

Парофазна конверсія метиллактату до лактиду на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі за зниженого тиску

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

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, Україна 03164 brei@ukr.net*

Зараз полілактид широко використовують як екологічний пакувальний матеріал. В промисловості мономерний лактид зазвичай одержують з молочної кислоти у дві стадії. На першій стадії при 140–200 °С в присутності Sn-вмісного каталізатора протягом декількох годин одержують олігомери молочної кислоти, які далі у другому реакторі за зниженого тиску і температури вище 200 °С деполімеризують до лактиду. Альтернативою може бути парофазна конденсація алкіллактатів до лактиду із застосуванням твердих кислотних каталізаторів. Показано, що таким чином можна одержати лактид з метил- (або етил-) лактатів на каталізаторі $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ за температури 260 °С у проточному режимі. Однак, основним недоліком такого способу є необхідність нагрівання до температури реакції значної кількості газу-носія, що зумовлює енергозатратність процесу. В цій роботі досліджено парофазну конверсію метиллактату на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі без використання газу-носія за зниженого тиску (100–150 мбар), що створюється вакуумним насосом. Нанесений $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор синтезовано просоченням кремнезему розчином $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ з подальшою термообробкою при 500 °С. В каталітичному експерименті рідкий метиллактат під дією вакууму дозвано надходити у випаровувач, де пара нагрівалася до температури реакції і далі надходила до проточного реактора, розігрітого до 260 °С. Навантаження на каталізатор варіювалось від 25 до 55 ммоль МЛ/(г_{кат} · год). Було показано, що $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор забезпечує 50–53 % конверсію метиллактату з селективністю за лактидом до 74 % при 260 °С і тиску 100 мбар. Встановлено, що $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор стабільно працює не менш як 80 год. Основними побічними продуктами є метиллактоїлактат, 1-метоксиетанол та 1,1-диметоксиетан.

Ключові слова: лактид, метиллактат, нанесені каталізатори, діоксид титану

Вступ

Одним із шляхів зменшення забруднення навколишнього середовища пластиковими відходами є застосування полімерів, що здатні розкладатись під дією природних мікроорганізмів. До таких полімерів відносять полілактид (PLA), який руйнується за декілька місяців, на відміну від поліетилену чи поліетилентерефталату, до вуглекислого газу і води. Це обумовлює застосування PLA як екологічного пакувального матеріалу. Також, внаслідок своєї нетоксичності, біосумісності та здатності до біорезорбції PLA застосовується в медицині і фармації [1–3]. Зростання потреб у даному полімері за прогнозами [4] в 2020 році до 1.2 млн тон обумовлює удосконалення процесів одержання мономерного лактиду, як вихідної сполуки для одержання PLA.

Зазвичай вихідною сировиною для синтезу лактиду є молочна кислота, яку одержують ферментацією цукристих речовин. В промисловості переважно застосовують двостадійну схему одержання лактиду з молочної кислоти [5–7], де на першій стадії нагріванням (140–250 °С) в присутності каталізатора одержують

олігомери, які далі за зниженого тиску до 5 мбар і температури вище 150 °С деполімеризують до лактиду. До недоліків можна віднести утворення кубового залишку олігомерів молочної кислоти та енергоємність процесу.

Альтернативною сировиною для виробництва лактиду можуть бути її естери, метиловий та етиловий, що є більш легкими і стабільними в порівнянні з молочною кислотою [8–13]. Зокрема, було досліджено одностадійну парофазну конденсацію етиллактату в лактид в проточному реакторі з нерухомим шаром нанесених $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторів [10–13]. При цьому було встановлено важливий факт, що зі зменшенням часу контакту парів лактату в потоці інертного газу-носія з каталізатором до 1 сек селективність утворення лактиду значно підвищується [11–13]. Так, на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі при 260 °С і об'ємній швидкості подачі паро-газової суміші етиллактату з азотом 2900 год⁻¹ була досягнута конверсія етиллактату 51 % з селективністю за лактидом 74 % та продуктивністю каталізатора – до 7.0 моль Л/(кг_{кат} · год) [12]. Однак, основним недоліком такого способу одержання лактиду

є використання значної кількості газу-носія, який необхідно нагрівати до температури реакції, що зумовлює енергозатратність процесу.

Метою цієї роботи було дослідження процесу конденсації метиллактату (МЛ) до лактиду на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі за зниженого тиску 100–150 мбар без газу-носія. При цьому потік пари метиллактату через каталізатор з необхідним часом контакту 1–2 сек забезпечували вакуумним насосом.

Експериментальна частина

Каталізатор $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, що містить 5 мас.% діоксиду титану, було синтезовано методом просочування силікагелю КСКГ (Китай) розчином тетрабутоксититану (98 %, Aldrich) в ізопропанолі за методикою, детально описаною в роботі [12], з фінішною термообробкою на повітрі при 500 °С. Текстульні параметри каталізатора визначено з ізотерм адсорбції-десорбції азоту на Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser. Сила (H_0) та концентрація кислотних центрів $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ була визначена відповідно з використанням індикаторів Гаммета (Aldrich) та методом зворотнього титрування *n*-бутиламіну 0.05 М розчином соляної кислоти в присутності бромтимолового синього [14]. Дифрактограми та UV-Vis-спектри дифузного відбиття синтезованого $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатора реєстрували відповідно на дифрактометрі ДРОН-4-07 та спектрофотометрі Shimadzu UV-2450.

Каталітичні експерименти проводили наступним чином. Спочатку рідкий метиллактат (95 %, Китай) під дією вакууму дозовано надходив у випаровувач, де нагрівався до температури реакції. Далі нагріта пара лактату надходила в сталевий проточний реактор з нерухомим шаром каталізатора (2 см³, 0.8 г), де конденсувалася до лактиду з виділенням метанолу. Реакцію здійснювали при 260 °С і тиску 100–150 мбар. Навантаження на каталізатор складало від 25 до 55 ммоль

МЛ/(г_{кат} · год). Після реакції парову суміш уловлювали в приймачі, який охолоджувався льодом. Несконденсовані продукти реакції остаточно конденсували в уловлювачі з рідким азотом. Ідентифікацію продуктів реакції здійснювали за спектрами ¹³С ЯМР (спектрометр “Bruker Avance-400”). Конверсія метиллактату та кількісний склад продуктів реакції (мас.%) були розраховані на основі хроматографічного аналізу (“Agilent 7820A”) з використанням *o*-ксилолу як внутрішнього стандарту. При розрахунках селективності не враховували утворений спирт як продукт цільової реакції: $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Обговорення результатів

Синтезований $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор характеризується досить високою питомою поверхнею 335 м²/г та об'ємом пор 0.83 см³/г з середнім діаметром 9.3 нм. Концентрація кислотних центрів становила 1.4 ммоль/г (з $H_0 \geq -3.0$). Відповідно до даних рентгенофазового аналізу та UV-Vis спектрів, не спостерігається утворення фази діоксиду титану на поверхні каталізатора [12].

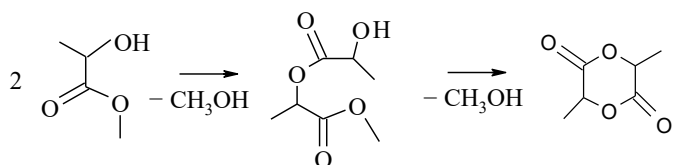
Результати парофазного перетворення метиллактату в лактид на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі представлено в таблиці. Зі збільшенням навантаження на каталізатор від 25 до 55 ммоль МЛ/(г_{кат} · год) конверсія метиллактату практично не змінюється і складає 50–53 %, селективність за лактидом (мас.%) знижується з 73 до 68 % (таблиця). При цьому продуктивність каталізатора за лактидом збільшується вдвічі – з 6.6 до 13.5 ммоль Л/(г_{кат} · год) за рахунок більшого навантаження на каталізатор. Каталітично активними центрами цього процесу є льюїсівські кислотні центри – тетраедрично координовані іони титану на поверхні $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [12].

Таблиця. Конверсія метиллактату до лактиду за різного навантаження (L) на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор при 260 °С і тиску 100 мбар

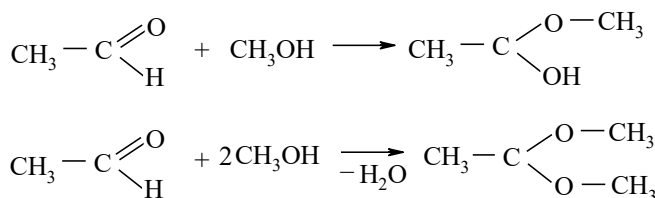
L, ммоль/(г _{кат} · год)	Склад продуктів реакції, мас.%				X, %	S, мас.%	STY, ммоль Л/(г _{кат} · год)
	СН ₃ ОН	МЛ	Лактид	Інші			
25	16	50	25	9	50	73	6.6
35	18	47	26	9	53	74	10.0
55	18	50	22	10	50	68	13.5

X – конверсія метиллактату (МЛ); S, STY – селективність та продуктивність каталізатора за лактидом. Інші: метиллактоїллактат (2.8 %), 1-метоксигетанол (2.1 %), 1,1-диметоксигетан (2.2 %), метил-2-метоксипропіонат (1.9 %) при L = 25 ммоль МЛ/(г_{кат} · год).

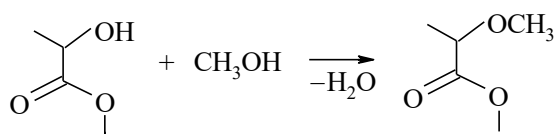
Присутність в продуктах реакції метиллактоїллактату свідчить про те, що процес утворення лактиду з метиллактату на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі, як і у випадку конверсії етиллактату на $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ і $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторах [11–13], відбувається у дві стадії. Спочатку з двох молекул лактату утворюється метиллактоїллактат – димер метиллактату, який далі конденсується в лактид:



1-метоксиетанол та 1,1-диметоксиетан утворюються з метанолу як продукту цільової реакції та ацетальдегіду за реакціями:



Ацетальдегід є продуктом небажаного термічного розкладу метиллактату. Метил-2-метоксипропіонат утворюється в результаті конденсації метанолу з OH-групою метиллактату:



Каталізатор стабільно працює протягом 80 годин (рис. 1) Після 82 год роботи каталізатора конверсія метиллактату дещо знижується (з 47 % до 35 %), однак селективність при цьому суттєво не змінюється і складає 58–68 % (рис. 1).

Встановлено, що відпрацьований $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор після його регенерації шляхом термічної обробки на повітрі при 500°C впродовж 2 год забезпечує практично таку ж конверсію метиллактату та селективність і продуктивність за лактидом як і свіжий зразок.

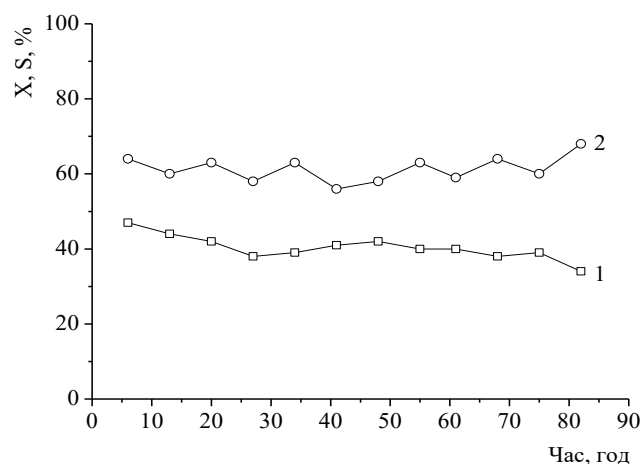


Рис. 1. Конверсія метиллактату (1) та селективність за лактидом (2) на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ залежно від часу роботи каталізатора (260°C , 35 ммоль МЛ/($\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год}$)).

Висновки

Показано, що конденсація метиллактату до лактиду може ефективно здійснюватися шляхом пропускання пари лактату без газу-носія, через $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор з часом контакту 1 сек за зниженого тиску у 100 мбар, який створюється вакуумним насосом.

Встановлено, що $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор забезпечує 50 % конверсію метиллактату за один прохід та продуктивність за лактидом у 13,5 ммоль/($\text{г}_{\text{кат}} \cdot \text{год}$) при $260^\circ\text{C}/100$ мбар.

Робота виконана за фінансової підтримки ТОВ «Виробнича група Техінсервіс».

Література

- Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – polylactide: a critique. *European Polymer Journal*. 2007. 43(10). 4053-4074.
- Suzuki S., Ikada Y. *Medical Applications. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. 528.
- 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.
- Grand View Research. Lactic acid and poly lactic acid (PLA) market size is projected to reach \$4,312.2 million and \$2,169.6 million respectively by 2020: URL: <https://www.globenewswire.com/news-release/2016/06/30/852671/0/en/Lactic-Acid-And-Poly-Lactic-Acid-PLA-Market-Size-Is-Projected-to-Rreach-4-312-2-Million-And-2-169-6-Million-Respectively-By-2020-Grand-View-Research-Inc.html>. (04.02.20).

5. *Pat.* 5247058. 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. Publ. 21.09.1993.

6. *Pat.* 6326458 B1. C08G 63/08, C08G 63/82, C08G 63/91, C07D 319/12. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for the manufacture of lactide and lactide polymers. USA. Publ. 04.12.2001.

7. *Pat.* 7488783 B2. C08G 63/08. Coszach Ph., Bogaert J.-Ch., Van Gansberghe F. Method for the production of polylactide from a solution of lactic acid or one of the derivatives thereof. USA. Publ. 10.02.2009.

8. *Pat.* 5247059. 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 the manufacture of a purified lactide from esters of lactic acid. USA. Publ. 21.09.1993.

9. *Eur. pat.* 2264020 A1. C07D 319/12. Chang J.-S., Hwang Y.-K., Lee J.-H., Lee J.-M., Jung M.-H. Catalyst for direct conversion of esters of lactic acid to lactide and the method for producing lactide the same. Publ. 22.12.2010.

10. Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. *Доповіді Національної академії наук України*. 2018. 1. 73-79.

11. Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Конверсія етиллактату в лактид на кислотному SnO₂/SiO₂-каталізаторі. *Каталіз и нефтехимия*. 2018. 27. 19-24.

12. Варварін А.М., Левицька С.І., Глушук Я.Р., Брей В.В. Парофазний синтез лактиду з етиллактату на TiO₂/SiO₂-каталізаторі. *Український хімічний журнал*. 2019. 85(7). 31–37.

13. *Пат. на корисну модель* 139671. C07D 319/12, C07C 69/75(2006.01), C07C 67/00. Брей В.В., Варварін А.М., Левицька С.І., Глушук Я.Р., Милін А.М. Спосіб одержання лактиду через парофазну конденсацію етиллактату. Україна. Опубл. 10.01.2020. Бюл. 1.

14. Танабе К. *Твердые кислоты и основания*. Москва. Мир, 1973. 184.

References

1. Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – polylactide: a critique. *European Polymer Journal* 2007. 43(10). 4053–4074.

2. Suzuki S., Ikada Y. *Medical Applications. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. 528.

3. 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.

4. *Grand View Research*. Lactic acid and poly lactic acid (PLA) market size is projected to reach \$4,312.2 mil-

lion and \$2,169.6 million respectively by 2020: URL: <https://www.globenewswire.com/news-release/2016/06/30/852671/0/en/Lactic-Acid-And-Poly-Lactic-Acid-PLA-Market-Size-Is-Projected-to-Reach-4-312-2-Million-And-2-169-6-Million-Respectively-By-2020-Grand-View-Research-Inc.html>. (04.02.20).

5. *Pat.* 5247058. 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. Publ. 21.09.1993.

6. *Pat.* 6326458 B1. C08G 63/08, C08G 63/82, C08G 63/91, C07D 319/12. Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J., Iwen M.L., Benson R.D., Borchardt R.L. Continuous process for the manufacture of lactide and lactide polymers. USA. Publ. 04.12.2001.

7. *Pat.* 7488783 B2. C08G 63/08. Coszach Ph., Bogaert J.-Ch., Van Gansberghe F. Method for the production of polylactide from a solution of lactic acid or one of the derivatives thereof. USA. Publ. 10.02.2009.

8. *Pat.* 5247059. 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 the manufacture of a purified lactide from esters of lactic acid. USA. Publ. 21.09.1993.

9. *Eur. pat.* 2264020 A1. C07D 319/12. Chang J.-S., Hwang Y.-K., Lee J.-H., Lee J.-M., Jung M.-H. Catalyst for direct conversion of esters of lactic acid to lactide and the method for producing lactide the same. Publ. 22.12.2010.

10. Varvarin. A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Parofazna kondensatsiia etyllaktatu do laktydu na SnO₂/SiO₂ katalizatori. *Dopovidi Natsionalnoi akademii nauk Ukrainy* 2018. 1. 73-79.

11. Varvarin. A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Konversii etyllaktatu v laktyd na kyslotnomu SnO₂/SiO₂-katalizatori. *Kataliz ta naftohimia*. 2018. 27. 19-24. [in Ukrainian].

12. Varvarin. A.M., Levytska S.I., Glushchuk Ya.R., Brei V.V. Parofaznyi syntez laktydu z etyllaktatu na TiO₂/SiO₂-katalizatori. *Ukrainskyi khimichnyi zhurnal*. 2019. 85(7). 31-37. [in Ukrainian].

13. *Patent* 139671. C07D 319/12, C07C 69/75(2006.01), C07C 67/00. Brei V.V., Varvarin A.M., Levytska S.I., Glushchuk Ya.R., Mylin A.M. Sposib oderzhannia laktydu cherez parofaznu kondensatsiiu etyllaktatu. Ukraina. Date of publication 10.01.2020. Bulletin 1. [in Ukrainian].

14. Tanabe K. *Tverдые кислоты и основания*. Moskva. Mir, 1973. 184. [in Russian].

Надійшла до редакції 12.05.2020 р.

Vapour-phase conversion of methyl lactate into lactide over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst at the lowered pressure

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

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

Now polylactide (PLA) widely use as biodestructive packing material. Usually monomeric lactide produce from lactic acid. Also, methyl (ethyl) lactate could be used for lactide obtaining via its vapour-phase condensation on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst at 260 °C in N_2 carrier-gas flow. However, at that it is necessary to heat carrier-gas to the reaction temperature. In this communication the results on methyl lactate vapour condensation into lactide with the lowered pressure of 100-150 mbar, without carrier-gas, are presented. Supported $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst with 5 wt. % titania content has been prepared by impregnation of silica with $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. After calcination at 500 °C prepared catalyst has amorphous mesoporous structure with 335 m^2/g surface area and 0.83 cm^3/g pore volume. The catalytic experiments were performed in such way. Liquid methyl lactate was dosed into the evaporator (250 °C) and further in the flowing reactor (260 °C) under pressure of 100 mbar that produced by vacuum pump. Load on a catalyst was varied from 25 to 55 $\text{mmol ML}/(\text{g}_{\text{cath}})$. Cooled product was analyzed on Agilent 7820A chromatograph and NMR Bruker Avance-400 spectrometer. It was shown that $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst provide 74 % selectivity towards lactide at 50-53 % methyl lactate conversion with lactide productivity of 7.8 $\text{mmol L}/(\text{g}_{\text{cath}})$ at 260 °C/100 mbar. The catalyst stable work is more 80 h. Main impurities are methyl lactoillactate, 1-methoxyethanol and 1,1-dimethoxyethane.

Keywords: lactide, methyl lactate, supported catalyst, titanium dioxide.