



Agnieszka HOBZDA

Katedra Technologii Chemicznej
Organicznej i Petrochemii,
Wydział Chemiczny, Politechnika
Śląska, Gliwice



Agnieszka SIEWNIAK

Katedra Technologii Chemicznej
Organicznej i Petrochemii,
Wydział Chemiczny,
Politechnika Śląska, Gliwice,
agnieszka.siewniak@polsl.pl

Estry o znaczeniu przemysłowym

Industrially significant esters



DOI: 10.15199/4.2024.3.2

Estry znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. W branży biopaliwowej są kluczowym składnikiem biodiesla. W kosmetyce pełnią rolę emolientów, emulgatorów oraz substancji zapachowych. W farmacji estry stosowane są jako składniki leków i suplementów diety, a w przemyśle spożywczym jako barwniki czy substancje aromatyzujące. W ramach przeglądu omówione zostały różne metody otrzymywania estrów oraz ich zastosowania w wybranych branżach przemysłowych.

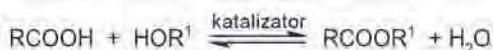
Słowa kluczowe: estry, estryfikacja, emulgatory, biodiesel, plastyfikatory, smary syntetyczne

Esters are used in various branches of industry. In the biofuel industry, they are a key component of biodiesel. In cosmetics, they serve as emollients, emulsifiers, and fragrance ingredients. In pharmaceuticals, esters are used as components in drugs and dietary supplements, while in the food industry, they are used as colorants and flavoring agents. This review discusses different methods of ester production and their applications in selected industrial sectors.

Keywords: esters, esterification, emulsifiers, biodiesel, plasticizers, synthetic lubricants

Wstęp

Estry należą do jednych z najważniejszych związków organicznych, których produkcja i zastosowanie odgrywają kluczową rolę w przemyśle chemicznym. Związki te są dobrze znane i szeroko stosowane, m.in. w produkcji rozpuszczalników, plastyfikatorów, środków powierzchniowo czynnych, substancji zapachowych, biodiesla, kosmetyków, farmaceutyków, monomerów, smarów syntetycznych. Podstawowy proces otrzymywania estrów to estryfikacja, która polega na reakcji alkoholu z kwasem karboksylowym, w obecności katalizatora. Jako produkt otrzymuje się odpowiedni ester oraz wodę (rys. 1).



Rys. 1. Ogólny schemat estryfikacji.

Spośród wielu innych metod otrzymywania estrów można wymienić: reakcję halogenków kwasowych lub bezwodników kwasowych z alkoholami, transestryfikację, karbonylowanie olefin w obecności alkoholi, kondensację aldehydów, estryfikację Steglicha czy reakcję Mitsunobu [1-3].

Wybrane metody otrzymywania estrów

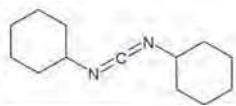
Estryfikacja Fischera to reakcja, w której wrzący alkohol, najczęściej pierwszo- lub drugorzędowy, reaguje z wrzącym kwasem karboksylowym w obecności homogenicznego katalizatora o odczynie kwasowym, np.: kwasu siarkowego(VI), kwasu *p*-toluenosulfonowego [1-3]. Przy wykorzystaniu katalizatorów kwasowych oprócz głównej wiodącej reakcji mogą biec reakcje uboczne, dodatkowo może nastąpić korozja aparatury, a otrzymane produkty często trzeba poddać skomplikowanemu procesowi izolacji, co postrzega się jako wadę procesu. Dlatego w swojej pracy Halligudi i współpracownicy wykorzystali inne związki – ciecz jonowe, które stanowią

bardziej ekologiczne środowisko reakcji, gdyż pełnią podwójną rolę katalizatora i rozpuszczalnika. Zastosowanie cieczy jonowych jako medium reakcyjnego może efektywnie rozwiązać problem emisji rozpuszczalników oraz problem recyklingu katalizatorów. Naukowcy w swojej pracy użyli cieczy jonowej zawierającej kationy organiczne oparte na 1-metyloimidazolu i 1-butylo-3-metyloimidazolu [bmim] oraz aniony nieorganiczne, takie jak BF_4^- , PF_6^- , oraz anion pochodzący od kwasu *p*-toluenosulfonowego (PTSA^-), do estryfikacji kwasu octowego alkoholem benzylovym. Wszystkie cieczki jonowe pozwoliły uzyskać wysoką konwersję alkoholu i doskonałą selektywność procesu. Najlepsze rezultaty osiągnięto przy użyciu [bmim]PTSA jako katalizatora, uzyskując 100% konwersję i 100% selektywność w ciągu 2 godzin [4].

Estryfikacja enzymatyczna jest metodą zorientowaną na łagodne warunki z uzyskaniem produktów o jak najlepszej jakości i czystości, w obecności enzymów jako katalizatorów. Enzymy łatwo można uzyskać z mikroorganizmów, a najczęściej wykorzystywaną grupą są lipazy. Biokataliza staje się alternatywą dla klasycznych metod katalitycznych, umożliwiającą poprawę jakości produktu dzięki swojej wyjątkowej selektywności, specyficzności oraz łagodnym warunkom reakcji, w których enzymy mogą efektywnie działać. Dlatego też ich użycie jako katalizatorów wpisuje się w zasady zielonej chemii. Jednakże, wysokie koszty biokatalizatorów oraz czasami ich niższa aktywność w porównaniu do katalizatorów chemicznych stanowią istotne wyzwania. Enzymy są również bardziej wrażliwe na zmiany temperatury, co negatywnie wpływa na efektywność procesu. Wykorzystywane enzymy mogą występować zarówno w formie immobilizowanej, jak i wolnej. Z jednej strony immobilizacja enzymu umożliwia łatwiejsze oddzielenie katalizatora od powstałego produktu oraz wpływa na zwiększenie jego stabilności, a z drugiej strony często obserwuje się obniżenie jego aktywności. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie wspomagania ultradźwiękami [5,6]. Rodrigues i współpracownicy przeprowadzili badania nad estryfikacją kwasu octowego butanolem, w której jako katalizator użyto immobilizowaną lipazę

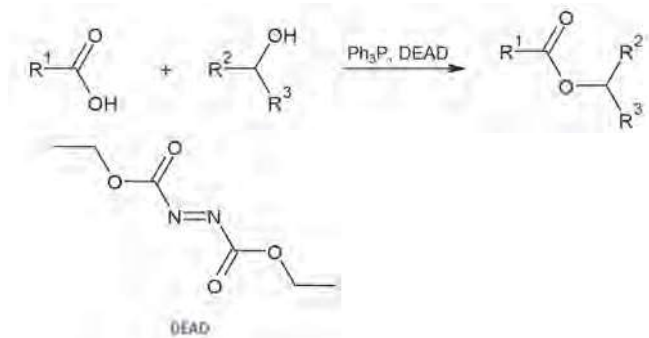
B z *Candida antarctica* (Novozym 435), a rozpuszczalnikiem był *n*-heksan. Wykazano, że użycie immobilizowanego enzymu zwiększa jego stabilność w obecności wysokiego stężenia kwasu, a ultradźwięki pozwalają na skrócenie czasu reakcji. W czasie 2 h trwania procesu uzyskano ok. 95% wydajność estru. Ponadto wykazano, że immobilizowany enzym można wielokrotnie używać; przy czym zachowuje on około 70% swojej początkowej aktywności po 14 cyklach reakcji, bez dodatkowej obróbki [6].

Szczególną odmianą jest estryfikacja Steglicha. Wykorzystuje się w niej dicykloalkilkarbodiimidy, np. *N,N'*-dicykloheksylokarbodiimid (DCC) (rys. 2), jako reagenty sprzęgające. Aktywują kwas karboksylowy, z którymi tworzą one związek pośredni wykazujący reaktywność porównywalną do odpowiadającego mu bezwodnika kwasowego. Następnie aktywowany kwas karboksylowy reaguje z alkoholem. Proces przebiega w łagodnych warunkach, często w temperaturze pokojowej i przy neutralnym pH, co umożliwia syntezę estrów z podstawnikami o zawadzie sterycznej np. *tert*-butylowym, które mogłyby ulec eliminacji w warunkach estryfikacji Fischera. Proces ten wymaga katalitycznych ilości 4-dimetyloaminopirydy (DMAP), która dzięki swojej większej nukleofilowości w porównaniu do alkoholu, przyspiesza reakcję i zwiększa wydajność. Co ciekawe, użycie DCC jako środka aktywującego, pomimo efektywności w tworzeniu estru, jest kwestionowane. Jako substancja drażniąca, DCC może powodować uszkodzenia narządów i jest klasyfikowany jako alergen, co wymaga zachowania szczególnych środków ostrożności podczas jego użycia [7,8].



Rys. 2. *N,N'*-dicykloheksylokarbodiimid

Inną odmianą estryfikacji jest reakcja Mitsunobu. Umożliwia ona syntezę estrów z kwasów karboksylowych i alkoholi przy użyciu trifenylfosfiny i azodikarboksylanu dietylu (DEAD) (rys. 3). Reakcja ta zazwyczaj przebiega w łagodnych, neutralnych warunkach, co umożliwia jej zastosowanie w syntezie i transformacji różnych klas naturalnych produktów [9,10].



Rys. 3. Reakcja Mitsunobu prowadząca do estrów.

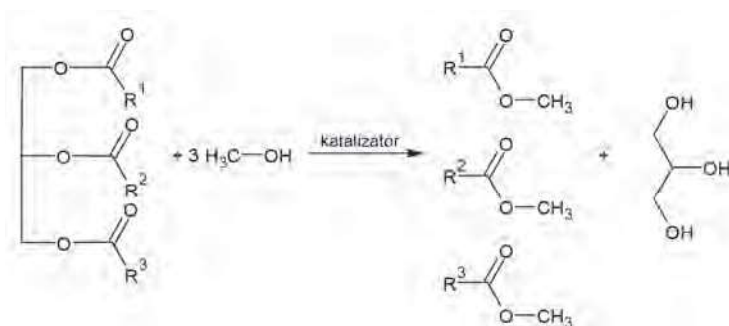
Estry można również otrzymać w reakcji bezwodników kwasowych lub halogenków kwasowych z alkoholami. Halogenki kwasowe wykazują największą reaktywność spośród pochodnych kwasów

Tabela 1. Zestawienie wybranych metod otrzymywania estrów

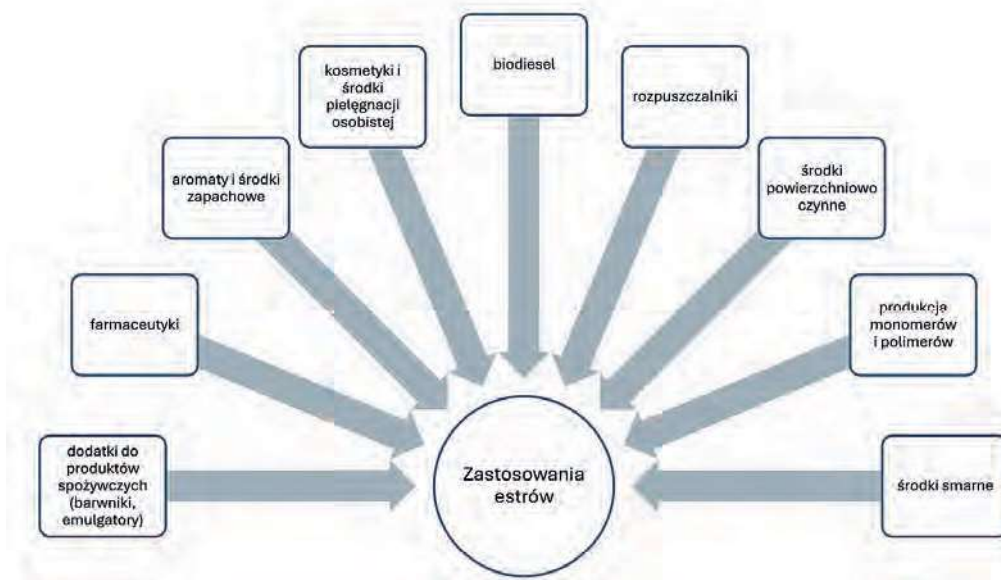
Typ reakcji	Substraty	Typowe katalizatory	Parametry reakcji
Estryfikacja Fischera	kwas karboksylowy, alkohol,	Kwasy: Lewisa, siarkowy(VI), <i>p</i> -toluenosulfonowy	6 – 10 h 60 – 110°C
Estryfikacja Steglicha	Kwas karboksylowy, alkohol, reagent pomocniczy-karbodiimid (np. DCC)	Katalizatory zasadowe: DMAP –4-Dimetyloaminopirydyna	Łagodne warunki, temperatura pokojowa, pH = ok. 7
Reakcja Mitsunobu	Kwasy karboksylowe, alkohol	Katalizatory zasadowe m.in.: trifenylfosfina i DEAD	Łagodne, neutralne warunki
Acylowanie bezwodnikami kwasowymi	bezwodnik kwasowy i alkohol	Katalizatory zasadowe, np. NaOH czy pirydyna	Bezwodne środowisko podwyższona temperatura
Acylowanie halogenkami kwasowymi	Halogenki kwasowe i alkohol		środowisko bezwodne i niska temperatura
Estryfikacja enzymatyczna	Krótkołańcuchowe alkohole, kwasy karboksylowe	Enzymy m.in. lipazy	Ok. 2h 30 – 60°C
Transestryfikacja	Ester, krótkołańcuchowe alkohole	Kwasy i zasady	Łagodne warunki, stosunkowo niska temperatura

karboksylowych. Proces syntezy estrów z ich udziałem przebiega szybko w temperaturze pokojowej; towarzyszy temu intensywne wydzielanie gazowego HCl. Aby uniknąć hydrolizy chlorku kwasowego, reakcję prowadzi się w środowisku bezwodnym i niskiej temperaturze. Bezwodniki kwasowe, nieco mniej reaktywne niż halogenki, również wymagają bezwodnego środowiska. Jednak często stosuje się tu podwyższoną temperaturę. Metoda ta jest mniej wydajna atomowo, ponieważ do estru wprowadza się tylko jedną grupę acylową pochodzącą od bezwodnika, przez co jest głównie używana do estryfikacji drogich alkoholi tanimi bezwodnikami, takimi jak bezwodnik octowy. Najczęściej procesy te przeprowadzi się wobec zasad: NaOH (procedura Schotten-Baumana) czy pirydyna, w celu wiązania powstających kwasów: kwasu karboksylowego w przypadku użycia bezwodnika kwasowego i halogenowodoru, kiedy wykorzystuje się halogenki kwasowe [1-3].

Kolejną metodą otrzymywania estrów jest transestryfikacja, która polega na rozszczepieniu estru poprzez alkohol. Najczęściej używa się metanolu lub etanolu, z uwagi na ich niski koszt oraz korzystne właściwości fizyczne i chemiczne. Przemysłowym przykładem jest transestryfikacja triacylogliceroli (rys. 4). W efekcie uzyskiwane w wyniku transestryfikacji estry metylowe kwasów tłuszczowych, znane jako biodiesel, są wykorzystywane jako alternatywne paliwo do silników diesla [11]. Reakcja ta może być przyspieszona przez katalizatory homogeniczne, jak również heterogeniczne. Do katalizatorów homogenicznych zaliczają się zasady, jak i kwasy. W przypadku katalizatorów zasadowych najczęściej stosowane są NaOH, KOH oraz alkoholany sodu i potasu. Z kolei kwas siarkowy, kwas sulfonowy i kwas solny są powszechnie używane jako katalizatory kwasowe. Przykładem katalizatorów heterogenicznych mogą być żywice jonowymienne. Transestryfikacja olejów roślinnych katalizo-



Rys. 4. Transestryfikacja triacylogliceroli alkoholem.



Rys. 5. Zastosowania estrów.

wana z wykorzystaniem związków alkalicznych przebiega zazwyczaj szybciej niż reakcje katalizowane kwasem [12].

Estry o znaczeniu przemysłowym

We współczesnym świecie estry wytwarzane są w celu wykorzystania ich w różnych gałęziach przemysłu jako gotowy produkt, a także jako półprodukt podlegający dalszym modyfikacjom. Typowe kierunki zastosowań estrów przedstawiono na rys. 5.

Przykładami estrów otrzymywanych na skalę przemysłową są estry wykorzystywane jako alternatywne paliwo – biodiesel. Produkt ten cieszy się coraz to większym zainteresowaniem, aczkolwiek można się spotkać z wieloma kontrowersjami związanymi z jego produkcją. Biodiesel to estry długołańcuchowych kwasów tłuszczowych otrzymywane z surowców odnawialnych: olejów roślinnych czy tłuszczów zwierzęcych, a także z biomasy zawierającej triglicerydy np. z mikroalg. Oleje lub tłuszcze poddaje się transestryfikacji alkoholami monohydroksylowymi w obecności katalizatora [13]. Uważa się, że otrzymywanie paliw z biomasy przebiega ze zmniejszoną emisją zanieczyszczeń takich jak ditlenek węgla, związki siarki czy cząstki stałych, w porównaniu do paliw ze źródeł kopalnych, co wpływa na ogólną lepszą jakość powietrza. Ma to miejsce tylko w przypadku, gdy biomasa jest w 100% odnawialna, oraz gdy wykorzystana do biopaliw biomasa zaabsorbuje taką samą ilość CO_2 , która jest emitowana podczas ich spalania. Jednak warunek ten nie zawsze jest spełniony, a wtedy masowa produkcja biopaliw może spowodować nawet wzrost efektu cieplarnianego; może się do tego przyczyniać np. karczowanie dużej ilości terenów zalesionych w celu uzyskania biomasy. Istotnym problemem jest także wykorzystanie upraw pod surowce do wytwarzania biopaliwa, zamiast wykorzystania ich do produkcji żywności [14]. Biodiesel, który może być stosowany w silniku z zapłonem samoczynnym z modyfikacjami lub bez, w mieszankach z olejem napędowym lub jako czyste paliwo może być dobrym rozwiązaniem jako zamiennik lub dodatek do paliw. Jednak gdy nie zachowa się pewnych zasad i biopaliwa nie będą produkowane w sposób zrównoważony, to nie będzie korzystne zarówno dla środowiska, jak i dla ludzi.

Kolejnym przykładem estrów przemysłowych mogą być estry fitosteroli. Mają one wiele korzystnych właściwości, m.in. zdolność do obniżania poziomu cholesterolu we krwi, działanie przeciwutleniające, a nawet przeciwnowotworowe [15]. Niestety ich rozpowszechnienie, na przykład w przemyśle spożywczym, jest ograniczone niską selektywnością procesu estryfikacji, podczas którego powstają produkty uboczne w wyniku reakcji odwadniania steroli w wysokich temperaturach. Metoda enzymatyczna otrzymywania estrów fitosteroli prowadzona jest w łagodniejszych warunkach i jest bardziej przyjazna dla środowiska niż chemiczna, jednak jej zastosowanie przemysłowe ograniczone jest małą efektywnością i dużymi kosztami. Dlatego częściej wykorzystuje się

procesy z użyciem katalizatorów chemicznych. W celu zwiększenia selektywności oraz wydajności syntezy estrów fitosteroli i zminimalizowania powstawania produktów ubocznych, w badaniach wykorzystano jako katalizator rozpuszczalnik głęboko eutektyczny (DES, ang. deep eutectic solvent), który jest biodegradowalny, ekologiczny i nietoksyczny. DES otrzymano z połączenia chlorku choline (ChCl) – pełniącego funkcję akceptora wiązań wodorowych i monohydratu kwasu *p*-toluenosulfonowego (PTSA) – jako donora wiązań wodorowych, w stosunku molowym 1:3. Jako substraty wybrano fitosterole sosnowe i kwasy: mirystynowy, laurynowy, palmitynowy, stearynowy i oleinowy. Zoptymalizowano czas reakcji (3 h) i temperaturę (120°C) uzyskując wydajność estrów sięgającą 94% [16].

Obecnie większość produkowanych plastifikatorów bazuje na estrach ftalanowych, które nie są trwałe w produktach polimerowych (gdzie poprawiają ich plastyczność) i w wyniku działania czynników środowiskowych mogą przenikać do otoczenia, co prowadzi do zanieczyszczenia powietrza, wody, żywności i gleby. Z powodu takich zagrożeń wprowadzono ograniczenia związane z zastosowaniem tych estrów w opakowaniach czy zabawkach dla dzieci. Alternatywą są estry kwasu cytrynowego, które mają lepsze właściwości takie jak: odporność na czynniki atmosferyczne (temperaturę, światło), niską toksyczność. Ponadto surowce, z których produkty te są wytwarzane, są zasobami odnawialnymi. Początkowo, jako katalizator do syntezy estrów wykorzystywany był stężony kwas siarkowy. Jednak mimo niskich kosztów czy łagodnych warunków reakcji, w procesie tym powstają produkty uboczne, a także duże ilości odpadów, które następnie trudno zneutralizować, co wiąże się z zanieczyszczeniem środowiska. W celu zastąpienia nieekologicznego procesu z zastosowaniem kwasu siarkowego przeprowadzane są liczne badania sprawdzające wpływ różnych katalizatorów, bardziej przyjaznych dla środowiska pozwalających na otrzymanie wysokich wydajności produktu. Przykładem mogą być stałe superkwasy, heteropolikwasy, ciecze jonowe czy sole nieorganiczne [17]. Estry kwasu cytrynowego produkowane na skalę przemysłową to cytrynian trietylowy (TEC) i cytrynian tributylowy (TBC). Produkcja tych estrów prowadzona jest poprzez estryfikację kwasu cytrynowego odpowiednim alkoholem w nadmiarze. Do estryfikacji używa się tu bezwodnego kwasu cytrynowego, który otrzymuje się w wyniku wieloetapowego procesu, na który składa się filtracja, krystalizacja, wymiana jonowa oraz operacje

zateżenia i suszenia, co sprawia, że proces jest energochłonny i wiąże się z dużymi kosztami. Zaproponowano innowacyjną metodę, która minimalizuje etapy oczyszczania, wykorzystując cytrynian wapnia jako surowiec. Proces ten, określany jako jednoczesne zakwaszanie i estryfikacja, odbywa się w środowisku odpowiedniego alkoholu, gdzie kwas cytrynowy pod wpływem kwasu siarkowego uwalnia się i jednocześnie ulega estryfikacji. Ta nowa metoda pozwala na uproszczenie procesu produkcji TBC również poprzez tworzenie się siarczanu wapnia, który wspomaga usuwanie wody, co z kolei ułatwia oddzielanie estrów. Wykorzystanie cytrynianu wapnia jest postrzegane jako realna opcja dla wytworzenia cytrynianów przy zmniejszonych kosztach. Kolejną opcją otrzymania pożądanego produktu z korzystnymi parametrami reakcji jest wykorzystanie destylacji reaktywnej, dzięki której uzyskano 100% konwersję kwasu cytrynowego, a selektywność w kierunku TBC wynosiła ponad 90% [18,19].

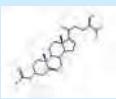
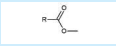
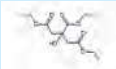
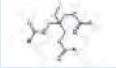
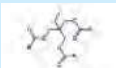
Przykładem estrów przemysłowych są estry polioli (POE). POE są cenionymi i wydajnymi syntetycznymi olejami smarowymi (SLO) ze względu na ich doskonałą stabilność termiczną, odpowiednią lepkość oraz zdolność do biodegradacji. Można otrzymać je za pomocą estryfikacji kwasów karboksylowych alkoholami wielohydrosylowymi z dodatkiem katalizatorów kwasowych (homogenicznych, jak i heterogenicznych). Katalizatory heterogeniczne znalazły się w centrum zainteresowania, szczególnie wydajny katalizator zeolityowy ZSM-5 z rozwiniętą strukturą, wzbogacony o metale przejściowe (Zr, Cu czy Fe) umożliwiające zwiększenie właściwości kwasowych, co pozytywnie wpływa na przebieg reakcji. Katalizator, który osiągnął najlepszą aktywność katalityczną to Zr-ZSM-5-st – jest to ZSM-5 poddany działaniu pary wodnej. Uzyskano z jego użyciem ester z 2-etylo-2-(hydroksymetylo)propan-1,3-diolu i kwasu *n*-kaprylowego, z wydajnością na poziomie 94% po 5 h ogrzewania reagentów w temperaturze 160°C. Otrzymany produkt – syntetyczny olej smarny posiada szerokie zastosowania w olejach hydraulicznych, smarach przekładniowych, olejach kompresorowych, dzięki właściwościom takim jak stabilność w środowisku utleniającym, bardzo dobra od-

porność temperaturowa, odpowiednia lepkość, co sprawia, że są odporne na degradację przy pracach w wysokich temperaturach i pod ciśnieniem, mają też dobrą odporność przed utlenianiem [20].

Estry sorbitanu należą do niejonowych środków powierzchniowo czynnych o bardzo szerokim zastosowaniu, od dodatków do kosmetyków, leków, w produkcji tworzyw sztucznych aż do dodatków do olejów smarnych czy betonów. Estry te, np. produkowane w firmie PCC (produkty o nawach: Chemax 7155, Maxlube SMO czy ROKwin 80), są stosowane jako emulgatory, lubrykanty, solubilizatory. Ich rola polega na poprawieniu konsystencji i stabilności. Jako emulgatory łączą fazę wodną i olejową, które bez ich dodatków rozwarstwiają się. Estry sorbitanu syntezowane są z sorbitanu (cyklicznej formy sorbitolu – alkoholu cukrowego) oraz najczęściej z kwasów tłuszczowych. Wykorzystuje się również polisorbaty – oksyetylowane estry sorbitanu i kwasów tłuszczowych. W tym przypadku, w pierwszym etapie otrzymania polisorbatu, sorbitan poddaje się etoksylovaniu a następnie estryfikacji odpowiednimi kwasami tłuszczowymi. Polisorbate 80 – etoksylovany monooleinian sorbitanu, pełnił funkcję emulgatora w szczepionce Janssen przeciw COVID-19. Estryfikacja sorbitanu innymi kwasami umożliwia otrzymanie produktów wykorzystywanych w preparatach do skutecznego dostarczania leków, dzięki wysokiej biokompatybilności i niskiej toksyczności [21,22].

Przeprowadzono także badania, które mają na celu zsyntezowanie polimeru na bazie poliamidu 6 za pomocą polimeryzacji oraz reakcji transestryfikacji. Sam proces polimeryzacji kaprolaktamu ogranicza możliwości modyfikacji kopolimeru poliamidu 6, poprzez fakt, iż stechiometria wobec grup aminowych, jak i karboksylowych musi zostać zrównoważona. Dlatego opracowano nową strategię, w której w pierwszym etapie przeprowadza się polimeryzację hydrolytyczną kaprolaktamu wykorzystując kwas adypinowy lub inne kwasy dikarboksylowe jako tzw. środki blokujące, w różnych proporcjach molowych do kaprolaktamu, uzyskując w ten sposób prepolimer poliamidu 6 z końcowymi grupami karboksylowymi. Następnie zachodzi proces estryfikacji glikolem etylenowym, a na zakończenie

Tabela 2. Zestawienie wybranych nowatorskich estrów przemysłowych

Nazwa estru	Rozpuszczalnik/ katalizator	Typ estryfikacji	Zastosowania	Przykłady firm i/lub produktów firmowych	Literatura
Estry fitosteroli, np. 	Różnorodne katalizatory: kwasowe, zasadowe, enzymatyczne, DES np. CHCl ₃ + PTSA	Głównie chemiczna, może być enzyma- tyczna	Obniżanie poziomu cho- lesterolu we krwi, przeciw- utleniacz, leczenie chorób nowotworowych	Enzymocore i Archer Daniels Midland (ADM)	[15]
Biodiesel 	Zasadowe katalizatory heterogeniczne	Transestryfikacja olejów roślinnych lub tłuszczów zwierzęcych metanolem	Alternatywne paliwo; paliwo do silników Diesla, generato- ry prądu	Chevron Renewable En- ergy Group, Poet, Orlen Południe	[24, 31]
Estry cytrynianowe, np. 	Stężony kwas siarkowy, obecnie bardziej zielone katalizatory: ciecze jono- we, heteropolikwasy	Bezpośrednia lub destylacja reaktywna	Plastyfikatory; pełnią funkcje stabilizujące i emulgacyjne w tabletkach czy produktach do pielęgnacji	Hallstar – UNIPLEX™ 84	[18,19]
Estry polioliowe, np. 	Katalizatory kwasowe (homogeniczne lub hete- rogeniczne)	Bezpośrednia	Syntetyczne oleje smarowe, do silników samocho- dowych, przemysł lotniczy,	Mobil (ExxonMobil), Shell	[20]
Estry sorbitanu lub estry polietoksororbitanu kwasów tłuszczowych, np. 	Różne rodzaje katalizatorów np. kwasowe	Bezpośrednia	Środki powierzchniowo czynne, dodatki do leków i żywności, a także kosme- tyków	PCC – ROKwinol 20PF, ROKwin 80	[21,22]

procesu poprzez transestryfikację otrzymuje się długolącuchowy polimer na bazie poliamidu 6. Strategia ta umożliwia modyfikowanie polimeru, a dodatkowo zmieniając środki blokujące można uzyskać różne funkcje użytkowe. Powstający polimer na bazie poliamidu 6 ma niską zawartość oligomerów, dzięki czemu może być przetwarzany bezpośrednio bez ekstrakcji hydrotermalnej, co zmniejsza ilość zużywanej energii w porównaniu do innych metod kopolimeryzacji [23].

Przedstawione przykłady obrazują szerokie zastosowania estrów. Dlatego istotne są prace i badania, dzięki którym otrzymywane estry mogą być uzyskane bardziej ekologicznie i w jeszcze większym stopniu rozszerzać obszary, w których mogą zostać wykorzystane.

Podsumowanie

Estry są stosowane w wielu gałęziach przemysłu. Procesy ich wytwarzania są nieustannie udoskonalane, aby umożliwić jak najszersze zastosowanie tych produktów. Estry spotyka się na co dzień, m.in. w paliwach do samochodów, smarach czy plastifikatorach stosowanych w tworzywach sztucznych, w dodatkach do kosmetyków, perfum i wielu innych produktach. Związki te, coraz częściej wytwarzane są w zgodzie z zasadami zielonej chemii czy narzędziami, normami, takimi jak LCA [25, 26], dzięki którym firmy i ich technologie mogą jak najlepiej wykorzystać dostępne zasoby i uzyskać estry w sposób ekologiczny, przyjazny dla otoczenia, człowieka i zwierząt. Firmy chemiczne, które korzystają z tych reguł to m.in. Pfizer [27], Newlight Technologies [28], Covestro AG [29], Stepan [30]. Prawdą jest, że jest to zmuszony i skomplikowany proces, jednak świadomość ekologiczna społeczeństwa stale rośnie. Istotne są nawet drobne zmiany, ponieważ każda z nich przyczynia się do wspólnego dobra.

Agnieszka HOBZDA. Jest studentką I stopnia studiów na kierunku Technologia chemiczna na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jej głównym obszarem zainteresowań jest technologia organiczna.

Dr inż. Agnieszka SIEWNIAK ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach. W 2007 r. uzyskała stopień doktora nauk technicznych. Obecnie jest adiunktem w Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Specjalność – inżynieria chemiczna.

Otrzymano: 02.12.2024
Zaakceptowano: 17.12.2024

Zrecenzowano: 10.12.2024
Opublikowano: 31.12.2024

BIBLIOGRAFIA:

- [1] J. Otera, J. Nishikido, Esterification: Methods, Reactions, and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [2] ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [3] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., Weinheim, 2012.
- [4] T. Joseph, S. Sahoo, S.B. Halligudi, Bronsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 234, 2005, 107-110.
- [5] A. B. Martins, M. F. Schein, J. L. R. Friedrich, R. Fernandez-Lafuente, M. A. Z. Ayub, R. C. Rodrigues, Ultrasound assisted butyl acetate synthesis catalyzed by Novozym 435: Enhanced activity and operational stability, *Ultrason. Sonochem.*, 2013, 20(5), 1155-1160.
- [6] R. R. Sousa, A. S. A. Silva, R. Fernandez-Lafuente, V. S. Ferreira-Leitão, Solvent-free esterifications mediated by immobilized lipases:

- a review from thermodynamic and kinetic perspectives; *Catal. Sci. Technol.*, 2021, 11, 5696-5711.
- [7] A. Jordan, K. D. Whymark, Jack Sydenham and Helen F. Sneddon; A solvent-reagent selection guide for Steglich-type esterification of carboxylic acids; *Green Chem.*, 2021, 23, 6405-6413
- [8] <https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/steglich-esterification.shtm>. Dostęp 5.11.2024.
- [9] J. D. Kitkowska, Ż. A. Tabaczyńska, M. Damiński; reakcja mitsunobu – mechanizm i zastosowanie; *Wiad. Chem.*, 2013, 67, 9-10.
- [10] M. März, J. Chudoba, M. Kohouta, R. Cibulka; Photocatalytic esterification under Mitsunobu reaction conditions mediated by flavin and visible light; *Org. Biomol. Chem.*, 2017, 15, 1970.
- [11] H. Fukuda, A. Kond, H. Noda, Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils; *J. Biosci. Bioeng.*, 2001, 92, 405-416.
- [12] S. T. Keera, S. M. El Sabagh, A. R. Taman; Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst; *Fuel*, 2011, 90, 42-47.
- [13] K. Biernat, A. Matuszewska, I. Samson-Bręk, M. Owczuk; Biological Methods in Biodiesel Production and Their Environmental Impact; *Appl. Sci.* 2021, 11, 10946.
- [14] E. C. Petrou, C. P. Pappis; Biofuels: A Survey on Pros and Cons; *Energy & Fuels* 2009, 23, 1055-1066.
- [15] S. Basheer, R. Masri; Immobilized Lipases—A Versatile Industrial Tool for Catalyzing Transesterification of Phytosterols Solubilized in Plant Oils to Produce Their Fatty Acid Esters; *Processes* 2024, 12, 307.
- [16] H. Shi, Z. Lu, H. Xu, S. Wang, B. Nian, Y. Hu; Selective and Efficient Synthesis of Pine Sterol Esters Catalyzed by Deep Eutectic Solvent; *Molecules* 2023, 28, 993
- [17] C. Ming, L. Shanshan; The catalysts for synthesis of citrate esters plasticizers and the application of citrate esters plasticizers; *Camb. Sci. Adv.*, 2024, 13-17.
- [18] A. F. Cabeza, A. Orjuela, D. E. B. Neira A Novel Cost-Efficient Tributyl Citrate Production Process, *Syst. Control. Trans.*, 2024, 3, 121-128.
- [19] <https://www.aiche.org/conferences/aiche-annual-meeting/2016/proceeding/paper/143d-tributyl-citrate-production-reactive-distillation>. Dostęp 05.11.2024.
- [20] H. Su, Z. Zong, W. Lou, Q. Zhao, X. Wang, X. Feng, Y. Qi, Z. Song, An Efficient Zr-ZSM-5-st Solid Acid Catalyst for the Polyol Esterification Reaction. *Catalysts*, 2022, 12, 901.
- [21] <https://www.products.pcc.eu/pl/produkty/budowa/estry-sorbitanu/>. Dostęp 05.11.2024
- [22] V. Ravichandran, M. Lee, T. G. N. Cao, M. S. Shim; Polysorbate-Based Drug Formulations for Brain-Targeted Drug Delivery and Anticancer Therapy; *Appl. Sci.* 2021, 11, 9336.
- [23] S. Zhang, J. Zhang, L. Tang, J. Huang, Y. Fang, P. Ji, C. Wang, H. Wang; A Novel Synthetic Strategy for Preparing Polyamide 6 (PA6)-Based Polymer with Transesterification; *Polymers* 2019, 11, 978.
- [24] <https://www.inven.ai/company-lists/top-23-biofuels-companies-in-the-us>. Dostęp 12.11.2024
- [25] J.F. Sanz Requena, A.C. Guimaraes, S. Quirós Alpera, E. R. Gangas, S. Hernandez-Navarro, L.M. Navas Gracia, J. Martin-Gil, H. Fresneda Cuesta; Life Cycle Assessment (LCA) of the biofuel production process from sunflower oil, rapeseed oil and soybean oil; *Fuel Proc. Techn.*, 2011, 92, 190-199.
- [26] <https://www.bsigroup.com/pl-PL/Zarzadzanie-Srodowiskowe-ISO-14001/>. Dostęp 15.11.2024
- [27] <https://communities.acs.org/t5/GCI-Nexus-Blog/Pfizer-s-Green-Chemistry-Program/ba-p/86557>. Dostęp 15.11.2024
- [28] <https://www.newlight.com/technology>. Dostęp 15.11.2024
- [29] <https://solutions.covestro.com/en/productsafetyfirst/assessments/life-cycle-assessment>. Dostęp 15.11.2024
- [30] <https://www.stepan.com/content/stepan-dot-com/en/sustainability/efficiency-for-the-planet.html>. Dostęp 15.11.2024
- [31] <https://www.orlen.pl/pl/dla-biznesu/produkty/paliwa/biopaliwa/biodiesel-rme-fame>. Dostęp 15.12.2024