

УДК 544.47

<https://doi.org/10.15407/kataliz2023.34.086>

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

Михайло Є. Шаранда¹, Артур М. Милін¹, Олексій Ю. Зінченко², 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

Досліджено парофазне окиснення сумішей 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. Окиснення пропіленгліколю в присутності метанолу відбувається за сумарною реакцією $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH} + \text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHOHCOOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Спочатку утворюється гідроксиацетон, який далі окислюється до пірвіноградного альдегіду, котрий приєднує спирт з утворенням напівацеталі. Далі, напівацеталь півуралю перегрупується по Канніццаро в метиллактат. При 220 °С та навантаженні на каталізатор < 2 ммоль ПГ/г_{кат}/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: метиллактат, 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 ролі каталізатора застосовували діоксид церію, нанесений на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Експеримент

В роботі було застосовано пропіленгліколь (ПГ) (чда), метанол (LabscanLtd, 99.8 %), етанол (99.9 %), гліцерин (Г) (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 CeO_2 у 10 мас. % було одержано за методикою, описаною в [3]. За даними РФА, на поверхні одержаних зразків спостерігається утворення тетрагональної фази CeO_2 . При зміні носія з оксиду алюмінію на діоксид кремнію питома поверхня зменшується від 240 до 120 м²/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).

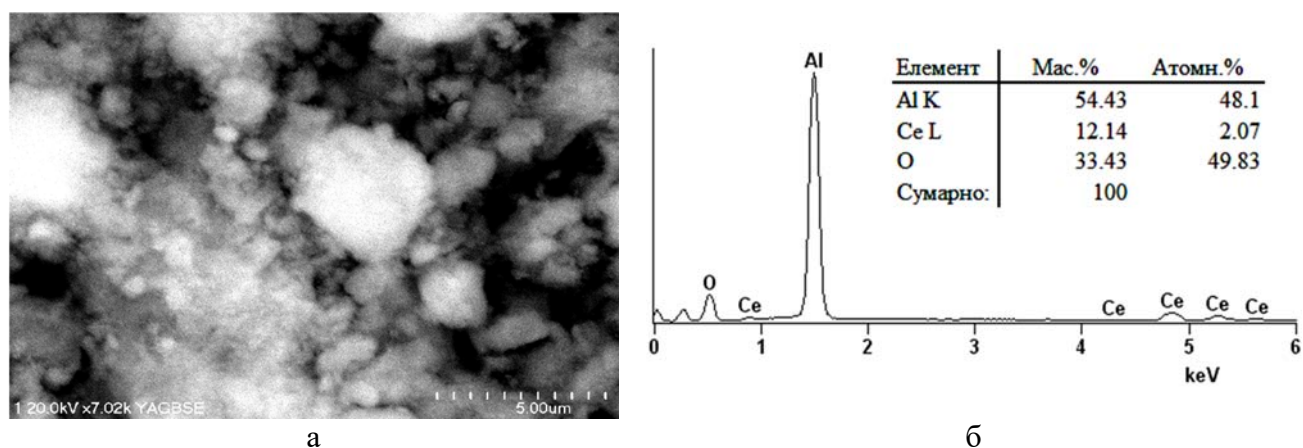


Рис. 1. СЕМ-знімок $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в режимі відбитих електронів (а) та його елементний аналіз по точках (б)

Реакцію проводили в сталевому проточному реакторі з фіксованим шаром каталізатора (4 см^3) за температури $190\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ та тиску $1.3\text{--}1.8\text{ атм}$. Розчини 20 мас. \% пропіленгліколю в метанолі та в етанолі подавали в реактор за допомогою помпи Waters model 950 з об'ємною швидкістю $0.5\text{--}0.8\text{ год}^{-1}$, що відповідало навантаженню на каталізатор за пропіленгліколем $L = 1.4\text{--}2.1\text{ ммоль/Г}_{\text{кат}}/\text{год}$. Стиснуте повітря з балона подавали в реактор із такого розрахунку, щоб забезпечити мольне співвідношення поліол/ O_2 близьке до стехіометричного, а саме 1.0 для пропіленгліколю та 0.5 для гліцерину та гідроксиацетону.

Продукти реакції, перетворення пропіленгліколевих сумішей аналізували методами газової хроматографії (Agilent 7820A) з 25 м капілярною колонкою (HP-5) та ^{13}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). Конверсію (X) пропіленгліколю та селективність (S) за метиллактатом (МЛ) 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 до етиллактату, в присутності етанолу, описується наступною брутто-реакцією: $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH} + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHOHCOOC}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$. 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 три стадійність процесу, продуктивність $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатора за метиллактатом є невисокою, до $1\text{ ммоль МЛ/Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ при невисокій, до 45 \% , селективності за етиллактатом (табл. 1). Це приблизно вдійчі менше, ніж при окисненні гліцерин-етанольної суміші на тому ж каталізаторі при $T_p = 230\text{ }^\circ\text{C}$, коли досягалась 93 \% селективність за етиллактатом при навантаженні на каталізатор у $3\text{ ммоль Гл/Г}_{\text{кат}}/\text{год}$ [3]. Однією з причин є те, що окиснення пропіленгліколю до півуралу вимагає вдвічі більше кисню, ніж окиснення гліцерину. При більшому вмісту 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. Діоксид церію, нанесений на глинозем, забезпечує кращу селективність за етил лактатом у порівнянні з кремнеземом (табл. 1).

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

Каталізатор	T _p , °C	L, ммольПГ/ Г _{кат} /ГОД	ПГ/O ₂ , моль	X, %	S _{ЕЛ} , мас. %
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	220	1.6	0.9	100	45
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	220	2.0	1	85	41
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	230	1.6	0.9	100	33
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	240	1.6	0.9	100	29
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	250	1.6	0.9	100	31
10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	220	2.1	0.9	95	34
10CeO ₂ /SiO ₂	240	1.6	1.4	100	10
10CeO ₂ /SiO ₂	240	1.6	0.9	100	25

Відомо, що метанол окислюється значно важче на CeO₂, ніж етанол, за температур вище 250 °C [7]. Для перевірки, ми пропустили пар метанолу в потоці повітря над 10CeO₂/Al₂O₃ при 230 °C і не виявили продуктів окиснення метанолу. Окиснення пропіленгліколю в присутності метанолу на 10CeO₂/Al₂O₃ дозволяє підвищити вихід метиллактату до 70 % за рахунок підвищення селективності утворення цього цільового продукту (табл. 2). Оптимальна температура реакції знаходиться в межах 220±5 °C, мольне співвідношення ПГ/O₂ = 1. Навантаження на каталізатор не повинно перевищувати 1.6 ммоль ПГ/Г_{кат}/год. За таких умов досягається 100 % конверсія пропіленгліколю та 70 % селективність за метиллактатом.

Таблиця 2. Синтез метиллактату з 20 мас. % розчину пропіленгліколю в метанолі на 10CeO₂/Al₂O₃ каталізаторі

T _p , °C	L, ммольПГ/ Г _{кат} /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

*) 10CeO₂/SiO₂

Як приклад, на рис. 2 та 3 представлено ¹³C ЯМР спектр та хроматограма продуктів окиснення 20 % пропіленгліколь-метанольної суміші на 10CeO₂/Al₂O₃ 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 окиснювальному дегідруванні ацетоїну. Очевидно, побічне утворення ацетальдегіду відбувається внаслідок альдольної деконденсації гідроксиацетону на

ацетальдегід і формальдегід, а також деструкції метиллактату з виділення метилформиату, який спостерігається в продуктах реакції.

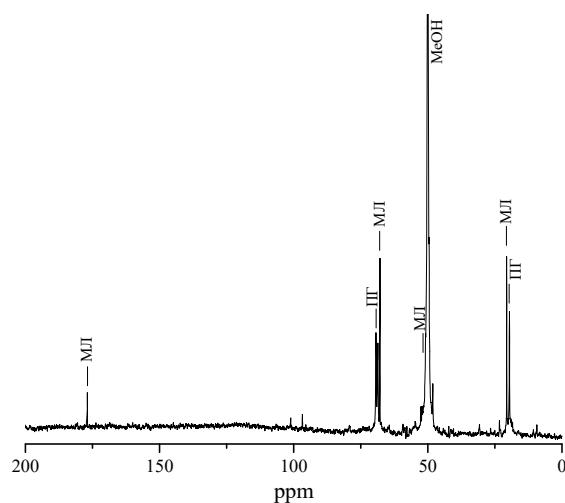


Рис. 2. ¹³C ЯМР спектр продуктів окиснення 20 % пропіленгліколь-метанольної суміші на 10CeO₂/Al₂O₃ після двох годин роботи (220 °С, 1.6 ммоль ПГ/Г_{кат}/Год)

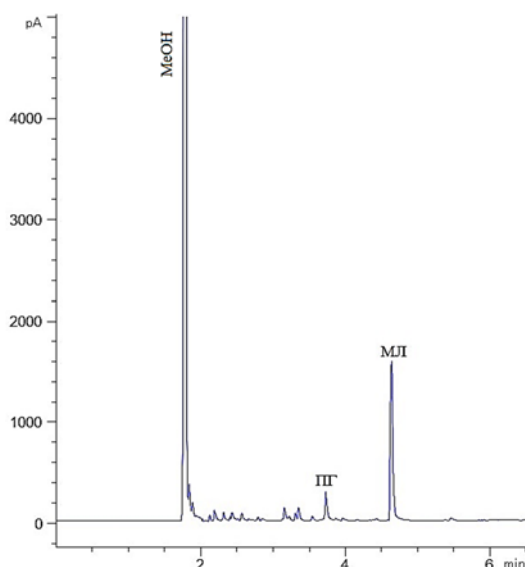


Рис. 3. Хроматограма продуктів окиснення 2 % пропіленгліколь-метанольної суміші на 10CeO₂/Al₂O₃ після двох годин роботи (220 °С, 1.6 ммоль ПГ/Г_{кат}/Год)

Для CeO₂/Al₂O₃ каталізатора характерним є досить тривалий період активації, до 3 годин (рис. 4). Далі, спостерігається період 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 см³/хв) при підйомі температури від 220 °С до 350 °С та витримували при 350 °С впродовж 2 годин. Після регенерації селективність за метиллактатом становила 65 % при навантаженні у 1.6 ммольПГ/Г_{кат}/год. Порівняння окиснення гліцерину, гідроксиацетону і пропіленгліколю в 20 % суміші з етанолом до етиллактату на 10CeO₂/Al₂O₃ каталізаторі представлено в табл. 3.

Одержані результати по окисненню гліцерину практично співпадають з даними [3]. Окиснення за тих самих умов пропіленгліколю та гідроксиацетону є менш селективним по відношенню до етиллактату. Проте, у всіх випадках утворюються близькі за природою побічні

продукти. Перевага застосування пропіленгліколю, замість гліцерину, полягає в спрощенні утворення реакційної газо-парової суміші, що важливо для використання в промисловості.

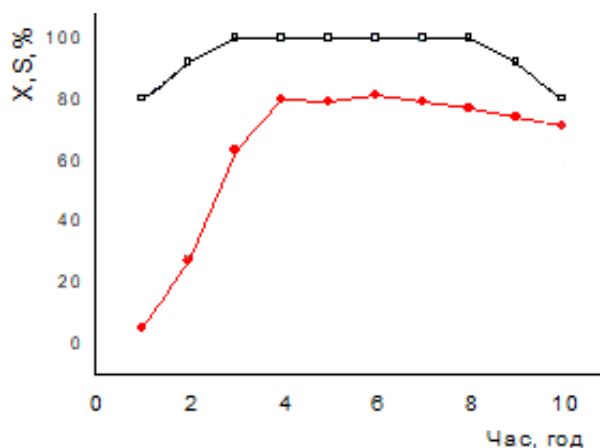


Рис. 4. Зміни конверсії пропіленгліколю (□) та селективності за метиллактатом (●) від часу роботи $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатора ($220\text{ }^\circ\text{C}$, $1.6\text{ ммоль ПГ}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{ГОД}$)

Таблиця 3. Порівняння окиснення гліцерину, гідроксиацетону і пропіленгліколю до етиллактату на $10\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($220\text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{ ммоль}/\text{Г}_{\text{кат}}/\text{ГОД}$)

Вихідна речовина	Час контакту, с	Основні побічні продукти	X, %	S _{ЕЛ} , %
Гліцерин	3	гідроксиацетон, етоксietанол, етилформіат	80	87
Гідроксиацетон	4	етоксietанол, етил форміат, ацетоїн	85	53
Пропіленгліколь	3	гідроксиацетон, етоксietанол, етилформіат, ацетоїн	85	41

Висновки

За однакових умов проведення 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 $210\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$ з часом контакту 3-4 сек.

Література

1. Патент 145097 Україна CO7C 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 C_3 поліолів. Україна. 26.11.2020.
2. Namad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Polymer Letters*, 2015, **9**(5), 435–455.
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. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO_2 support. *Appl. Catal. B.*, 2014, **147**, 92–100.

5. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 5987.
6. Романова И.В. Каталитическая активность оксидов меди и церия в реакции окисления этанола. *Хімія, фізика та технологія поверхні*, 2010, **1(4)**, 436–440.
7. Брей В.В., Милін А.М. Окиснення спиртів на церій-оксидному каталізаторі: кореляція між енергією активації реакції і хімічним зсувом δ (R¹³COH). *Укр. Хім. Журн.*, 2019, **85(5)**, 117.

References

1. Ukrainian Patent 145097 CO7C 69/75; 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. *Polymer Letters*, 2015, **9(5)**, 435–455.
3. Mylin A.M., Brei V.V. Selective conversion of an ethanolic solution of glycerol into ethyl lactate on CeO₂/Al₂O₃ catalyst. *Ukrainian chem. J.*, 2016, **82(2)**, 79–83. [in Ukrainian].
4. Purushothaman R., Haveren J., Es D. et al. An efficient one pot conversion of glycerol to lactic acid using bimetallic gold-platinum catalysts on a nanocrystalline CeO₂ support. *Appl. Catal. B.*, 2014, **147**, 92–100.
5. Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials. *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 5987.
6. Romanova I.V. Catalytic activity of copper and cerium oxides in the reaction of ethanol oxidation. *Chem. Phys. Techn. Surface*, 2010. **1(4)**, 436–440. [in Russian].
7. Brei V.V., Mylin A.M. Oxidation of alcohols on a cerium oxide catalyst: correlation between the activation energy of the reaction and δ (R¹³COH) chemical shift. *Ukrainian Chem. J.*, 2019, **85(8)**, 66–72. [in Ukrainian].

Надійшла до редакції 19.07.2023

Vapor-phase oxidation of propylene glycol-methanol mixture to methyl lactate on CeO₂/Al₂O₃ catalyst

Mykhailo E. Sharanda¹, Artur M. Mylin¹, Oleksii Yu. Zinchenko², Volodymyr V. Brei¹

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

² LTD "Techinservice Manufacturing Group"
1 Makiivskyi Bystr., Kyiv, 04114, Ukraine

The vapor-phase oxidation of mixtures of propylene glycol with methanol and ethanol to methyl and ethyl lactate, respectively, on supported CeO₂/Al₂O₃ catalyst at 210–250 °C was investigated. Air oxygen and a flow reactor with a fixed catalyst bed were used. A 20 % solution of propylene glycol in alcohol was supplied to the reactor inlet. Oxidation of propylene glycol in the presence of methanol occurs according to the overall reaction CH₃CHOHCH₂OH + O₂ + CH₃OH = CH₃CHOHCOOCH₃ + 2H₂O. First, hydroxyacetone is formed, which is further oxidized to pyruvic aldehyde, which adds alcohol to form a hemiacetal. Next, hemiacetal of semiural is rearranged according to Cannizzaro into methyl lactate. At 220 °C and catalyst load < 2 mmol PG/g_{cat}/h, the selectivity for methyl lactate reached 70 wt. % at 100 % propylene glycol conversion. 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, was observed. Therefore, the selectivity for ethyl lactate at 100 % propylene glycol conversion did not exceed 45 %.

Keywords: methyl lactate, lactide, propylene glycol, cerium dioxide, supported catalyst