

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.01.073>

УДК 544.47

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

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

E-mail: brei@ukr.net

Парофазна конденсація етиллактату до лактиду на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.В. Бреєм

Досліджено парофазну конверсію 20 % розчинів етиллактату в циклогексані до монолактиду на різних оксидах з нанесеною фазою SnO_2 в проточному режимі при 200–260 °С. Встановлено, що $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор забезпечує 40 % конверсію етиллактату з селективністю за лактидом 44 % при 250 °С. Обговорюється схема утворення лактиду з етиллактату за участю льюїсівських кислотних центрів поверхні SnO_2 .

Ключові слова: етиллактат, лактид, діоксид олова, нанесений каталізатор, парофазна конверсія.

Полілактид є полімером, що здатен біорозкладатися на відміну від поліетилену, тому його зараз широко застосовують як екологічний пакувальний матеріал [1, 2]. Найбільш відомим виробником полілактиду є Cargill Dow (США) [2]. Світовий ринок цього полімеру в 2013 р. становив ~0,37 млн т і за прогнозами в 2020 р. він досягне 1,2 млн т [3]. Зазвичай у промисловості високомолекулярний полілактид одержують полімеризацією монолактиду — циклічного димеру молочної кислоти. Існуючий двостадійний промисловий спосіб виробництва лактиду досить складний. Спочатку з молочної кислоти одержують олігомер, який далі деполімеризують до монолактиду [1, 4]. При цьому утворюється значна кількість побічних продуктів — димерів і тримерів молочної кислоти, мезо-лактид тощо [1, 4]. Практичне значення має *цис*-ізомер (лактид), а утворення *транс*-ізомеру (мезо-лактиду) є небажаним, оскільки він знижує ступінь кристалічності полілактиду [5]. До недоліків цього рідинно-фазного процесу слід також віднести застосування гомогенного каталізатора — октоноату олова, який неможливо рецикувати.

Альтернативним рідиннофазному процесу одержання лактиду може стати парофазний спосіб конденсації молочної кислоти та її естерів. Його перевагою є одностадійність і використання твердих каталізаторів. Автори нечисленних патентів [6, 7] по парофазному способу одержання лактиду використовували переважно молочну кислоту. Проте її суттєвим недоліком є те, що вона легко утворює олігомери при температурі вище 150 °С [8]. Тому ми в дослідженні використовували леткий і стабільний етиловий естер молочної кислоти — етиллактат, який у достатній кількості виробляють через естерифікацію молочної кислоти

© А.М. Варварін, С.І. Левицька, В.В. Брей, 2018

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2018. № 1

73

етанолом [9]. Також в останні роки було запропоновано селективні каталізатори для одержання етиллактату з етанольних розчинів дигідроксіацетону [10] та гліцерину [11].

У даному повідомленні наведено результати парофазної конверсії етиллактату до монолактиду на різних Sn-вмісних оксидах у проточному режимі.

Експериментальна частина. Зразки $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ з нанесеною фазою діоксиду олова (від 5 до 30 % (мас.)) одержували методом просочування відповідних оксидів – гранул силікагелю КСК, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та анатазу – розрахованою кількістю водного розчину тетрахлориду олова, а зразок $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ з нанесеною фазою діоксиду титану (10 % (мас.)) – етанольним розчином тетрабутоксиду титану. Далі зразки сушили при 110 °С і прожарювали на повітрі при 450 °С 2 год.

Текстурні параметри використаних каталізаторів визначали методом низькотемпературної адсорбції–десорбції азоту на приладі Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser.

Силу (H_0) та концентрацію кислотних центрів синтезованих оксидів визначали із застосуванням відповідних індикаторів Гаммета (Aldrich) і методом зворотного титрування *n*-бутиламіну, адсорбованого на поверхні зразків, 0,05 М розчином соляної кислоти в присутності бромтимолового синього [12].

У каталітичних експериментах використовували 20 % розчин етиллактату в циклогексані, толуолі, ацетонітрилі та діоксані, які були попередньо висушені над молекулярними ситами NaA. Конверсію етиллактату здійснювали в сталевому проточному реакторі (8 мм) з нерухомим шаром каталізатора (2 см³) при 200–260 °С в умовах атмосферного тиску. Реакцію проводили при відсутності газу-носія. Розчини етиллактату з об'ємною швидкістю 0,25–2 год⁻¹ подавали в реактор за допомогою шприцевого дозатора Orion Model 361. Продукти реакції, сконденсовані в охолоджуваному льодом уловлювачі, ідентифікували за ¹³C ЯМР спектрами (спектрометр “Bruker Avance-400”) з використанням бази даних органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Аналіз продуктів реакції після 2 год роботи каталізатора здійснювали методом газової хроматографії на модернізованому “Chrom-5” з 30-м капілярною колонкою. В розрахунках селективності не враховували утворений етанол, як продукт цільової реакції.

Результати та їх обговорення. Текстурні характеристики, сила та концентрація кислотних центрів синтезованих каталізаторів подано в табл. 1.

Нанесення оксиду олова на оксидні носії дає змогу одержати зразки каталізаторів, що значно відрізняються за структурними і кислотними характеристиками від індивідуального SnO_2 , який має невелику питому поверхню та об'єм пор (див. табл. 1). Досить розвинутою поверхнею (335–370 м²/г), діаметром пор близько 10 нм та силою кислотних центрів з $H_0 \geq -3,0$ характеризуються зразки, в яких SnO_2 нанесено на крупнопористий силікагель. Найвища концентрація кислотних центрів (1,68 ммоль/г) спостерігається на зразку, що містить 5 % SnO_2 . Зразок $15\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$, синтезований золь-гель методом, характеризується найвищою серед досліджених каталізаторів питоною поверхнею (585 м²/г), однак має значно менші об'єм (0,51 см³/г) і середній діаметр пор (3,5 нм).

На першому етапі було проведено порівняльне дослідження парофазного перетворення 20 % розчинів етиллактату в толуолі, циклогексані, ацетонітрилі та діоксані на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі. Отримані результати показали, що при приблизно однаковій конверсії етил-

лактату в 40–50 % більш висока селективність за лактидом має місце у разі використання циклогексанових та толуольних розчинів. У випадку застосування більш полярних ацетонітрилу і діоксану спостерігається перебіг побічних реакцій дегідратації та розщеплення етиллактату.

Далі було проведено тестування різних Sn-вмісних оксидів у процесі конденсації етиллактату до лактиду. Результати визначення складу продуктів реакції на різних каталізаторах наведено в табл. 2. Найвища селективність за цільовим *цис*-лактидом у 40 % при 41 % конверсії лактату спостерігається на SnO₂/SiO₂ каталізаторі. Зразки SnO₂/Al₂O₃ та SnO₂/TiO₂ забезпечують значно менший вихід лактиду – 3 та 7 % відповідно, а TiO₂/SiO₂ взагалі не продукує лактид (див. табл. 2). Це пов'язано з наявністю на поверхні цих оксидів

Таблиця 1. Структурні характеристики та кислотність синтезованих каталізаторів

Каталізатор	$S_{\text{птг}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$C_{\text{кисл. центрів}}, \text{ ммоль}/\text{г}$	$H_0 \text{ max}$
5SnO ₂ /SiO ₂ *	370	0,95	10,3	1,68	-3,0
10SnO ₂ /SiO ₂	365	0,93	10,3	1,65	-3,0
15SnO ₂ /SiO ₂	360	0,90	10,1	1,62	-3,0
30SnO ₂ /SiO ₂	335	0,74	8,9	1,65	-3,0
15SnO ₂ -SiO ₂ **	585	0,51	3,52	1,39	-3,0
30SnO ₂ /Al ₂ O ₃	230	0,62	10,8	1,55	-3,0
30SnO ₂ /TiO ₂	85	0,15	6,2	0,90	+1,5
10TiO ₂ /SiO ₂	345	0,81	9,4	1,22	-3,0
SiO ₂	380	0,97	10,8	1,19	+1,5
SnO ₂	40	0,072	4,9	0,38	+1,5
TiO ₂	55	0,14	10,0	0,40	+1,5
Al ₂ O ₃	280	0,82	10,6	1,15	+3,3

* Цифра перед маркуванням каталізатора відповідає вмісту SnO₂ або TiO₂ в % (мас.). ** Одержано зольгель методом.

Таблиця 2. Склад продуктів синтезу лактиду на різних каталізаторах*

Каталізатор	$X^{**}, \%$	Склад продуктів реакції, % (мас.)					
		Лактид	<i>мезо</i> -Лактид	Етил лактоїллактат	Етиллактат	Етанол	Інші***
30SnO ₂ /SiO ₂	41	11	2	9	55	18	5
30SnO ₂ /Al ₂ O ₃	53	2	1	2	32	35	28
30SnO ₂ /TiO ₂	95	3	0	0	12	51	34
30TiO ₂ /SiO ₂	92	0	0	1	9	43	47
SiO ₂	14	4	2	5	75	13	1
SnO ₂	25	2	1	8	65	19	5
TiO ₂	78	0	0	0	13	54	33
Al ₂ O ₃	35	4	2	5	38	27	24

* 20 % розчин ЕЛ в циклогексані, 250 °С, LHSV = 0,5 год⁻¹. ** X – конверсія етиллактату. *** Ацетальдегід, напів-ацетацеталь, молочна кислота, етилформіат.

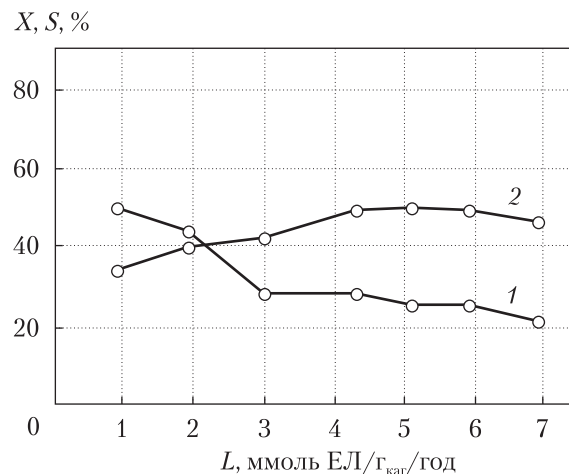
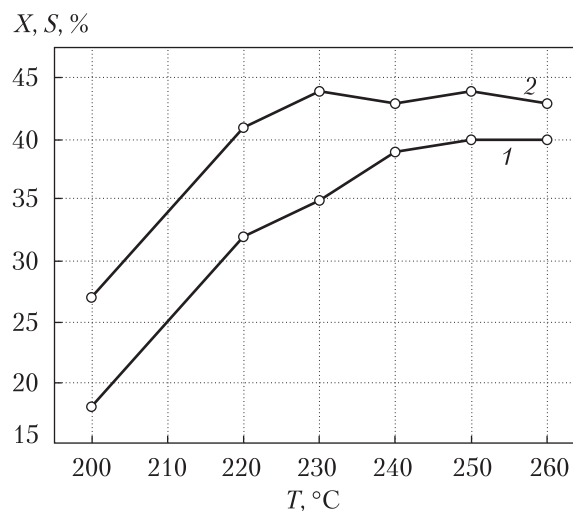


Рис. 1. Конверсія (X) етиллактату (1) та селективність (S) за лактидом (2) на $5\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ залежно від температури ($\text{LHSV} = 0,5 \text{ год}^{-1}$)

Рис. 2. Конверсія (X) етиллактату (1) та селективність (S) за лактидом (2) на $5\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ залежно від навантаження на каталізатор ($250 \text{ }^\circ\text{C}$)

Таблиця 3. Склад продуктів реакції на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі з різним вмістом SnO_2 при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ *

Каталізатор	X**, %	Склад продуктів реакції, % (мас.)					
		Лактид	мезо-Лактид	Етил лактоїллактат	Етиллактат	Етанол	Інші
$5\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$	44	7	2	7	55	28	1
$10\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$	43	8	2	8	51	27	4
$15\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$	41	7	2	5	65	18	3
$30\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$	41	11	2	9	55	18	5

* 20 % розчин ЕЛ в циклогексані, $\text{LHSV} = 0,5 \text{ год}^{-1}$. ** X – конверсія етиллактату.

бренстедівських кислотних центрів, які ініціюють як гідроліз етиллактату, так і деструкцію утвореної молочної кислоти до ацетальдегіду і мурашиної кислоти, як це спостерігалось під час дегідратації етиллактату на кислотному Н-У фожазиті [13]. У даних випадках у продуктах реакції реєструються переважно ацетальдегід і етанол (див. табл. 2).

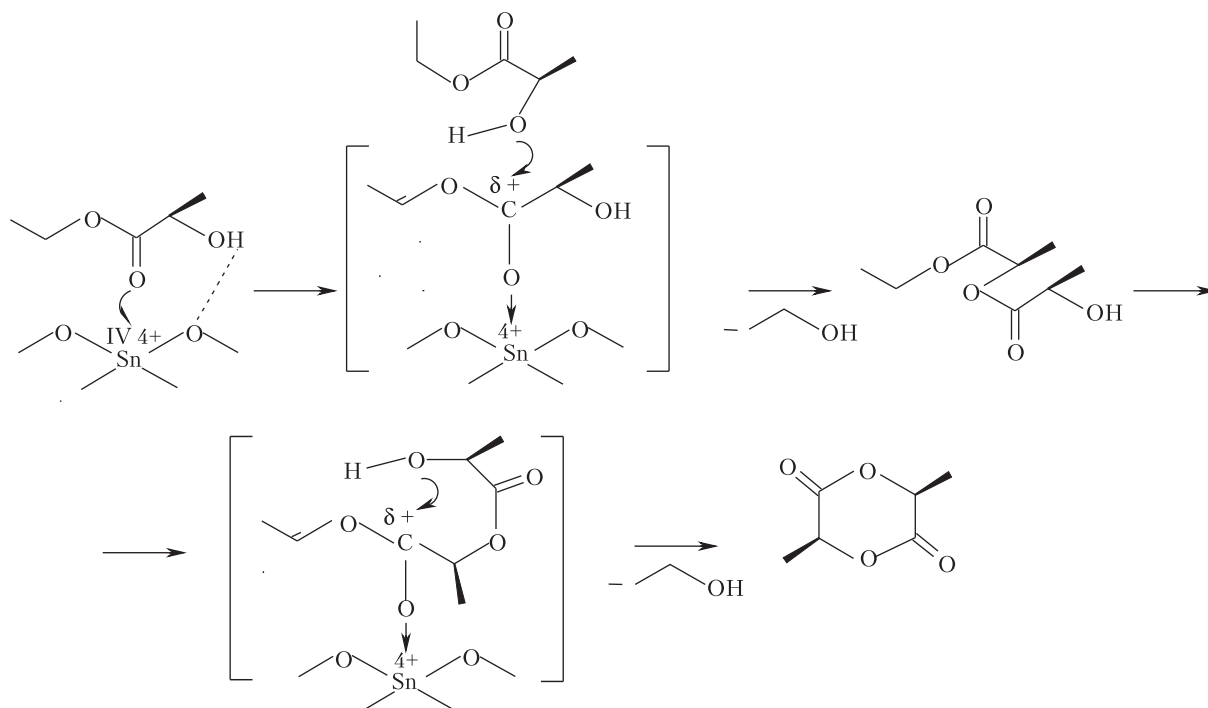
Індивідуальні оксиди кремнію, алюмінію та олова в процесі перетворення етиллактату в лактид є також менш активними, ніж зразки $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ з нанесеною фазою діоксиду олова (див. табл. 2). Слід зазначити, що змішаний $15\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ оксид, одержаний золь-гель методом, забезпечує вдвічі вищу конверсію етиллактату у 89 % порівняно з нанесеним $15\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ (41 %), але при цьому лактид в продуктах реакції не реєструється.

В табл. 3 наведено результати конверсії етиллактату на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі з різним вмістом нанесеного діоксиду олова – від 5 до 30 % (мас.). Важливим є те, що збільшення вмісту SnO_2 в каталізаторі істотно не впливає на конверсію лактату та селективність за лактидом. Тому наступні експерименти було проведено на каталізаторі, що містить 5 % (мас.) SnO_2 .

Подальші дослідження були спрямовані на з'ясування впливу температури реакції та об'ємної швидкості реакційної суміші на вихід лактиду на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі. На рис. 1 наведено значення конверсії лактату та селективності за лактидом в інтервалі температур 200–260 °С. З підвищенням температури конверсія зростає і досягає максимальної величини у 40 % при 250–260 °С. При цьому селективність за лактидом в інтервалі 220–260 °С практично не змінюється і становить 41–45 % (див. рис. 1). Підвищення температури реакції зумовлює збільшення селективності за небажаним *мезо*-лактидом від 3 % при 220 °С до 14 % при 260 °С. Це узгоджується з даними [14], згідно з якими нагрівання *цис*-лактиду при 200 °С призводить до утворення 4,5 % *транс*-лактиду, а при 250 °С кількість цього ізомеру зростає більш ніж у два рази. Отже, відповідно до одержаних результатів, оптимальною температурою парофазної конденсації етиллактату у *цис*-лактид є 240–250 °С.

Зі збільшенням навантаження на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор від 1 до 7 ммоль ЕЛ/г_{кат}/год (LHSV = 0,25–2,0 год⁻¹) конверсія етиллактату знижується від 50 до 21 % (рис. 2). При цьому селективність за лактидом залишається на рівні 40–50 % у досить широкому діапазоні навантажень від 2 до 7 ммоль ЕЛ/г_{кат}/год (див. рис. 2). Найвища продуктивність за лактидом у 0,3 ммоль/г_{кат}/год спостерігається у разі навантаження на каталізатор 2 ммоль ЕЛ/г_{кат}/год (LHSV = 0,5 год⁻¹). Слід зазначити, що конверсія етиллактату та селективність за лактидом практично не змінювалися протягом 6 год роботи $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатора при 250 °С, що свідчить про його стабільність.

Аналіз наведених даних, а також раніше отриманих результатів стосовно дегідратації етиллактату до етилакрилату [13] дає підстави припустити, що процес утворення лактиду каталізують кислотні льюїсівські центри поверхні SnO_2 за такою схемою:



Процес відбувається у дві стадії з проміжним утворенням етилового естеру лактоїлмолочної кислоти – етил лактоїллактату, який фіксується в продуктах реакції (див. табл. 2, 3). Саме це може обумовлювати повільний перебіг реакції і досить низьку продуктивність каталізатора за монолактидом.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity: pat. 5142023 USA. IPC C08G 63/08, C07D 319/13; filed 24.01.1992. Publ. 25.08.1992.
2. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications. Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (eds). Hoboken: J. Wiley, 2010. 528 p.
3. Lactic acid and poly lactic acid (PLA) market analysis by application (packaging, agriculture, transport, electronics, textiles) and segment forecasts to 2020. Grand view research, 2014.
4. Process for the synthesis of lactide or glycolide from lactic acid or glycolide acid oligomers: pat. 5374743 USA. IPC C07D 319/00; filed 30.09.1993. Publ. 20.12.1994.
5. Kolstad J.J. Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide). *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. **62**. P. 1079–1091. doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961114\)62:7<1079::AID-APP14>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961114)62:7<1079::AID-APP14>3.0.CO;2-1)
6. Continuous catalysed vapor phase dimeric cyclic ester process: pat. 5138074 USA. IPC C07D 319/12, C07D 321/00; filed 28.06.1990. Publ. 11.08.1992.
7. Method to produce cyclic esters: pat. 5319107 USA. IPC C07D 319/00, C07D 319/12; filed 19.03.1992. Publ. 07.06.1994.
8. Upare P.P., Hwang Y.K., Chang J.-S., Hwang D.W. Synthesis of lactide from alkyl lactate via a prepolymer route. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. **51**. P. 4837–4842. doi: <https://doi.org/10.1021/ie202714n>
9. 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**. P. 2658–2671. doi: <https://doi.org/10.1039/c1gc15523g>
10. Брей В.В., Левицька С.И., Шистка Д.В. Селективна конверсія суміші дигідроксиацетон – етанол в етиллактат на амфотерному ZrO_2-TiO_2 каталізаторі. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2013. № 5. С. 125–130.
11. Брей В.В., Милін А.М. Селективна конверсія етанольного розчину гліцерину в етиллактат на CeO_2/Al_2O_3 -каталізаторі. *Укр. хім. журн.* 2016. **82**. С. 79–83.
12. Танабе К. Твердые кислоты и основания. Москва: Мир, 1973. 184 с.
13. Варварін А.М., Милін А.М., Брей В.В. Селективна дегідратація етиллактату до етилакрилату на NaY-фосфаті. *Хімія, фізика і технологія поверхні.* 2017. **8**. С. 165–174. doi: <https://doi.org/10.15407/hftp08.02.165>
14. Tsukegi T., Motoyama T., Shirai Y., Nishida H., Endo T. Racemization behavior of L,L-lactide during heating. *Polym. Degrad. Stab.* 2007. **92**. P. 552–559. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.009>

Надійшло до редакції 19.10.2017

REFERENCES

1. Pat 5142023 USA, IPC C08G 63/08, C07D 319/13, Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity, Gruber, P.R., Hall, E.S., Kolstad, J.J., Iwen, M.L., Benson, R.D., Borchardt, R.L., Publ. 25.08.1992.
2. Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S.E.M., Tsuji, H. (Eds). (2010). Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
3. Lactic acid and poly lactic acid (PLA) market analysis by application (packaging, agriculture, transport, electronics, textiles) and segment forecasts to 2020. Grand view research, 2014.
4. Pat. 5374743 USA, IPC C07D 319/00, Process for the synthesis of lactide or glycolide from lactic acid or glycolide acid oligomers, Thayer, C.A., Bellis, H.E., Publ. 20.12.1994.
5. Kolstad, J.J. (1996). Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide). *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, pp. 1079-1091. doi: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961114\)62:7<1079::AID-APP14>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961114)62:7<1079::AID-APP14>3.0.CO;2-1)

6. Pat. 5138074 USA, IPC C07D 319/12, C07D 321/00, Continuous catalysed vapor phase dimeric cyclic ester process, Bellis, H.E., Bhatia, K.K., Publ. 11.08.1992.
7. Pat. 5319107 USA, IPC C07D 319/00, C07D 319/12, Method to produce cyclic esters, Benecke, H. P., Cheung, A., Cremeans, G. E., Hillman, M. E. D., Lipinsky, E. S., Markle, R. A., Sinclair, R. G., Publ. 07.06.1994.
8. Upare, P. P., Hwang, Y. K., Chang, J.-S. & Hwang, D. W. (2012). Synthesis of lactide from alkyl lactate via a prepolymer route. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, pp. 4837-4842. doi: <https://doi.org/10.1021/ie202714n>
9. Pereira, C. S. M., Silva, V. M. T. M. & Rodrigues, A. E. (2011). Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production – a review. *Green Chem.*, 13, pp. 2658-2671. doi: <https://doi.org/10.1039/c1gc15523g>
10. Brei, V. V., Levytska, S. I. & Shistka, D. V. (2013). Selective conversion of dihydroxyacetone – ethanol mixture to ethyl lactate over amphoteric $\text{ZrO}_2\text{–TiO}_2$ catalyst. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 5, pp. 125-129 (in Russian).
11. Brei, V. V. & Mylin, A. M. (2016). Selective conversion of glycerol solution in ethanol into ethyl lactate over $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Ukr. khim. zhurn.*, 71, pp. 79-83 (in Ukrainian).
12. Tanabe, K. (1973). *Solid acids and bases*. Moscow: Mir (in Russian).
13. Varvarin, A. M., Mylin, A. M. & Brei, V. V. (2017). Selective dehydration of ethyl lactate into ethyl acrylate over NaY-faujasite. *Chem., Phys. and Technol. Surf.*, 8, pp. 165-174. doi: <https://doi.org/10.15407/hftp08.02.165>
14. Tsukegi, T., Motoyama, T., Shirai, Y., Nishida, H. & Endo, T. (2007). Racemization behavior of L,L-lactide during heating. *Polym. Degrad. Stab.*, 92, pp. 552-559. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.009>

Received 19.10.2017

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

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

E-mail: brei@ukr.net

ПАРОФАЗНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ЭТИЛЛАКТАТА В ЛАКТИД НА $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ КАТАЛИЗАТОРЕ

Исследована парофазная конверсия 20 % растворов этиллактата в циклогексане в монолактид на различных оксидах с нанесенной фазой SnO_2 в проточном режиме при 200–260 °С. Установлено, что $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ катализатор обеспечивает 40 % конверсию этиллактата с селективностью по лактиду 44 % при 250 °С. Обсуждается схема образования лактида из этиллактата с участием льюисовских кислотных центров поверхности SnO_2 .

Ключевые слова: этиллактат, лактид, диоксид олова, нанесенный катализатор, парофазная конверсия.

А.М. Varvarin, S.I. Levytska, V.V. Brei

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, Kiev

E-mail: brei@ukr.net

VAPOR PHASE CONDENSATION OF ETHYL LACTATE INTO LACTIDE OVER $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ CATALYST

The vapor phase conversion of 20 % solutions of ethyl lactate in cyclohexane into lactide over various oxides with the supported phase of SnO_2 is investigated in the continuous regime at 200–260 °C. It was found that $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst provides 40 % conversion of ethyl lactate with 44 % selectivity toward lactide at 250 °C. A scheme of lactide formation from ethyl lactate with the participation of L-acid sites of the SnO_2 surface is discussed.

Keywords: ethyl lactate, lactide, tin dioxide, supported catalyst, vapor phase conversion.