

TECHNOLOGIA CHEMICZNA – PROCESY

Estryfikacja

Pod pojęciem estryfikacji rozumie się szereg procesów chemicznych prowadzących do otrzymywania estrów. Z technologicznego punktu widzenia procesy te można podzielić na dwie główne grupy. Do pierwszej zalicza się procesy bazujące na odwracalnych reakcjach alkoholi z kwasami, reakcjach transestryfikacji, jak również reakcjach kwasów z węglowodorami nienasyconymi, do drugiej zaś procesy praktycznie nieodwracalne, a więc przede wszystkim reakcje alkoholi z chlorkami kwasowymi, bezwodnikami kwasowymi, ketenami oraz reakcje soli kwasów karboksylowych z halogenkami alkilowymi.

Jednym z technologicznych problemów pojawiających się w procesach odwracalnych jest konieczność znalezienia sposobów zmiany położenia równowagi reakcji, w celu uzyskania dużego stopnia przemiany w ester. Dla procesów prowadzonych w fazie ciekłej osiąga się to częstokroć wskutek oddestylowania jednego z produktów ze środowiska reakcji. W przypadku zbliżonych temperatur wrzenia składników mieszaniny reakcyjnej lub przy estryfikacji w fazie parowej, zwiększenie stopnia konwersji umożliwia zastosowanie nadmiaru jednego z substratów.

Reakcje alkoholi z kwasami karboksylowymi przebiegające w fazie ciekłej charakteryzują się praktycznie zerowym efektem cieplnym. Podobny charakter mają reakcje transestryfikacji. Stałe równowagi tych reakcji nie zależą od temperatury. Reakcje alkoholi z bezwodnikami i chlorkami kwasowymi oraz kwasów z olefinami przebiegają z wydzielaniem ciepła.

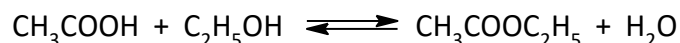
Estry otrzymywane są przemysłem chemicznym w bardzo zróżnicowanej skali produkcyjnej. Tylko nieliczne z nich wytwarza się na bardzo dużą skalę, np. ftalany butylu i 2-etyloheksylu, octany etylu i butylu, octan celulozy, akrylan butylu, a także metakrylan metylu. Pozostałe estry wytwarzane są natomiast w znacząco mniejszych ilościach.

Najważniejszą metodą otrzymywania estrów jest równowagowa reakcja między alkoholami i kwasami organicznymi lub nieorganicznymi.

Estryfikację alkoholi kwasami karboksylowymi można prowadzić bez udziału katalizatora, lecz przebiega ona wówczas bardzo wolno. Dla osiągnięcia zadowalającej

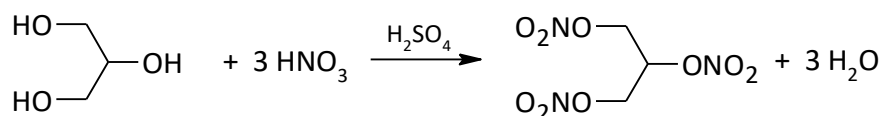
szybkości reakcji wymagana jest temperatura rzędu 200-300°C. Procesy niekatalityczne stosuje się wówczas, gdy utrudnione jest usunięcie katalizatora ze środowiska reakcji.

W obecności katalizatorów (H_2SO_4 , HCl , HBr , H_3PO_4 , kwasów arylosulfonowych, żywic jonowymiennych) estryfikacja przebiega w temperaturze 70-150°C. Ten sposób, wykorzystywany w przypadku procesów prowadzonych w fazie ciekłej, stanowi podstawowy sposób syntezy większości estrów, m.in. octanu etylu i octanu butylu.



W nielicznych przypadkach w reakcjach kwasów karboksylowych z alkoholami wykorzystuje się katalizatory heterogeniczne o charakterze kwaśnym (np. Al_2O_3 i glinokrzemiany). Estryfikację prowadzi się wówczas w fazie gazowej.

Przykładem reakcji estryfikacji z udziałem kwasu nieorganicznego jest otrzymywanie nitrogliceryny (triazotan gliceryny) z gliceryny i kwasu azotowego:

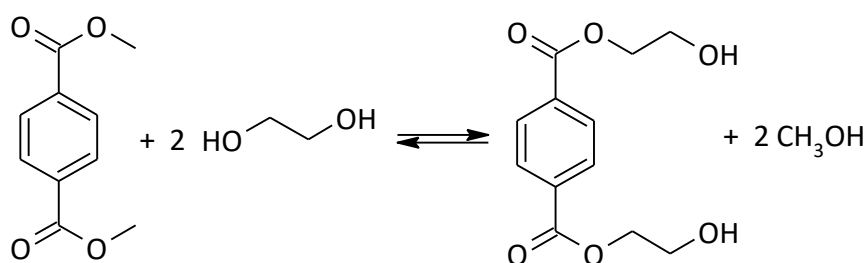


Proces przebiega z wydzielaniem dużej ilości ciepła.

Z celulozy i kwasu azotowego otrzymuje się azotan celulozy, popularnie zwany nitrocelulozą.

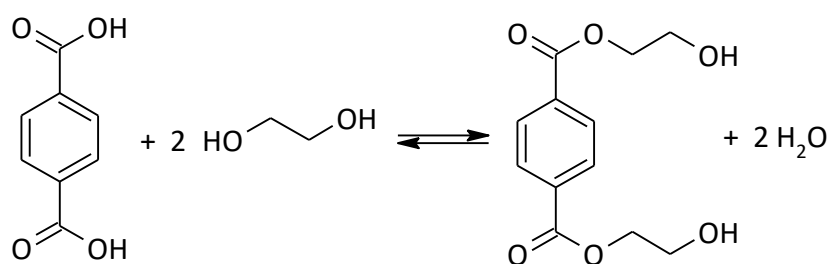
Reakcje transestryfikacji polegają na wymianie grupy estrowej w reakcji estru z alkoholem (alkoholiza) albo w reakcji estru z kwasem (acydoliza). Alkoholizę prowadzi się na ogół w obecności katalizatorów zasadowych, np. alkoholanu sodu. Acydoliza, stosowana w przemyśle w znacznie mniejszym stopniu niż alkoholiza, katalizowana jest związkami o charakterze kwaśnym.

Najważniejszym przemysłowym zastosowaniem reakcji transestryfikacji jest wytwarzanie tereftalanu bis(2-hydroksyetylu), surowca do produkcji poli(tereftalanu etylenu):

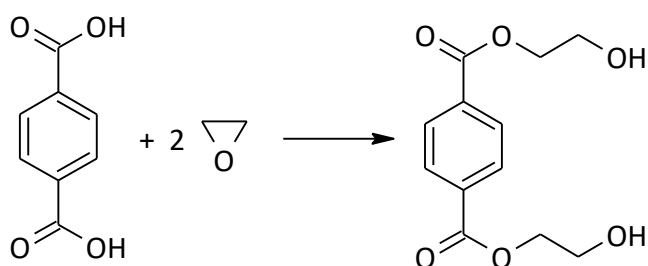


Proces prowadzi się w temperaturze 100-150°C, pod ciśnieniem 1-7MPa, w obecności octanu miedzi, kobaltu lub cynku.

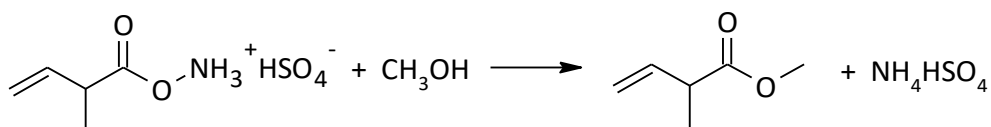
Tereftalan bis(2-hydroksyetylu) otrzymuje się na skale przemysłową również w wyniku bezpośredniej estryfikacji kwasu tereftalowego glikolem etylenowym:



lub w reakcji kwasu tereftalowego z tlenkiem etylenu wobec katalizatorów zasadowych, np. czwartorzędowych soli alkiloamoniowych, prowadzonej w temperaturze 90-130°C, pod ciśnieniem 2-3MPa.



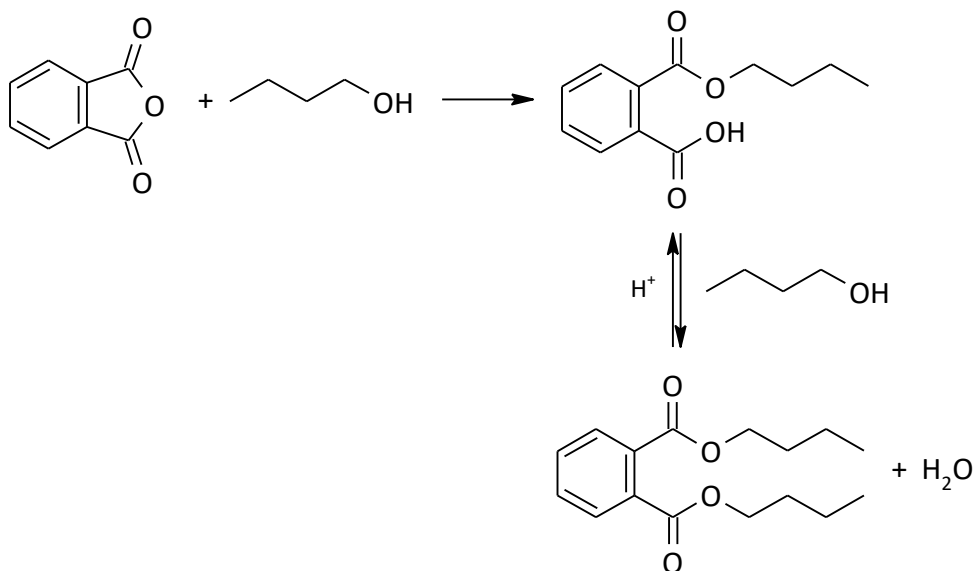
Do procesów estryfikacji należy również zaliczyć reakcję siarczanu metakryloamidu z metanolem, stanowiącą jeden z etapów syntezy metakrylanu metylu:



Proces przebiega w temperaturze 80°C.

W wyniku estryfikacji olefin z niższych alkenów i kwasu siarkowego otrzymuje się alkilosiarczany.

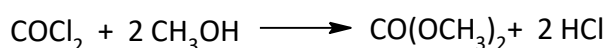
W reakcji alkoholi z bezwodnikami kwasowymi tylko połowa grup acylowych bierze udział bezpośredni w tworzeniu estru, a druga połowa służy do wiązania wytwarzającej się wody. Proces ten jest więc surowcowo nieoszczędny, gdyż bezwodniki są na ogół droższe od odpowiednich kwasów, a zbyt na pozostałe po reakcji kwasy jest ograniczony. Wyjątek stanowi bezwodnik ftalowy, który jest tańszy od kwasu ftalowego i z którego otrzymuje się na dużą skalę ftalan dibutyłu i ftalan dioktylu (2-etyloheksyłu). Estry kwasu ftalowego powstają w dwuetapowej przemianie:



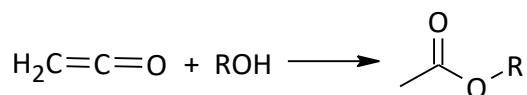
Tworzenie monoestru następuje szybko i nieodwracalnie. Drugi etap, mający charakter odwracalny, wymaga usuwania wody ze środowiska reakcji i zastosowania katalizatora lub temperatury reakcji rzędu 185-205°C.

Innym ważnym procesem estryfikacji prowadzonym z wykorzystaniem bezwodnika kwasowego jest produkcja octanu celulozy z celulozy i bezwodnika octowego. Bezwodnikami kwasowymi estryfikuje się ponadto alkohole trzeciorzędowe i fenole.

Estryfikacja alkoholi chlorkami kwasowymi stosowana jest w przemyśle rzadko. Ten sposób wykorzystywany jest, m.in., do produkcji estrów kwasu węglowego i fosforowego z odpowiednich chlorków i alkoholi, np.:

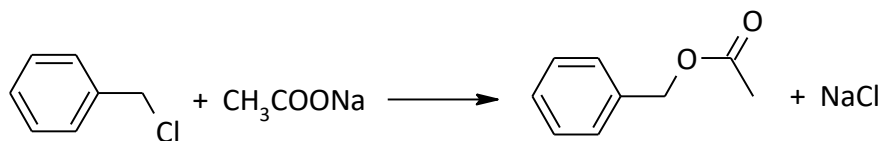


Estryfikacja alkoholi ketenami dotyczy praktycznie jedynie estrów kwasu octowego:



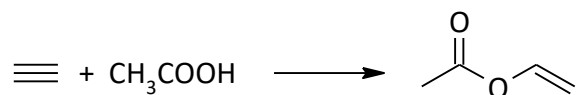
albo, w przypadku diketenu, estrów kwasu acetylooctowego.

Estry można również otrzymać w reakcji soli kwasów karboksylowych i halogenków alkilowych. Tą metodą otrzymuje się np. octan benzylu:

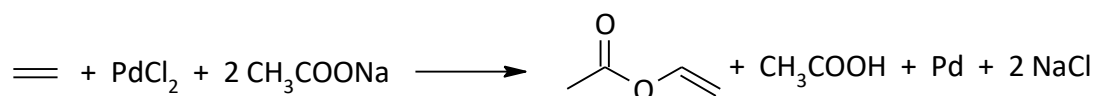


a także octan amylu, benzoetan benzylu, estry wyższych alkoholi tłuszczowych i wyższych kwasów tłuszczowych.

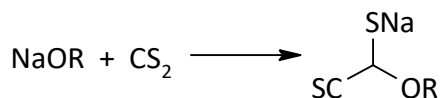
W wyniku reakcji acetyleny z kwasami karboksylowymi można otrzymać estry winylowe. Metoda ta stosowana była głównie do otrzymywania octanu i propionianu winylu.



Obecnie większość octanu winylu otrzymuje się wskutek utleniającego acetylowania etylenu w obecności modyfikowanego katalizatora Wackera (zawierającego pallad metaliczny lub PdCl_2 na nośniku z dodatkiem octanu sodu).

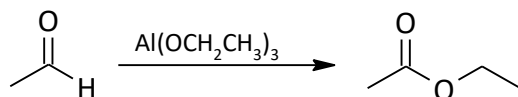


Przykładem reakcji otrzymywania estrów jest również przyłączenie disiarczku węgla do alkoholanów (np. alkoholanu sodu):

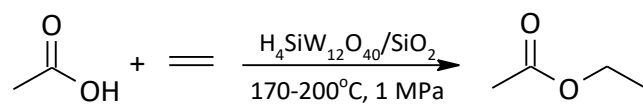


Ten specyficzny typ estryfikacji ma znaczenie głównie do otrzymywania ksantogenu celulozy.

Jeszcze inny przykład stanowi reakcja dysproporcjonowania aldehydu octowego wobec trialkoksyglinu prowadząca do wytworzenia octanu etylu (tzw. reakcja Tischenki).

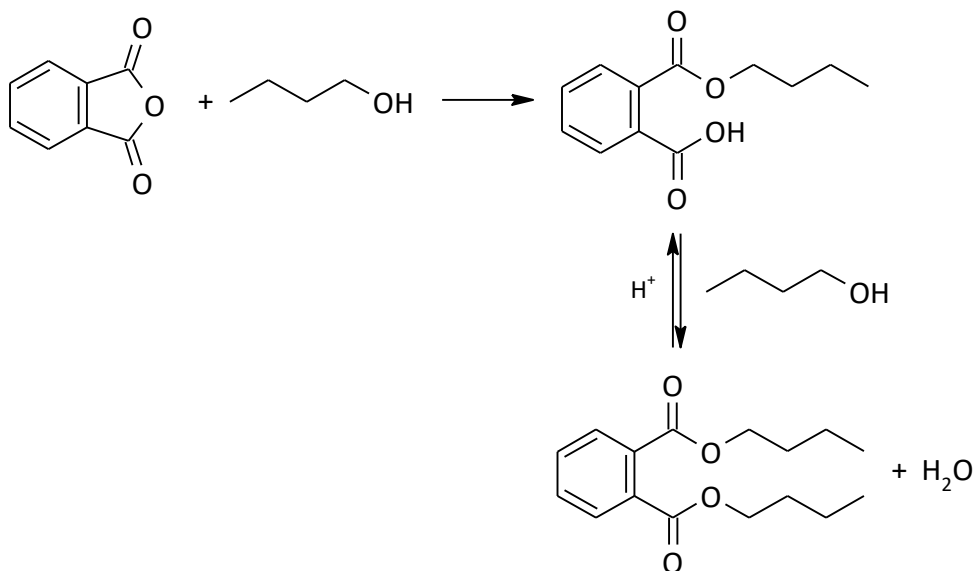


Octan etylu na skalę przemysłową otrzymuje się również w wyniku reakcji etylenu z kwasem octowym wobec silnie kwasowego katalizatora heterogenicznego ($\text{H}_4\text{SW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$) prowadzonej w fazie gazowej w temperaturze 170-200°C, pod ciśnieniem ok. 1 MPa (proces Avada).



Ćwiczenie 8

Otrzymywanie ftalanu dibutyłu



Odczynniki:

- bezwodnik ftalowy, 18,5g,
- butanol, 55g/69ml,
- stężony kwas siarkowy, 0,25ml,
- 5%-owy wodny roztwór węglanu sodu, 50ml,
- bezwodny siarczan magnezu,
- benzen, 50ml

Aparatura:

- kolba dwuszyjna okrągłodenna – 250 ml – 1 szt.,
- termometr ze szlifem 0-250°C – 1 szt.,
- kolumna Vigroux – 1 szt.,
- nasadka Deana Starka – 1 szt.,
- chłodnica zwrotna – 1 szt.,
- krystalizator 300 ml – 1 szt.,
- cylinder 100 ml – 2 szt.,
- cylinder 10 ml – 1 szt.,
- rozdzielacz z korkiem 500 ml – 1 szt.,
- lejek szklany – 1 szt.,
- pipeta 1 ml – 1 szt.,
- lejek nasypowy – 1 szt.,
- kolba stożkowa 300 ml – 1 szt.,
- zlewka 100 ml – 1 szt.,
- łyżeczka plastikowa – 1 szt.,
- kolba stożkowa – 1 szt.,
- korek szklany – 1 szt.

Wykonanie:**Część A:**

Do kolby reakcyjnej, zaopatrzonej w deflegmator, nasadkę Deana-Starka, chłodnicę zwrotną, termometr i płaszcz grzejny, wprowadzić 18,5 g bezwodnika ftalowego, 55 g butanolu, 0,25 ml stężonego kwasu siarkowego oraz kilka kawałków porcelanki. Mieszaninę reakcyjną ogrzać do wrzenia i utrzymywać łagodne wrzenie, tak aby ilość kondensatu wykraplającego się w chłodnicy zwrotnej wynosiła 1-2 krople na sekundę. Woda, tworząca się w procesie estryfikacji, oddestylowująca w postaci azeotropu z butanolem, stanowi dolną warstwę cieczy zbierającą się w separatorze. Koniec reakcji określa brak wydzielania wody z kondensatu oraz jej objętość zebrana w separatorze. W procesie powinno wydzielić się około 2,0 ml wody.

Po zakończeniu syntezy należy wyłączyć grzanie, mieszaninę reakcyjną schłodzić do temperatury pokojowej i przelać ją do rozdzielacza o poj. 500 ml, dodać 50 ml benzenu (**Uwaga 1**) i kolejno przemyć 50 ml 5% roztworu węgla sodu i 50 ml wody. Warstwę organiczną z obu ekstrakcji zlać do suchej kolby stożkowej i suszyć nad bezwodnym siarczanem magnezu do kolejnych ćwiczeń.

Uwaga:

1. Ten etap pracy należy, ze względu na toksyczność benzenu, prowadzić pod wyciągiem.

Część B

Aparatura:

- kolba okrągłodenna – 500 ml – 1 szt.,
- chłodnica Liebigha – 1 szt.,
- kolba stożkowa ze szlifem 100 ml – 6 szt.,
- kolba stożkowa 100ml – 4 szt.,
- termometr ze szlifem 0-250°C – 1 szt.,
- złącze redukcyjne,
- pipetka z gumką,
- chłodnica zwrotna – 4 szt.,
- cylinder 100 ml – 1 szt.,
- kolba ssawkowa 250 ml – 1 szt.,
- lejek Schotta – 1 szt.,
- zlewka 100 ml – 2 szt.,
- nasadka do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem – 1 szt.,
- lejek szklany – 1 szt.,
- pipeta 25 ml – 2 szt.,
- pipeta 5 ml – 1 szt.,

Zawartość kolby przesączyć do uprzednio zważonej na wadze technicznej kolby okrągłodennej ze szlifem, a następnie kolbę ponownie zważyć, po czym dodać kilka kawałków porcelanki i destylować z mieszaniny reakcyjnej wszystkie substancje wrzące do temperatury 150°C.

Pozostałość, stanowiącą wystarczająco czysty tereftalan dibutyli, schłodzić do temperatury 40-50°C, przelać do uprzednio zważonej na wadze technicznej kolbki, określić masę produktu, jego współczynnik załamania światła, a także liczbę kwasową i liczbę estrową. Obliczyć wydajność ftalanu dibutyli względem bezwodnika ftalowego oraz sporządzić bilans materiałowy procesu.

Analizy

Oznaczanie liczby kwasowej (LK)

Do kolby stożkowej o pojemności 100 ml odważyć na wadze analitycznej 0,2-0,3 g analizowanej substancji, a następnie dodać 5 ml acetonu (lub etanolu) oraz 3-4 krople wskaźnika – błękitu tymolowego. Próbkę miareczkować 0,1 M wodnym roztworem NaOH. Koniec miareczkowania określa się po zmianie zabarwienia z żółtej (w środowisku kwaśnym) na niebieską (w środowisku zasadowym). Równolegle należy oznaczyć ślepą próbę, miareczkując 5 ml rozpuszczalnika bez analizowanej substancji.

Liczbę kwasową (LK) obliczyć według wzoru (**Uwaga 1**):

$$LK = \frac{(V - V_{sl}) \cdot 0,1 \cdot 56,1}{m} \left[\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right]$$

gdzie:

V – objętość 0,1 M r-ru NaOH, zużytego na zmiareczkowanie analizowanej próbki,
 V_{sl} – objętość 0,1 M r-ru NaOH, zużytego na zmiareczkowanie ślepej próby,
 0,1 – stężenie r-ru NaOH,
 56,1 – masa molowa KOH,
 m – masa próbki.

Uwaga:

1. Pod pojęciem LK rozumie się liczbę miligramów KOH, potrzebną do zneutralizowania wolnych grup kwasowych, które zawarte są w 1 g analizowanej substancji. Ze względu na małą stabilność roztworów KOH w alkoholu etylowym do oznaczenia LK można użyć wodnych roztworów NaOH o tym samym stężeniu.

Oznaczanie liczby estrowej

Do kolby stożkowej ze szlifem o pojemności 100 ml naważyć na wadze analitycznej 0,2-0,3 g analizowanej substancji z dokładnością do 0,0002 g. Do kolby dodać 25 ml 0,1M wodnego roztworu KOH i 15 ml etanolu. Kolbę zaopatrzyć w chłodnicę powietrzną, umieścić w łaźni wodnej i utrzymywać próbkę w stanie wrzenia w ciągu 1 godziny. Po ochłodzeniu, miareczkować nadmiar zasady 0,1 M roztworem kwasu solnego wobec fenoloftaleiny. Równolegle wykonać ślepą próbę, miareczkując 25 ml 0,1M wodnego roztworu KOH i 15 ml etanolu.

Liczbę estrową (LEs) obliczyć według wzoru (**Uwaga 2**):

$$LEs = \frac{(V_{sl} - V) \cdot 0,1 \cdot 56,1}{m} - LK \left[\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right]$$

gdzie:

V – objętość 0,1 M r-ru HCl, zużytego na zmiareczkowanie analizowanej próbki,
 V_{sl} – objętość 0,1 M r-ru HCl, zużytego na zmiareczkowanie ślepej próby,
 0,1 – stężenie r-ru HCl
 56,1 – masa molowa KOH,
 m – masa próbki,
 LK – liczba kwasowa.

Uwaga:

2. Liczba estrowa jest to ilość miligramów KOH niezbędna do zmydlenia grup estrowych w 1 g analizowanej substancji. Obecność wolnych grup kwasowych w produkcie wymaga uwzględnienia, przy obliczeniu liczby estrowej, wartości liczby kwasowej.

Przygotowanie merytoryczne do zajęć obejmuje informacje dotyczące:

- 1. Podstaw teoretycznych reakcji estryfikacji.*
- 2. Technicznie ważnych procesów estryfikacji i zastosowania produktów.*
- 3. Destylacji azeotropowej.*
- 4. Charakterystyki fizyko-chemicznej substancji wykorzystywanych do przeprowadzenia ćwiczenia (reagentów i substancji pomocniczych) oraz produktów.*