

Конверсія етиллактату в лактид на кислотному $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі

А.М. Варварін, С.І. Левицька, В.В. Брей

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 13; тел.: (044) 452-54-17,
E-mail: brei@ukr.net*

Полілактид – біорозкладний полімер, який використовують як екологічний пакувальний матеріал. Мономером для його одержання є лактид, який у промисловості одержують в два етапи. Спочатку молочна кислота в присутності каталізатора Sn -октанату конденсується в олігомер, який далі деполімеризується в лактид. При цьому утворюється значна кількість побічних продуктів. Парофазний метод конденсації етиллактату до лактиду може розглядатися як альтернатива промислому рідиннофазному процесу. Перевагами такого методу є його одностадійність та використання твердих каталізаторів. В цій роботі досліджено парофазну конверсію етиллактату на нанесеному $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі в проточному режимі при 250°C за двома методиками – пропусканням над каталізатором толуольного розчину етиллактату без газу-носія та чистого етиллактату в потоці інертного газу (N_2). Знайдено, що збільшення концентрації вихідного розчину етиллактату з 20 до 50 % призводить до зменшення конверсії етиллактату і виходу лактиду з 44 до 27 % та з 22 до 13 % відповідно, причому селективність за лактидом практично не змінюється і становить 47–51 %. При цьому продуктивність за лактидом збільшується з 0,15 до 0,26 ммоль/г_{кат}/год. Показано, що у разі використання чистого етиллактату і газу-носія при однаковому навантаженні на каталізатор конверсія етиллактату збільшується з 27 до 30 %, селективність за лактидом – з 47 до 68 %, вихід лактиду – з 13 до 20 %, продуктивність каталізатора за лактидом – з 0,26 до 0,36 ммоль/г_{кат}/год. Встановлено, що конверсія етиллактату та продуктивність за лактидом на регенованому $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ знижується на 3–5 % порівняно з вихідним каталізатором, що пов'язано зі зміною структурних параметрів регенованого каталізатора.

Ключові слова: гетерогенний каталіз, нанесений SnO_2 , лактид, етиллактат

Вступ

На теперішній час суттєво зріс інтерес дослідників до одержання з відновлюваної сировини полімерів, що здатні біорозкладатись [1–3]. На відміну від поліетилену, поліпропілену або полістиролу, термін руйнування таких полімерів мікроорганізмами до вуглекислого газу і води складає від декількох місяців до одного року [1, 2]. Полілактид є найбільш перспективним і великотоннажним полімером такого типу, що дозволяє широко використовувати його як екологічний пакувальний матеріал [3]. Крім того, внаслідок своєї нетоксичності, біосумісності та здатності до біорезорбції він застосовується в медицині, зокрема, в стоматології, хірургії, ортопедії і фармації [3, 4].

Світовий ринок полілактиду в 2013 р. склав ~0,37 млн. тон і за прогнозами в 2020 р. він досягне 1,2 млн. тон [5]. Основним методом одержання полілактиду є полімеризація лактиду – циклічного димеру молочної кислоти. У промисловості синтез лактиду здійснюють в два етапи: спочатку молочна кислота поліконденсується в низькомолекулярний олігомер, який далі деполімеризується в лактид [6]. Обидві стадії проводять при температурах $200\text{--}250^\circ\text{C}$ за зниженого тиску здебільшого в присутності гомогенного каталізатора – октанату олова. Недоліками цього ме-

тоду є утворення значної кількості побічних продуктів – димерів і тримерів молочної кислоти та мезолактиду, що вимагає подальшого трудомісткого очищення лактиду-сирцю [6, 7].

Парофазний метод конденсації молочної кислоти та її естерів до лактиду може розглядатися як альтернатива промислому рідиннофазному процесу. Перевагами такого методу є його одностадійність, використання гетерогенних каталізаторів, здійснення реакції за атмосферного тиску, скорочення часу проведення процесу. В небагатьох роботах по парофазному одержанню лактиду як сировину використовували переважно молочну кислоту [8–11]. Кращим вихідним матеріалом для одержання лактиду є алкіллактати внаслідок своєї більшої легкості і стабільності в порівнянні з молочною кислотою. Крім того, вони менш схильні до автокаталітичних побічних реакцій, таких як дегідратація та декарбонілювання. Найбільш перспективним і екологічно сприятливим серед них є етиллактат, який на відміну від інших алкіллактатів, в великих кількостях продукується взаємодією молочної кислоти та етанолу, котрі одержують з поновлюваної сировини [12]. Можливе також одержання етиллактату з доступного гліцерину [13].

Мета роботи полягала в розробці ефективного

одностадійного способу одержання лактиду шляхом парофазної конденсації етиллактату на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ катализаторі в проточному режимі при 250°C за двома методиками – пропусканням над катализатором толуольного розчину етиллактату без газу-носія та чистого етиллактату в потоці інертного газу.

Матеріали і методи

В каталітичних експериментах було використано нанесений $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ катализатор з масовою часткою діоксиду олова 5 %, який за результатами раніше проведених нами досліджень серед ряду катализаторів виявився найбільш селективним [14]. Зразки одержували просочуванням гранул силікагелю (виробництво Китаю, $S_{\text{внут}}=380\text{ м}^2/\text{г}$; середній діаметр пор 9,8 нм) відповідною кількістю водного розчину SnCl_4 з подальшою сушкою при 110°C і прожарюванням на повітрі при 550°C 2 год.

Питома поверхню, об'єм і середній діаметр пор було отримано з ізотерм адсорбції-десорбції азоту на приладі Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser.

Сила кислотних центрів була визначена з використанням відповідних індикаторів Гаммета [15]. Концентрацію кислотних центрів визначали методом зворотнього титрування *n*-бутиламіну, адсорбованого на поверхні катализатора з циклогексанового розчину, 0,05 М розчином соляної кислоти в присутності бромтимолового синього [15].

Рентгенограми $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ катализатора реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні Cu K_α лінії аноду з нікелевим фільтром у відбитому пучку з геометрією зйомки за Бреггом-Брентано.

Термогравіметричний аналіз використаних катализаторів було виконано на повітрі з застосуванням дериватографа Q-1500D в інтервалі температур 20–1000 $^\circ\text{C}$. Швидкість нагріву зразка становила 10 $^\circ\text{C}/\text{хв}$. Наважка катализатора становила 200 мг.

Каталітичні експерименти проводили в сталевому проточному реакторі з нерухомим шаром гранульованого катализатора (4 см^3 , 1,8 г) при 250°C за атмосферного тиску, як у присутності розчинника, так і без нього. У першому випадку як сировину використовували 20, 30 та 50 % розчини етиллактату в толуолі, який був попередньо висушений над молекулярними ситами NaA. Швидкість подачі етиллактату в реактор становила 0,8–2,2 $\text{ммоль}/\text{г}_{\text{кат}}/\text{год}$. Реакцію здійснювали без газу-носія. У другому випадку в реактор подавали тільки етиллактат та використовували азот, як газ-носіє, на відміну від раніш проведених нами експериментів по конденсації етиллактату до лактиду [14]. Швидкість подачі етиллактату в реактор в цьому випадку була 2,2–9,0 $\text{ммоль}/\text{г}_{\text{кат}}/\text{год}$, а газу-носія – 20 $\text{мл}/\text{хв}$. Перед реакцією катализатори витримували в потоці азоту (20 $\text{мл}/\text{хв}$) при 300°C 1 год. Реагенти подавали в реактор за допомогою шприцевого дозатора Orion Model 361. Продукти реакції, зібрані в охолоджувано-

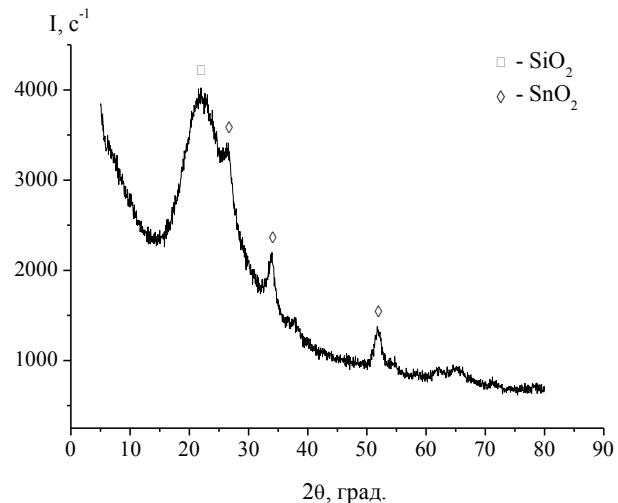


Рис. 1. Дифрактограма $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ катализатора

му льодом уловлювачі, після двох годин роботи катализатора аналізували з використанням ^{13}C ЯМР спектроскопії (спектрометр “Bruker Avance-400”). При розрахунках селективності не враховували утворений етанол, як продукт цільової реакції.

Результати та обговорення

$\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ відноситься до мезопористих матеріалів з середнім діаметром пор 10 нм, об'ємом пор 0,9 $\text{см}^3/\text{г}$ та питомою поверхнею 365 $\text{м}^2/\text{г}$. Катализатор характеризується наявністю досить високої концентрації кислотних центрів (1,60 $\text{ммоль}/\text{г}$) з максимальною величиною функції кислотності Гаммета $H_0 = -3,0$.

На дифрактограмі $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ катализатора, прожареного при 550°C (рис. 1), спостерігається широкий пік при $2\theta = 22,0^\circ$, що належить аморфному SiO_2 , і піки при $2\theta = 26,5, 34,0$ та $51,7^\circ$, які відносяться до кристалічного SnO_2 (JCPDS, № 41-1445). Середній розмір кристалітів, розрахований за формулою Шерера, становить 15 нм.

В табл. 1 представлено дані щодо парофазного перетворення етиллактату на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ катализаторі. Видно, що основним продуктом конверсії етиллактату є лактид, а побічним – етиллактоїллактат. При збільшенні концентрації вихідного розчину етиллактату з 20 до 50 % (навантаження на катализатор (L) зростає з 0,8 до 2,2 $\text{ммоль ЕЛ}/\text{г}_{\text{кат}}/\text{год}$) конверсія етиллактату і вихід лактиду знижуються з 44 до 27 % і з 22 до 13 % відповідно, а селективність за лактидом практично не змінюється і становить 47–51 %. При цьому продуктивність за лактидом (STY) збільшується з 0,15 до 0,26 $\text{ммоль}/\text{г}_{\text{кат}}/\text{год}$.

Зменшення конверсії етиллактату з підвищенням концентрації розчину може бути обумовлене більшою швидкістю утворення олігомерів етиллактату, які блокують активні центри поверхні катализатора. На користь цього можуть свідчити дані по селективності етиллактоїллактату, який є димером етиллактату. Видно (табл. 1), що з підвищенням концентрації вихідного розчину з 20 до 50 % селективність за етиллактоїллак-

Таблиця 1. Парофазна конверсія етиллактату на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі при 250 °С

Вихідна суміш	L, ммольЕЛ/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{ГОД}$	Конверсія етиллактату, %	Селективність, мол.%			Вихід лактиду, %	STY, ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{ГОД}$
			Лактид ¹	Етиллактоіл-лактат	Інші		
20 % розчин ²	0,8	44	51	16	33	22	0,15
30 % розчин ²	1,3	37	51	20	29	19	0,20
50 % розчин ²	2,2	27	47	31	22	13	0,26
пара етил-лактату в потоці	2,2	30	68	13	19	20	0,36
газу-носія	4,5	29	72	10	18	21	0,77
	9,0	14	83	5	12	11	0,86

¹Сумарна селективність за *цис*-лактидом та *мезо*-лактидом;

²без газу-носія

татом збільшується майже в два рази – з 16 до 31 мол.%. Крім того, за даними дериватографічного аналізу зразків каталізатора після реакції втрата маси в інтервалі температур 220–550 °С при використанні 50 % розчину етиллактату більша, ніж у випадку 20 % розчину – 6,5 порівняно з 5,9 мас.%.
В результаті пропускання парів етиллактату і газу-носія над $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатором за об'ємної швидкості парогазової реакційної суміші $\text{GHSV} = 400\text{--}1200 \text{ год}^{-1}$ (збільшення навантаження на каталізатор з 2,2 до 9,0 ммоль ЕЛ/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$) конверсія лактату і вихід лактиду також знижуються з 30 до 14 % і з 20 до 11 % відповідно, а селективність підвищується з 68 до 83 % (табл. 1). Це відповідає 8,5–2,8-секундному контакту етиллактату з каталізатором. Тобто, зі зменшенням часу контакту зростає селективність за цільовим продуктом, а конверсія етиллактату знижується. Слід зазначити, що при цьому продуктивність за лактидом збільшується з 0,36 до 0,86 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$ (табл. 1).

Порівняння результатів каталітичних експериментів, одержаних при однаковому навантаженні на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор ($L = 2,2$ ммоль ЕЛ/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$), але за різними методиками показує, що у випадку викорис-

тання чистого етиллактату в потоці газу-носія конверсія етиллактату зростає на 3 %, селективність за лактидом – на 21 %, вихід лактиду – на 7 %, а продуктивність за лактидом – на 0,1 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}/\text{год}$ (табл. 1).

Нами було проведено порівняльне вивчення конверсії етиллактату на вихідному і регенованому $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$. Згідно даних дериватографічного аналізу вигорання органічної маси, яка утворюється на каталізаторі в ході каталітичної реакції, повністю завершується до 550 °С, тому регенерацію відпрацьованого $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ для відновлення його активності проводили при 550 °С протягом 2 год на повітрі. Швидкість нагріву зразка до даної температури становила 5 °С/хв. Показано (рис. 2), що конверсія етиллактату та продуктивність за лактидом на регенованому $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (кр. 1', 3') дещо знижується (на 3–5 %) порівняно з такою на вихідному каталізаторі (кр. 1, 3). Селективність за лактидом та побічними продуктами реакції практично не змінюється (рис. 2, кр. 2, 2'). Незначне зменшення конверсії етиллактату та продуктивності за лактидом може бути обумовлено зміною кислотних властивостей каталізатора або його структурних характеристик. З табл. 2 видно, що питома поверхня та об'єм пор на регенованому зразку менші ніж на вихідному, а концентрація кислотних центрів та їх сила на обох зразках практично однакова. Отже, з урахуванням того, що вся органічна фаза була повністю випалена, незначна втрата активності регенованого $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ може бути пов'язана зі зміною його структурних параметрів.

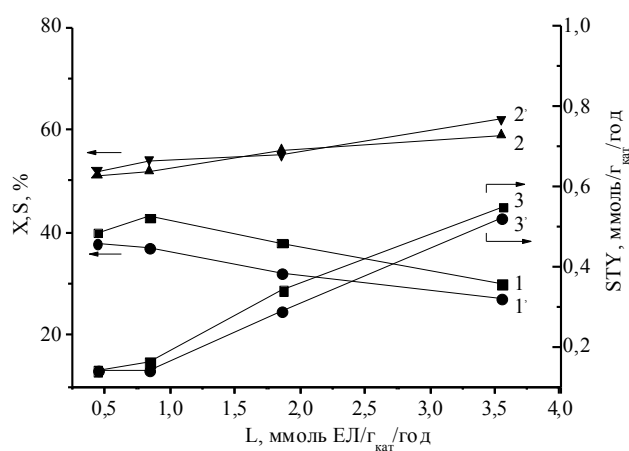


Рис. 2. Конверсія (X) етиллактату, селективність (S) та продуктивність (STY) за лактидом відповідно на вихідному (1, 2, 3) і регенованому $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (1', 2', 3') залежно від навантаження на каталізатор (250 °С, 20 % толуольний розчин етиллактату)

Таблиця 2. Структурні характеристики та кислотність $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторів

Каталізатор	$S_{\text{пгт}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, нм	$S_{\text{кисл. центрів}}$, ммоль/г	$H_{0\text{max}}$
$\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (вихідний)	365	0,92	10,0	$1,6 \pm 0,05$	-3,0
$\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (регенований)	307	0,81	10,6	$1,6 \pm 0,05$	-3,0

Висновки

Встановлено, що проведення реакції парофазної конденсації етиллактату в лактид за різними методами – пропусканням толуольного розчину етиллактату без газу-носія та чистого етиллактату в потоці інертного газу над каталізатором – впливає на вихід цільового продукту. У випадку використання чистого етиллактату спостерігається збільшення селективності і, відповідно, виходу лактиду. Показано, що відпрацьований $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор практично повністю відновлює свою початкову активність після термообробки на повітрі при $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Література

- Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *Eur. Polymer.* 2007. 43 (10). 4053–4074.
- Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L., Lin C.S.K. Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: focus on poly(lactic acid). *Materials.* 2016. 9 (3). 123–135.
- Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (Eds). *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications.* Hoboken. New Jersey, 2010. 499.
- Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polymer Lett.* 2015. 9 (5). 435–455.
- Grand view research, 2014.* Lactic acid and poly lactic acid (PLA) market analysis by application (packaging, agriculture, transport, electronics, textiles) and segment forecasts to 2020. URL: <https://www.bokus.com/bok/9781680381269/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-pla-market-analysis-by-application-packaging-agriculture-transport-electronics-textiles-and-segment-forecasts-to-2020/>. (05.09.2018).
- Pat.* 5142023. IPC C08G 63/08, C07D 319/13. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity. USA. 25.08.1992.
- Pat.* 5247059. IPC C08G 63/08, C07D 319/13. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for manufacture of a purified lactide from esters of lactic acid. USA. 21.09.1993.
- Pat.* 5138074. IPC C07D 319/12, C07D 321/00. Bellis H.E., Bhatia K.K. Continuous catalyzed vapor phase dimeric cyclic ester process. USA. 11.08.1992.
- Pat.* 5332839. IPC C07D 319/12. Benecke H.P., Markle R.A., Sinclair R.G. Catalytic production of lactide directly from lactic acid. USA. 29.07.1994.
- Upare P.P., Yoon J.W., Hwang D.W., Lee U-H., Hwang Y.K., Hong Do-Y., Kim J.C., Lee J.H., Kwak S.K., Shin H., Kim H., Chang J.S. Design of a heterogeneous catalytic process for continuous and direct synthesis of lactide from lactic acid. *Green Chem.* 2016. 18. 5978–5983.
- Park H.W., Chang Y.K. Economically efficient synthesis of lactide using solid catalyst. *Org. Process Res. Dev.* 2017. 21 (12). 1980–1984.
- Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production – a review. *Green Chem.* 2011, 13. 2658–2671.
- Патент на корисну модель № 108920.* МПК C07C 51/00, C07C 67/08, C07C 69/68. Брей В.В., Милін А.М., Левицька С.І. Спосіб одержання етиллактату із етанольного розчину гліцерину на каталізаторі, що містить діоксид церію. Україна. 10.08.2016. Бюл. № 15.
- Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Парофазна конденсація етиллактату до лактиду на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2018. (1). 73–79.
- Танабе К., *Твердые кислоты и основания*, Москва, 1973. 184.

References

- Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers. *Eur. Polymer.* 2007. 43 (10). 4053–4074. [In English].
- Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L., Lin C.S.K. Newly developed techniques on polycondensation, ring-open polymerization and polymer modification: focus on poly(lactic acid). *Materials.* 2016. 9 (3). 123–135. [In English].
- Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (Eds). *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications.* Hoboken, New Jersey, 2010. 522. [In English].
- Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polymer Lett.* 2015. 9 (5). 435–455. [In English].
- Grand view research, 2014.* Lactic acid and poly lactic acid (PLA) market analysis by application (packaging, agriculture, transport, electronics, textiles) and segment forecasts to 2020. URL: <https://www.bokus.com/bok/9781680381269/lactic-acid-and-poly-lactic-acid-pla-market-analysis-by-application-packaging-agriculture-transport-electronics-textiles-and-segment-forecasts-to-2020/>. (05.09.2018). [In English].
- Pat.* 5142023. IPC C08G 63/08, C07D 319/13. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity. USA. 25.08.1992. [In English].
- Pat.* 5247059. IPC C08G 63/08, C07D 319/12. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity. USA. 21.09.1993. [In English].
- Pat.* 5138074. IPC C07D 319/12, C07D 321/00. H.E. Bellis, K.K. Bhatia. Continuous catalysed vapor phase dimeric cyclic ester process. USA. 11.08.1992. [In Eng-

lish].

9. *Pat.* 5332839. IPC C07D 319/12. Benecke H.P., Markle R.A., Sinclair R.G. Catalytic production of lactide directly from lactic acid. USA. 29.07.1994. [In English].

10. Upare P.P., Yoon J.W., Hwang D.W. *Green Chem.* 2016. **18**. 5978–5983. [In English].

11. Park H.W., Chang Y.K. Economically efficient synthesis of lactide using solid catalyst. *Org. Process Res. Dev.* 2017. **21** (12). 1980–1984. [In English].

12. Pereira C.S.M., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production – a review. *Green Chem.* 2011. **13**. 2658–2671. [In English].

13. *Patent on useful model* № 108920. IPC C07C 51/00, C07C 67/08, C07C 69/68. Brei V.V., Mylin A.M., Levytska S.I. Sposib oderzhannya etyllaktatu iz etanolnogo

rozchinu glitserinu na katalizatori, scho mistyt dioksyd tseriyu. (Method for manufacturing ethyl lactate from ethanolic solution of glycerol over catalyst which contains cerium dioxide). Ukraine. 10.08.2016. Bul. № 15. [In Ukrainian].

14. Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Parofazna kondensatsiya etyllaktatu do laktydu na $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ katalizatori. (Vapor phase condensation of ethyl lactate into lactide over $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst). *Dopov. Nats. akad. nauk Ukr.* 2018. (1). 73–79. [In Ukrainian].

15. Tanabe K. *Tverdye kisloty i osnovaniya. (Solid acids and bases)*. Moscow, 1973. 176. [In Russian].

Надійшла до редакції 06.09.2018 р.

Конверсия этиллактата в лактид на кислотном $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ катализаторе

А.М. Варварин, С.И. Левицкая, В.В. Брей

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 13; Тел.: (044) 452-54-17,
E-mail: brei@ukr.net*

Полилактид – биоразлагаемый полимер, который используют как экологический упаковочный материал. Мономером для его получения является лактид, который в промышленности получают преимущественно в два этапа. Сначала молочная кислота в присутствии катализатора Sn-октаноата конденсируется в низкомолекулярный олигомер, который далее деполимеризуется в лактид. При этом образуется значительное количество побочных продуктов. Парофазный метод конденсации этиллактата к лактид может рассматриваться как альтернатива промышленному жидкофазному процессу. Преимуществами такого метода является его одностадийность и использование гетерогенных катализаторов. В этой работе исследована парофазная конверсия этиллактата на нанесенном $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ катализаторе в проточном режиме при 250 °С по двум методикам – пропуском над катализатором толуольного раствора этиллактата без газа-носителя и чистого этиллактата в потоке инертного газа (N_2). Найдено, что увеличение концентрации исходного раствора этиллактата с 20 до 50 % приводит к уменьшению конверсии этиллактата и выхода лактида с 44 до 27 % и с 22 до 13 % соответственно, причем селективность по лактиду практически не меняется и составляет 47–51%. При этом производительность по лактиду увеличивается с 0,15 до 0,26 ммоль/г_{кат}/ч. Показано, что в случае использования чистого этиллактата и газа-носителя при одинаковой нагрузке на катализатор конверсия этиллактата увеличивается с 27 до 30 %, селективность по лактиду – с 47 до 68 %, выход лактида – с 13 до 20 %, производительность катализатора по лактиду – с 0,26 до 0,36 ммоль/г_{кат}/ч. Установлено, что конверсия этиллактата и производительность по лактиду на регенерированном $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ снижается на 3–5% по сравнению с исходным катализатором, что связано с изменением структурных параметров регенерированного катализатора.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, нанесенный SnO_2 , лактид, этиллактат

Conversion of ethyl lactate into lactide over acid SnO₂/SiO₂ catalyst

A.M. Varvarin, S.I. Levytska, V.V. Brei

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine,
13, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, Tel.: (044) 452-54-17,
E-mail: brei@ukr.net*

Poly lactide is a biodegradable polymer used as an environmentally friendly packaging material. The monomer for its production is lactide obtained in industrial settings by the two-stage process. At first stage, lactic acid, in the presence of Sn-octanoate as a catalyst, is condensed into oligomer, which then is depolymerized to lactide. A significant amount of by-products is formed in this liquid-phase process. A vapor-phase method of ethyl lactate condensation into lactide can be considered as an alternative to the industrial liquid-phase process. The advantage of this single-stage method is the use of solid catalysts. This paper studies the vapor-phase transformation of ethyl lactate over supported SnO₂/SiO₂ catalyst at 250 °C in continuous flow mode. Ethyl lactate solution in toluene and pure ethyl lactate were used as feed stocks. It has been found that increase of concentration of ethyl lactate in toluene from 20 to 50 % leads to reduction of ethyl lactate conversion and lactide yield from 44 to 27 % and from 22 to 13 %, respectively, while lactide selectivity remains practically unchanged and makes up 47–51 %. At that, the space-time yield of lactide increases from 0.15 to 0.26 mmol/g_{cat}/h. It has been shown that in the case of using pure ethyl lactate and carrier gas (N₂) with similar catalyst load, the ethyl lactate conversion increases from 27 to 30 %, lactide selectivity – from 47 to 68 %, lactate yield – from 13 to 20 %, and catalyst productivity on lactide – from 0.26 to 0.36 mmol/g_{cat}/h. It has been found that ethyl lactate conversion and lactide productivity on regenerated SnO₂/SiO₂ catalyst declines by 3–5 % compared with the initial catalyst, which is associated with change of structural parameters of the regenerated catalyst.

Keywords: heterogeneous catalysis, supported SnO₂, lactide, ethyl lactate