

La méthode de travail préconisée à Greifswald par Russ ne me paraît à aucun point de vue digne d'être imitée en raison de son incertitude, car elle ne répond pas aux sécurités exigées jusqu'à présent par les F.M.S. Les préjudices éventuels provoqués par la méthode de Greifswald pourraient bien retomber sur les F.M.S. et compromettre leur renommée.

SUPPLEMENT TECHNIQUE

LA PRÉPARATION DES ESTERS LACTIQUES PAR RÉACTION DU LACTATE D'AMMONIUM AVEC LES ALCOOLS

par

G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.

Des recherches entreprises il y a quelques mois par l'Eastern Regional Research Laboratory de Philadelphie [1] avaient montré que les sels d'ammonium ou ces sels substitués sont capables de réagir directement avec les alcools et de fournir les esters correspondants, l'autre produit de la réaction étant l'ammoniac ou une amine. Parmi les sels d'ammonium susceptibles d'être utilisés dans ce but, on avait observé que le lactate d'ammonium présente certains avantages. A la suite de cette première constatation, E. M. FILACHIONE et E. J. COSTELLO [2] ont procédé à une étude plus complète de l'emploi de ce sel en vue de la préparation d'esters lactiques par réaction avec différents alcools. Nous donnons ci-dessous une analyse très complète de cette étude qui présente un certain intérêt, étant donné les applications possibles de ces esters comme plastifiants de nombreuses résines synthétiques et matières plastiques.

Le lactate d'ammonium offre en effet d'importants avantages comme point de départ pour la fabrication des esters lactiques. Normalement, la préparation d'un ester lactique par le procédé classique comporte les opérations suivantes :

a) Fermentation d'hydrates de carbone en présence de carbonate de calcium, en vue de la préparation d'une solution de lactate de calcium ;

b) Traitement par un acide de cette solution afin de mettre en liberté l'acide lactique, en même temps qu'il y a précipitation de sulfate de calcium ;

c) Filtration du précipité ;

d) Estérification de l'acide lactique au moyen d'un alcool.

Si au contraire, on cherche à obtenir du lactate d'ammonium comme produit principal de la fermentation, les opérations qui conduisent à l'obtention d'un ester lactique deviennent les suivantes :

a) Fermentation d'hydrates de carbone en présence d'ammoniaque pour produire du lactate d'ammonium ;

b) Réactions du lactate d'ammonium avec un alcool, afin d'obtenir l'ester lactique correspondant et formation d'ammoniaque. Ce dernier produit est récupéré et retourne en fabrication.

On voit que par ce second procédé, la préparation des esters lactiques se trouve sensiblement simplifiée.

Différents chercheurs [3], ont déjà montré que la fermentation d'hydrates de carbone en présence d'ammoniaque s'effectue dans des conditions satisfaisantes. Les recherches de FILACHIONE ont eu pour objet de montrer que l'estérification du lactate d'ammonium est également une réaction pouvant être conduite d'une façon efficace. Dans ces conditions, la préparation des esters lactiques par ce nouveau procédé évite l'emploi de substances qui augmentent le prix de revient des produits : carbonate de calcium et acide sulfurique, le nombre d'opérations se trouve réduit, les difficultés dues à la manutention de produits corrosifs sont évitées, il n'y a plus de question concernant l'évacuation du sulfate de calcium obtenu comme sous-produit, enfin le résidu de la fermentation présente une certaine valeur comme sous-produit.

Préparation du lactate d'ammonium

Pour étudier l'estérification du lactate d'ammonium, ce produit a été préparé par les auteurs américains, en partant d'une qualité d'acide lactique alimentaire, d'une teneur de 80 %, que l'on dissout dans l'eau, afin de préparer une solution à la concentration de 20 %. Cette solution diluée est chauffée au bain-marie pendant environ trente heures, afin de transformer l'acide polylactique en acide lactique monomère. On neutralise alors la solution diluée, avec de l'ammoniaque concentrée, de façon à amener le pH de cette solution à une valeur comprise entre 7 et 8, et la solution traitée diluée de lactate d'ammonium ainsi traitée est concentrée dans un évaporateur de laboratoire en verre, à chauffage par la vapeur, opérant sous une pression de 30 mm. de mercure [4]. L'évaporation est arrêtée lorsque la température du liquide atteint environ 80° C.

Etant donné les risques d'explosion qui peuvent survenir par contact du mercure avec les vapeurs d'ammoniac, il faut prendre

soin, dans la conduite de l'appareil, de n'ouvrir le manomètre à mercure que pendant le court instant nécessaire à la mesure de la pression. Une fois la concentration terminée, on recueille la solution de lactate d'ammonium, dont le pH , qui normalement s'est abaissé à 6, est réglé alors à une valeur comprise entre 6,9 et 7,0.

Cette solution concentrée a été analysée afin d'établir sa teneur en azote total [5] et sa teneur en azote ammoniacal, cette dernière étant déterminée par la méthode à l'oxyde de magnésium [6]. La différence entre les teneurs en azote total et en azote ammoniacal résulte de la présence de lactamide. On peut également contrôler la teneur en lactate d'ammonium par la méthode de titrage au formol [7]. Voici par exemple la composition d'une solution de lactate d'ammonium préparée par FILACHIONE, ainsi qu'il vient d'être dit : teneur en azote total : 0,71 %, teneur en azote ammoniacal : 9,61 %, on voit que la teneur en lactamide est excessivement réduite. D'autre part, le titrage au formol indique la présence de 73,6 % de lactate d'ammonium, chiffre presque identique à celui que l'on obtient par le calcul, d'après les résultats de l'analyse de l'azote. Une telle solution possède les caractéristiques suivantes : indice de réfraction à 20° : 1,4499, densité à 20° : 1,1962, viscosité à 20° : 73,7 centipoises.

Cette solution peut être considérée comme constituée par un produit de grande pureté ; aussi l'étude de la réaction du lactate d'ammonium avec les alcools a également été entreprise en opérant non plus sur des solutions d'une telle pureté, mais sur des solutions de lactate d'ammonium industriel, obtenues par neutralisation d'acide lactique technique à 55 %, avec de l'ammoniaque.

Réaction du lactate d'ammonium avec les alcools

La réaction du lactate d'ammonium avec les alcools s'effectue en chauffant au reflux un mélange du sel d'ammonium et de l'alcool dans le rapport moléculaire 1 à 2,5 dans des conditions qui permettent l'élimination continue de l'eau et de l'ammoniac qui se forment au cours de la réaction. Cet entraînement se réalise avec l'aide d'un agent d'entraînement qui dans la plupart des cas est l'alcool utilisé dans la réaction. Toutefois, dans le cas des alcools solubles dans l'eau, on peut utiliser comme agent d'entraînement du toluène ou tout autre solvant approprié.

La température de réaction est comprise entre 100 et 150° C. pour les alcools inférieurs et entre 120 et 200° pour les alcools supérieurs. En général, l'opération demande 5 à 10 heures pour être complète. Lorsqu'elle est terminée, le mélange est lavé avec de petites portions d'eau et l'éther est isolé par distillation dans le vide. On peut également distiller le mélange sans lavage préliminaire à

l'eau et cette méthode permet d'obtenir un rendement supérieur.

En opérant de cette façon, FILACHIONE a pu isoler des esters lactiques et obtenir des corps purs, par une simple distillation dans une colonne de Vigreux. Ces esters bouent dans des limites de température qui ne s'écartent pas de plus ou moins 1° C. du point d'ébullition du produit. On peut d'ailleurs contrôler l'identité et la pureté de ces esters lactiques par détermination de leur point d'ébullition et de leur indice de réfraction.

Voici par exemple d'une façon plus détaillée le mode opératoire utilisé pour la préparation de l'ester butylique. On utilise pour obtenir ce produit un appareil que l'on trouve souvent décrit dans la littérature technique pour la réparation des esters. On part d'un mélange de 150 gr. de lactate d'ammonium à 71,3% en solution aqueuse et de 185 gr. de n-butanol et ce mélange est traité au reflux. Les vapeurs provenant du mélange sont distillées dans une colonne de Vigreux de 60 cm. de longueur. On recueille un condensat qui se sépare en deux couches, la couche supérieure alcoolique retourne dans le flacon à réaction, la couche inférieure aqueuse qui contient un peu d'ammoniaque est périodiquement retirée de l'appareil. Quant aux vapeurs non condensables, elles sont recueillies dans une solution d'acide borique, afin d'absorber les dernières traces d'ammoniaque.

Au bout de 6 heures et demie de chauffage au reflux, on a recueilli 66 cm³ d'eau et 0,85 molécule d'ammoniaque. A ce moment, l'estérification est pratiquement terminée, ce dont on peut se rendre compte par la diminution de la vitesse de dégagement de vapeur d'eau et par l'élévation de la température du mélange, qui passe de 104 à 136°. Le mélange contenu dans le flacon est lavé avec de petites quantités d'eau et le lactate de butyle, qui bout à environ 75° sous une pression de 10 mm., est isolé par distillation dans le vide. La conversion est d'environ 50%. Si on distille le mélange sans lavage elle est de 65%.

La réaction du lactate d'ammonium avec différents alcools s'effectue pratiquement dans les mêmes conditions et le tableau I reproduit les caractéristiques des réactions dans le cas des différents alcools. En général, les alcools primaires conduisent à une conversion en ester supérieure à celle qu'on obtient avec les alcools secondaires. On a observé également que les alcools à point d'ébullition élevé donnent de meilleurs rendements que les alcools à bas point d'ébullition, de structure analogue. Par exemple, les alcools n-hexylique, n-octylique, et 2-éthylhexylique, qui sont des alcools primaires de point d'ébullition élevé, donnent une conversion en esters lactiques de 73 à 75%.

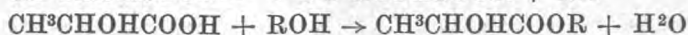
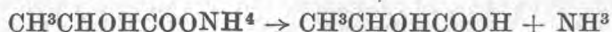
TABLEAU I

RÉACTION DU LACTATE D'AMMONIUM AVEC DIFFÉRENTS ALCOOLS

(Dans tous les essais, on a utilisé 146 gr. de lactate d'ammonium à 74%, soit 1 molécule, et 2,5 molécules d'alcool.)

Alcool	Température degré C.		Durée en heures	Conversion en %	
	de la vapeur	du mélange		ester lactique	NH ³
N butylique	111	106-134	7	49	87
N butylique	115	104-136	6,5	64	85
N butylique	118	105-142	4	67	92
N butylique	115	100-134	5	49	61
Isobutylique	112	82-100	7	43	82
Butylique secondaire.....	95	101-111	13	12	74
Méthallylique	113	105-144	14,5	53	88
N hexylique	157	119-179	5	73	87
Méthylisobutylecarbinol ...	130	118-152	9	35	76
Isooctylique	178	132-198	0,48	65	85
N octylique.....	191	137-213	1,42	78	90
2 éthylhexylique	175	122-201	5	75	85
Caprylique	148	120-194	6,30	47	56
2 éthoxyéthylque	110	101-149	9,30	65	61
Tétrahydrofurfurylique ...	110	103-138	8,30	65	83

Il ne semble pas que la lactamide soit un intermédiaire dans la réaction du lactate d'ammonium et des alcools, car il n'y a formation ni d'ester, ni d'ammoniac, lorsqu'on traite au reflux de la lactamide et de l'alcool butylique. L'estérification directe de l'acide lactique par l'alcool butylique sans emploi de ce catalyseur demande à peu près la moitié du temps que l'estérification du sel d'ammonium et donne une conversion supérieure. Il semble donc que la réaction se produise par dissociation du lactate d'ammonium avec formation d'ammoniaque et d'acide lactique et c'est ce dernier qui réagit avec l'alcool butylique et formation d'un ester. On a donc les réactions suivantes :



Les seuls sous-produits de la réaction que l'on ait pu observer et que l'on obtient comme résidus de la distillation sont constitués essentiellement de dérivés de l'acide polylactique. Par exemple, on a pu isoler dans le résidu de la distillation du lactylactate de butyle.

Les dérivés de l'acide polylactique pouvant être transformés en esters monomères, on pourrait donc augmenter le rendement en ester lactique.

Etude des variables intervenant dans la réaction du lactate d'ammonium et de l'alcool butylique

Rapport lactate d'ammonium/alcool.

Le tableau II ci-dessous montre l'influence de ce rapport sur la conversion en lactate de butyle.

TABLEAU II

INFLUENCE DU RAPPORT ALCOOL BUTYLIQUE/LACTATE D'AMMONIUM SUR LA CONVERSION EN LACTATE DE BUTYLE

Rapport	Température en degré C.		Durée en heures	Conversion en %	
	de la vapeur	du mélange		ester lactique	NH ³
0,5	104	112-185	7	14	65
1	102	100-183	5	33	43
2,5	114	104-137	6	53	85
5	116	104-126	5 30	59	87

On voit qu'en augmentant la valeur de ce rapport, on augmente la conversion en lactate de butyle. Toutefois le rapport 2,5 molécules d'alcool butylique pour 1 de lactate d'ammonium est pratiquement le maximum de ce que l'on peut utiliser. Il est probable que la faible conversion observée avec de petites valeurs du rapport doit être attribuée à la formation d'esters d'alcool polylactique.

Emploi de catalyseurs.

La réaction du lactate d'ammonium et de l'alcool butylique étant très voisine d'une estérification, on a étudié la possibilité de l'accélérer par l'emploi de catalyseurs. Dans ce but, on a étudié cette réaction en présence de proportions variables de différents sels ou d'autres réactifs. Le sulfate d'ammonium, le p-toluène sulfonate d'ammonium, l'acétate de sodium, et le chlorure d'aluminium n'ont pas d'activité catalytique. L'acide borique, la trihexylamine, l'acétate d'aluminium basique et le silica-gel exercent une certaine action et réduisent de moitié la durée de la réaction. Toutefois, la valeur de la conversion en lactate de butyle n'est pas sensiblement modifiée.

Préparation du lactate de butyle à partir de lactate d'ammonium avec réutilisation des sous-produits

Les indications qui figurent dans le tableau I montrent que la conversion du lactate d'ammonium en ester lactique n'est que d'environ 50 à 60%. Etant donné que les sous-produits de cette réaction sont constitués essentiellement d'esters de l'acide polylactique, on a pensé qu'en réutilisant par réintroduction dans le mélange les sous-produits de la réaction, on augmenterait très sensiblement le rendement. Pour vérifier ce point, et déterminer le rendement maximum en lactate de butyle obtenu par réaction du lactate d'ammonium avec l'alcool butylique, une série d'essais a été entreprise avec réutilisation des sous-produits de la distillation. Par exemple, le mélange employé après un premier cycle était constitué de 1 molécule de lactate d'ammonium frais, 2 molécules et demie d'alcool butylique et le résidu de la distillation provenant de l'opération précédente. De cette façon, on a pu obtenir au maximum, en partant de 9 molécules de lactate d'ammonium 7,47 molécules de lactate de butyle, soit une conversion de 83%.

Dans une autre série d'essais, les réactions d'estérification ont été effectuées, non seulement avec les sous-produits de la distillation réintroduits dans le mélange, mais également avec l'alcool butylique n'ayant pas réagi au cours du précédent cycle. Dans ces conditions, on a pu obtenir une conversion de 85% en lactate de butyle et de 89% en ammoniacque. On voit donc que dans une fabrication industrielle, il serait indispensable pour obtenir des rendements élevés, de réintroduire en fabrication les sous-produits de l'opération.

RÉFÉRENCES

- [1] E. M. FILACHIONE, E. J. COSTELLO et C. H. FISHER. *Journal Am. Chem. Soc.*, 1951, t. LXXIII, p. 5.265.
- [2] E. M. FILACHIONE et E. J. COSTELLO. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, t. XLIV, n° 9, p. 2.189.
- [3] H. C. JANSEN. Brevet allemand 57.847, 15 juillet 1946.
L. L. KEMPE, H. O. HALVORSON et E. L. PIRET. *Ind. Eng. Chem.*, 1950, t. XLII, p. 1.852.
L. H. C. PERQUIN. Brevet allemand 58.545, 15 novembre 1946.
- [4] D. T. MITCHELL, P. SHILDNECK et J. DUSTIN. *Ind. Eng. Chem. Anal. ed.*, 1944, t. XVI, p. 754.
- [5] C. O. WILLITS, M. R. COE et C. L. OGG. *Journal Assoc. Off. Agr. Chemists*, 1949, t. XXXII, p. 118.
- [6] *Assoc. Off. Agr. Chemists*, Washington. Official and Tentative methods of analysis, 6^e édition, p. 28, 1945.
- [7] A. RONCHESE. *Journal Pharm. Chim.*, 1907, t. XXV, p. 611. *Analyst* 1907, t. XXXII, p. 303.