

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2024.35.011>

Парофазна конденсація метилгліколату до гліколіду на оксидних каталізаторах за зниженого тиску

Анатолій М. Варварін¹, Світлана І. Левицька¹, Олексій Ю. Зінченко²,
Артур М. Милін¹, Володимир В. Брей¹

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, e-mail: brei@ukr.net

² ТОВ «Виробнича група Техінсервіс»

Макіївський провулок, 1, Київ, 04114, Україна

Зараз гліколід розглядають як перспективний мономер для одержання біорозкладного полігліколату. Завдяки високій газонепроникності, механічній міцності та термічній стабільності цей полімер може бути застосований в нафто- та газовидобувній промисловості, в медицині для виготовлення біосумісних імплантів та шовних матеріалів, а також як екологічний пакувальний матеріал. Традиційно гліколід одержують з гліколевої кислоти. Спочатку її поліконденсують в низькомолекулярний олігомер, який далі деполімеризують у мономер. В даній роботі досліджено парофазне перетворення метилгліколату до гліколіду на оксидних каталізаторах без використання інертного газу-носія за зниженого тиску. Конденсація відбувається за сумарною реакцією $2C_3H_6O_3 \rightarrow C_4H_4O_4 + 2CH_3OH$. Спочатку з двох молекул метилгліколату утворюється метилгліколілгліколат, який далі конденсується в гліколід. Реакцію здійснювали при 250-300 °С, тиску 25-150 мбар і навантаженні на каталізатор 7-25 ммоль МГ/Г_{кат}/год з часом контакту менше 1 сек. Показано, що найбільш ефективним є нанесений TiO₂/SiO₂ каталізатор, який забезпечує 44 % конверсію метилгліколату з селективністю за гліколідом у 64 % при 270 °С/25 мбар. Продуктивність каталізатора за гліколідом складає 4.9 ммоль/Г_{кат}/год. Основними побічними продуктами є метанол, метилгліколілгліколат, метилметоксіацетат та метоксиметанол.

Ключові слова: метилгліколат, гліколід, оксидні каталізатори, діоксид титану

Вступ

Циклічний димер гліколевої кислоти – гліколід зараз можна розглядати як перспективний мономер для одержання біорозкладного полігліколату. Полігліколат швидше руйнується в природному середовищі порівняно з полілактатом та їх кополімерами [1, 2]. Завдяки високій газонепроникності, механічній міцності та термічній стабільності цей полімер може бути застосований в нафто- та газовидобувній промисловості, в медицині для виготовлення біосумісних імплантів та шовних матеріалів з контрольованим терміном резорбції, а також як екологічний пакувальний матеріал [3-5]. Традиційно гліколід виробляють двостадійним способом з гліколевої кислоти [6, 7]. Спочатку її поліконденсують в низькомолекулярний олігомер, який далі деполімеризують до мономеру. Слід сказати, що при виробництві полілактату треба контролювати вміст різних стереоізомерних ланок з мінімізацією небажаного мезолактиду [1]. Гліколід, на відміну від лактиду, не є хіральною сполукою, тому таких питань не виникає.

Незважаючи на високий попит на полігліколат (за прогнозами його щорічне зростання у світі з 2020 р. буде на рівні 9.6 % і досягне 8.75 мільярдів доларів в 2027 р. [8]) продукування цього біополімеру на сьогодні є незначним порівняно з полілактатом з щорічним виробництвом на рівні 300 тис. тон.

На сьогодні виробництво полігліколату лімітує по суті відсутність придатної вихідної сировини для одержання мономерного гліколіду, з якого можна одержати полігліколат з

розкриттям димерного циклу як це роблять при виробництві полілактату з лактиду. В якості такої сировини можна розглядати багатотоннажний етиленгліколь, який можна перероблювати за схемою етиленгліколь \rightarrow метилгліколат \rightarrow гліколід. Цей шлях є альтернативою двостадійному способу одержання гліколіду через деконденсацію олігомерів гліколевої кислоти. Недавно нами [9] було запропоновано селективний $\text{CuO-CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатор, який забезпечує 100 % конверсію етиленгліколю з 80 % селективністю за метилгліколатом при 200-210 °С.

В літературі описано каталітичні способи конденсації естерів молочної і гліколевої кислот до мономерних лактиду та гліколіду відповідно при 220-300 °С на кислотних $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторах [10, 11]. Їх особливістю є малий час контакту, менше 1 секунди, парів естерів з каталізатором, що потребує великого потоку інертного газу, більше 4000 год⁻¹, з необхідністю його нагріву до досить високої температури. Наприклад, спосіб [11] передбачає пропускання через каталізатор при 300 °С азоту з вмістом метилгліколату 5.6 об. % з об'ємною швидкістю ~ 8000 год⁻¹, що відповідає часу контакту ~ 0.2 сек. Раніше нами було запропоновано парофазний метод одержання лактиду з етил- та метиллактатів над нанесеним $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ оксидним каталізатором за зниженого ~ 100 мбар тиску без використання газу-носія. При цьому потік парів алкіллактатів через каталізатор забезпечується градієнтом тиску, який створює вакуумний насос [12, 13].

В цій роботі представлено результати по конденсації метилгліколату до гліколіду на нанесених оксидних каталізаторах за зниженого тиску без газу-носія.

Експеримент

У дослідах використовували каталізатори $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ з вмістом нанесених оксидів 5-10 мас. %, які одержували просочуванням крупнопористого силікагелю КСКГ (Китай) за методикою, описаною в [14], із застосуванням тетрабутоксититану, тетрахлориду олова та нітрату алюмінію. Зразки сушили при 80 °С та прожарювали на повітрі при 500 °С 2 год.

Текстурні параметри каталізаторів було отримано з ізотерм адсорбції-десорбції азоту на приладі Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser. Концентрація кислотних центрів оксидів була визначена методом зворотнього титрування н-бутиламіну, адсорбованого на поверхні зразків, 0.05 М розчином соляної кислоти в присутності бромтимолового синього, а їх сила (N_0) – з використанням індикаторів Гаммета (Aldrich). Зразки перед визначенням кислотності прожарювали на повітрі при 500 °С 2 год і охолоджували до кімнатної температури в ексікаторі.

Рентгенограми каталізаторів 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.

Парофазну конденсацію метилгліколату (Китай, 95 %) за зниженого тиску проводили за методикою, описаною в [12]. Реакцію здійснювали за температури 250-300 °С та тиску (P) 25-150 мбар. Навантаження на каталізатор (L) складало 7-25 ммоль/Г_{кат}/год. Після реакції парову суміш конденсували в приймачі, який охолоджувався льодом, а потім в уловлювачі з рідким азотом. Ідентифікацію продуктів реакції здійснювали за спектрами ¹³С ЯМР (спектрометр "Bruker Avance-400") та хроматограмами (хроматограф "Agilent 7820A"). Конверсію (X) метилгліколату та селективність (S, мас. %) продуктів реакції розраховували з хроматографічних

даних. При розрахунках селективності не враховували утворений метанол як продукт цільової реакції: $2C_3H_6O_3 = C_4H_4O_4 + 2CH_3OH$.

Результати та їх обговорення

Синтезовані нанесені оксиди відносяться до мезопористих матеріалів з середнім діаметром пор 9-10 нм, об'ємом пор 0.8-0.9 см³/г та питомою поверхнею 330-370 м²/г. Концентрація кислотних центрів зразків становить 1.4-1.7 ммоль/г з величиною функції кислотності Гаммета $H_0 = -3.0$ (табл. 1). Додавка оксиду алюмінію до складу каталізатора TiO₂-Al₂O₃/SiO₂ (при атомному співвідношенні Al : Ti = 1 : 3) мала б підвищити його бренстедівську кислотність, відповідно до правила Танабе. Однак, результати визначення загальної концентрації кислотних центрів цього зразка та оцінки їх сили (H_0) з використанням дициннамацетону ($pK_a = -3.0$) та бензалацетофенону ($pK_a = -5.6$) не показали такого підвищення в інтервалі $-3.0 < H_{0 \max} < -5.6$ (табл. 1).

Таблиця 1. Структурні характеристики та кислотність синтезованих каталізаторів

Каталізатор *	S _{пит.} , м ² /г	V _{пор.} , см ³ /г	D _{пор.} , нм	C _{к.ц.} , ммоль/г	H _{0 max}
5TiO ₂ /SiO ₂	330	0.84	9.4	1.4	-3.0
10SnO ₂ /SiO ₂	365	0.93	10.3	1.7	-3.0
5TiO ₂ -Al ₂ O ₃ /SiO ₂	378	0.86	9.0	1.4	-3.0
Вихідний SiO ₂	380	0.97	9.8	-	-

* Цифра в маркуванні каталізатора тут і далі відповідає вмісту нанесеної фази в мас. %

Згідно даних рентгенофазового аналізу синтезованих каталізаторів після їх термообробки при 500 °С, нанесений діоксид титану залишається в аморфному стані (рис. 1 а), а оксид олова утворює окрему кристалічну фазу. На дифрактограмі зразка TiO₂/SiO₂ спостерігається лише широке гало аморфного SiO₂ з максимумом при $2\theta = 22.0^\circ$. На дифрактограмі SnO₂/SiO₂ присутні також піки при $2\theta = 26.5, 34.0$ та 51.7° , які відносяться до кристалічного SnO₂ (JCPDS, № 41-1445) (рис. 1 б).

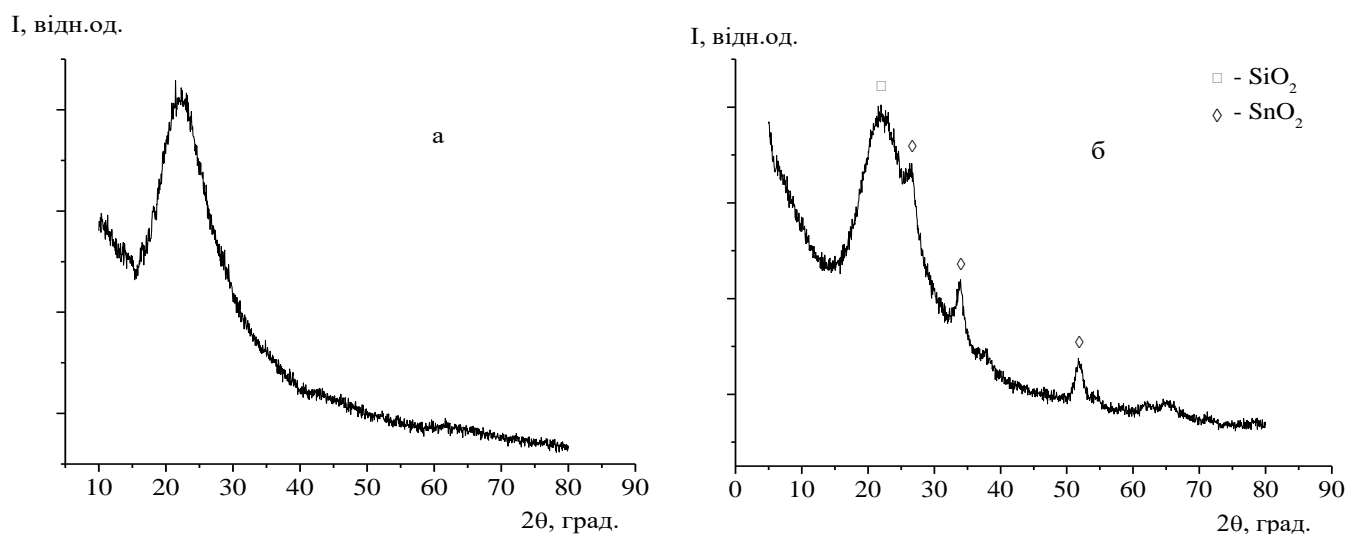


Рис. 1. Дифрактограми TiO₂/SiO₂ (а) і SnO₂/SiO₂ (б) каталізаторів

Зміни значень конверсії метилгліколату та селективності за гліколідом на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі в інтервалі температур 250-300 °С та навантаженні на каталізатор 25 ммоль $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ при тиску 150 мбар наведено на рис. 2. З підвищенням температури конверсія метилгліколату зростає і досягає максимальної величини 51 % при 300 °С (рис. 2). При цьому селективність за гліколідом в інтервалі 250-300 °С знижується з 36 при 250 °С до 30 % при 300 °С. Вихід гліколіду є практично однаковим і складає 13-15 % (рис. 2).

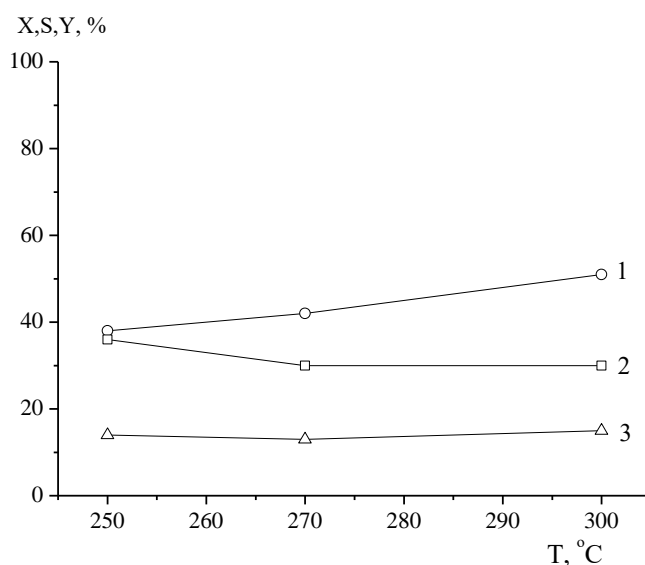


Рис. 2. Конверсія метилгліколату (1), селективність (2) та вихід (3) гліколіду на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі за різних температур (25 ммоль $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$, 150 мбар)

В табл. 2 представлено дані парофазної конденсації метилгліколату в гліколід на різних синтезованих оксидах при 270 °С. Зниження тиску в реакторі від 150 до 25 мбар при навантаженні на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатор у 13-15 ммоль $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ практично не змінює конверсію метилгліколату, яка знаходиться в межах 38-42 %. Проте, селективність за гліколідом зростає більше, ніж вдвічі, з 27 до 58 % при зниженні тиску в реакторі (табл. 2).

Зі збільшенням навантаження на каталізатор від 7 до 23 ммоль $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ конверсія метилгліколату практично не змінюється (42-44 %), проте селективність за гліколідом збільшується з 56 до 64 % (табл. 2). Подібна ситуація спотерігалась нами при конденсації етиллактату до лактиду на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі при 260 °С за зниженого тиску [13], коли з підвищенням навантаження від 14.7 до 34.7 ммоль $\text{ЕЛ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ селективність за лактидом збільшувалась від 31 до 59 % при зниженні конверсії від 61 до 45 %.

Найвищий, 28 % вихід гліколіду спостерігався на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізаторі при 270 °С, тиску 25 мбар та навантаженні 23 ммоль $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ (табл. 2). При цьому продуктивність каталізатора за гліколідом склала 4.9 ммоль $\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$. Слід зазначити, що в роботі [10] вихід гліколіду при конденсації метилгліколату при 260 °С, $L = 24$ ммоль $\text{МГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ та потоці азоту у 4000 год^{-1} складав 29 %, що співпадає з нашими даними.

Зразок $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ за конверсією метилгліколату та селективністю за гліколідом мало відрізняється від більш простого в приготуванні $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ каталізатора (табл. 2). На менш активному $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ оксиді селективність за гліколідом становить 42 % при 33 % конверсії метилгліколату (табл. 2).

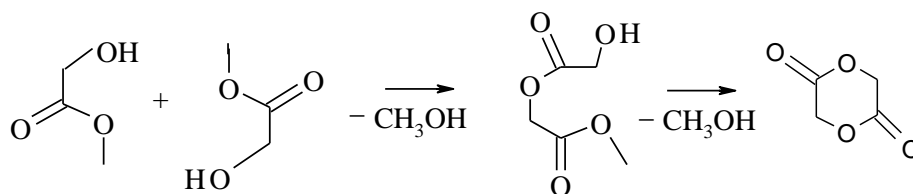
Таблиця 2. Конверсія метилгліколату до гліколіду при 270 °С на різних катализаторах

Катализатор	L, ммоль/	P, мбар	X _{МГ} , %	Склад продуктів реакції, мас. % *								S _{Гл} , %
				Гл	Ме	ММ	ДММ	МГ	ММА	МГГ	Інші	
5TiO ₂ /SiO ₂	15	150	41	8.4	9.9	1.6	0.5	58.9	4.2	10.7	5.8	27
5TiO ₂ /SiO ₂	13	100	38	14.6	5.7	1.4	0.3	62.1	2.6	10.5	2.8	45
5TiO ₂ /SiO ₂	13	25	42	22.3	3.8	1.4	0.2	57.8	2.8	8.4	3.3	58
5TiO ₂ /SiO ₂	7	25	42	21.1	4.1	1.4	0.3	57.9	3.1	8.6	3.5	56
5TiO₂/SiO₂	23	25	44	26.3	3.3	0.8	0.1	55.5	1.5	10.2	2.3	64
5TiO ₂ - Al ₂ O ₃ /SiO ₂	23	25	44	23.8	4.6	1.6	0.2	55.5	2.7	8.6	3.0	59
10SnO ₂ /SiO ₂	12	150	33	11.9	4.7	0.4	0.2	66.8	0.4	12.7	2.9	42

* Гл - гліколід, Ме - метанол, ММ - метоксиметанол, ДММ - диметоксиметан, МГ - метилгліколат, ММА - метилметоксіацетат, МГГ - метилгліколілгліколат

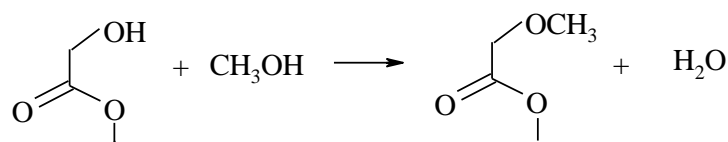
Конверсія метилгліколату та селективність за гліколідом практично не змінюються протягом 6 год роботи як на TiO₂/SiO₂, так і TiO₂-Al₂O₃/SiO₂ катализаторах, що свідчить про стабільність їх роботи.

Головним продуктом перетворення метилгліколату на 5TiO₂/SiO₂ катализаторі є гліколід, який утворюється з селективністю до 64 мас. % (табл. 2). Основними побічними продуктами є метанол, метилгліколілгліколат, метилметоксіацетат, напів- та повна ацеталі метанолу та формальдегіду (метоксиметанол та диметоксиметан відповідно). Присутність у продуктах реакції метилгліколілгліколату вказує на те, що процес утворення гліколіду відбувається у дві стадії. Спочатку з двох молекул метилгліколату утворюється метилгліколілгліколат – лінійний димер МГ, який далі конденсується в гліколід:

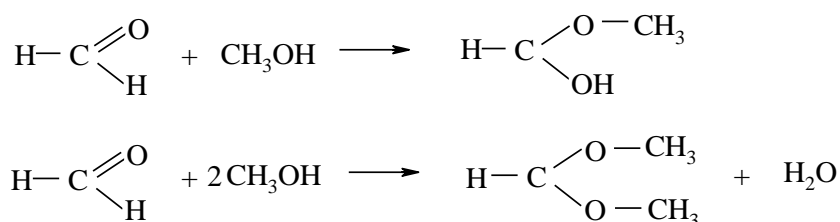


Проте, не можна виключати утворення метилгліколілгліколату в результаті протікання зворотної реакції – метанолізу гліколіду.

Метилметоксіацетат може утворюватися в результаті взаємодії метанолу з гідроксильною групою метилгліколату:



Метоксиметанол та диметоксиметан утворюються з метанолу, як продукту цільового перетворення, та формальдегіду, який є продуктом розкладу метилгліколату [12], за реакціями:



Експеримент показує, що утворення циклічного димеру гліколевої кислоти – гліколіду з двох молекул метилгліколату з утворенням двох молекул метанолу є оберненим і ендотермічним

процесом $2C_3H_6O_3 \leftrightarrow C_4H_4O_4 + 2CH_3OH$. Про це свідчить наявність в продуктах реакції метилгліколілгліколату і зростання конверсії метилгліколату при підвищенні температури, яке спостерігалось нами в цій роботі та авторами [10, 11]. Такий висновок відноситься також для утворення лактиду шляхом конденсації двох молекул метиллактату. Проте, метиллактат здатен конденсуватися з більшим виходом до лактиду, ніж метилгліколат до гліколіді за однакової температури. Про це свідчать як наші порівняльні результати конденсації метиллактату і метилгліколату [12, 13], так і дані [10, 11, 15]. Так, при 260 °С конверсія метиллактату складає 50-53 % [12, 15], а метилгліколату тільки ~30 % [10]. Основною причиною є значно більша стандартна ентальпія утворення метиллактату, ніж метилгліколату ($\Delta H_f^0 = -190$ ккал/моль і $\Delta H_f^0 = -149$ ккал/моль відповідно [10]).

Висновки

Таким чином, показано, що парофазна конденсація метилгліколату в гліколід може відбуватися на титан- та олововмісних оксидних каталізаторах без газу-носія за зниженого тиску. Встановлено, що TiO_2/SiO_2 каталізатор забезпечує 44 % конверсію метилгліколату з селективністю за гліколідом 64 мас. % при 270 °С, тиску 25 мбар і навантаженні на каталізатор 23 ммоль МГ/Г_{кат}/Год.

Література

1. Farah S., Anderson D.G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – A comprehensive review. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2016, **107**, 367–392.
2. Budak K., Sogut O., Audemir Sezer U. A review on synthesis and biomedical applications of polyglycolic acid. *J. Polym. Res.*, 2020, **27**, 208–227.
3. Yamane K., Sato H., Ichikawa Y., Sunagawa K., Shigaki Y. Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid. *Polym. J.*, 2014, **46**, 769–775.
4. Middleton J.C., Tipton A.J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*, 2000, **21**, 2335–2346.
5. Samantaray P.K., Little A., Haddleton D.M., McNally T., Tan B., Sun Z., Huang W., Ji Y., Wan C. Poly(glycolic acid) (PGA): a versatile building block expanding high performance and sustainable bioplastic applications. *Green Chem.*, 2020, **22**, 4055–4081.
6. Jem K.J., Bowen Tan P.E. The development and challenges of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid). *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, 2020, **3**(2), 60–70.
7. Botvin V., Karaseva S., Salikova D., Dusselier M. Syntheses and chemical transformations of glycolide and lactide as monomers for biodegradable polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, 2021, **183**, 109427.
8. Global polyglycolic acid market is expected to reach at an estimated value of USD 8.75 billion by 2027 // <https://www.databridgemarketresearch.com/news/global-polyglycolic-acid-market>
9. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Vapor-phase oxidation of ethylene glycol methanolic solution in to methyl glycolate over CuO-containing catalysts. *Каталіз та нафтохімія*, 2023, **33**, 59–65.
10. De Clercq R., Makshina E., Sels B.F., Dusselier M. Catalytic gas-phase cyclization of glycolate esters: a novel route towards glycolide-based bioplastics. *ChemCatChem*, 2018, **10**(24), 5649–5655.
11. Patent US 10899730 B2. De Clercq R., Dusselier M., Sels B.F. Process for preparing cyclic esters from alpha-hydroxy esters and catalysts used therein. 2021.
12. Варварін А.М., Левицька С.І., Милін А.М., Брей В.В. Парофазна конверсія метиллактату до лактиду на TiO_2/SiO_2 каталізаторі за зниженого тиску. *Каталіз та нафтохімія*, 2020, **30**, 38–42.

13. Патент № 141885, Україна. Брей В.В., Шуцький І.В., Варварін А.М., Левицька С.І., Зінченко О.Ю. Спосіб одержання лактиду із алкіллактатів. 2020.
14. Варварін А.М., Левицька С.І., Глушук Я.Р., Брей В.В. Парофазний синтез лактиду з етиллактату на $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -каталізаторі. *Укр. хім. журн.*, 2019, **85**(7), 31–37.
15. De Clercq R., Dusselier M., Makshina E., Sels B.F. Catalytic gas-phase production of lactide from renewable alkyl lactates. *Angew. Chem.*, 2018, **57**(12), 3074–3078.

References

1. Farah S., Anderson D.G., Langer R. Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications – A comprehensive review. *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2016, **107**, 367–392.
2. Budak K., Sogut O., Audemir Sezer U. A review on synthesis and biomedical applications of polyglycolic acid. *J. Polym. Res.*, 2020, **27**, 208–227.
3. Yamane K., Sato H., Ichikawa Y., Sunagawa K., Shigaki Y. Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid. *Polym. J.*, 2014, **46**, 769–775.
4. Middleton J.C., Tipton A.J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*, 2000, **21**, 2335–2346.
5. Samantaray P.K., Little A., Haddleton D.M., McNally T., Tan B., Sun Z., Huang W., Ji Y., Wan C. Poly(glycolic acid) (PGA): a versatile building block expanding high performance and sustainable bioplastic applications. *Green Chem.*, 2020, **22**, 4055–4081.
6. Jem K.J., Bowen Tan P.E. The development and challenges of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid). *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, 2020, **3**(2), 60–70.
7. Botvin V., Karaseva S., Salikova D., Dusselier M. Syntheses and chemical transformations of glycolide and lactide as monomers for biodegradable polymers. *Polym. Degrad. Stab.*, 2021, **183**, 109427.
8. Global polyglycolic acid market is expected to reach at an estimated value of USD 8.75 billion by 2027 // <https://www.databridgemarketresearch.com/news/global-polyglycolic-acid-market>
9. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Zinchenko O.Yu., Brei V.V. Vapor-phase oxidation of ethyleneglycol methanolic solution into methyl glycolate over CuO-containing catalysts. *Catalysis and Petrochemistry*, 2023, **33**, 59–65.
10. De Clercq R., Makshina E., Sels B.F., Dusselier M. Catalytic gas-phase cyclization of glycolate esters: a novel route towards glycolide-based bioplastics. *ChemCatChem*, 2018, **10**(24), 5649–5655.
11. Patent US 10899730 B2. De Clercq R., Dusselier M., Sels B.F. Process for preparing cyclic esters from alpha-hydroxy esters and catalysts used therein. 2021.
12. Varvarin A.M., Levytska S.I., Mylin A.M., Brei V.V. Vapour-phase conversion of methyl lactate into lactide over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst at the lowered pressure. *Catalysis and Petrochemistry*, 2020, **30**, 38–42. [in Ukrainian].
13. Patent 141885 Ukraine. Brei V.V., Shutskyi I.V., Varvarin A.M., Levytska S.I., Zinchenko O.Yu. The method of obtaining lactide from alkyl lactates. 2020. [in Ukrainian].
14. Varvarin A.M., Levytska S.I., Glushchuk Ya.R., Brei V.V. Vapour-phase synthesis of lactide from ethyl lactate over $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst. *Ukr. Chem. J.*, 2019, **85**(7), 31–37. [in Ukrainian].
15. De Clercq R., Dusselier M., Makshina E., Sels B.F. Catalytic gas-phase production of lactide from renewable alkyl lactates. *Angew. Chem.*, 2018, **57**(12), 3074–3078.

Надійшло до редакції 26.06.2024

Vapour-phase condensation of methyl glycolate into glycolide over oxide catalysts at lowered pressure

Anatolii M. Varvarin ¹, Svitlana I. Levytska ¹, Oleksii Yu. Zinchenko ²,
Artur M. Mylin ¹, Volodymyr V. Brei ¹

¹ Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: brei@ukr.net

² LTD "Techinservice Manufacturing Group"

1 Makiivskiy Lane., Kyiv, 04114, Ukraine

Glycolide is now considered as a promising monomer for production of biodegradable polyglycolate. Due to its high gas impermeability, mechanical strength and thermal stability, this polymer can be used in oil and gas industry, in medicine as biocompatible implants and surgical suture material, and as an ecological packaging material. Traditionally, glycolide is produced from glycolic acid. First, it is polycondensed into a low-molecular-weight oligomer, which is then depolymerized into a monomer. In this work, the vapor-phase conversion of methyl glycolate over several supported oxides without the use of an inert carrier gas under lowered pressure was studied. Condensation occurs according to the reaction $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{CH}_3\text{OH}$. First, methyl glycolyl glycolate is formed from two molecules of methyl glycolate, which is further condensed into glycolide. The reaction was carried out at 250-300 °C, a pressure of 25-150 mbar and loads on a catalyst of 7-25 mmol MG/g_{cat}/h at a contact time of less than 1 sec. It was shown that more effective is supported TiO₂/SiO₂ catalyst, which provides 44 % methyl glycolate conversion with a selectivity towards glycolide of 64 % at 270 °C/25 mbar. Glycolide productivity of this catalyst achieves to 4.9 mmol/g_{cat}/h. The main by-products are methanol, methyl glycolyl glycolate, methyl methoxyacetate and methoxymethanol.

Keywords: glycolide, methyl glycolate, supported catalysts, titanium dioxide