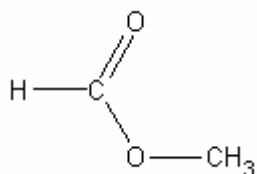


Ćwiczenie nr 14

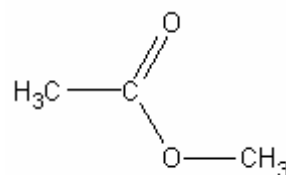
**Otrzymywanie octanu butylu z
zastosowaniem destylacji reaktywnej**

1. Ogólne wiadomości o estrach

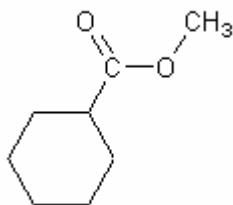
Estry są grupą związków organicznych będących pochodnymi kwasów karboksylowych, w których atom wodoru zastępuje inna grupa. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe wzory i nazwy estrów:



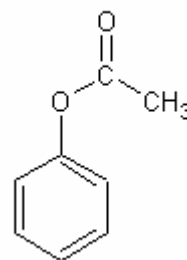
mrówczan metylu



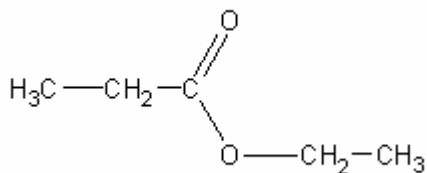
octan metylu



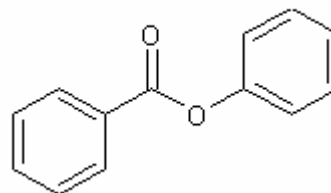
ester metylowy kwasu
cykloheksanokarboksylowego



ester fenylowy kwasu
octowego



propionian etylu



benzoesan fenylu

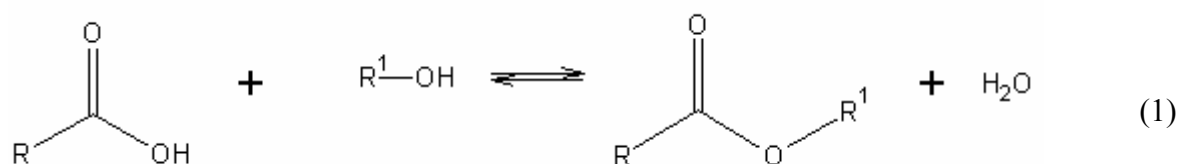
Rys 1. Przykładowe wzory i nazwy estrów [1].

Z podanych przykładów wynika, iż nazwy estrów tworzy się w ten sam sposób, w jaki tworzy się nazwy soli, np. mrówczan metylu, octan propylu. Jeżeli taki sposób

nazewnictwa okaże się niemożliwy jak w przypadku kwasów o skomplikowanych nazwach można podać nazwę „ester...owy kwasu ...owego”, np. ester metylowy kwasu cykloheksanokarboksylowego.

1.1. Otrzymywanie estrów

a) Bezpośrednia reakcja kwasów karboksylowych z alkoholami



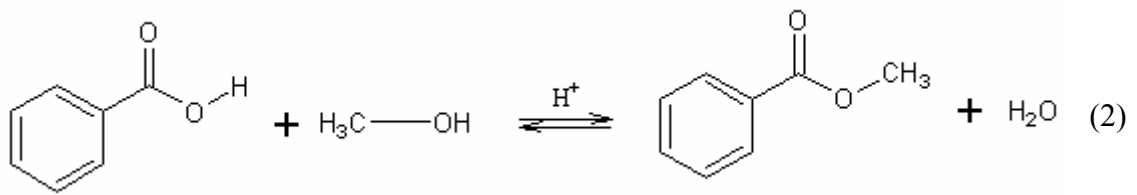
Reakcja ta jest reakcją odwracalną. Ustalenie się równowagi estryfikacji, prowadzonej w temperaturze pokojowej, wymaga bardzo długiego czasu. W celu przyspieszenia estryfikacji ogrzewa się mieszaninę do wrzenia. Reakcje katalizują protony, dalsze przyspieszenie procesu można uzyskać dodając kwasu mineralnego, np. stężonego kwasu siarkowego, lub wysycając substraty gazowym chlorowodorem [1].

Kwas siarkowy pełni rolę katalizatora gdyż dostarcza protonów, a również jako substancja higroskopijna wiąże wodę, która powstaje w środowisku reakcji. Usunięcie wody zwiększa również wydajność reakcji. Korzystnie na wydajność wpływa również oddestylowanie powstającego estru lub użycie w nadmiarze kwasu bądź alkoholu.

Ze wszystkich alkoholi metanol wykazuje największą szybkość estryfikacji. Alkohole: etylowy, n-propylowy, n-butyłowy reagują nieco wolniej. Estryfikacja alkoholu allylowego przebiega znacznie wolniej niż alkoholu n-propylowego. Drugorzędowe alkohole reagują znacznie wolniej niż pierwszorzędowe. Trzeciorzędowe alkohole estryfikują bardzo trudno i wykazują tendencję do łatwego odszczepiania wody [2].

Od tej zasady występują odstępstwa np. pewne alkohole trzeciorzędowe estryfikują z taką samą szybkością, jak niektóre drugorzędowe, a z drugiej strony niektóre alkohole pierwszorzędowe nie estryfikują się tak łatwo jak niektóre drugorzędowe. Na ogół im bardziej rozgałęziony łańcuch węglowy i im bliżej rozgałęzienia znajdują się grupy hydroksylowe tym estryfikacja zachodzi wolniej. Podobne zależności zaobserwowano dla kwasów. Kwas mrówkowy reaguje najszybciej ze wszystkich kwasów o prostych łańcuchach, kwasy o łańcuchach rozgałęzionych ulegają estryfikacji powoli [2].

Przykłady reakcji:

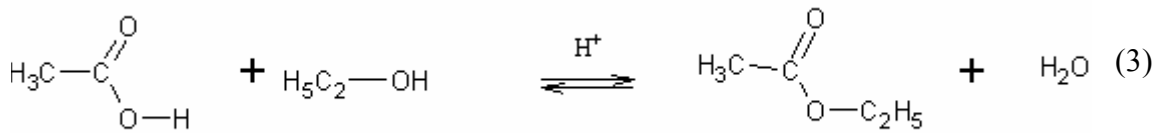


Kwas benzoesowy

metanol

benzoesan metylu

woda

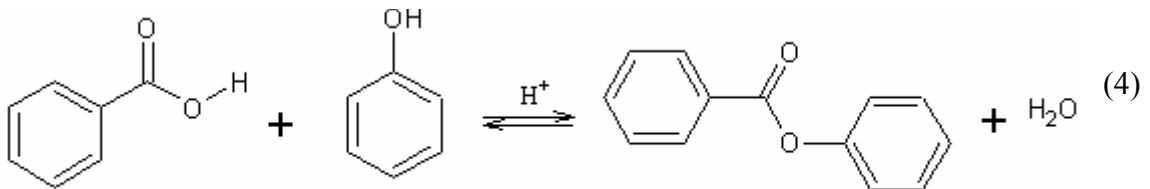


Kwas octowy

etanol

octan etylu

woda



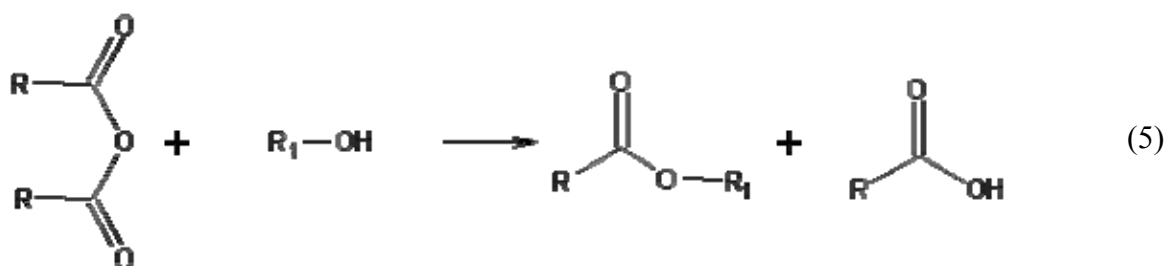
Kwas benzoesowy

fenol

benzoesan fenylu

woda

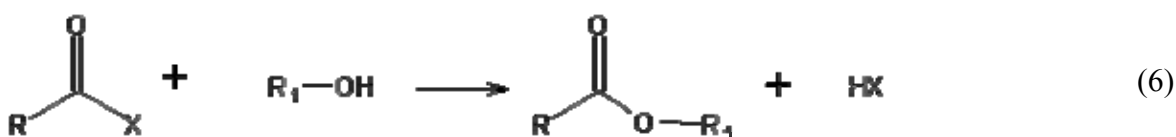
b) Reakcja bezwodnika kwasowego z alkoholem



Reakcja (5) przebiega jednokierunkowo. Metodę tę stosuje się tylko w przypadkach, gdy estryfikacja klasycznym sposobem zawodzi lub prowadzi do małych wydajności, gdyż ceny bezwodników są wyższe niż odpowiednich kwasów. Użycia bezwodnika kwasowego wymagają fenole oraz większość alkoholi trzeciorzędowych.

Często estryfikację bezwodnikami stosuje się również w przypadku kosztownych alkoholi pierwszorzędowych i drugorzędowych, gdy szybkość estryfikacji i całkowite jej przeprowadzenie mają większe znaczenie niż koszty związane z użyciem bezwodnika [2].

c) Reakcja halogenków kwasowych z alkoholami



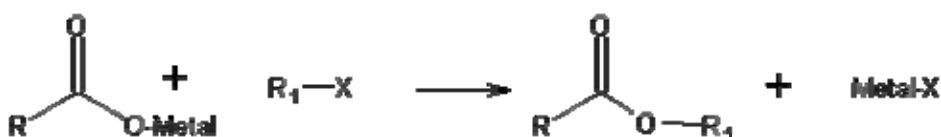
Podobnie jak estryfikacja bezwodnikami kwasowymi reakcja ta zachodzi jednokierunkowo, ponieważ powstający gaz, np.: chlorowódor w bezwodnym środowisku nie działa hydrolizująco.

Szybkość reakcji chlorków kwasowych z alkoholami jest uzależniona od natury chemicznej obydwu reagentów. Najenergiczniej reagują chlorki kwasów alifatycznych, natomiast chlorki kwasów aromatycznych są mniej reaktywne. Przyspieszenie reakcji uzyskuje się przez podwyższenie temperatury.

Estryfikacja halogenkiem kwasowym alkoholi pierwszo- i drugorzędowych przebiega z dobrą, a nieraz ilościową wydajnością. Dodatni wpływ na wydajność estryfikacji wywiera obecność magnezu, który wiążąc wydzielający się w reakcji chlorowódor, znacznie zahamowuje dehydratację, szczególnie wrażliwych na to alkoholi trzeciorzędowych. Zastosowanie innych oprócz magnezu, metali, jak sodu, wapnia, glinu, lub cynku nie daje żadnego efektu a nieraz działa niekorzystnie, powodując obniżenie wydajności [2].

d) Reakcja halogenków alkilowych z solami

Estry otrzymuje się też w wyniku działania halogenków alkilowych na sole srebra lub, rzadziej potasowe albo sodowe sole kwasów karboksylowych [1].



(7)

W przemyśle powyższa reakcja jest stosowana tylko w przypadkach, gdy halogenek alkilowy jest tańszy niż odpowiedni alkohol. Przykładem praktycznego wykorzystania tego typu reakcji jest produkcja octanu benzylu z chlorku benzylu i octanu sodowego lub potasowego [2].

1.2. Otrzymywanie estrów w skali przemysłowej

1.2.1. Klasyczne metody otrzymywania estrów

a) Otrzymywanie octanu butylu metodą periodyczną

Do kotła estryfikacyjnego wprowadza się kwas octowy, alkohol butylowy oraz kwas siarkowy. Zawartość wody w kwasie octowym nie ma znaczenia – przedłuża jedynie proces estryfikacji. Mieszaninę reakcyjną podgrzewa się, za pomocą wężownicy parowej. Temperatura par destylatu w górnej części kolumny powinna wynosić ok. 89°C (temp. wrzenia azeotropu – ester, woda, butanol.) Częściowo skroplone pary w kondensatorze wracają na górną część kolumny, a pozostałe po skropleniu w chłodnicy są kierowane do rozdzielacza, gdzie następuje rozwarstwienie cieczy. Procentowy skład destylatu po rozdzieleniu na dwie warstwy przedstawia Tabela 1.

Tabela 1. Procentowy skład destylatu [2].

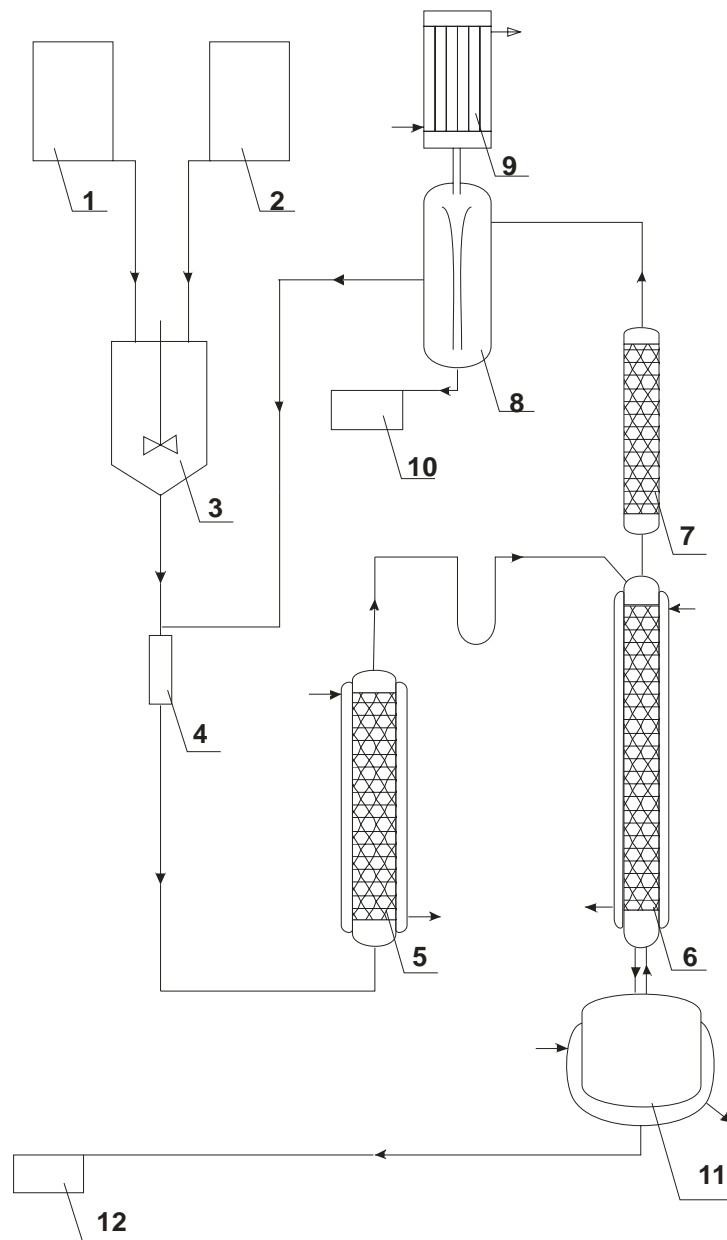
Warstwa	%	% estru	% alkoholu butylowego	% wody
Górna	75	80.50	13.40	6.10
Dolna	25	1.92	1.69	93.37

Górna warstwa cieczy wraca na kolumnę, podczas gdy dolna jest odbierana oddzielnie. W ten sam sposób ilość wody w destylacie ustawicznie zmniejsza się, aż do zaniku. Z tą chwilą destylat składa się z octanu butylu i niewielkiej ilości niezwiązanego alkoholu butylowego. Surowy ester przemywa się wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, a następnie wodą do reakcji obojętnej i oczyszcza przez destylację [2].

b) Otrzymywanie octanu butylu metodą ciągłą.

Kwas octowy i butanol wprowadza się do mieszalnika, a następnie do kolumny wstępnej estryfikacji, która jest wypełniona drobnoziarnistym kationitem (\varnothing ziarna 0.2-1 mm) i ogrzewana wodą o temp. 70-80°C. Kolumna zasilana jest od dołu. Po przejściu substratów przez tę kolumnę, następuje częściowa ich estryfikacja z wydajnością ok. 65%. Mieszanina reakcyjna kierowana jest następnie do właściwej kolumny estryfikacyjnej wypełnionej gruboziarnistym kationitem (\varnothing ziarna 0.8-1.5 mm). W kolumnie w temp. 100-120°C – następuje dalsza estryfikacja, przy czym woda, butanol i ester w postaci potrójnego azeotropu o temp. 89.4°C wydestylowują przez kolumnkę rektyfikacyjną do nasadki azeotropowej, gdzie ulegają skropleniu i rozdzieleniu na dwie warstwy: wodną i butanolowo-estrową. Warstwa wodna jest odprowadzana do zasobnika, a butanolowo-estrowa jest zawracana do obiegu. Z kolumny estryfikacyjnej spływa ester z niewielkimi ilościami kwasu octowego i butanolu do destylatora ogrzewanego do temp. 125°C. Z aparatu tego wydestylowuje się z powrotem na kolumnę estryfikacyjną resztki kwasu i butanolu, gdzie ulegają estryfikacji, natomiast czysty ester odbiera się do zbiornika. Otrzymany w ten sposób octan butylu odpowiada normom dla produktu technicznego.

Produkt o wyższym stopniu czystości otrzymuje się według sposobu podanego dla metody periodycznej. Opisana instalacja może pracować przez wiele tygodni bez widocznego spadku aktywności kationitu. Substraty, szczególnie kwas octowy, powinny być wolne od kationów metali, ponieważ obecność ich, w skutek wymiany z jonami wodorowymi kationitu, osłabia jego aktywność [2].



Rys. 2. Schemat otrzymywania octanu butylu metodą ciągłą w obecności kationitu [2].

- 1 – dozownik kwasu octowego,
- 2 – dozownik butanolu,
- 3 – mieszalnik,
- 4 – latarka kontrolna,
- 5 – kolumna wstępnej estryfikacji,
- 6 – właściwa kolumna estryfikacji,
- 7 – kolumnienka rektyfikacyjna,
- 8 – nasadka azeotropowa,
- 9 – chłodnica zwrotna,
- 10 – zbiornik wody z reakcji,
- 11 – destylator,
- 12 – zbiornik estru.

1.2.2. Nowoczesne metody otrzymywania estrów

W procesach przemysłowych reakcja chemiczna oraz oczyszczanie pożądaných produktów przez destylację odbywa się zazwyczaj sekwencyjnie. Jednakże w wielu przypadkach, dzięki integracji tej klasycznej struktury w pojedynczej wielofunkcyjnej jednostce procesowej, wydajności prowadzonych procesów chemicznych mogą ulec znacznej poprawie. Koncepcja zintegrowania obu procesów nazywana jest „destylacją reaktywną” (RD – ang. *reactive distillation*). W przypadku, gdy w procesie stosowane są katalizatory heterogeniczne często można spotkać termin „destylacja katalityczna” (CD – ang. *catalytic distillation*) lub „reakcja z destylacją” (RWD – ang. *reaction with distillation*).

Główne zalety płynące ze zintegrowania procesów to możliwość przewyciężenia ograniczeń wynikających z równowagi chemicznej, możliwość osiągnięcia większej selektywności, wykorzystanie ciepła reakcji w procesie destylacji, możliwość uniknięcia stosowania pomocniczych rozpuszczalników oraz łatwiejszy rozdział mieszanin azeotropowych oraz składników bliżej wrzących, niż w klasycznym układzie.

Dzięki zastosowaniu procesu destylacji reaktywnej w wielu procesach, zyskać można znaczne oszczędności kapitałowe wynikające ze zmniejszenia rozmiarów instalacji. Bardzo często procesy stają się również mniej uciążliwe, ze względu na ograniczenie występowania reakcji ubocznych. Proces destylacji reaktywnej zapewnia również oszczędność energii, gdyż ciepło reakcji może zostać wykorzystane bezpośrednio do procesu destylacji. Proces destylacji reaktywnej może stać się w przyszłości jedną z najważniejszych metod stosowanych w procesach przemysłu chemicznego [3].

Destylacja reaktywna stosuje katalizatory zamocowane w kolumnie destylacyjnej w przestrzeni reakcyjnej. Daje to nowe możliwości uproszczenia technologii otrzymywania octanu butylu czyniąc go bardziej przyjaznym dla środowiska w porównaniu z typowym procesem. Proces destylacji reaktywnej bazuje na innych założeniach niż klasyczne metody. Octan butylu jest usuwany z dołu kolumny zamiast być oddestylowanym z azeotropu, nie używa się dodatkowo wody, która uniemożliwia oddestylowanie produktu ilościowo. Zastosowanie destylacji reaktywnej daje wysoki rozdział mieszaniny reakcyjnej. Faktem jest, że destylacja reaktywna wydaje się prostym, energooszczędnym procesem z niższymi niż proces klasyczny kosztami inwestycyjnymi [4]

1.3. Właściwości fizyczne estrów

Estry kwasów o krótkich łańcuchach są cieczami, a w miarę wzrostu długości łańcucha zmienia się ich stan skupienia od cieczy, przez gęste oleiste płyny, do ciał stałych. Podobnie jest z zapachem estrów - w miarę wzrostu długości łańcucha estry stają się bezzapachowe.

Estry nie są zdolne do tworzenia między sobą wiązań wodorowych i dlatego posiadają stosunkowo niskie temperatury wrzenia. Estry metylowe mają temperatury wrzenia niższe o ok. 60°C niż odpowiednie kwasy karboksylowe, a w przypadku estrów etylowych różnica ta wynosi ok. 40°C [5].

Estry mają gęstość mniejsza od wody. Są substancjami trudno rozpuszczalnymi w wodzie, są natomiast dobrymi rozpuszczalnikami dla związków organicznych. Odczyn estrów jest obojętny. Estry charakteryzują się specyficznymi zapachami np. maślan butylu ma zapach ananasa, izowalerian etylu jabłka, a octan linalolu lawendy. Dzięki tej właściwości stosuje się je w przemyśle np. spożywczym, kosmetycznym.

Zapach estrów jest znacznie silniejszy niż odpowiednich kwasów i alkoholi, z których zostały otrzymane. Wzmocnienie zapachu estrów wynika z faktu usunięcia grup hydroksylowych w reakcji estryfikacji. Obecność podwójnego wiązania nie wpływa ujemnie na jakość zapachu. Potrójne wiązanie w większości związków powoduje przykry, czosnkowy zapach [2].

W tabeli 2 przedstawiono wybrane zapachy estrów:

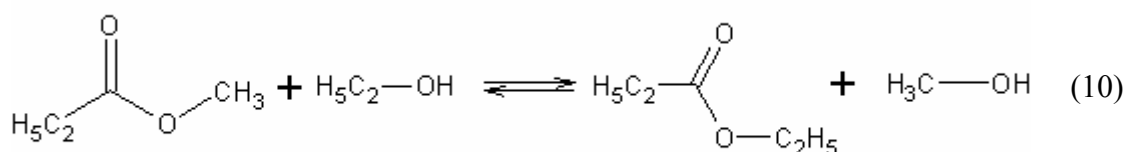
Tabela 2. Przykładowe zapachy estrów [6].

Nazwa estru	Zapach
Octan benzylu	gruszka, truskawka, jaśmin
Maślan butylu	ananas
Octan etylu	brzoskwinia, ananas, malina
Butanian etylu	banan, ananas, truskawka
Heksanian etylu	truskawka
Cynamonian etylu	cynamon
Mrówczan etylu	cytryna, rum, truskawka
Izowalerian etylu	jabłko
Mleczan etylu	winogrono
Octan geranylu	geranium
Butanian geranylu	wiśnia
Octan izobutylu	wiśnia, malina, truskawka
Mrówczan izobutylu	malina
Octan izopentylu	gruszka, banan
Octan linalolu	lawenda, szalwia
Butanian linalolu	brzoskwinia
Mrówczan linalolu	jabłko, brzoskwinia
Octan mentolu	mięta pieprzowa
Antranilan metylu	winogrono, jaśmin
Octan metylobenzylu	wiśnia
Butanian metylu	ananas, jabłko
Cynamonian metylu	truskawka
Octan metylofenylu	miód
Kaprylan nonylu	pomarańcza
Butanian oktyle	pasternak
Octan pentylu	jabłko, banan
Butanian pentylu	morela, gruszka, ananas
Heksanian pentylu	jabłko, ananas
Pentanian pentylu	jabłko
Izobutanian propylu	rum
Butanian terpylu	wiśnia

Produkty nie reagują ze sobą, dlatego też jest to reakcja nieodwracalna. Hydroliza potocznie była nazywana zmydleniem lub saponifikacją gdyż wykorzystywano tą reakcję do otrzymywania mydeł [5].

1.4.2. Alkoholiza (Transestryfikacja)

Alkoholiza polega na wymianie jednego estru z drugim. Poniższa reakcja przedstawia alkoholizę propionianu metylu z etanolem, w wyniku, której tworzą się propionian etylu i metanol. Reakcja jest odwracalna.



Reakcja alkoholizy jest odwracalna w środowisku zasadowym jak i kwaśnym. Katalizatorami tej reakcji są zarówno kwasy jak i zasady. Z powodu odwracalności tej reakcji należy używać któregoś z substratów w nadmiarze lub odprowadzać produkt, aby reakcja zaszła do końca [5].

Równowaga reakcji, bez użycia katalizatora, ustala się długo. Alkoholizę katalizować mogą silne kwasy, jednak lepsze okazują się związki alkaliczne głównie alkoholany sodu.

Reakcja alkoholizy zachodzi łatwo z alkoholami pierwszorzędowymi; drugorzędowe prowadzą do małych wydajności, natomiast alkohol trzeciorzędowy, zazwyczaj trudno wchodzi w reakcje [2].

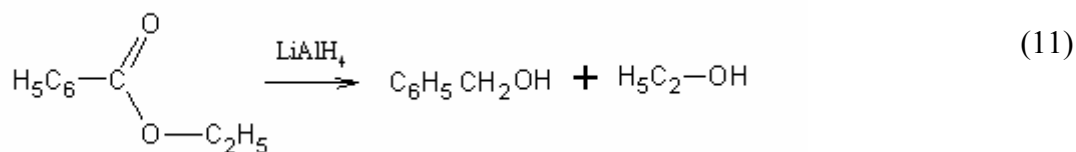
Za pomocą alkoholizy można otrzymać estry, które innymi metodami są trudno osiągalne: np. estry wyższych alkoholi kwasu acetylooctowego [2].

1.4.3. Redukcja estrów

Estry redukują się dość trudno, zazwyczaj pod działaniem silnych reduktorów lub w ostrych warunkach. Redukować je można wodorem, ale wymaga to zastosowania specjalnych katalizatorów. Ten sposób redukcji ma zastosowanie w przemyśle do otrzymywania alkoholi tłuszczowych z tłuszczów.

Na skalę laboratoryjną do redukcji estrów używa się kompleksowych wodorków

takich jak np. LiAlH_4 . Estry można redukować również sodem lub borowodorkiem sodu, który jednak redukuje je ciężko [5].



Reakcja 11 przedstawia redukcję benzoesu etylu glinowodorkiem litu. LiAlH_4 stosuje się wyłącznie w małej skali gdyż odczynnik ten jest drogi. Produktami są alkohol benzytowy i etanol [5].

1.5. Zastosowanie estrów

Estry mają bardzo szerokie zastosowanie, są używane w przemyśle kosmetycznym, spożywczym, farmaceutycznym, paliwowym i wielu innych.

Stosuje się je jako plastyfikatory tworzyw sztucznych oraz rozpuszczalniki tzw. typu „nitro”. Są to mieszaniny różnych octanów alkoholi: propylowego, butylowego i etylowego.

W przemyśle paliwowym stosuje się głównie estry metylowe kwasów tłuszczowych. Znalazły zastosowanie jako samodzielne paliwa lub dodatek do oleju napędowego. Czterema najczęściej stosowanymi w tym celu grupami estrów są:

- FAME - estry metylowe kwasów tłuszczowych produkowane z olejów roślinnych lub zwierzęcych,
- RME - estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego,
- SFME - estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju słonecznikowego,
- SME - estry metylowe kwasów tłuszczowych oleju sojowego [7].

Estry te są również surowcem do produkcji innych związków tj. alkohole, smary, sulfaktanty.

Dzięki swoim specyficznym zapachom, estry stosuje się do produkcji związków zapachowych i smakowych stosowanych przy wytwarzaniu produktów spożywczych, głównie jako aromaty: np. za aromat wiśniowy odpowiadają m.in. octan etylu i maślan n-heptylu; za aromat malinowy: mrówczan n-heksylu i enantan etylu; jabłkowy: maślan allilu i izowalerian metylu a aromat brzoskwiniowy nadają mrówczan etylu i izowalerian

cykloheksylu [2]. Monoestry kwasu salicylowego mają działanie dezynfekujące i stosuje się w środkach do pielęgnacji jamy ustnej.

Estry wchodzą także w skład olejków eterycznych, które stosuje się w kosmetyce i perfumerii do produkcji wód toaletowych, perfum, mydeł a również w aromaterapii. Zabronione jest w większości państw stosowanie estrów kwasu octowego i masłowego. Stwierdzono, że mają one właściwości rakotwórcze a pod wpływem wilgoci rozkładają się tworząc kwasy, które są toksyczne.

W kosmetyce oprócz zapachu estrów wykorzystuje się ich zdolność do wiązania wody i stosuje się je jako emolienty (mirystynian izopropylu, stearynian izopropylu, mleczan laurylu, palmitynian cetylu). Emolienty tworzą na skórze ochronny film oraz absorbują wilgoć na jej powierzchni [8]. Estry można stosować również jako konserwanty, tak zwane parabeny. Dodaje się je przede wszystkim do kosmetyków i żywności. Najwięcej tych związków można znaleźć w kremach nawilżających [9].

Do estrów zaliczamy również woski, są to estry wyższych kwasów tłuszczowych i jednowodorotlenowych wyższych alkoholi alifatycznych. Do najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie należy wosk pszczeli; który zawiera głównie ester alkoholu mirycylowego i kwasu palmitynowego, oraz lanolina stosowana do wyrobu kosmetyków i maści.

2. Szczegółowe wiadomości o octanie butylu

2.1 Właściwości fizykochemiczne

- *Masa cząsteczkowa:* 116,16 g/mol
- *Postać fizyczna, barwa, zapach:* Octan butylu w warunkach normalnych jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu
- *Temperatura topnienia:* $-76,8^{\circ}\text{C}$
- *Temperatura wrzenia:* $126,5^{\circ}\text{C}$
- *Temperatura zapłonu:* -17°C
- *Temperatura samozapłonu:* 370°C
- *Zakres tworzenia mieszanin wybuchowych z powietrzem:* 1,35-7,5% obj.
- *Gęstość par względem powietrza:* 4,01
- *Prężność par:* 13 hPa w 20°C

- *Rozpuszczalność w wodzie i innych rozpuszczalnikach:* Słaba (23 g/l w 25°C). Octan butylu łatwo rozpuszcza się w alkoholu, eterze i innych rozpuszczalnikach organicznych
- *Współczynnik załamania światła n_{20}°/D :* 1,3941
- *Ciepło parowania:* 309 KJ/kg w 126°C
- *Inne:* Octan butylu otrzymywany jest w wyniku estryfikacji butanolu kwasem octowym. W przemyśle octan butylu stosowany jest jako rozpuszczalnik farb i lakierów nitrowych, celulozoidu, tłuszczu, wosków, żywic, acetylocelulozy (łącznie z alkoholem butylowym) oraz jako surowiec w wielu syntezach organicznych.
- *Gęstość:* 0,880 g/cm³

2.2 Informacje toksykologiczne

Informacja ogólna:

Octan butylu wywiera działanie narkotyczne. Jego pary działają drażniąco na błony śluzowe oczu i dróg oddechowych. Szczególnie drażniące są pary octanu butylu produkowanego z alkoholu butylowego, otrzymywanego z odpadowego kauczuku syntetycznego. Stężenie od 1,5 mg/dm³ działa silnie drażniąco na gardło. Octan butylu skażony acetonem i alkoholem działa oszałamiająco, wywołuje łzawienie, pieczenie oczu, drapanie w gardle, kaszel, niekiedy ślinotok, bóle głowy, ogólne osłabienie, chudnięcie i niedokrwistość. Wywołuje podrażnienie i depresję układu ośrodkowego. W przypadku systematycznego kontaktu występuje ogólne osłabienie, chudnięcie, niedokrwistość.

Drogi narażenia człowieka:

Wdychanie, spożycie, kontakt ze skórą, kontakt z oczami.

Wdychanie par i aerozoli:

W łagodnych przypadkach pojawia się kaszel, podrażnienie ust i gardła, czasami ból w klatce piersiowej. W groźniejszych przypadkach – dezorientacja, senność i utrata przytomności; mogą pojawić się drgawki. Rzadkim powikłaniem jest skrócenie oddechu z pieniającą się śliną (obrzęk płuc). Po 1-2 dniach może rozwinąć się zapalenie oskrzeli.

Spożycie:

Spożycie nie zdarza się często, lecz jeśli się wydarzy, powstają nudności i wymioty oraz ból brzucha. Następnie mogą powstać zaburzenia psychiczne i utrata przytomności. Rzadkim powikłaniem jest niedomoga nerek.

Kontakt ze skórą:

Kontakt ze skórą doprowadza do jej wysuszenia, powstania wyprysków i stanów zapalnych. Mogą powstawać podrażnienia, zaczerwienienia oraz pęcherze.

Kontakt z oczami:

Może pojawić się podrażnienie i zaczerwienienie.

Skutki zdrowotne narażenia ostrego wskutek spożycia:

Wystąpi podrażnienie błon śluzowych oczu i dróg oddechowych, znużenie, senność, zawroty głowy, bóle głowy, zaburzenia równowagi, nudności.

Skutki zdrowotne narażenia przewlekłego:

Osoby, które są chronicznie narażone na oddychanie powietrzem z zawartością octanu butylu, mogą uskarżać się na podrażnienia błon śluzowych, bóle i zawroty głowy, podniecenie lub ospałość, problemy z układem pokarmowym, wysuszenie i pękanie skóry, alergie [10].

3. Ogólne wiadomości o procesie rektyfikacji

Oczyszczanie mieszanin przy pomocy destylacji oraz rektyfikacji ma duże znaczenie w przemyśle np. gazy takie jak azot, tlen, argon otrzymuje się w procesie rektyfikacji skroplonego powietrza. Jest to operacja jednostkowa polegająca na ogrzaniu, odparowaniu a następnie skropleniu powstałych oparów. Podstawę rozdziału stanowi tu lotność substancji. Czyste substancje wrzą w charakterystycznej dla siebie określonej temperaturze. W przypadku mieszanin temperatura wrzenia będzie zależała od jej składników i będzie różna od temperatur poszczególnych substancji wchodzących w jej skład. Zazwyczaj jest ona wyższa od temperatury wrzenia składnika niżej wrzącego a niższa od wyżej wrzącego.

Istnieją roztwory, które dla pewnego składu mają maksymalną temperaturę

wrzenia, tzn. wyższą od temperatury wrzenia czystego, wyżej wrzącego składnika, lub też minimalną temperaturę, czyli niższą od temperatury niżej wrzącego składnika. Roztwory o składzie odpowiadającym maksymalnej lub minimalnej temperaturze wrzenia nazywają się roztworami azeotropowymi [11].

W roztworach azeotropowych skład pary jest taki sam jak skład cieczy, której powstały. Powoduje to że takich roztworów nie da się rozdzielić za pomocą zwykłej destylacji.

Efektywność rozdziału podczas destylacji roztworów dwu- lub więcej składnikowych jest mała. Dostateczny rozdział można uzyskać powtarzając wielokrotnie destylację, co jest jednak nieekonomiczne. Takie wyniki można otrzymać w procesie rektyfikacji, którą prowadzi się w aparatach zwanych kolumnami rektyfikacyjnymi [12].

Najprostszą kolumną rektyfikacyjną może być rura wypełniona np. pociętą rurką szklaną. Wewnątrz tych kolumn znajdują się półki, przy czym na każdej z nich zachodzi proces destylacji. Ciecz znajdująca się na półce odparowuje i tworzy opary bogatsze w składnik niżej wrzący a sama – jako uboższa w ten składnik - przepływa na niższą półkę jako ciecz wyczerpana. Opary unoszą się na wyższą półkę i przeciwprądowo stykają się z cieczą, która się na niej znajduje. Dochodzi do wymiany masy i ciepła, co prowadzi do tego, że z par wykrapla się składnik wyżej wrzący. Ciepło skraplania powoduje odparowanie składnika niżej wrzącego. Proces ten prowadzi się na każdej kolejnej półce, więc opary przechodzące na kolejne wyższe półki wzbogacają się w składnik niżej wrzący a ciecz spływająca w dół kolumny w składnik wyżej wrzący. Przy odpowiednio dużej ilości półek w kolumnie rektyfikacyjnej można uzyskać bardzo dobry rozdział roztworu na składniki [11].

3.1. Teoretyczne podstawy procesu rektyfikacji

Destylacja i rektyfikacja opiera się na prawie Raoult'a. Zgodnie z nim faza gazowa a więc para nad roztworem będzie zawsze bogatsza w bardziej lotne składniki od fazy ciekłej. Prawo to jest spełnione tylko dla cieczy doskonałych i wyraża się wzorem:

$$p_A = p_A^0 * x_A$$

$$p_B = p_B^0 * x_B$$

gdzie:

- p_A oraz p_B to ciśnienie cząstkowe poszczególnych składników w roztworze,
- p_A^0 oraz p_B^0 to ciśnienia cząstkowe czystych składników,

$-x_A$ oraz x_B to ułamki molowe.

W mieszaninach doskonałych, czyli takich, w których oddziaływanie między cząsteczkami jego składników jest takie samo jak wtedy, gdy oba składniki znajdują się osobno, możemy określić całkowite ciśnienie pary nad roztworem. Będzie równało się ono sumie ciśnień cząstkowych poszczególnych składników. Ponieważ ciecze praktycznie nigdy nie są cieczami doskonałymi występują odstępstwa od prawa Raoult'a. Mogą one być dodatnie lub ujemne.

Ciśnienie cząstkowe zależy od ułamka molowego a więc będzie ono proporcjonalne do liczby atomów danego związku w roztworze. Im ten związek ma niższą temperaturę wrzenia i jest go więcej w roztworze tym większy będzie jego udział w fazie gazowej [12].

4. Opis ćwiczenia

4.1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wprowadzenie w zagadnienia związane z metodami destylacji reaktywnej oraz metodami otrzymywania estrów.

4.2. Zadanie

Otrzymać octan butylu za pomocą aparatu do destylacji reaktywnej.

4.3. Sprzęt i odczynniki

Sprzęt:

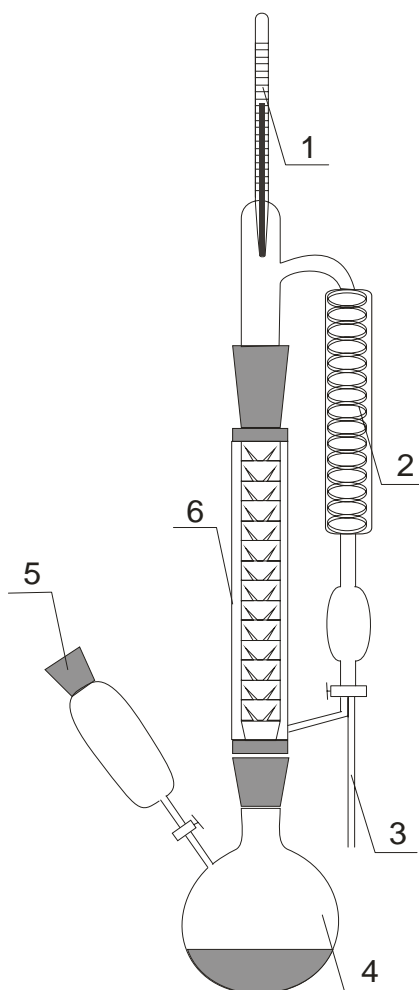
1. Kolumna destylacyjna
2. Kolba okrągłodenna
3. Koszyczek grzejny
4. Zakraplacz
5. Rozdzielacz
6. Refraktometr

Odczynniki:

1. N-butanol
2. Kwas siarkowy stężony
3. Kwas octowy
4. Wodorowęglan sodu
5. Bezwodny siarczan magnezu

4.4. Wykonanie ćwiczenia

Zmontować zestaw do destylacji reaktywnej w sposób pokazany na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat aparatury do otrzymywania octanu butylu.

1. Termometr.
2. Chłodnica.
3. Odbieralnik.
4. Kolba.
5. Zakraplacz.
6. Kolumna destylacyjna.

Umieścić 67 cm^3 n-butanolu butanolu w kolbie okrągłodennej. W kolbie należy również umieścić kilka kawałków porcelanki. Dodać za pomocą pipety 0.7 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i natychmiast wymieszać w celu uniknięcia procesu karbonizacji. Kolbę umieścić w koszyczku grzejnym. Do zakraplacza wprowadzić 83 cm^3 kwasu octowego. Podłączyć do kolby zakraplacz i chłodnicę. Włączyć przepływ wody przez chłodnicę i rozpocząć ogrzewanie. Ogrzewać mieszaninę do momentu osiągnięcia temperatury wrzenia, a następnie rozpocząć dodawanie kwasu octowego z zakraplacza. Kwas należy dodawać małymi porcjami. Temperaturę koszyczka należy dobrać tak, aby utrzymać mieszaninę w stanie wrzenia. Po dodaniu całej ilości kwasu kontynuować destylację przez ok. 2.5 h. Pary estru po przejściu przez chłodnicę skroplą się w zbiorniku. Oddestylowany związek należy zawrócić do kolby przekręcając zawór znajdujący się pod zbiornikiem. Po upływie 2.5 h należy przerwać destylację i po ochłodzeniu mieszaniny przelać ją do rozdzielacza zawierającego 100 cm^3 wody z 5 g NaCl. Kilkakrotnie wstrząsnąć rozdzielaczem i rozdzielić warstwy. Górną organiczną warstwę pozostawić w rozdzielaczu, dodać kolejną porcję wody, wstrząsnąć i ponownie rozdzielić warstwy.

Przygotować roztwór NaHCO_3 (5 g na 100 cm^3 wody) i dodać tak sporządzoną mieszaninę do estru. Ma to na celu pozbycie się resztek nieprzereagowanego kwasu octowego. Dodanie wodorowęglanu powoduje wydzielenie się dwutlenku węgla który należy systematycznie uwalniać z rozdzielacza - ostrożnie przy wstrząsaniu. Oczyszczanie należy prowadzić do momentu, gdy nie będzie się już wydzielał CO_2 . Na koniec przepłukać rozdzielacz 30 cm^3 wody. Ester należy wysuszyć za pomocą bezwodnego siarczanu magnezu. W tym celu umieszczamy ester w erlenmajerce dodajemy środek suszący i mieszamy. Czynność należy powtarzać do momentu aż siarczan magnezu pozostanie „kłaczkowaty”. Pozostawiamy do wyschnięcia na kilka minut a następnie odsączamy.

Mierzymy współczynnik refrakcji otrzymanego octanu butylu i obliczamy wydajność reakcji.

5. Literatura

- [1] J. Woliński, Chemia organiczna Podręcznik dla studentów farmacji, Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1985.
- [2] J. Kulesza, J. Góra, A. Tyszkowski, Chemia i technologia związków zapachowych, Wydawnictwo przemysłu lekkiego i spożywczego, Warszawa, 1961.
- [3] J. Kijeński, A. Kędziora, Przem. Chem., 2006, 85(10), 1431.
- [4] J. Hanika, J. Kolena, Q. Smejkal, Chem. Eng. Sc., 54 (1999) 5202.
- [5] P. Mastalerz, Chemia Organiczna, PWN, Warszawa, 1986.
- [6] <http://pl.wikipedia.org/wiki/ester>
- [7] <http://www.reflex.com.pl/page.php?id=1904>
- [8] <http://www.wizaz.pl/images/sikora/emolienty>
- [9] http://www.wizaz.pl/images/sikora/konserwanty_lne/index.php
- [10] KARTA CHARAKTERYSTYK
- [11] H. Jabłońska- Drozdowska, K. Krajewska, Aparaty, urządzenia i procesy przemysłu chemicznego, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa, 1982.
- [12] E. Bartel, H. Konieczny, Zarys technologii chemicznej, PWN, Warszawa, 1992.

6. Spis załączników

1. Karta charakterystyki n-butanolu.
2. Karta charakterystyki kwasu siarkowego.
3. Karta charakterystyki kwasu octowego.
4. Karta charakterystyki wodorowęglanu sodu.
5. Karta charakterystyki bezwodnego siarczanu magnezu.