

КАТАЛІТИЧНИЙ СИНТЕЗ ГЛІКОЛЕВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ МЕТИЛОВОГО ЕСТЕРУ З ГЛЮКСАЛЮ

С. І. Левицька*, А. М. Милін

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13; Київ 03164, Україна

*e-mail: s_levytska@ukr.net

Досліджено процес одержання гліколевої кислоти та її метилового естеру з глюксалю на низці кислотних і основних каталізаторів на основі змішаних оксидів алюмінію, олова, титану, цирконію та магнію. Показано, що синтезовані оксидні каталізатори через 5 год реакції при 100 °С забезпечують до 98% конверсії водного розчину глюксалю в гліколову кислоту з селективністю 83–100%. Виявлено, що на досліджених основних каталізаторах небажаний процес олігомеризації утвореної гліколевої кислоти відбувається меншою мірою і в підсумку вихід моногліколевої кислоти є значно вищим (60–69%), ніж на кислотних (28–40%). Найбільш селективний MgO-ZrO₂-каталізатор через 1 год реакції перетворення метанольного розчину глюксалю при 150 °С забезпечує практично 100% вихід метилгліколату.

Ключові слова: гліколева кислота, метилгліколат, глюксаль, оксидні каталізатори.

ВСТУП. Гліколева кислота (гідроксиоцтова, 2-гідроксиетанова) – це найменша α-гідрокси кислота, молекула якої, внаслідок сусідства карбоксильної і спиртової груп, має досить високу кислотність (рКа 3,83) і сильні хелатуючі властивості до іонів металів. Ця сполука практично нетоксична для людини, має бактерицидні властивості та слабкий запах, що зумовлює її широке використання в харчовій (як ароматизатор і консервант), текстильній (як фарбувальний та дубильний засіб), косметичній та фармацевтичній промисловості (як кератолітик у складі засобів для догляду за шкірою) [1–5]. Низька корозійна здатність у поєднанні з високою хелатуючою активністю стосовно іонів кальцію робить гліколову кислоту

безпечним та ефективним побутовим і промисловим очищуючим засобом, особливо для харчового обладнання [1, 4]. Полігліколева кислота (PGA) – це полімер із хорошими механічними властивостями та відмінною біосумісністю, з якого виготовляють імпланти та хірургічний шовний матеріал [6,7]. Світовий ринок гліколевої кислоти в 2015 році становив 160 млн доларів США, у 2018 році – 280 млн і за оцінками в 2024 р. сягне 395–415 млн дол. США [8, 9].

З огляду на сфери застосування гліколевої кислоти ставлять високі вимоги до її чистоти, що є певною проблемою для промислового виробництва.

Першим реалізованим у промисловості способом виробництва гліколевої кисло-

ти є карбонілювання формальдегіду [10]. Процес проводять за температури 130–200 °С, тиску 300–900 бар, використовуючи як каталізатори досить агресивні кислоти (H_2SO_4 , HCl , HF), що спричиняє корозію обладнання і забруднення продукту домішками металів. Разом із цільовим продуктом, вихід якого становить 20–95 мас.%, одержаний після реакції розчин містить формальдегід, мурашину і оцтову кислоту, етери і естери гліколевої кислоти.

Іншим відомим способом одержання гліколевої кислоти є омилення хлороцтової кислоти двократним надлишком лугу (NaOH , KOH) за температури 100–160 °С і надлишкового тиску до 10 бар [11]. У результаті одержують розчин, що містить 20–70 % мас. гліколевої кислоти. Для очищення одержаного продукту використовують метод електродіалізу. Також у промисловості гліколеву кислоту одержують шляхом гідролізу гідроксиацетонітрилу (ціангідрину) під впливом кислот (переважно H_2SO_3 , H_3PO_3) [12] або ферменту нітрилази [13, 14]. Крім неекологічності процесу одержання вихідної сировини (ціангідрин синтезують із формальдегіду і синильної кислоти [15]) залишаються проблеми очищення цільового продукту та вартості і нестабільності ферменту. З огляду на це актуальним є пошук нових ефективних способів виробництва гліколевої кислоти та її похідних.

Гліколеву кислоту можна синтезувати за реакцією Канніццаро шляхом внутрішньомолекулярного диспропорціонування гліюксалу (етандіалу, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) – малотоксичного, доступного багатотоннажного продукту (об'єм щорічного виробництва складає ~220,000 тонн), який в промисловості виробляють з оцтового альдегіду або ети-

ленгліколю [16], а також є побічним продуктом (2–3%) піролізу лігноцелюлози [17].

Автори [2] досліджували перетворення гліюксалу у гліколеву кислоту або її метиловий естер, використовуючи як каталізатори солі (переважно нітрати, рідше хлориди) низки металів: Al , Zr , Cu , Ni , Fe , Co , Cr , Pb , Mn , Ce , La , Zn , Cd та Mg і визначили, що найбільш ефективними є іони алюмінію і оксидирконію. І нітрати, і хлориди цих двох металів $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ при 180 °С забезпечували 100%-ву конверсію гліюксалу з селективністю 91–94% за гліколевою кислотою та 85–87% за метилгліколатом. У роботі [3] як каталізатори перетворення гліюксалу в гліколеву кислоту досліджували різні сполуки Al , Si , Ga , Sn , B , Mn , Fe , серед яких найвищу активність мали солі (хлорид, нітрат, сульфат) та гідроксид алюмінію. Найкращим каталізатором, на думку авторів, є $\text{Al}(\text{OH})_3$, який при використанні 15%-го розчину гліюксалу через 3 години реакції в інертній атмосфері при 165 °С забезпечував 92%-й вихід гліколевої кислоти.

Однак спільним недоліком вищезазначених процесів є складність очищення цільового продукту, зокрема від гомогенних каталізаторів.

Автори [18] досліджували перетворення водних і спиртових розчинів гліюксалу (5%) на різних гетерогенних каталізаторах: «Amberlyst-15» та низці целітів як промислових (CBV300, CBV500, CBV600, CBV712, CBV720, CBV760, CBV780, HSZ390 HUA, HSZ890 H0A), так і синтезованих авторами (Ti-MFI , Sn-MFI , MFI-ATSn , CBV720-ATGa). Найкращі результати (вихід гліколевої кислоти до 91% та до 83% метилгліколату) забезпечував Sn-MFI . Однак слід зауважити,

що для досягнення такого результату необхідний досить тривалий (6–18 годин) час реакції із використанням низькоконцентрованих (5%) розчинів.

З огляду на вищезазначене, розроблення ефективних каталізаторів та пошук оптимальних умов процесу одержання гліколевої кислоти та її похідних залишається актуальним завданням.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Оскільки за наведеними вище літературними даними сполуки алюмінію, цирконію і олова ефективно активували перетворення глюксалю, нами було синтезовано і протестовано каталізатори, які містили оксиди цих металів, а також оксиди титану і магнію. Для синтезу зразків змішаних оксидів MgO-ZrO_2 , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ використовували водні розчини відповідних нітратів $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ і розчин гідроксиду амонію як осаджувач. Осад гідроксидів старили 20 год за температури 80°C , відфільтровували, промивали дистильованою водою (до $\text{pH} \approx 7$ фільтрату) і екструдували у вологому стані через отвір діаметром 2 мм. Потім висушували (120°C) та кальцинували 2 години при 550°C .

Зразок $20(\text{MgO-ZrO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ зі вмістом нанесеної фази 20% (мас.) синтезували методом просочення гранульованого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (виробництво НТЦ «Алвіго») сумісним розчином нітратів магнію і цирконію. Певну фракцію (0,5–2 мм) попередньо просушених (250°C 1 год) гранул оксиду алюмінію поміщали в розчин солей, обсяг якого визначали експериментально (за водопоглинанням). Потім зразок висушували за 120°C і кальцинували за 600°C , 2 год зі швидкістю нагріву $5^\circ\text{C} / \text{хв}$.

Для синтезу нанесених зразків $x\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (цифра в маркуванні зразка відповідає вмісту нанесеної оксидної фази в мас. %) гранули носія просочували відповідно розрахованою кількістю водного розчину тетраклориду олова та ізопропанольним розчином тетрабутоксиду титану. Далі зразки сушили при 110°C і прожарювали на повітрі 2 год при 550°C .

Текстурні параметри каталізаторів було розраховано з ізотерм-адсорбції-десорбції азоту на приладі «Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser».

Силу (H_0 , H_-) і концентрацію кислотних та основних центрів синтезованих оксидів було визначено з використанням індикаторів Гаммета (Aldrich) та методом зворотнього титрування, відповідно *n*-бутиламіну чи 2,4 динітрофенолу, адсорбованих на поверхні зразків у присутності бромтимолового синього [19].

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 – Brentano.

Для каталітичних досліджень використовували глюксаль у вигляді комерційно доступного 40%-го водного розчину (виробництва Китаю) і метанол (99 %, «Merck»). Каталітичні експерименти проводили в автоклавах із тефлоновими вкладишами (25 мл) при обертанні зі швидкістю 60 об/хв протягом 0,5–5 годин за температур $100\text{--}150^\circ\text{C}$. Після проведення реакції автоклави охолоджували у льодяній бані, видаляли каталізатор шляхом фільтрування через паперовий фільтр. Для ідентифікації продуктів і оцінки конверсії глюксалю використовували метод ^{13}C ЯМР-спектроскопії («Bruker

Avance 400»). Для віднесення спостережуваних ліній використовували базу даних спектрів органічних сполук (SDBS, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, www.aist.go.jp). Також для аналізу використовували газовий хроматограф «Agilent Technologies 7820A GC System» та рідинний хроматограф «Waters System Brees» (HPLC) із рефрактометричним детектором.

Як еталони використовували гліколеву кислоту («Merck», high purity, 70 wt. % in water) та метилгліколат («Sigma-Aldrich», 98%). Значення конверсії глюксалу (X) та селективності продуктів (S) розраховували в мольних %. Вихід (Y) розраховували як $Y = S \cdot X$.

Текстурні характеристики, силу та концентрацію кислотних та основних центрів синтезованих каталізаторів представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

Структурні та кислотно-основні характеристики синтезованих каталізаторів

Каталізатор	Склад	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$r_{\text{сеп}}$, нм	$C_{\text{кисл (основ), центрів}}$, ммоль/г	$H_{-} (H_{0})_{\text{max}}$
Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	280	0.82	5.1	1.1±0,05	≤+3.3
5TiO ₂ /Al ₂ O ₃ *	5мас.% TiO ₂	265	0.74	5.1	1.1±0,05	≤+0.8
10SnO ₂ /Al ₂ O ₃ *	10мас.% SnO ₂	250	0.67	5.6	1.3±0,05	≤+1.5
30SnO ₂ /Al ₂ O ₃ *	30 мас.% SnO ₂	230	0,62	5.4	1.6±0,05	≤+0.8
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ **	Al:Zr = 1.5 (моль)	280	0.28	2.0	1.1±0,05 (0,9±0,05)	+9.3 (≥-3.0)
MgO-Al ₂ O ₃ **	Mg:Al = 3 (моль)	260	0.40	2.4	0,9±0,05	≤+17.2
MgO-ZrO ₂ **	Mg:Zr = 4 (моль)	95	0.52	11.0	1.3±0,05	≤+17.2
20(MgO-ZrO ₂)/Al ₂ O ₃ *	20мас.% (Mg:Zr = 4)	195	0,60	6.1	1.45±0,05	≤+15,0

* синтез методом просочення

** синтез методом співосадження

Всі синтезовані зразки характеризуються розвинутою поверхнею 95–280 м²/г та середнім радіусом пор від 2 до 11 нм (табл. 1). γ-Al₂O₃ – це слабкокислотний оксид із $H_{0\text{max}} = +3,3$. Нанесення на оксид алюмінію TiO₂ або SnO₂ дозволяє одержати каталізатори з більш сильними кислотними центрами ($H_{0} = +0,8$). Збільшення кислотності каталізаторів TiO₂/Al₂O₃ та SnO₂/Al₂O₃

визначають кислотними центрами Льюїса – тетраедрично координованими іонами IVTi⁴⁺ та IVSn⁴⁺ відповідно, що було показано в роботах [20, 21]. На дифрактограмах зразків 5TiO₂/Al₂O₃ та 10SnO₂/Al₂O₃ присутні лише рефлекси оксиду алюмінію (рис. 1), тобто нанесені діоксиди титану і олова знаходяться в високодисперсному аморфному стані. Для зразка 30SnO₂/Al₂O₃, що містить

30 % оксиду олова (рис. 1), спостерігають невеликі піки при $2\theta = 26,5, 34,0$ та $51,7^\circ$, які відносяться до тетрагонального SnO_2 (JCPDS, № 41-1445).

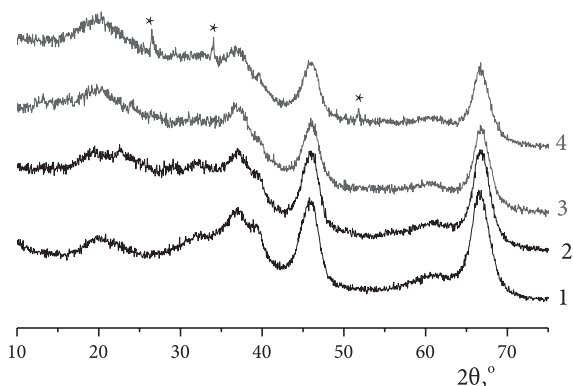


Рис. 1. Дифрактограми зразків: 1. – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 2. – $5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 3. – $10\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 4. – $30\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (* SnO_2).

Синтезований методом співосадження зразок $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ із співвідношенням $\text{Al}:\text{Zr} = 1.5$ – це амфотерний оксид, який характеризують наявністю як кислотних, так і основних центрів (табл. 1), а співосажені $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ і MgO-ZrO_2 є досить сильними твердими основами з $\text{H}_\leq +17.2$ (табл. 1). Нанесення 20 мас % змішаного оксиду магнію і цирконію на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в результаті дає катализатор з $\text{H}_\leq +15,0$ і концентрацію основних центрів 1,45 ммоль/г. За даними рентгеноструктурного аналізу, MgO-ZrO_2 , нанесений на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, залишається в аморфному стані. На дифрактограмі катализатора $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2, крива 1) відсутні піки, притаманні синтезованому масивному MgO-ZrO_2 (рис. 2, крива 2), в якому присутні дві фази: MgO у формі периклазу (піки при $2\theta = 42,9^\circ$ та $62,2^\circ$) і $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ (піки при $2\theta = 30,6^\circ; 35,1^\circ; 50,9^\circ$ та $60,8^\circ$).

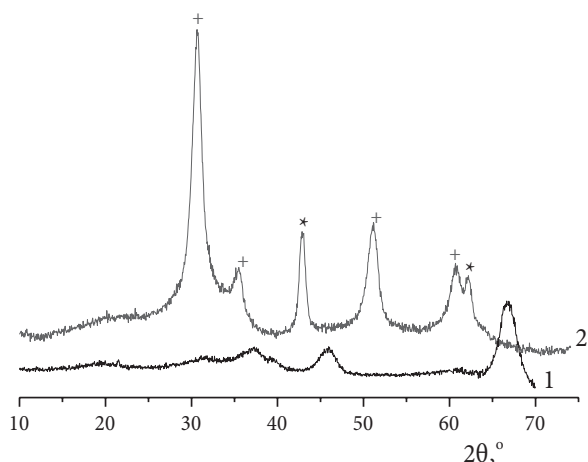


Рис. 2. Дифрактограми катализаторів: 1. – $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 2. – $\text{MgO-ZrO}_2 (+\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12};$ * – MgO).

Каталітична конверсія водного розчину гліоксалу

На першому етапі було досліджено перетворення на синтезованих катализаторах водного розчину гліоксалу. Умови реакції було обрано, спираючись на літературні дані з певними змінами. Як і в роботі [18], автори якої досліджували конверсію гліоксалу на низці цеолітів, вміст катализатора складав 40% від маси чистого гліоксалу, що, відповідно, становить 16 % від маси розчину. Однак ми зменшили час реакції до 5 год замість 18 і використовували більш концентрований розчин гліоксалу (40%, а не 5%). Крім конверсії гліоксалу і селективності за гліколевою кислотою було визначено, яка частина утвореної гліколевої кислоти олігомеризується, що є, по суті, небажаним побічним процесом. У графі «вихід» наведено вихід мономерної форми гліколевої кислоти, який розраховували за формулою $Y = X S_1 S_2$, де X – конверсія гліоксалу, S_1 та S_2 – загальна селективність утворення гліколевої кислоти та її мономерної форми відповідно. Результати тестування наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Перетворення 40 % водного розчину гліюксалю в гліколеву кислоту
на синтезованих оксидних каталізаторах*.**

Каталізатор	Конверсія гліюксалю, %	Селективність за гліколевою кислотою, моль%	Співвідношення форм гліколевої кислоти, %		Вихід мономерної гліколевої кислоти, %
			мономер	олігомери	
----	4		100		4
Al_2O_3	83	94	36	64	28
$10\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	91	95	38	62	30
$30\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	97	100	46	54	45
$5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	98	100	41	59	40
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$	78	82	59	41	38
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	94	85	76	24	60
$\text{MgO}-\text{ZrO}_2$	96	88	82	18	69
$20(\text{MgO}-\text{ZrO}_2)/$ Al_2O_3	96	87	80	20	67

* Умови реакції: 100 °С, 5 год, вміст каталізатора 16% від маси водного розчину гліюксалю

Без каталізатора в зазначених умовах спостерігали незначну конверсію гліюксалю (близько 4%, табл. 1). На чистому Al_2O_3 спостерігали 83 % конверсії гліюксалю, однак більша частина (64%) утвореної гліколевої кислоти олігомеризується, що зумовлює певну в'язкість утвореного продукту і ускладнює відділення гранул каталізатора методом фільтрування. На $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторах зростає конверсія і селективність утворення гліколевої кислоти, причому більшою мірою на $30\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторі, що має більшу концентрацію і силу кислотних центрів порівняно з $10\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 1). Подібні показники демонструє каталізатор $5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, якому як і $30\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, притаманні кислотні центри з $\text{H}_0 \leq +0.8$. Однак на всіх вищевказаних каталізаторах утворена гліколева кислота значною мірою перетво-

рюється в небажані олігомери. Результати показали, що на основних каталізаторах процес олігомеризації відбувався меншою мірою і в підсумку вихід моногліколевої кислоти був значно вищий. Таким чином, на протестованих змішаних оксидах можна одержувати гліколеву кислоту із гліюксалю, однак процес супроводжується побічними реакціями і утворений продукт потребує очищення. Проблема полягає в тому, що гліколева кислота термічно досить нестійка, має значну розчинність у воді і тому методи кристалізації чи фракційної перегонки є малоефективними. Як зазначалося вище, для її очищення зазвичай використовують метод електродіалізу.

Із точки зору розділення реакційної суміші і виділення цільового продукту алкілові естери гліколевої кислоти, зокрема метилгліколат, мають незаперечні переваги

порівняно з гліколевою кислотою, адже їх можна виділити методом перегонки.

Каталітична конверсія метанольного розчину гліоксалу

Синтезовані каталізатори було протестовано в реакції перетворення гліоксалу в метилгліколат ($C_3H_6O_3$). Для досліджень використовували 20%-й метанольний розчин гліоксалу, який готували шляхом розчинення зневодненого гліоксалу (у вигляді тримеру) в метанолі. Згідно одержаних результатів (табл. 3) за досліджуваних умов на кислотних Al-вмісних каталізаторах

спостерігали конверсію гліоксалу 15–53 % з утворенням значної кількості побічного продукту – диметилацеталю гліоксалу (1,1,2,2-тетраметоксиетану, $C_6H_{14}O_4$).

Більш ефективними каталізаторами синтезу метилгліколату з гліоксалу і метанолу є синтезовані основні оксиди, які забезпечують більшу селективність за цільовим продуктом. На рис. 3 наведено ^{13}C ЯМР-спектр продукту перетворення метанольного розчину гліоксалу на $MgO-ZrO_2$ -каталізаторі. У спектрі присутні лише сигнали метилгліколату і метанолу.

Таблиця 3

Перетворення 20 % метанольного розчину гліоксалу в метилгліколат на синтезованих оксидних каталізаторах *

Каталізатор	Конверсія гліоксалу, %	Селективність за метилгліколатом, моль%	Вихід метилгліколату, %	Ідентифіковані побічні продукти
----	4	0	0	
Al_2O_3	11	99	11	диметилацеталь гліоксалу
$10SnO_2/Al_2O_3$	51	56	29	ацеталь
$30SnO_2/Al_2O_3$	53	55	29	диметилацеталь гліоксалу
$5TiO_2/Al_2O_3$	19	80	15	диметилацеталь гліоксалу
$Al_2O_3-ZrO_2$	64	70	45	диметилацеталь гліоксалу
$Al_2O_3-ZrO_2^{**}$	91 ^{**}	59	54	диметилацеталь гліоксалу
$MgO-Al_2O_3$	78	100	78	-----
$MgO-ZrO_2$	89	100	89	-----
$MgO-ZrO_2^{**}$	100	100	100	-----
$20(Mg-Zr)/Al_2O_3^{**}$	97	98	95	сліди диметилацеталю гліоксалу

* Умови реакції: 100 °C, 3 год, вміст каталізатора 40% від маси гліоксалу

** 150°C, 1 год

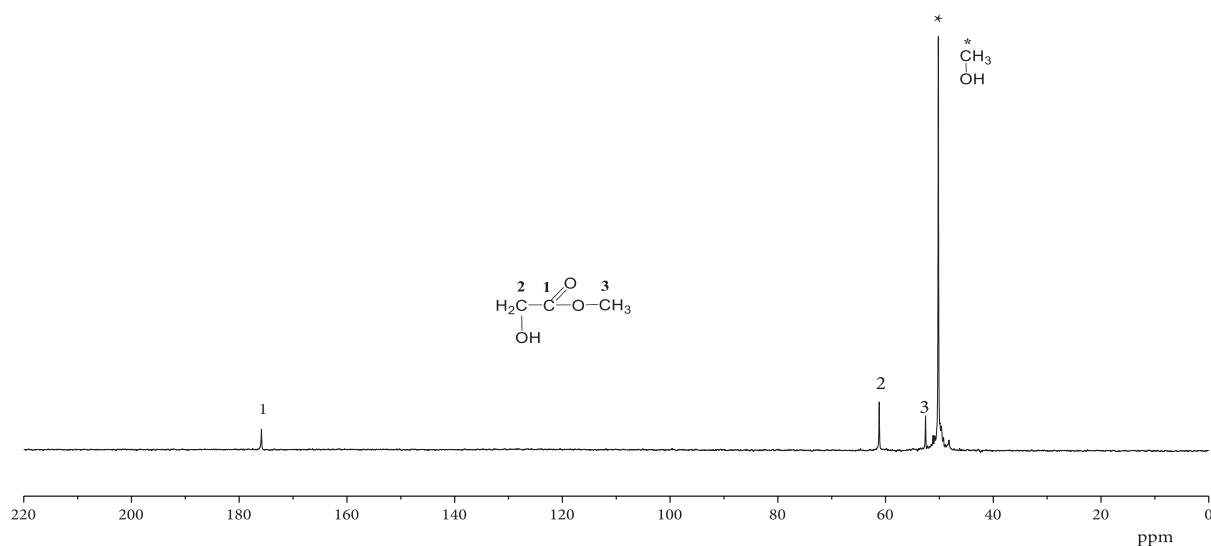


Рис 3. ^{13}C ЯМР-спектр продукту перетворення метанольного розчину гліоксалу на MgO-ZrO_2 -катализаторі після 1 год реакції при 150°C

Каталітична конверсія водно-метанольного розчину гліоксалу

Оскільки гліоксаль у вигляді 40%-го водного розчину, який виробляють у промислових масштабах, є значно доступнішим, ніж у безводному вигляді («Sigma-Aldrich», 95%, trimer), ми дослідили можливість синтезу метилгліколату з метанолу і водного розчину гліоксалу на MgO-ZrO_2 -катализаторах. Водно-метанольні розчини гліоксалу з мольним співвідношенням метанол : гліоксаль від 5 до 20 готували, додаючи до 40 %-го водного розчину гліоксалу розраховану кількість метанолу.

Одержані дані (табл. 4) показують, що в результаті конверсії водно-метанольного розчину гліоксалу на MgO-ZrO_2 -катализаторах утворюється метилгліколат і гліолева кислота, кількість якої залежить від вмісту води в реакційній суміші (табл. 4). Обидва протестовані катализатори забезпечують досить високу конверсію гліоксалу і вихід метилгліколату, однак на масивному MgO-ZrO_2 селективність за метилгліколатом дещо вища за рахунок практично повної відсутності побічного продукту – диметилацеталю гліоксалу, певну кількість якого фіксували для нанесеного $\text{MgO-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора.

Таблиця 4

Каталітична конверсія водно-метанольних розчинів гліоксалу*

Мольне співвідношення ГЛ:МЕ**	Склад вихідного розчину, мас. %			Мольне співвідношення МЕ: H_2O ,	Конверсія гліоксалу, %	Селективність, моль%			Вихід МГ, %
	ГЛ	МЕ	H_2O			МГ**	ГК**	ДГЛ**	
MgO-ZrO_2									
1:5	19	52	29	1	93	63	37	0	58
1:10	12	69	19	2	98	79	21	0	77

Продовження таблиці 4

1:15	9	77	14	3	99	93	7	0	92
1:20	7	82	11	4	≈100	≈100	0	0	≈100
$20(\text{MgO-ZrO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$									
1:5	19	52	29	1	86	62	34	4	53
1:10	12	69	19	2	95	76	20	4	72
1:15	9	77	14	3	97	79	16	5	76
1:20	7	82	11	4	98	94	2	4	92

*Умови реакції: 150 °С, 1 год, вміст каталізатора 40% від маси гліоксалу.

** МЕ – метанол, ГЛ – гліоксаль, ГК – гліколева кислота, МГ – метилгліколат, ДГЛ – диметил-ацеталь гліоксалу

ВИСНОВКИ

Синтезовані каталізатори на основі оксидів магнію і цирконію є досить ефективними в процесі перетворення гліоксалу в гліколеву кислоту та її метиловий естер – метилгліколат, вихід якого за досліджених умов може досягати практично 100%.



Роботу виконано в рамках бюджетної теми 39 НТ ІСПЕ НАН України.

CATALYTIC SYNTHESIS OF GLYCOLIC ACID AND ITS METHYL ESTER FROM GLYOXAL

S. I. Levytska*, A. M. Mylin

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine, 13 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine

*e-mail: s_levytska@ukr.net

Glycolic acid is practically non-toxic to humans, has bactericidal properties and a weak odor, which makes it widely used in food (as a flavoring and preservative) textile (as a dye and tanning agent), cosmetics and pharmaceuticals (as a keratolytic and a skin care agent). Glycolic acid can also be converted to biodegradable polymer with good mechanical properties and excellent biocompatibility, which is used for different medical applications. In industry, glycolic acid is obtained by carbonylation of formaldehyde using as catalysts quite aggressive acids (H_2SO_4 , HCl , HF), hydrolysis of hydroxyacetonitrile under the influence of

acids (H_2SO_3 , H_3PO_3) or the enzyme nitrilase and saponification of chloroacetic acid with a double excess of alkali (NaOH, KOH). In addition to the non-ecological nature of used raw materials for this process there is a problem associated of purification of the product especially from homogeneous catalysts. The process of obtaining glycolic acid and its methyl ester from glyoxal over a number of solid acid and basic catalysts based on mixed oxides of aluminum, tin, titanium, zirconium, and magnesium has been studied. In study, commercially available 40% aqueous solution of glyoxal, anhydrous glyoxal trimer (Sigma-Aldrich, 95%) and methanol (99%, Merck) were used. Catalytic experiments were carried out in rotated steel autoclave (60 rpm) for 0.5–5 hours at temperatures of 100–170 °C. It is shown that the synthesized oxide catalysts after 5 h of reaction at 100 °C provide up to 98% conversion of an aqueous solution of glyoxal to glycolic acid with a selectivity of 83–100%. It was found that over the studied basic catalysts the undesirable oligomerization process of the formed glycolic acid occurred to a lesser extent and as a result the yield of monoglycolic acid was much higher (60–69%) than over acid catalysts (28–40%). The most selective MgO-ZrO_2 catalyst after 1 h of the reaction at 150 °C of methanolic glyoxal solution provides almost 100% yield of methyl glycolate.

Keywords: glycolic acid, methyl glycolate, glyoxal, oxide catalysts.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Miltenberger K.* Hydroxycarboxylic acid, Aliphatic. // *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*. – 2012. – **18**. – P. 481–492. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI: [10.1002/14356007.a13_507](https://doi.org/10.1002/14356007.a13_507)
2. *Kiyoura T., Kogure Y.* Synthesis of hydroxyacetic acid and its ether from glyoxal catalyzed by multivalent metal ions. // *Applied Catalysis A*. – 1997. – **156**. – P. 97–104.
3. *Ohshima T., Yamamoto Y., Takaki U., Inoue Y., Saeki T., Itou K. Maegawa Y., Iwasakia T., Mashima K.* Theoretical study of Al(III)-catalyzed conversion of glyoxal to glycolic acid: dual activated 1,2-hydride shift mechanism by protonated $\text{Al}(\text{OH})_3$ species. // *Chemical Communication*. – 2009. – P. 2688–2690.
4. *Salusjärvi L., Havukainen S., Koivistoinen O., Toivari M.* Biotechnological production of glycolic acid and ethylene glycol: current state and perspectives. // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2019. – **103**. – P. 2525–2535. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09640-2>.
5. *Cotellessa C., Peris K., Chimenti S.* Glycolic acid and its use in dermatology. // *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*. – 1995. – **5**. – P. 215–217.
6. *Ginjurpalli K., Shavi G. V., Averineni R. K., Bhat, M., Udupa N., Upadhya N. P.* Poly (α -hydroxy acid) based polymers: A review on material and degradation aspects. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – **144** – P. 520–535. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.024>
7. *Jem K. J., Tan B.,* The Development and Challenges of Poly (lactic acid) and Poly (glycolic acid) // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2020. –

- 3 – P. 60–70. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>.
8. <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-glycolic-acid-market>
9. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/glycolic-polyglycolic-acid>. Published Date: Oct 2019.
10. US Patent 2152852 Process for manufacture of glycolic acid. Loder D. J., du Pont de Nemours & Company. USA – publ.04.04.1939.
11. US Patent 5723662 Process for preparing a particularly pure glycolic acid. Ebmeyer F., et al., Hoechst Actiengesellschaft, Germany – publ.03.03.1998.
12. US Patent 3867440 Process for the preparation of glycolic acid. Kobetz P., Ethyl Corporation, USA – publ.18.02.1975.
13. US Patent 6416980 B1 Method for producing glycolic acid from glyconitrile using nitrilase. Chauhan S. et al., du Pont de Nemours & Company. USA – publ.09.07.2002.
14. US Patent 7638617 B2. Enzymatic production of glycolic acid. DiCosimo R. et al., du Pont deNemours & Company. USA – publ. 29.12.2009.
15. US Patent 7368492 B2 Process for the synthesis of glyconitrile. Foo T. et al. du Pont deNemours & Company. USA. – publ.06.05.2008.
16. *Mattioda G., Blanc A. Glyoxal // Ullman's encyclopedia of industrial chemistry. – 2012. – 17. – P. 83–87. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI: 10.1002/14356007.a12_491.pub2*
17. *Balat M., Balat M., Kirtay E., Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems // Energy Conversion and Management – 2009. – 50. – P 3147–3157. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.014>*
18. *Dapsens P. Y., Mondelli C., Kusema B. T., Verel R., Pérez-Ramírez J. A continuous process for glyoxal valorisation using tailored Lewis-acid zeolite catalysts // Green Chem. – 2014. – 16. – P. 1176–1186. DOI: 10.1039/c3gc42353k*
19. *Tanabe K. Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties; Academic Press: New York, NY, USA; London, UK. – 1970. – P. 5–35. ISBN 0-12-683250-1.*
20. 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 // Український хімічний журнал. – 2019. – 85(7). – P. 31–37. DOI: 10.33609/0041-6045.85.7.2019.31-37.
21. Prudius S. V., Hes N. L., Brei V. V. Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported $\text{SnO}_2\text{-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Colloids Interfaces – 2019. – 3. – P. 16. doi:10.3390/colloids301001.

REFERENCES

1. Miltenberger K. Hydroxycarboxylic acid, Aliphatic. *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*. 2012. **18**: 481. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI: 10.1002/14356007.a13_507
2. Kiyoura T., Kogure Y. Synthesis of hydroxyacetic acid and its ether from glyoxal catalyzed by multivalent metal ions. *Applied Catalysis A*. 1997. **156**: 97.
3. Ohshima T., Yamamoto Y., Takaki U., Inoue Y., Saeki T., Ito K. Maegawa Y., Iwasakia T., Mashima K. Theoretical study of Al(III)-catalyzed conversion of glyoxal to glycolic acid: dual activated 1,2-hydride shift mechanism by protonated $\text{Al}(\text{OH})_3$ species. *Chemical Communication*. 2009. 2688.

4. Salusjärvi L., Havukainen S., Koivistoinen O., Toivari M. Biotechnological production of glycolic acid and ethylene glycol: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2019. **103**: 2525. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09640-2>.
5. Cotellessa C., Peris K., Chimenti S. Glycolic acid and its use in dermatology. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*. 1995. **5**: 215.
6. Ginjupalli K., Shavi G.V., Averineni R.K., Bhat, M., Udupa N., Upadhy N.P. Poly (α -hydroxy acid) based polymers: A review on material and degradation aspects. *Polymer Degradation and Stability*. 2017. **144**: 520. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2017.08.024>
7. Jem K.J., Tan B., The Development and Challenges of Poly (lactic acid) and Poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. 2020. **3**: 60. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>.
8. <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-glycolic-acid-market>.
9. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/glycolic-polyglycolic-acid>. Published Date: Oct 2019.
10. US Patent 2152852 Process for manufacture of glycolic acid. Loder D.J., du Pont de Nemours & Company. USA - publ.04.04.1939.
11. US Patent 5723662 Process for preparing a particularly pure glycolic acid. Ebmeyer F., et al., Hoechst Actiengesellschaft, Germany – publ.03.03.1998.
12. US Patent 3867440 Process for the preparation of glycolic acid. Kobetz P., Ethyl Corporation, USA- publ.18.02.1975.
13. US Patent 6416980 B1 Method for producing glycolic acid from glyconitrile using nitrilase. Chauhan S. et al., du Pont de Nemours & Company. USA - publ.09.07.2002.
14. US Patent 7638617 B2. Enzymatic production of glycolic acid. DiCosimo R. et al., du Pont de Nemours & Company. USA, publ.29.12.2009.
15. US Patent 7368492 B2 Process for the synthesis of glyconitrile. Foo T. et al. du Pont de Nemours & Company. USA. - publ.06.05.2008.
16. Mattioda G., Blanc A. Glyoxal. *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*. 2012. **17**: 83. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim DOI:10.1002/14356007.a12_491.pub2.
17. Balat M., Balat M., Kirtay E., Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management* 2009. **50**: 3147.
18. Dapsens P. Y., Mondelli C., Kusema B. T., Verel R., Pérez-Ramírez J. A continuous process for glyoxal valorisation using tailored Lewis-acid zeolite catalysts // *Green Chem.* – 2014. **16**: 1176. DOI: 10.1039/c3gc42353k.
19. Tanabe K. *Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*; Academic Press: New York, NY, USA; London, UK, 1970. 5. ISBN 0-12-683250-1.
20. Varvarin A.M., Levytska S.I., Glushchuk Ya.R., Brei V.V. Vapor-phase synthesis of lactide from ethyl lactate over TiO₂/SiO₂ catalyst. *Ukrainian Chemistry journal*. 2019. **85** (7): 31.
21. Prudius S. V., Hes N. L., Brei V. V. Conversion of D-Fructose into Ethyl Lactate Over a Supported SnO₂-ZnO/Al₂O₃. *Catalyst Colloids Interfaces* 2019. **3**: 16. doi:10.3390/colloids301001

Статтю надіслано 08.12. 2020.