

MARIA KULAWSKA, WIESŁAW ORGANEK

## ESTRYFIKACJA KWASU OKTANOWEGO ALKOHOLEM *n*-OKTYLOWYM W OBECNOŚCI KATALIZATORÓW ENZYMATYCZNYCH

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przeprowadzono syntezę oktanianów *n*-oktylowych w obecności dostępnych w handlu katalizatorów enzymatycznych, NOVOZYM 435 i LIPOZYM Mm. Stężenia tych katalizatorów zmieniano w zakresie od 0,313% mas. do 1,25% mas. Pomiary wykonano w zakresie zmian wartości początkowego stosunku molowego substratów, alkoholu *n*-oktylowego do kwasu oktanowego, 1/1, 3/1, 5/1. Temperaturę reakcji zmieniano w zakresie 313 K do 333 K. Wstępne pomiary wykazały możliwość syntezy estrów w stosunkowo niskiej temperaturze reakcji ok. 323 K, w porównaniu z syntezą w obecności klasycznych katalizatorów chemicznych.

*Słowa kluczowe:* alkohol *n*-oktylowy, estryfikacja, katalizatory enzymatyczne

Octyl octanoates were synthesized in the presence of commercially available enzymes NOVOZYM 435 i LIPOZYM Mm as catalysts in the range of concentration 0.313–1.25 of mass. %, at temperature 313–333 K, at initial mole substrate ratio (*n*-octyl alcohol to octanoic acid) 1/1, 3/1, 5/1. Preliminary experiments showed a possibility of synthesis of esters at relatively low reaction temperature of 323 K compared with the synthesis in the presence of classical chemicals.

*Keywords:* *n*-octyl alcohol, esterification, enzymatic catalysts

### 1. WPROWADZENIE

Estry kwasu oktanowego i różnych alkoholi mają bardzo szerokie zastosowanie; w przemyśle chemicznym (zwłaszcza farb i lakierów) jako rozpuszczalniki, w przemyśle tworzyw sztucznych jako plastyfikatory (zwłaszcza po ograniczeniu stosowania niektórych ftalanów w tym charakterze), w przemyśle spożywczym jako dodatki smakowe oraz w przemyśle kosmetycznym i perfumeryjnym jako składniki zapachowe [1]. Kwas oktanowy (nazwa zwyczajowa: kwas kaprylowy)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$  należy do kwasów tłuszczowych, które mogą tworzyć triglicerydy o średniej długości łańcucha węglowego. Jest związkiem naturalnie występującym

w przyrodzie; składnikiem masła, oleju palmowego z nasion, oleju kokosowego oraz mleka większości ssaków. Kwas oktanowy ma różnorodne zastosowania w medycynie i w medycynie naturalnej. Jest środkiem dezynfekcyjnym, antybakteryjnym, przeciwgrzybicznym.

Alkohol *n*-oktylowy (kaprylowy)  $C_8H_{17}OH$  jest szeroko stosowany w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i perfumeryjnym [1]. Jest produkowany na masową skalę jako prekursor zmiękczaczy tworzyw sztucznych. W przemyśle chemicznym ma zastosowanie jako środek przeciwpieniący oraz rozpuszczalnik w woskach, olejach i powłokach ochronnych.

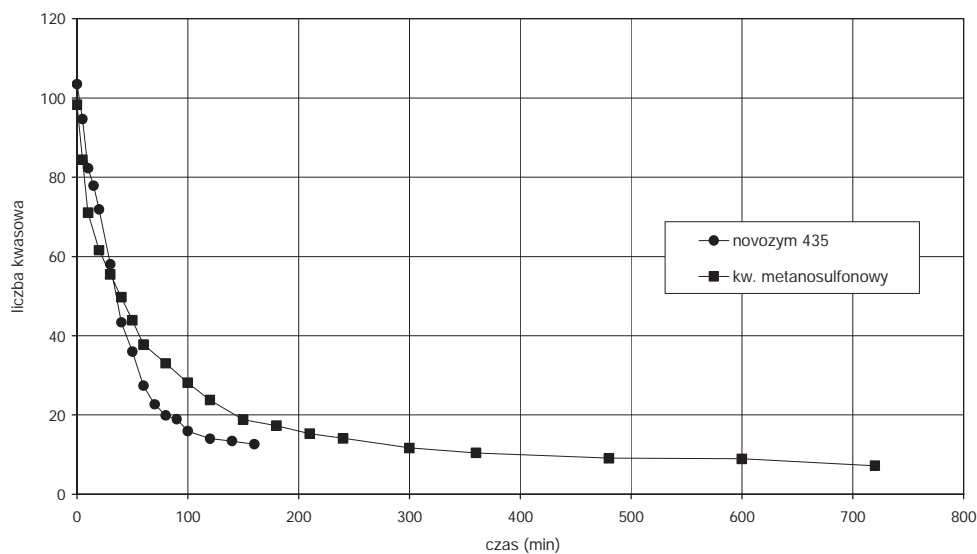
Od lat dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia problematyka wykorzystania enzymów jest coraz bardziej poszerzana i literatura jest bardzo obszerna. Poprzedzone to było intensywnym rozwojem badań w dziedzinie biochemii, co dało podstawy chemii klinicznej i wprowadziło użycie enzymów w diagnostyce medycznej. To z kolei spowodowało rosnące zainteresowanie zastosowaniem enzymów także w syntezie chemicznej. Jednak po zawężeniu poszukiwań literaturowych do enzymatycznej katalizy procesów estryfikacji, znaleziono już niewiele prac. Enzymy są naturalnymi katalizatorami, a więc z definicji przyjaznymi środowisku. Efektywne ich wykorzystanie wymaga dostosowania do wybranego procesu odpowiedniej grupy enzymów, o odpowiedniej strukturze, stabilnych i dostatecznie selektywnych w warunkach reakcji. W pracach Irimescu i in. [2], Lee i in. [3], Leszczak i Tran-Minh [4], czy Martínez i in. [5] nie podano, jakiego dokładnie typu jest użyty przez nich enzym. Yadav i Borkar [6] oraz Garcia i in. [7] zajmowali się procesami syntezy estrów, katalizowanymi lipazą. Esterazy wydają się rodziną enzymów szczególnie przydatną w procesach estryfikacji kwasów tłuszczowych lub ich hydrolizy. Jest to grupa enzymów z klasy hydrolaz, działających na wiązania kwasów karboksylowych; a w tej grupie najważniejsze są lipazy. Jednak Yadav i Lahti [8] oraz Huang i in. [9] w swoich badaniach stwierdzili, że kataliza enzymatyczna jest na tyle mało efektywna, że procesy estryfikacji trzeba wspomóc użyciem promieniowania mikrofalowego.

Celem pracy było otrzymanie oktanianów *n*-oktylowych w obecności dostępnych w handlu katalizatorów enzymatycznych, zawierających lipazę.

## 2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

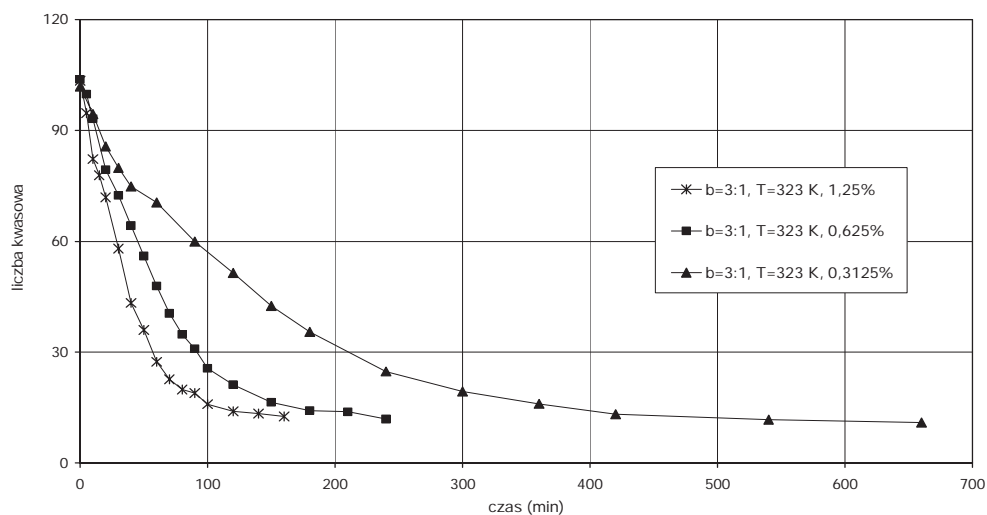
Zastosowane odczynniki: alkohol *n*-oktylowy; kwas oktanowy; kwas metanosulfonowy, katalizatory enzymatyczne NOVOZYM 435 i LIPOZYM Mm; wszystkie cz.d.a., produkcji Sigma-Aldrich.

Zasadniczym elementem instalacji doświadczalnej był termostatowany zbiornikowy periodyczny reaktor badawczy wyposażony w mieszadło magnetyczne, termometr i nasadkę z chłodnicą. Był to układ zamknięty. Alkohol podgrzewano, dodawano kwas oktanowy zmieszany z katalizatorem i podgrzewano do żądanej temperatury reakcji. W pierwszych eksperymentach zastosowano produkt handlowy



Rys. 1. Porównanie zmian liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego n-oktanołem wobec 1,25% mas. kwasu metanosulfonowego i Novozyemu 435.  $T=323\text{ K}$ ,  $b = 3:1$

Fig. 1. Comparison of changes in acid number during esterification of octanoic acid with n-octanol over 1,25 mass % of methane sulfonic acid and Novozym 435 catalysts



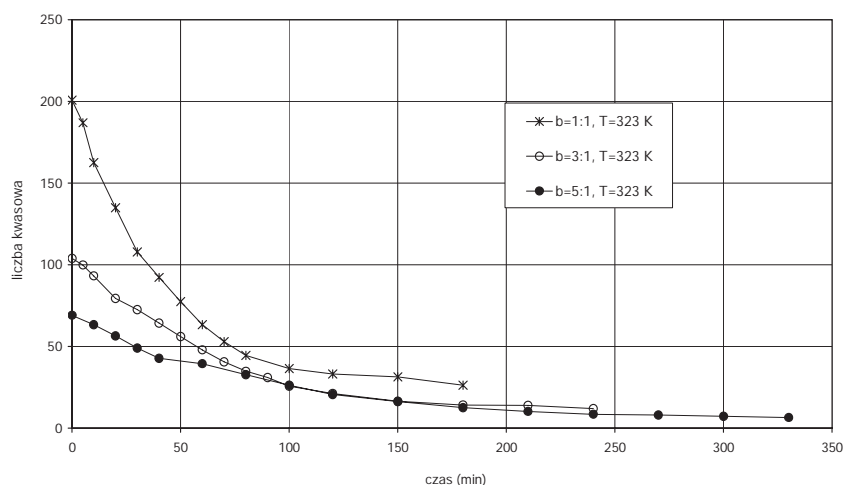
Rys. 2. Wpływ stężenia katalizatora na zmiany liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego n-oktanołem wobec Novozyemu 435

Fig. 2. Effect of catalyst concentration on course of acid number during esterification of octanoic acid with n-octanol over Novozym 435

NOVOZYM 435 (lipazę B uzyskaną z *Candida antarctica* osadzoną na żywicy akrylowej). Dla wstępnej oceny aktywności katalizatora wykonano syntezę oktanianu *n*-oktylowego w obecności kwasu metanosulfonowego, katalizatora stosowanego już uprzednio w reakcji z alkoholem 2-etyloheksylovym [10], lecz w temperaturze właściwej dla procesów enzymatycznych i porównano przebieg tych reakcji (rys. 1). Zmiany stężeń reagentów w przebiegu reakcji oznaczano analitycznie. W trakcie eksperymentów, w ustalonych odstępach czasu, pobierano próbki mieszaniny reakcyjnej i oznaczano w nich miareczkowo stężenie grup karboksylowych poprzez oznaczenie liczby kwasowej, tj. masy wodorotlenku potasu potrzebnej do zobojętnienia wolnych kwasów organicznych. Przebieg zmian liczby kwasowej podczas reakcji kwasu kaprylowego z *n*-oktanołem, w zależności od zmiennych parametrów, przedstawiono na wykresach (rys. 2-4).

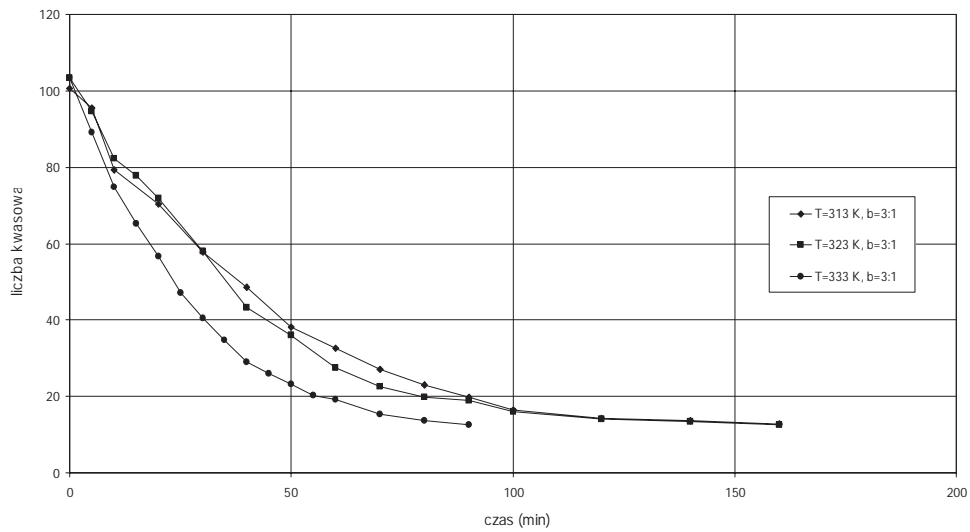
Dla wytypowanych syntez, przeprowadzonych przy jednakowym początkowym stosunku molowym substratów 3:1 oraz przy tym samym stężeniu 1,25% mas. katalizatora Novozym 435, wykonano analizę chromatograficzną składu mieszaniny poreakcyjnej. Zawartość wody w badanych próbkach oznaczono metodą miareczkowania elektrochemicznego Karla-Fischera.

W celu wyznaczenia zależności kinetycznych badano postęp estryfikacji w czasie w stałej temperaturze, w zależności od stosunku początkowych stężeń molowych substratów, alkoholu do kwasu oktanowego, zmieniając ten parametr w zakresie 1:1; 3:1; 5:1. Dla określenia wpływu temperatury wykonano doświadczenia w zakresie 313–333 K, przy stałym stosunku początkowych stężeń molowych substratów o wartości 3:1.



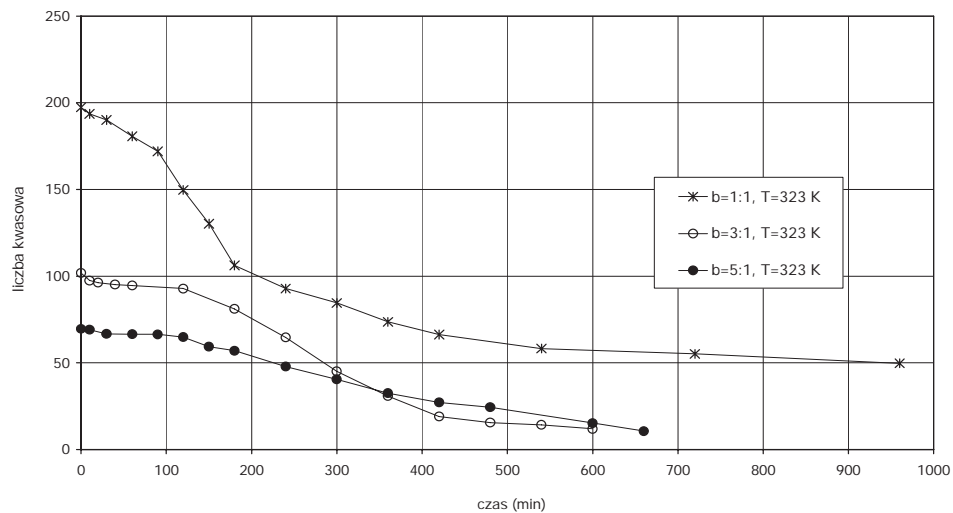
Rys. 3. Wpływ początkowego stosunku molowego substratów na przebieg liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas. Novozymu 435

Fig. 3. Effect of initial mole ratio of substrates on course of acid number during esterification of octanoic acid with *n*-octanol over 0.625 mass % Novozym 435



Rys. 4. Wpływ temperatury na przebieg liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego *n*-oktanołem wobec 1,25% mas. Novozymu 435

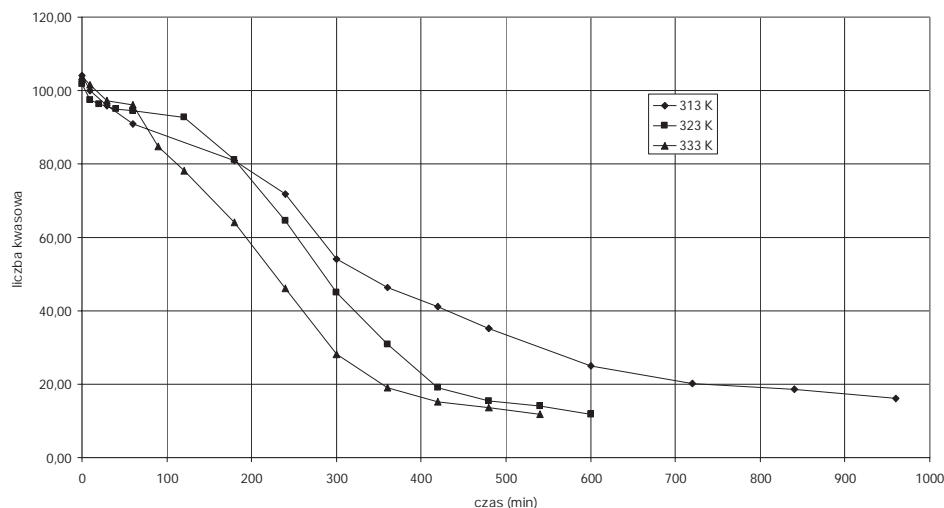
Fig. 4. Effect of temperature on course of acid number during esterification of octanoic acid with *n*-octanol over 1.25 mass % Novozym 435



Rys. 5. Przebieg liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas. Lipozymu Mm dla różnych wartości początkowego stosunku molowego substratów

Fig. 5. Course of acid number during esterification of octanoic acid with *n*-octanol over 0.625 mass % Lipozym Mm for various initial mole ratios of substrates

W następnym etapie badań przeprowadzono doświadczenia z zastosowaniem katalizatora enzymatycznego LIPOZYM Mm, tj. lipazy osadzonej na żywicy akrylowej uzyskanej z *Mucor miehei*. Zastosowano taką samą procedurę badań jak we wcześniejszych eksperymentach. Przebieg estryfikacji kwasu oktanowego alkoholem *n*-oktylowym w obecności katalizatora Lipozymu Mm przedstawiono na wykresach (rys. 5-6).



Rys. 6. Wpływ temperatury na przebieg liczby kwasowej w estryfikacji kwasu oktanowego *n*-oktanołem wobec 0,625% mas. Lipozymu Mm.  $b = 3:1$

Fig. 6. Effect of temperature on course of acid number during esterification of octanoic acid with *n*-octanol over 0.625 mass % of Lipozym Mm.  $b = 3:1$

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Przeprowadzono wstępne serie badań nad warunkami stosowania enzymów jako katalizatorów estryfikacji. Przedmiotem badań kinetycznych była synteza estrów *n*-oktylowych kwasu oktanowego. Jako katalizatory zastosowano dostępne w handlu NOVOZYM 435 i Lipozym Mm, lipazy unieruchomione na żywicy akrylowej. Znacznie krótszy czas reakcji zapewnia NOVOZYM 435. W przebadanym zakresie zmian parametrów reakcji korzystne są wartości: stężenie katalizatora 0,625% mas.; temperatura 323 K; początkowy stosunek molowy alkoholu do kwasu 3:1. Otrzymano czysty produkt, z nieznaczną domieszką produktów ubocznych.

Ze względu na liczne zastosowania estrów oktylowych kwasu oktanowego niezwykle potrzebne są badania nad parametrami ich syntezy, w szczególności wybór katalizatora. Wstępne wyniki eksperymentów są obiecujące; możliwość obniżenia

temperatury procesu do około 323 K pozwala na duże oszczędności energetyczne i materiałowe w konstrukcji aparatury.

## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE - REFERENCES

- [1] Różański H., Medycyna dawna i współczesna. <http://rozanski.li>
- [2] Irimescu R., Saito T., Kato K., 2004. Enzymatic kinetic resolution of primary alcohols by direct esterification in solvent-free system. *J. Mol. Catal. B.-Enzym.*, 27, 69-73.
- [3] Lee A., Chaibakhsh N., Basyaruddin M., Rahman A., Basri M., Tejo B.A., 2010. Optimized enzymatic synthesis of levulinate ester in solvent-free system. *Industrial Crops and Products*, 32, 246-251.
- [4] Leszczak J.P., Tran-Minh C., 1998. Optimized enzymatic synthesis of methyl benzoate in organic medium. Operating conditions and impact of different factors on kinetics. *Biotechnology and Bioengineering* 60, 3, 356-360.
- [5] Martínez M., Oliveros R., Aracil J., 2011. Synthesis of Biosurfactants: Enzymatic Esterification of Diglycerol and Oleic Acid. 1. Kinetic Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 6609-6614. [dx.doi.org/10.1021/ie102560b](https://doi.org/10.1021/ie102560b)
- [6] Yadav G.D., Borkar I.V., 2008. Kinetic modeling of immobilized lipase catalysis in synthesis of *n*-butyl levulinate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3358-3363.
- [7] Garcia T., Coteron A., Martinez M., Aracil J., 1996. *Chem. Eng. Sci.*, 51/11, 2841-2846.
- [8] Yadav G.D., Lahti P.S., 2006. Intensification of enzymatic synthesis of propylene glycol monolaurate from 1,2-propanediol and lauric acid under microwave irradiation: Kinetics of forward and reverse reactions. *Enzyme Microb. Tech.* 38, 814-820.
- [9] Huang W., Xia Y-M., Gao H., Fang Y-J., Wang Y., Fang Y., 2005. Enzymatic esterification between *n*-alcohol homologs and *n*-caprylic acid in non-aqueous medium under microwave irradiation. *J. Mol. Catal. B.-Enzym.*, 35, 113-116.
- [10] Kulawska M., Organek M., Organek W., 2014. Badania kinetyczne estryfikacji kwasu kaprylowego alkoholem *izo*oktylowym. *Przem. Chem.*, 93/6, 1016-1019.

MARIA KULAWSKA, WIESŁAW ORGANEK

ESTERIFICATION OF OCTANOIC ACID WITH *n*-OCTYL ALCOHOL OVER ENZYMATIC CATALYSTS

Preliminary experiments concerning potentiality of use of enzymes in reaction of octanoic acid with *n*-octyl alcohol have been conducted. Commercially available NOVOZYM 435 and Lipozym Mm are used in the reaction as catalysts. They are lipases immobilized on acrylic resin. Range of changed parameters are: temperature 313–333 K; initial mole ratio of substrates (alcohol to acid) 1/1, 3/1, 5/1; catalyst concentration 0.313–1.25 mass %. The product obtained contained only small amounts of undesired substances. The experiments showed a possibility of synthesis of octyl esters in the presence of enzymes at relatively low reaction temperature of 323 K compared with the synthesis in the presence of classical chemicals. The reaction in the presence of NOVOZYM 435 proceeded distinctly faster than over Lipozym Mm. Reaction parameters chosen to further investigations are: temperature 323 K, initial mole ratio of *n*-octyl alcohol to octanoic acid 3/1, catalyst concentration 0.625 mass %.

**Received: 20.10.2016 r.**

**Accepted: 16.11.2016 r.**