

UDC 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2021.31.092>

## Парофазне окиснення пропіленгліколь-метанольної суміші до метиллактату на $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі

М.Є. Шаранда<sup>1</sup>, А.М. Милін<sup>1</sup>, О.Ю. Зінченко<sup>2</sup>, В.В. Брей<sup>1</sup><sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, [brei@ukr.net](mailto:brei@ukr.net)<sup>2</sup> ТОВ «Виробнича група Техінсервіс», Макіївський провулок Київ 04114

Досліджено парофазне окиснення сумішею пропіленгліколю з метанолом та етанолом до відповідно метил- та етиллактату на нанесеному  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі при 210-250 °С. Застосовували кисень повітря та проточний реактор з фіксованим шаром каталізатора. На вхід реактора подавали 20% розчин пропіленгліколю в спирті. Окислення пропіленгліколю в присутності метанолу відбувається за сумарною реакцією



Спочатку утворюється гідроксиацетон, який далі окислюється до пірвіноградного альдегіду, котрий приєднує спирт з утворенням напівацеталі. Далі, напівацеталь півуралю перегрупується по Канніцаро в метиллактат. При 220 °С та навантаженні на каталізатор < 2 ммоль ПГ/г<sub>кат</sub>/год селективність за метиллактатом сягала 70 мас.% при 100% конверсії пропіленгліколю. В присутності етанолу спостерігалось утворення значної кількості ацетальдегіду та продуктів його альдольної конденсації, а також утворення діетоксиетану. Тому, селективність за етиллактатом за 100% конверсії пропіленгліколю не перевищувала 45%.

**Ключові слова:** метил лактат, лактид, пропіленгліколь, діоксид церію, нанесений каталізатор

### Вступ

Зараз метиллактат можна розглядати як вихідний реагент, замість молочної кислоти, для синтезу мономерного лактиду [1]. Одержаний на його основі полілактид піддається біодеструкції, тому його застосовують для виробництва пакувальних матеріалів [2]. В літературі описано одержання етиллактату через окиснення гліцерину в присутності етанолу [3]. Мета цієї роботи полягала в одержанні етил- та метиллактатів через окиснення пропіленгліколю киснем повітря в присутності парів спирту для порівняння з окисненням гліцерину. Як і в [3], в якості каталізатора застосовували діоксид церію, нанесений на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### Експериментальна частина

В роботі було застосовано пропіленгліколь (чда), метанол (Labsan Ltd, 99.8%), етанол (99.9%), гліцерин (фарм.), гідроксиацетон (ABCR GmbH & Co., Karlsruhe, 95 %) та стиснуте повітря. Каталізатори  $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , та  $10\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$  з вмістом нанесеної фази  $\text{CeO}_2$  у 10 мас.% було одержано за методикою, описаною в [3]. За даними РФА, на поверхні одержаних зразків спостерігається утворення тетрагональної фази  $\text{CeO}_2$ . При зміні носія з оксиду алюмінію на діоксид

кремнію питома поверхня зменшується від 240 до 120 м<sup>2</sup>/г відповідно. Всі зразки характеризуються наявністю мезопор із середнім діаметром 5.2 – 8.9 нм.

Результати СЕМ вказують на рівномірний розподіл оксиду церію по поверхні частинок фази носія без утворення відокремленої кристалічної фази. Аналіз знімків  $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , проведений при розширенні 100 мкм, показав, що середній вміст діоксиду церію на поверхні носія близько 12 мас.% (рис. 1).

Реакцію проводили в сталевому проточному реакторі з фіксованим шаром каталізатора (4 см<sup>3</sup>) за температури 190 – 250 °С та тиску 1.3 – 1.8 атм. Розчини 20 мас.% пропіленгліколю в метанолі та в етанолі подавали в реактор за допомогою помпи Waters model 950 з об'ємною швидкістю 0.5 – 0.8 год<sup>-1</sup>, що відповідало навантаженню на каталізатор за пропіленгліколем 1.4 – 2.1 ммоль/г<sub>кат</sub>/год. Стиснуте повітря з балона подавали в реактор із такого розрахунку, щоб забезпечити мольне співвідношення поліол/О<sub>2</sub> близьке до стехіометричного, а саме 1.0 для пропіленгліколю та 0.5 для гліцерину та гідроксиацетону.

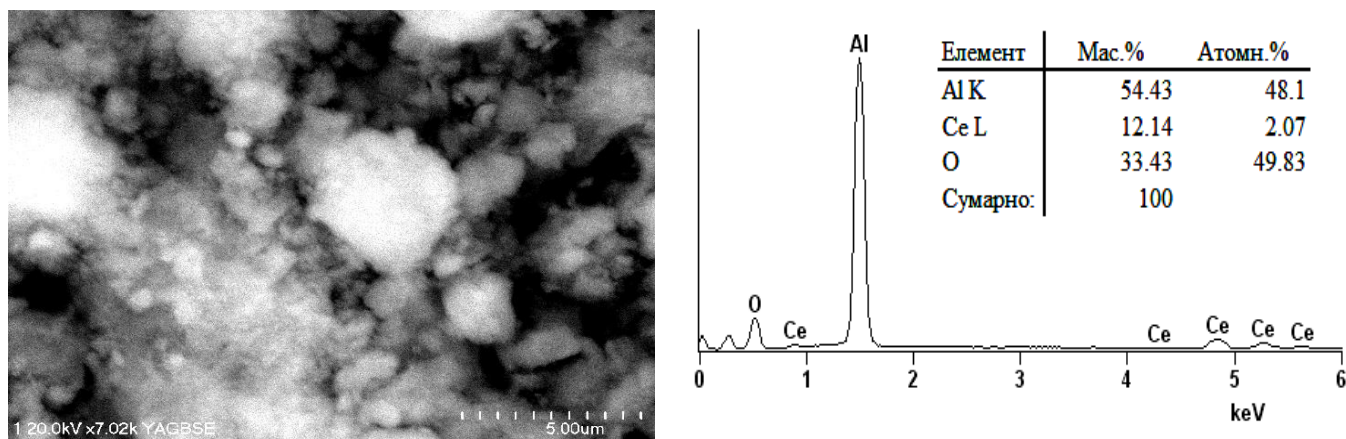


Рис.1. SEM-знімок  $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в режимі відбитих електронів (а) та його елементний аналіз по точкам (б).

Продукти реакції, перетворення пропіленгліколевих сумішей аналізували методами газової хроматографії (Agilent 7820A) з 25 м капілярною колонкою (HP-5) та  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопії (Bruker Avance 400), з використанням бази даних органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, [www.aist.go.jp](http://www.aist.go.jp)). Конверсію пропіленгліколю та селективність за метиллактатом в мас.% розраховували з хроматограм по відповідним відношенням площин сигналів пропіленгліколю, метиллактату, гідроксиацетону,

та інших продуктів. Селективність за метиллактатом розраховувалась як відношення площі сигналу МЛ до суми площин сигналів усіх продуктів. Попередньо реєструвався калібрувальний спектр суміші метанол : пропіленгліколь : метиллактат з заданим масовим співвідношенням компонентів 8 : 1 : 1.

#### Результати та обговорення

Окиснення пропіленгліколю в присутності етанолу перебігає за наступною сумарною реакцією:



Тобто, на 1 моль пропіленгліколю витрачається 1 моль кисню. Згідно прийнятих уявлень [4], реакція перебігає в три стадії. Спочатку утворюється гідроксиацетон, котрий далі окислюється до пірвіноградного альдегіду. Вважається [5], що окисником виступає кисень кристалічної ґратки діоксиду церію за механізмом Марса-ван-Кревелена. Спирт з альдегідом

утворюють напівацеталь, який за внутрішньомолекулярною реакцією Канніццаро перегрупується в етиллактат. Зважаючи на тристадійність процесу, продуктивність  $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатора за метиллактатом є невисокою, до 1 ммоль МЛ/Г<sub>кат</sub>/год, при невисокій, до 45%, селективності за етиллактатом (табл. 1).

Таблиця 1. Синтез етиллактату з пропіленгліколю (20%) та етанолу

Каталізатор	T, °C	ммольПГ/ Г <sub>кат</sub> /ГОД	ПГ/О <sub>2</sub> , МОЛЬ	X, %	S <sub>ЕЛ</sub> , мас%
$10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	220	1.6	0.9	100	45
$10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	220	2.0	1	85	41
$10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	230	1.6	0.9	100	33
$10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	240	1.6	0.9	100	29
$10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	250	1.6	0.9	100	31
$10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	220	2.1	0.9	95	34
$10\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$	240	1.6	1.4	100	10
$10\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$	240	1.6	0.9	100	25

Таблиця 2. Синтез метиллактату з 20 мас.% розчину пропіленгліколю в метанолі на  $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі

T, °C	Навантаження на каталізатор, ммоль ПГ/Г <sub>кат</sub> /Год	X, %	S, мас.%	Вихід МЛ, %
190	1.6	80	55	44
200	2	50	65	33
220	2	72	62	45
220	1.9	90	63	58
220	1.7	100	68	68
220	1.5	100	71	71
220	1.6	90	70	63
220*	1.6	100	40	40

\*  $10\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 

Це приблизно вдвічі менше, ніж при окисненні гліцерин-етанольної суміші на тому ж каталізаторі при 230 °С, коли досягалась 93 % селективність за етиллактатом при навантаженні на каталізатор у 3 ммоль Гл/Г<sub>кат</sub>/Год [3]. Однією з причин є те, що окиснення пропіленгліколю до півуралу вимагає вдвічі більше кисню, ніж окиснення гліцерину. При більшому вмісті кисню в реакційній суміші стає можливим також побічне окиснення етанолу до ацетальдегіду [6] з подальшою його альдольною конденсацією, а також утворенням ацеталів ацетальдегіду. Крім цього, пропіленгліколь утворює з етанолом два етери, 1-етокси-2-пропанол та 2-етокси-1-пропанол, а з ацетальдегідом циклічний ацеталь – 2,4 диметил-1,3-діоксолан.

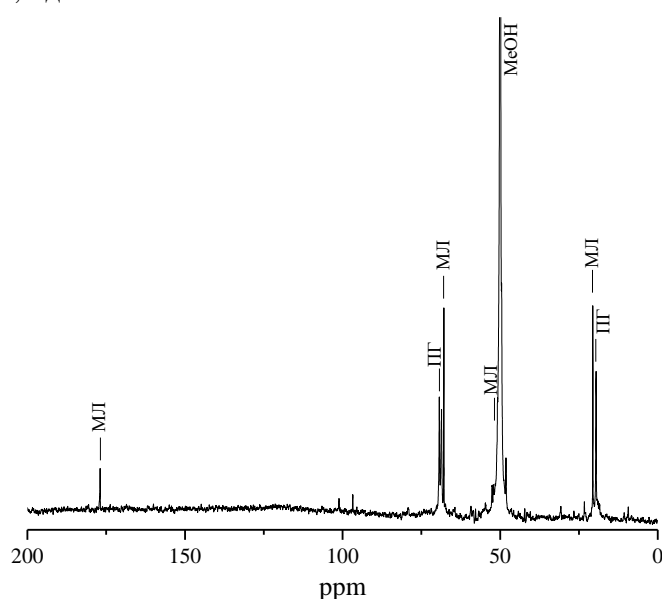


Рис. 2.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр продуктів окиснення 20% пропіленгліколь-метанольної суміші на  $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  після двох годин роботи (220 °С, 1.6 ммоль ПГ/Г<sub>кат</sub>/Год).

Діоксид церію, нанесений на глинозем, забезпечує кращу селективність за етиллактатом у порівнянні з кремнеземом (табл. 1).

Відомо, що метанол окислюється значно важче на  $\text{CeO}_2$ , ніж етанол, за температур вище 250 °С [7]. Для перевірки, ми пропустили пар метанолу в потоці повітря над  $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  при 230 °С і не виявили продуктів окиснення метанолу. Окиснення пропіленгліколю в присутності метанолу на  $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  дозволяє підвищити вихід метиллактату до 70% за рахунок підвищення селективності утворення цього цільового продукту (Табл. 2). Оптимальна температура знаходиться в межах 210 – 220 °С, мольне співвідношення ПГ/ $\text{O}_2$  = 1. Навантаження на каталізатор не повинно

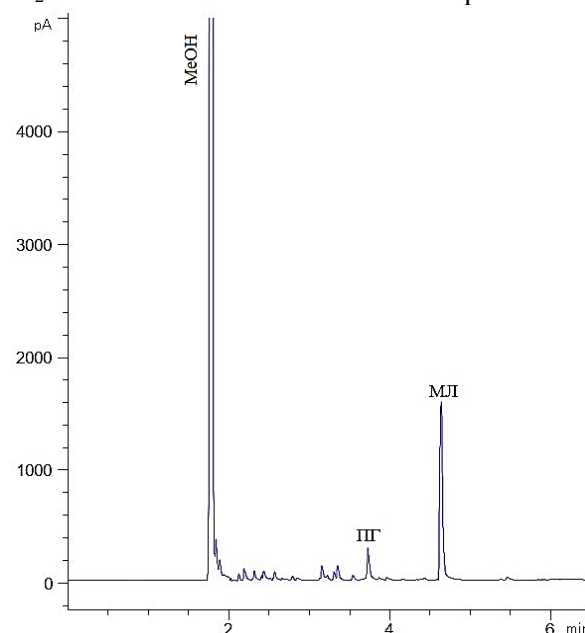


Рис. 3. Хроматограма продуктів окиснення 20% пропіленгліколь-метанольної суміші на  $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  після двох годин роботи (220 °С, 1.6 ммоль ПГ/Г<sub>кат</sub>/Год).

перевищувати 1.6 ммоль ПГ/Г<sub>кат</sub>/год. За таких умов досягається 100 % конверсія пропіленгліколю та 70 % селективність за метиллактатом.

Як приклад, на рис. 2 та 3 представлено <sup>13</sup>C ЯМР спектр та хроматограма продуктів окиснення 20 % пропіленгліколь-метанольної суміші на 10CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі після 2 годин його роботи.

Очікувалось, що в продуктах окиснення метанол-пропіленової суміші не буде побічних сполук перетворення ацетальдегіду. Проте, в побічних продуктах виявлено ацетоїн та діацетил, утворення яких відбувається за участі ацетальдегіду. Ацетоїн (3-гідрокси-2-бутанон) може утворюватись із двох молекул ацетальдегіду, а діацетил – при окислювальному дегідруванні ацетоїну. Очевидно, побічне утворення ацетальдегіду відбувається внаслідок альдольної деконцентрації гідроксиацетону на ацетальдегід і формальдегід, а також деструкції метиллактату з виділення метилформіату, який спостерігається в продуктах реакції.

Для CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатора характерним є досить тривалий період активації, до 3 годин (Рис. 4). Далі, спостерігається період у 5 – 6 годин стабільної роботи. Після цього відбувається повільне зменшення конверсії гліколю, а також селективності за метиллактатом. Це можна пов'язати з полімеризацією утвореного метиллактату на поверхні каталізатора.

Для регенерації, каталізатор нагрівали в потоці повітря (20 см<sup>3</sup>/хв.) при підйомі температури від 220 °С до 350 °С та витримували при 350 °С протягом 2 годин. Після регенерації селективність за метиллактатом становила 65 % при навантаженні у 1.6 ммольПГ/Г<sub>кат</sub>/год.

Порівняння окиснення гліцерину, гідроксиацетону і пропіленгліколю в 20 % суміші з

етанолом до етиллактату на 10CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізаторі представлено в таблиці 3.

Одержані результати по окисненню гліцерину практично співпадають з даними [3]. Окиснення за тих самих умов пропілену та гідроксиацетону є менш селективним по відношенню до етиллактату. Проте, у всіх випадках утворюються близькі за природою побічні продукти. Перевага використання пропіленгліколю, замість гліцерину, полягає в спрощенні утворення реакційної газо-парової суміші, що важливо для промисловості.

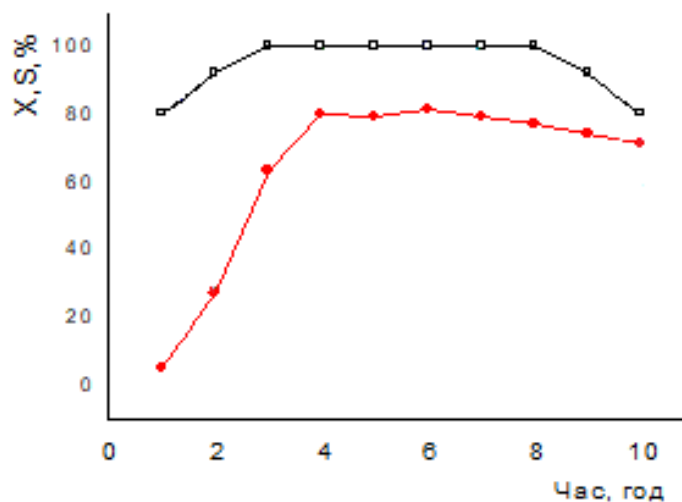


Рис. 4. Зміни конверсії пропіленгліколю (□) та селективності за метиллактатом (●) від часу роботи 10CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> каталізатора (220 °С, 1.6 ммоль ПГ/Г<sub>кат</sub>/год).

Таблиця 3. Порівняння окиснення гліцерину, гідроксиацетону і пропіленгліколю до етиллактату на 10CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (220 °С, 2 ммоль/Г<sub>кат</sub>/год)

Вихідна речовина	Час контакту, с	Основні побічні продукти	X, %	S <sub>ел</sub> , %
Гліцерин	3.2	гідроксиацетон, етоксиетанол, етилформіат	80	87
Гідроксиацетон	4.0	етоксиетанол, етилформіат, ацетоїн	85	53
Пропіленгліколь	3.2	гідроксиацетон, етоксиетанол, етилформіат, ацетоїн	85	41

### Висновки

За однакових умов каталітичного синтезу метиллактат утворюється з вищою селективністю, ніж етиллактат.

Метиллактат з виходом до 70 мас.% можна одержати парофазним окисненням 20% суміші пропіленгліколю з метанолом киснем повітря на нанесеному  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі при 210 - 220°C та часі контакту 3-4 сек.

### Література

1. Патент 145097 Україна C07C 69/75 Брей В.В., Щуцький І.В., Шаранда М.Є., Варварін А.М., Левицька С.І., Милін А.М., Прудіус С.В., Зінченко О.Ю. Спосіб одержання лактиду з  $\text{C}_3$  поліолів. Україна. 26.11.2020.
2. Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polymer Letters*. 2015. 9(5). 435–455. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.42.
3. Милін А.М., Брей В.В. Селективна конверсія етанольного розчину гліцерину в етиллактат на  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі. *Укр. Хім. Журн.* 2016. 82 (2): 79.
4. Purushothaman R., Haveren J., Es D. et al. *Appl. Catal. B.* 2014. 147. pp. 92-100. DOI:10.1016/j.apcatb.2013.07.068.
5. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of  $\text{CeO}_2$ -based materials. *Chem. Rev.* 2016. 116: 5987. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00603
6. И.В. Романова Каталитическая активность оксидов меди и церия в реакции окисления этанола. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2010. Т. 1. № 4. с. 436-440
7. Брей В.В., Милін А.М. Окиснення спиртів на церій-оксидному каталізаторі: кореляція між енергією активації реакції і хімічним зсувом  $\delta$  ( $\text{R}^{13}\text{COH}$ ). *Укр. Хім. Журн.* 2019. 85 (8): 66 DOI: 10.33609/0041-6045.85.8.2019.66-72

### References

1. Pat. № 145097 Ukraine, MPK C07C69/75, C08G63/08. Patent for Utility Model «Method of obtaining lactid from polyols» / V.V. Brei, I.V. Schutsky, M.I. Sharanda, A.M. Varvarin, S.I. Levytska, A.M. Mylin, S.V. Prudius, O.Yu. Zinchenko; customer LLC Production Group “Techinservice”. – № u 2020 02764; app. 07.05.2020; pub. 25.11.2020. [in Ukrainian]
2. Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polymer Letters*. 2015. 9(5). 435-455. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.42.
3. Mylin A. M., Brei V. V. Selective conversion of glycerol–ethanol mixture into ethyl lactate over  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2016. 82 (2): 79. [in Ukrainian].
4. Purushothaman R., Haveren J., Es D. et al. *Appl. Catal. B.* 2014. 147. pp. 92-100. DOI:10.1016/j.apcatb.2013.07.068.
5. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of  $\text{CeO}_2$ -based materials. *Chem. Rev.* 2016. 116: 5987. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00603
6. Romanova I.V. Catalytic Activity of Copper and Cerium Oxides in Ethanol Oxidation. *Chemistry, physics and technology of surface.* 2010. V. 1. № 4. pp. 436-440. [in Russian]
7. Brei V.V., Mylin A.M. Oxidation of alcohols over cerium-oxide catalyst: correlation between the activation energy of the reaction and the chemical shift  $\delta$  ( $\text{R}^{13}\text{COH}$ ). *Ukrainian Chemistry Journal*. 2019. 85 (8): 66. [in Ukrainian]. DOI: 10.33609/0041-6045.85.8.2019.66-72

Надійшла до редакції 03.06.21 р.

## Vapor-phase oxidation of propylene glycol-methanol mixture to methyl lactate on CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

M.E. Sharanda<sup>1</sup>, A.M. Mylin<sup>1</sup>, O.Yu. Zinchenko<sup>2</sup>, V.V. Brei<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of NAS of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine  
brei@ukr.net*

<sup>2</sup>*Manufacturing Group Techinservice Limited, Makiivskyy provulok, 1, Kyiv, 04114, Ukraine*

The vapor-phase oxidation of mixtures of propylene glycol with methanol and ethanol to methyl and ethyl lactate, respectively, on supported CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with 10 wt. % CeO<sub>2</sub> content was studied. The steel flow reactor with a fixed catalyst bed (4 cm<sup>3</sup>) was used. 20 wt. % solution of propylene glycol in alcohol was fed to the reactor inlet by Waters 950 pump at LHSV= 0.5-0.8 h<sup>-1</sup>. Reaction temperature and pressure were varied in the interval of 190-250 °C and 1.3-1.8 bars respectively. Compressed air was given to the reactor inlet at the molar ratio of propylene glycol/O<sub>2</sub> = 1. The reaction products were analyzed using gas chromatography (Agilent 7820A) and <sup>13</sup>C NMR (Bruker Avance 400) methods.

Studied oxidation of propylene glycol in the presence of methanol describes by total reaction



At first, hydroxyacetone is formed that is further oxidized to pyruvic aldehyde, which attaches alcohol to form hemiacetal. Then, hemiacetal of methyl glyoxal rearranges into methyl lactate by Cannizzaro. At 220 °C and load on a catalyst of < 2 mmol PG/g<sub>cat</sub>/h, the selectivity towards methyl lactate reaches 70 wt. % at 100 % propylene glycol conversion. The main by-products are formed as the result of acetaldehyde transformation. Acetaldehyde could be formed at hydroxyacetone aldol decondensation.

In the presence of ethanol, the formation of a significant amount of acetaldehyde and its aldol condensation products as well as the formation of diethoxyethane are observed. Therefore, ethyl lactate selectivity at 100 % propylene glycol conversion does not exceed 45 %.

Supported CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> contact was tested in this oxidation reaction also. However, CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> provides the low, up to 25%, selectivity towards methyl lactate at full propylene glycol conversion.

It was shown that at the same conditions methyl lactate is formed with higher selectivity than ethyl lactate. The high methyl lactate yield up to 70 wt.% could be obtained via vapor-phase oxidation of 20% mixture of propylene glycol with methanol by air oxygen on supported CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at 210 – 220 °C and at time contact of 3-4 seconds.

**Key words:** methyl lactate, lactide, propylene glycol, cerium dioxide, supported catalyst.