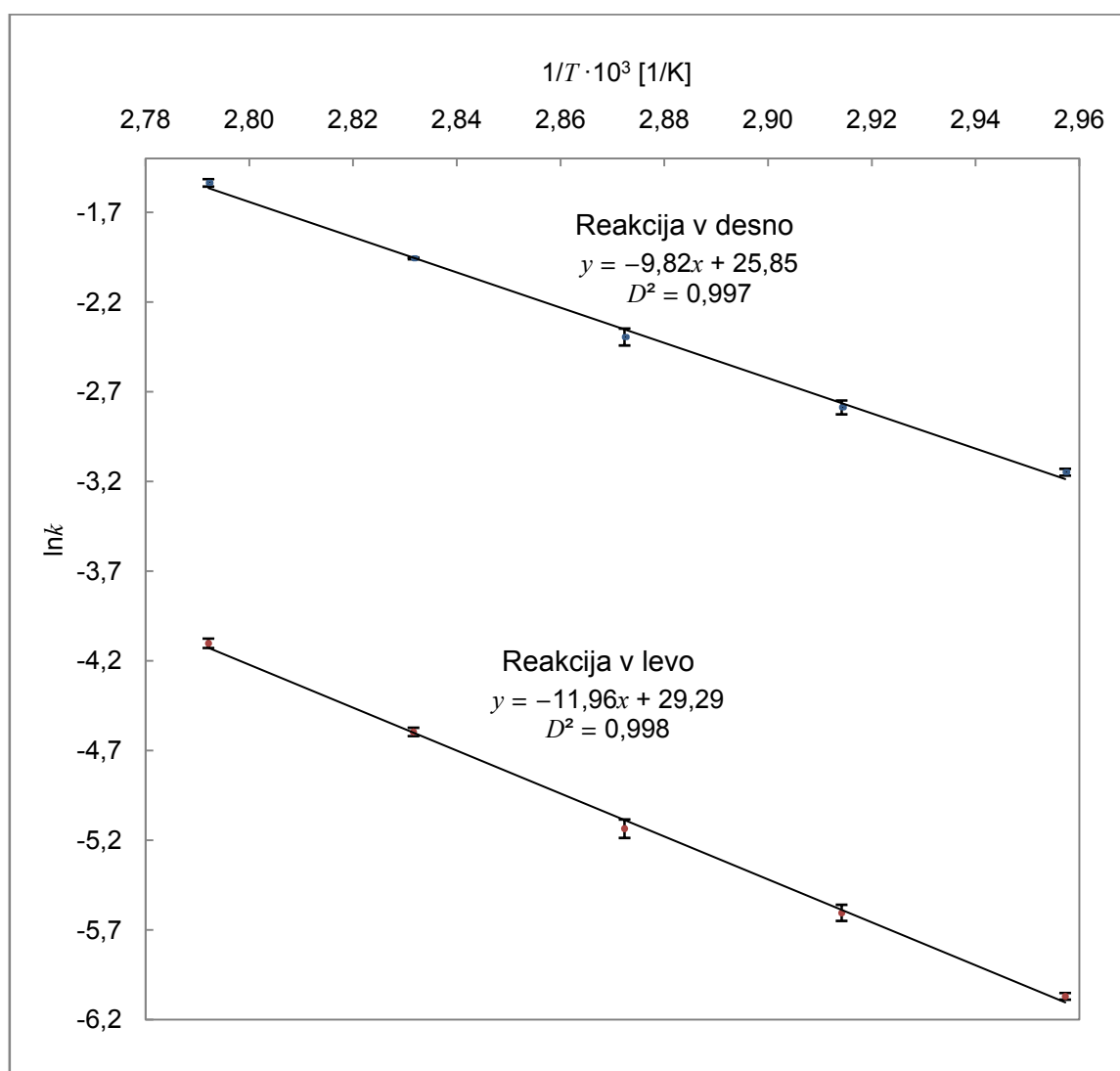
Preglednica 6 – 2: Vrednosti parametrov k_1 in k_2 za monoesterifikacijo EtG pri podanih temperaturah.

| T (°C) | $k_1 \cdot 10^{-2}$ (L/mol·min) | $k_2 \cdot 10^{-3}$ (L/mol·min) |
|-------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 65 | $4,3 \pm 0,3$ | $2,3 \pm 0,1$ |
| 70 | $6,2 \pm 0,7$ | $3,7 \pm 0,5$ |
| 75 | $9,1 \pm 1,3$ | $5,9 \pm 0,9$ |
| 80 | $14,1 \pm 0,2$ | $10,1 \pm 0,7$ |
| 85 | $21,5 \pm 1,4$ | $16,5 \pm 1,3$ |

Iz preglednice 6 – 2 je razvidno, da $k_1(T)$ in $k_2(T)$ s temperaturo naraščata, kar smo tudi predpostavljali. Prav tako vidimo, da se s temperaturo standardna deviacija napake povečuje.

6.3.5 Določitev E_a in k_0

V zadnji fazi izračunov smo določili še parametra E_a in k_0 (temperaturno odvisna člena). Pri reverzibilnih reakcijah dobimo dve k in dve E_a . Arrheniusova diagrama monoesterifikacije EtG sta prikazana na sliki 6 – 7.



Slika 6 – 7: Arrheniusov diagram za reakcijo monoesterifikacije EtG.

Iz slike 6 – 7 vidimo, da smo dobili premici z visokimi koeficienti determinacije ($D^2 \geq 0,997$). Za ravnotežne konstante vemo, da se s temperaturo spreminjajo (višanje

temperature pomeni padec K), zato smo pričakovali različna naklona premic. Iz vsake posamezne enačbe premice smo izračunali vrednosti aktivacijske energije ter predeksponentnega faktorja. Parametri z njihovimi standardnimi odkloni so zbrani v preglednici 6 – 3.

Preglednica 6 – 3: Aktivacijski energiji in predeksponentna faktorja za reakcijo monoesterifikacije EtG.

| smer reakcije | E_a (kJ/mol) | k_0 (L/mol·min) |
|---------------|-------------------|-------------------------------|
| desno | $81,6 \pm 2,5$ | $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$ |
| levo | $99,5 \pm 2,4$ | $(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$ |

Iz preglednice 6 – 3 vidimo, da je aktivacijska energija za reakcijo v desno nižja, kar pomeni, da bo v primerjavi za reakcijo v levo, ki ima le-to energijo višjo, prva reakcija prevladovala.

6.4 Reakcijski mehanizem monoesterifikacije EtG

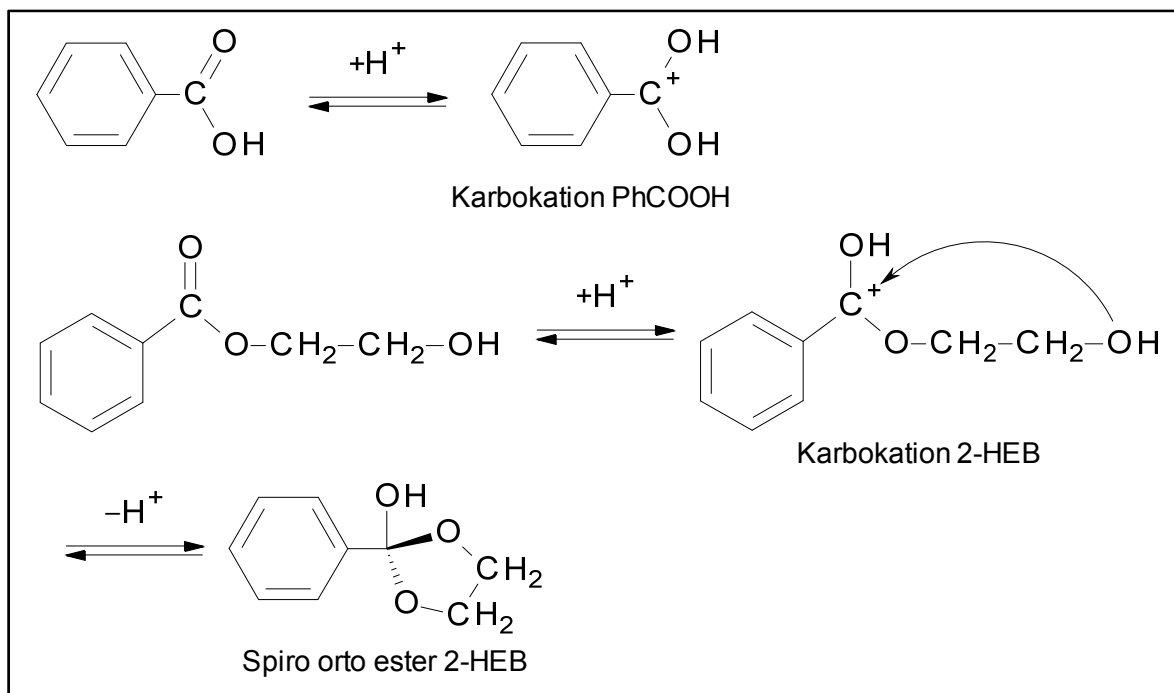
Študija kinetičnih parametrov nam je omogočala lažjo obravnavo reakcijskega mehanizma. S kinetično študijo smo ugotovili, da reakcija pod temi pogoji dejansko ne tvori stranskega produkta diestra oz. ga nastane zanemarljivo malo (glej poglavje 2.6 in 6.1). Tako je bilo odpravljeno delo s kompleksnim reakcijskim mehanizmom zaporedne reverzibilne reakcije.

Večji poudarek pri študiji mehanizma reakcije je bil v odkritju anomalije iz poglavja 6.2. Sprotno merjenje IR spektra namreč ni prikazalo značilnih pikov karbonilnih skupin za PhCOOH ali 2-HEB pri okoli 1700 cm^{-1} . Anomalijo za PhCOOH je pojasnil že Hoshino s sodelavci (1966). V prispevku opisujejo, da je PhCOOH v močno kislem mediju zmožna protonacije na karbonilnem delu karboksilne skupine, pri čemer nastane karbokation (slika 6 – 8). Karbonilni del tako v IR spektru ni več viden.

Podobna situacija je mogoča za monoprodukt 2-HEB. Karbonilni del esterske skupine je enako kot pri PhCOOH zmožen protonacije v močno kislem mediju. Menimo, da 2-HEB v takšnem stanju ne ostane, ampak podobno kot pri sladkorjih (Vollhardt in Schore, 2011) nastane ciklična struktura t.i. spiro orto ester (slika 6 – 8). Polacetalna vez, ki nastane pri 2-HEB, je v sladkorjih močno prisotna, zato lahko sklepamo, da je le-ta pod danimi pogoji zmožen enake povezave.

Lz dobljenih ugotovitev manjkajočega pika smo lahko potrdili, da je reakcija očitno tipična Fischerjeva esterifikacija (slika 2.5 oz. 2.6). MSA predstavlja močno kisel medij za lažji nastanek karbokationa v karboksilni kislini in v drugi stopnji reakcije za nastanek tetraedralnega kompleksa.

Funkcije Al_2O_3 v reakciji nismo točno opredelili. Sklepamo lahko le, da je prisoten kot pomožno sredstvo pri protoniranju reaktantov.



Slika 6 – 8: PhCOOH in 2-HEB v močno kislem mediju.

7 SKLEP

Zaradi vse večjega praktičnega pomena monoestrov v farmacevtski industriji je bil primarni cilj diplomske naloge opredeliti kinetiko in reakcijski mehanizem za enostaven primer monoesterifikacije simetričnega diola. Pri tem smo uporabili reagenta etilen glikol in benzojsko kislino ter močno kisel medij, podprt s $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kot katalizatorjem. V literaturi nismo zasledili študij na omenjeno temo, zato smo se v eksperimentalnem delu naših preliminarnih raziskav osredotočili na določitev osnovnih kemijskih lastnosti reakcije. Ugotovili smo, da je to tipično reverzibilna endotermna reakcija z dokaj visoko presnovo ($X_{\text{ETG}} \approx 80\%$). Dobra selektivnost je bila dosežena z visokim deležem nastalega monoestra in z nizkim deležem nastalega diestra. S tem je bila omogočena lažja opredelitev kinetičnega modela.

Kinetične raziskave so pokazale, da je reakcija drugega reda. Izkazalo se je, da je ravnotežna presnova v določeni meri odvisna od temperature, saj se z dvigom temperature počasi zmanjšuje. Nadalje smo ugotovili, da se z dvigom temperature hitro znižuje potreben čas za doseg ravnotežja. Določili smo vrednost aktivacijske energije v smeri nastajanja produktov ($81,6 \pm 2,5$) kJ/mol in v obratni smeri za nastanek reaktantov ($99,5 \pm 2,4$) kJ/mol. Vrednost predeksponentnega faktorja za reakcijo v desno je $(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{11}$ L/mol·min in za reakcijo v levo $(5,3 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$ L/mol·min.

Študija reakcijskega mehanizma je pokazala, da je monoesterifikacija tipična Fischerjeva esterifikacija, kjer MSA opravlja vlogo nakisanja medija, pomena Al_2O_3 pa nismo točno opredelili. Sklepamo, da je njego vloga skrita kot pomožno sredstvo pri protoniranju reaktantov.

V študijo reakcijskega mehanizma smo vključili tudi razlago anomalij manjkajočih pikov karbonilnih skupin PhCOOH in 2-HEB tekom reakcije. Zadevo smo utemeljili z nastankom stabilnih intermediatov. PhCOOH in verjetno tudi 2-HEB sta v močno kislem mediju zmožna tvoriti stabilne karbokationske funkcionalne skupine. Na mestu karbonilnega kisika se veže proton, pri čemer nastane hidroksilna skupina, ki ima drugačne svetlobno absorpcijske lastnosti. Za 2-HEB predpostavljamo še nadaljno spremembo strukture, in sicer nastanek t.i. spiro orto estra.

Za bodoče raziskave na temo monoesterifikacij menimo, da bi lahko namesto MSA uporabili drugačen način nakisanja medija, npr. ionsko izmenjevalne smole ali zeolite. Zanimivo bi bilo tudi spreminjati razmerja začetnih koncentracij

reaktantov in pri tem opazovati spremembo obnašanja sistema. Vsekakor pa so se po naši študiji odprle poti za raziskave kompleksnejših monoesterifikacij.

8 VIRI IN LITERATURA

Altiokka, M. R. in Çıtak, A. Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. *Appl. Catal., A*, 2003, 1–2, 239, str. 141-148.

Atkins, P. W. in De Paula, J. *Atkins' Physical chemistry*. 8th ed. Oxford; New York: Oxford University Press, 2006.

Atkinson, A. C., Bogacka, B. in Bogacki, M. B. D- and T-optimum designs for the kinetics of a reversible chemical reaction. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1998, 1–2, 43, str. 185-198.

Beers, A. E. W., Spruijt, R. A., Nijhuis, T. A., Kapteijn, F. in Moulijn, J. A. Esterification in a structured catalytic reactor with counter-current water removal. *Catal. Today*, 2001, 2–4, 66, str. 175-181.

Clarke, P. A. Selective mono-acylation of meso- and C2-symmetric 1,3- and 1,4-diols. *Tetrahedron Lett.*, 2002, 27, 43, str. 4761-4763.

Clarke, P. A., Holton, R. A. in Kayaleh, N. E. Direct one step mono-functionalisation of symmetrical 1,2-diols. *Tetrahedron Lett.*, 2000, 15, 41, str. 2687-2690.

Colthup, N. B., Daly, L. H. in Wiberley, S. E. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. ed. Boston: Academic Press, 1990.

Hoshino, S., Hosoya, H. in Nagakura, S. ULTRAVIOLET, INFRARED, AND RAMAN SPECTRA OF PROTONATED CARBOXYLIC ACIDS. *Can. J. Chem.*, 1966, 16, 44, str. 1961-1965.

<http://www.arkema-inc.com/literature/pdf/983.pdf>, 4.3.2011.

http://www.chemicalbook.com/Spectrum/94-49-5_IR1.gif, 8.5.2012.

Keng, P. S., Basri, M., Zakaria, M. R. S., Rahman, M. B. A., Ariff, A. B., Rahman, R. N. Z. A. in Salleh, A. B. Newly synthesized palm esters for cosmetics industry. *Ind. Crops and Prod.*, 2009, 1, 29, str. 37-44.

Knez, Z. in Skerget, M. *Termodifuzijski separacijski procesi*. 1st ed. Maribor: Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2009.

Levenspiel, O. *Chemical reaction engineering*. 3rd ed. New York: Wiley, 1999.

McGee, H. *On food and cooking : the science and lore of the kitchen*. 1st, ed. New York: Scribner, 2004.

Miller, J. N. in Miller, J. C. *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 5th, ed. Harlow: Pearson Education, 2005.

Missen, R. W., Mims, C. A. in Saville, B. A. *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. ed. New York: J. Wiley, 1999.

Nijhuis, T. A., Beers, A. E. W., Kapteijn, F. in Moulijn, J. A. Water removal by reactive stripping for a solid-acid catalyzed esterification in a monolithic reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 9, 57, str. 1627-1632.

Pečar, D. in Goršek, A. Oxidation of alcohols to ketones: Kinetic study based on thermodynamic profiles 2nd Conference on Applied Biocatalysis and 7th Meeting of students and university professors from Maribor and Zagreb Nov 2011 University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Maribor, Slovenia str. 1-6

Santacesaria, E., Gelosa, D. in Carrà, S. Basic Behavior of Alumina in the Presence of Strong Acids. *Prod. R&D*, 1977, 1, 16, str. 45-47.

Bioavailability Systems, LLC (Cocoa Beach, FL). *Synthesis of Spiro Ortho Esters, Spiro Ortho Carbonates, and Intermediates*, Seemayer, R. in Liang, J. United States, US 6,613,918 B1. 2003-9-2.

Seyednejad, H., Ghassemi, A. H., van Nostrum, C. F., Vermonden, T. in Hennink, W. E. Functional aliphatic polyesters for biomedical and pharmaceutical applications. *J. Controlled Release*, 2011, 1, 152, str. 168-176.

Sharghi, H. in Sarvari, M. H. Al₂O₃/MeSO₃H (AMA) as a new reagent with high selective ability for monoesterification of diols. *Tetrahedron*, 2003, 20, 59, str. 3627-3633.

Skoog, D. A., Holler, F. J. in Nieman, T. A. *Principles of instrumental analysis*. 5th ed. Philadelphia; Orlando, Fla.: Saunders College Pub. ; Harcourt Brace College Publishers, 1998.

Skrzypek, J., Sadłowski, J. Z., Lachowska, M. in Jaroszyński, M. Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol Part III. Tetrabutyl titanate as a catalyst. *Chem. Eng. Process.*, 1996, 4, 35, str. 283-286.

Skrzypek, J., Sadłowski, J. Z., Lachowska, M. in Kukielka, W. Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol. Part II. p-Toluenesulphonic acid as a catalyst. *Chem. Eng. Process.*, 1995, 5, 34, str. 455-457.

Skrzypek, J., Sadłowski, J. Z., Lachowska, M. in Turzański, M. Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol. I. Sulfuric acid as a catalyst. *Chem. Eng. Process.*, 1994, 6, 33, str. 413-418.

Skrzypek, J., Zbigniew Sadlowski, J., Lachowska, M. in Nowak, P. Kinetics of the esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol: Part IV: Non-catalytic process. Final kinetic comparison of the catalysts. *Chem. Eng. Process.*, 1998, 2, 37, str. 163-167.

Vollhardt, K. P. C. in Schore, N. E. *Organic chemistry structure and function*. 6th ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2011.

Wright, M. R. *An introduction to chemical kinetics*. 1st ed. Chichester, West Sussex; Hoboken, NJ: Wiley, 2004.

Yang, X., Sun, Z., Wang, D. in Forsling, W. Surface acid–base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 2, 308, str. 395-404.

Zhang, X. Hyperbranched aromatic polyesters: From synthesis to applications. *Prog. Org. Coat.*, 2010, 4, 69, str. 295-309.

9 PRILOGE

9.1 Življenjepis



Europass življenjepis

Osebni podatki

Ime / Priimek

Matej Ravber

Naslov

Na Fari 24
2391 Prevalje
Slovenija

Telefon

Prenosni telefon: +38630380715

E-pošta

matej.ravber@gmail.com

Državljanstvo

Slovensko

Datum rojstva

13.8.1988

Spol

Moški

Delovne izkušnje

2011

Praksa na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo UM

Glavne naloge in
pristojnosti

Delo na računalniško vodenem reaktorju Mettler Toledo RC1.
Kalorimetrično določevanje kinetičnih parametrov za oksidacijo mentola v menton in monoesterifikacijo etilenglikola v 2 – hidroksietil benzoat.
Določevanje kinetičnih parametrov z IC10 ReactIR spektrometrom za monoesterifikacijo etilenglikola v 2 – hidroksietil benzoat.

Naziv in naslov
delodajalca

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo UM
Smetanova 17
2000 Maribor

Izobraževanje in usposabljanje

2007 – 2012

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru (univerzitetni program)

2011

Poletna šola Measuring Science in Chemistry Poznań, Poljska

2003 – 2007

Gimnazija Ravne na Koroškem

Druga znanja in kompetence

Materni jezik

Slovenščina

Drugi jeziki

Samovrednotenje

Evropska raven^(*)

| Razumevanje | | Govorjenje | | Pisanje |
|--------------------|--------------------|------------------------|--------------------|---------|
| Slušno razumevanje | Bralno razumevanje | Govorno sporazumevanje | Govorno sporočanje | |
| C2 | C2 | C2 | C2 | C2 |
| C2 | C2 | B2 | B2 | C1 |

^(*) Skupni evropski referenčni okvir za jezike

Računalniška znanja in kompetence

Microsoft (Word, Excel in Powerpoint), Internet.

Ostala znanja in kompetence

Osnovna znanja iz Mathcad, Mathematica, Matlab, AspenPlus, Fortran

Vozniško dovoljenje

2010 – 2011 Tutor za organsko kemijo na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo UM

Hobiji

Od 12.10.2006, za kategorije AM, B1, B in G

Bodybuilding, znanost, branje knjig