

А.М.Варварін, С.І.Левицька, Я.Р.Глушук, В.В.Брей*

ПАРОФАЗНИЙ СИНТЕЗ ЛАКТИДУ З ЕТИЛЛАКТАТУ НА $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -КАТАЛІЗАТОРИ

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,

вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

* e-mail: brei@ukr.net

Досліджено парофазну конденсацію етиллактату в лактид на нанесених $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - та $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -оксидах у потоці азоту за температур 200–300 °С. Встановлено, що більш селективний $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -каталізатор забезпечує при 270 °С 48 %-ву конверсію етиллактату з селективністю та продуктивністю за лактидом 74 % і 7.0 ммоль/(г_{кат}·год) відповідно. Обговорюється схема двостадійного процесу конденсації етиллактату за участю координаційно ненасичених іонів титану.

К л ю ч о в і с л о в а: етиллактат, лактид, нанесені каталізатори, діоксид титану.

ВСТУП. Лактид є циклічним димером молочної кислоти і використовується як мономер у синтезі біорозкладного полілактиду шляхом полімеризації з розкриттям циклу [1, 2]. Полілактид широко застосовується в харчовій промисловості як пакувальний екологічний матеріал, а внаслідок своєї нетоксичності та біосумісності — в медицині і фармації [3, 4].

У промисловості синтез лактиду є двостадійним — спочатку з молочної кислоти утворюється олігомер, який далі деполімеризується в лактид у присутності Sn-вмісних гомогенних каталізаторів, головним чином, октаноату олова. Обидві стадії здійснюються при низькому тиску (1–100 мм рт.ст.). При цьому утворюється значна кількість побічних продуктів — димерів і тримерів молочної кислоти, кислотних домішок, що вимагає подальшого очищення лактиду-сирцю [5–8].

В останні роки запропоновано прямий парофазний спосіб одержання лактиду з молочної кислоти без утворення проміжного олігомеру [9–11], який може бути альтернативою промисловому рідкофазному процесу. Його перевагою є одностадійність, використання гетерогенних каталізаторів, проведення реакції за атмосферного тиску. Перспективними реагентами для одержання лактиду є алкіллактати [12], зок-

рема етиллактат (ЕЛ), який є більш легким і стабільним в порівнянні з молочною кислотою. У даній роботі представлено результати парофазного перетворення етиллактату в лактид на нанесених $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ - та $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -каталізаторах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. У досліджах використовували каталізатори $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ та $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Зразки $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, що містять 2.5 та 5 % мас. діоксиду титану ($2.5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ та $5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ відповідно), і $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ з 5 % мас. діоксиду титану ($5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) одержували просочуванням фракцій 0.5–2 мм силікагелю КСКГ (Китай) та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (НТЦ “Алвіго”) відповідною кількістю розчину тетрабутоксититану (98 %, Aldrich) в ізопропанолі з подальшою сушкою при 80 °С та прожарюванням на повітрі при 500 °С упродовж 4 год.

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

Сила (H_0) і концентрація кислотних центрів синтезованих оксидів були визначені відповідно з використанням індикаторів Гаммета (Aldrich) та методом зворотнього титрування *n*-бутиламіну, адсорбованого на поверхні зразків, 0.05 М розчином соляної кислоти в присутності бромтимолового синього [13].

Рентгенограми каталізаторів реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ -лінії анода з нікелевим фільтром у відбитому пучку з геометрією зйомки за Брег-гом–Брентано. UV-Vis-спектри дифузного відбиття синтезованих зразків записували на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450. Коефіцієнт відбиття розраховували, використовуючи як стандарт BaSO_4 .

Каталітичні експерименти проводили в сталевому проточному реакторі з нерухомим шаром каталізатора ($0.4 \text{ г}, 1 \text{ см}^3$) в інтервалі температур $200\text{--}270^\circ\text{C}$ за атмосферного тиску у присутності азоту як газу-носія. Перед реакцією каталізатори витримували при 300°C 1 год у потоці азоту (20 мл/хв). Етиллактат подавали в реактор за допомогою шприцевого дозатора Orion Model 361. Навантаження на каталізатор (L) складало $8.2\text{--}36.4 \text{ ммоль ЕЛ/г}_{\text{кат}} \cdot \text{год}$, що відповідало об'ємній швидкості подачі рідкого ЕЛ $0.34\text{--}1.5 \text{ год}^{-1}$ або об'ємній швидкості парогазової суміші (V) етиллактату і азоту $1230\text{--}1490 \text{ год}^{-1}$. Продукти реакції, зібрані в охолоджуваному льодом уловлювачі, після 3 год реакції ідентифікували та кількісно визначали (в % мол.) за ^{13}C ЯМР-спектрами (Bruker Avance-400). У розрахунках селективності не враховували етанол як продукт цільової реакції.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Текстульні характеристики, сила та концентрація кислотних центрів Ті-вмісних каталізаторів наведені в табл. 1. Всі зразки відзначаються високою поверхнею та достатньо великим діаметром

Таблиця 1

Структурні та кислотні характеристики синтезованих каталізаторів

Каталізатор	$S_{\text{питг}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}$, нм	$C_{\text{кисл. центрів}}$, ммоль/г	H_0 макс	
$2.5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	355	0.88	9.8	1.40	0.05	-3.0
$5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	330	0.84	9.4	1.40	0.05	-3.0
SiO_2	380	0.97	9.8	1.20	0.05	+0.8
$5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	265	0.74	10.1	1.1	0.05	+0.8
Al_2O_3	280	0.82	10.6	1.10	0.05	+3.3

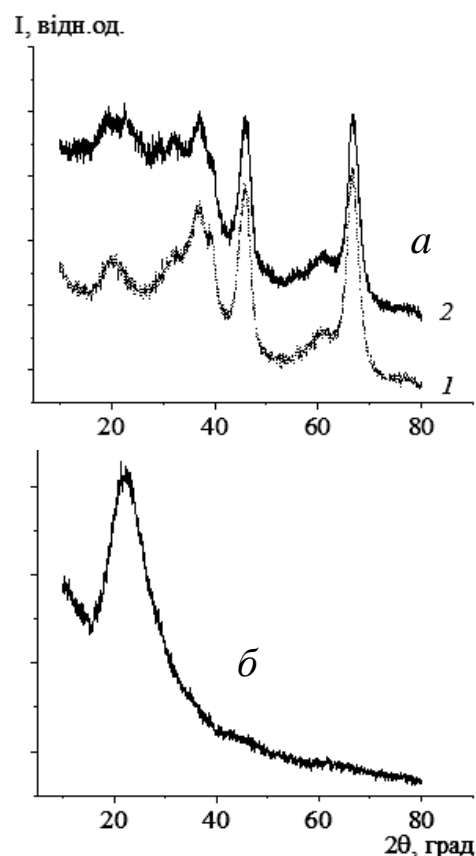


Рис. 1. Дифрактограми оксидів: *a* — Al_2O_3 (1) і $5\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2); *б* — $5\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

пор. Однак зразки, де оксид титану нанесений на оксид кремнію, мають більш високу концентрацію і силу кислотних центрів.

Відповідно до даних рентгенофазового аналізу синтезованих каталізаторів після їх термообробки при 500°C нанесений діоксид титану залишається в аморфному стані (рис. 1). На дифрактограмі $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ присутні лише рефлекси оксиду алюмінію (рис. 1, *a*), а у випадку $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ спостерігається лише широке гало аморфного SiO_2 з максимумом при $2\theta = 22.0^\circ$ (рис. 1, *б*).

В UV-Vis-спектрах дифузного відбиття синтезованих каталізаторів (рис. 2) спостерігається максимум в області 230 нм (43500 см^{-1}), що зазвичай відносять до іонів IVTi^{4+} з тетраедричним оточенням аніонами кисню [14]. В області $330\text{--}350 \text{ нм}$, яка характеризує поглинання анатазу з ок-

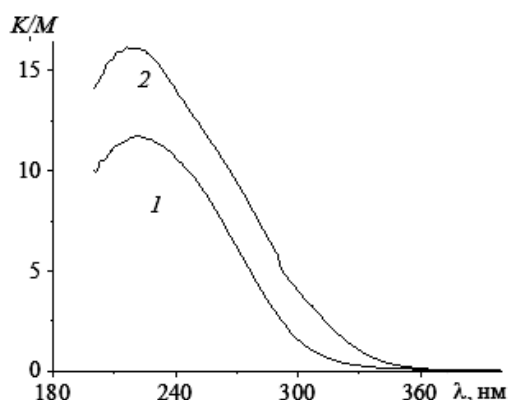


Рис. 2. UV-Vis спектри дифузного відбиття $5TiO_2/Al_2O_3$ - (1) та $5TiO_2/SiO_2$ - (2) каталізаторів.

таєдрично координованими іонами титану, поглинання практично відсутнє, що підтверджує дані рентгенофазового аналізу.

Результати парофазного перетворення етиллактату на синтезованих TiO_2/SiO_2 - та TiO_2/Al_2O_3 -оксидах представлено в табл. 2. Видно, що зразки з діоксидом титану, нанесеним на кремнезем, забезпечують більш високу конверсію (X) етиллактату і, відповідно, майже втричі вищий вихід (Y) лактиду при 240–260 °С, ніж зразок TiO_2/Al_2O_3 (табл. 2). Це можна пояснити нижчою концентрацією і силою кислотних центрів на поверхні цього зразка.

Наявність у продуктах реакції етиллактоїллактату вказує на те, що процес утворення лактиду з етиллактату на досліджених оксидах, як і у разі використання SnO_2/SiO_2 -каталізатора [15], відбувається в дві стадії. Спочатку з двох молекул лактату утворюється етиллактоїллактат (ЕЛЛ) — димер етиллактату, який далі конденсується в лактид. Крім етиллактоїллактату, побічними продуктами є також 1-етоксиетанол та 1,1-діетоксиетан, які утворюються з етанолу — продукту цільової реакції та ацетальдегіду. Останній є продуктом небажаного термічного розкладу етиллактату. Побічний етил-2-етоксипропіонат утворюється в резуль-

таті конденсації етанолу з ОН-групою вихідного етиллактату.

З підвищенням температури реакції від 200 до 270 °С конверсія етиллактату на $5TiO_2/SiO_2$ зростає від 33 до 50 % (рис. 3). При цьому селективність за лактидом при температурах 220–250 °С є практично однаковою і складає 72–74 %. Зі зростанням температури реакції до 270 °С вона спадає до 62 %. Слід зазначити, що селективність за проміжним продуктом реакції — етиллактоїллактатом є найбільшою (32 %)

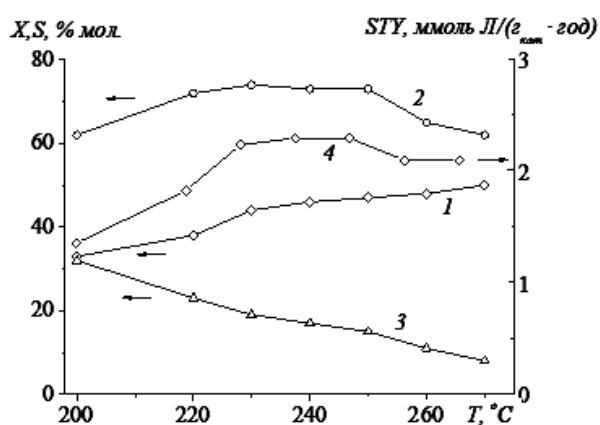


Рис. 3. Конверсія (X) етиллактату (1), селективність (S) за лактидом (2) і етиллактоїллактатом (3) та продуктивність (STY) за лактидом (4) на $5TiO_2/SiO_2$ -каталізаторі залежно від температури реакції ($L = 8.2$ ммоль ЕЛ/($\Gamma_{кат}$ · год), $V = 1230$ год⁻¹).

Т а б л и ц я 2

Парофазна конверсія етиллактату на Тi-вмісних каталізаторах^a

Каталізатор	$T, ^\circ C$	$X, \%$	$S, \%$ мол.			$Y, \%$	$STY, \text{ ммоль Л/}(\Gamma_{кат} \cdot \text{ год})$
			Лактид	ЕЛЛ	Інші ^б		
$5TiO_2/SiO_2$	240	37	75	18	7	28	5.6
$5TiO_2/SiO_2$	260	43	71	15	14	31	6.2
$2.5TiO_2/SiO_2$	240	35	76	16	8	—	—
$2.5TiO_2/SiO_2$	260	43	76	12	12	—	—
$5TiO_2/Al_2O_3$	249	16	59	15	26	9	1.6
$5TiO_2/Al_2O_3$	260	20	49	7	44	—	—

П р и м і т к и. X — конверсія етиллактату; Y — вихід лактиду; STY — продуктивність за лактидом; ^a Умови реакції: $L = 24.2$ ммоль; ЕЛ/($\Gamma_{кат}$ · год); $V = 2895$ год⁻¹; ^б Інші — 1-етоксиетанол (напівацеталь), 1,1-діетоксиетан (ацеталь), етил-2-етоксипропіонат.

при 200 °С, а найменшою (8 %) — при 270 °С. Тобто більш високі температури реакції сприяють перетворенню етиллактоїллактату в лактид (рис. 3).

Зі збільшенням навантаження на каталізатор від 8.2 до 36 ммоль ЕЛ/(г_{кат}·год) конверсія етиллактату зменшується з 46 до 32 % (рис. 4). При цьому селективність за лактидом знижується з 73 до 61 %, а за етиллактоїллактатом збільшується з 17 до 39 % (рис. 4). Найвища продуктивність каталізатора за лактидом — 6.0 ммоль/(г_{кат}·год) спостерігається у разі навантаження на каталізатор 36 ммоль ЕЛ/(г_{кат}·год).

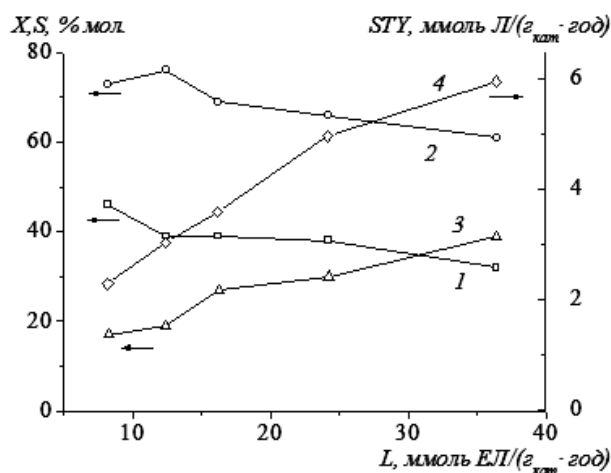


Рис. 4. Конверсія (X) етиллактату (1), селективність (S) за лактидом (2) і етиллактоїллактатом (3) та продуктивність (STY) за лактидом (4) на 5TiO₂/SiO₂ каталізаторі залежно від навантаження (L) на каталізатор (T = 240 °С, V = 1230–1490 год⁻¹).

Слід зазначити, що зменшення вмісту TiO₂ у складі каталізатора вдвічі суттєво не впливає на конверсію етиллактату та селективність і продуктивність за лактидом (табл. 2, рис. 5). З підвищенням температури реакції від 240 до 300 °С конверсія етиллактату на 2.5TiO₂/SiO₂-каталізаторі зростає з 35 до 54 %, а селективність за лактидом спадає з 76 до 63 %. Це в підсумку дає практично однакові виходи лактиду та продуктивність за лактидом, які є на рівні 33–35 % та 6.6–7.0 ммоль Л/г_{кат}/год відповідно (рис. 5).

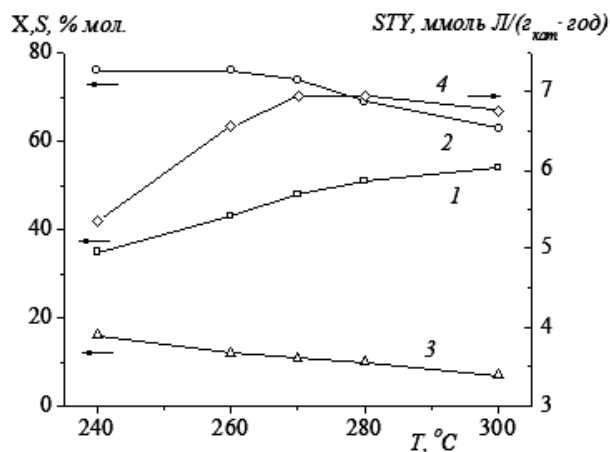


Рис. 5. Конверсія (X) етиллактату (1), селективність (S) за лактидом (2) і етиллактоїллактатом (3) та продуктивність за лактидом (4) на 2.5TiO₂/SiO₂-каталізаторі залежно від температури реакції (L = 24.2 ммоль ЕЛ/(г_{кат}·год)).

Встановлено, що відпрацьовані протягом 30 год зразки TiO₂/SiO₂ після їх регенерації шляхом термічної обробки на повітрі при 500 °С (2 год) забезпечують практично таку ж конверсію етиллактату та селективність і продуктивність за лактидом, як і вихідні зразки.

Нами проведено порівняння каталітичної активності TiO₂/SiO₂ і SnO₂/SiO₂ [16] каталізаторів у парофазній конденсації етиллактату в лактид. На рис. 6 представлено дані щодо конверсії ЕЛ та селективності за лактидом і виходу лактиду на цих зразках. З рисунку ви-

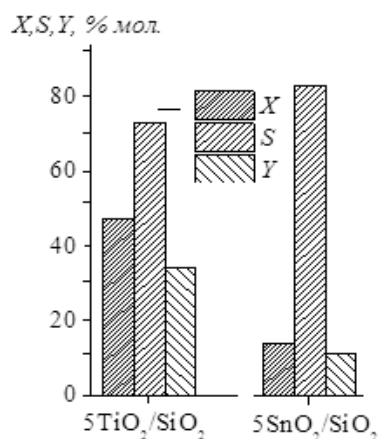
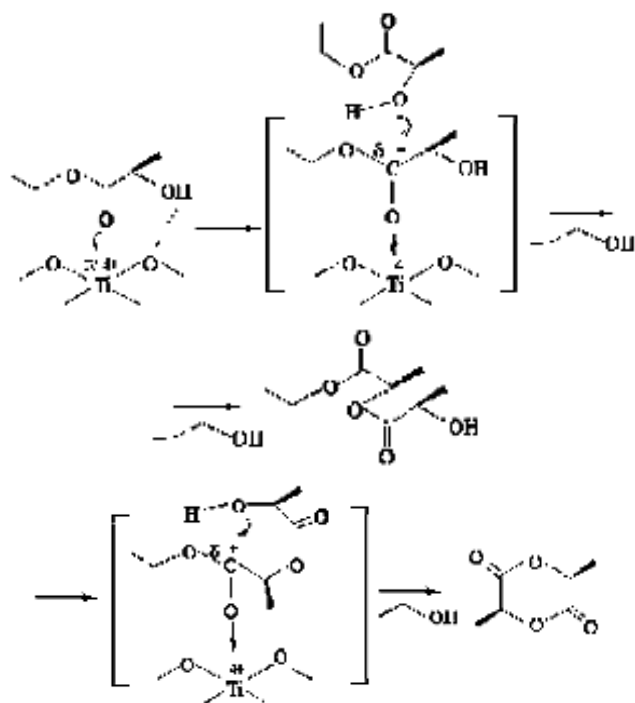


Рис. 6. Конверсія (X) етиллактату, селективність (S) за лактидом та вихід (Y) лактиду на Ti- та Sn-вмісних оксидах (T = 250 °С, L = 8.2 ммоль ЕЛ/(г_{кат}·год)).

дно, що конверсія етиллактату та вихід лактиду на TiO_2/SiO_2 більш ніж втричі перевищує аналогічні показники на SnO_2/SiO_2 -каталізаторі. Проте на SnO_2/SiO_2 спостерігається дещо вища (на 10 %) селективність за лактидом, ніж на Ti -вмісному оксиді.

Двохстадійний процес конденсації етиллактату в лактид за участю льюїсівських кислотних центрів — тетраедрично координованих іонів титану — на поверхні TiO_2/SiO_2 можна представити наступним чином:



Утворення проміжного продукту — етиллактоїллактату — фіксується в продуктах реакції.

ВИСНОВКИ. Таким чином, показано, що парофазна конденсація етиллактату в лактид може ефективно здійснюватися на нанесеному TiO_2/SiO_2 -каталізаторі, який забезпечує 48 %-ву конверсію етиллактату з селективністю 74 % та продуктивністю за лактидом до 7.0 ммоль $L/(г_{кат} \cdot год)$. Каталітично активними центрами цього процесу є льюїсівські кислотні центри на поверхні TiO_2/SiO_2 .

ПАРОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ЛАКТИДА ИЗ ЭТИЛЛАКТАТА НА TiO_2/SiO_2 -КАТАЛИЗАТОРЕ

А.М.Варварин, С.И.Левицкая, Я.Р.Глушук, В.В.Брей*

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 13,
Киев, 03164, Украина

* e-mail: brei@ukr.net

Исследована парофазная конденсация этиллактата в лактид на нанесенных TiO_2/SiO_2 - и TiO_2/Al_2O_3 -оксидах в потоке азота при температуре 200–300 °С. Установлено, что более селективный TiO_2/SiO_2 -катализатор обеспечивает при 270 °С 48 %-ю конверсию этиллактата с селективностью и продуктивностью по лактиду 74 % и 7.0 ммоль/($г_{кат} \cdot ч$) соответственно. Обсуждается схема двухстадийного процесса конденсации этиллактата при участии координационно ненасыщенных ионов титана.

К л ю ч е в ы е с л о в а: этиллактат, лактид, нанесенные катализаторы, диоксид титана.

VAPOR-PHASE SYNTHESIS OF LACTIDE FROM ETHYL LACTATE OVER TiO_2/SiO_2 CATALYST

A.M.Varvarin, S.I.Levytska, Ya.R.Glushchuk, V.V.Brei*

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

* e-mail: brei@ukr.net

The lactide is monomer for production of polylactide – biodegradable polymer that use as an ecological packaging material. In an industry the two-stage lactide synthesis is applied. At first, lactic acid condenses into the oligomer using Sn-octanoate catalyst, then oligomer depolymerizes to lactide. The drawbacks of this liquid-phase method are a significant amount of by-products — dimers and trimers of lactic acid and low lactide yield. Now a direct vapor-phase condensation of lactic acid and its esters to lactide is considered as alternative to the industrial process. One-stage lactide obtaining and use of solid catalysts are advantages of such method. In this work, the vapor-phase transformation of ethyl lactate over supported TiO_2/SiO_2 and TiO_2/Al_2O_3 oxides in nitrogen flow at 200–300 °С was studied. The oxide samples were obtained by impregnating silica gel and γ -alumina with an appropriate amount of titanium tetrabutoxide solution in iso-propanol, then dried at 80 °С, and finally calcined at 500 °С in air for 4 h. The catalysts were characterized by BET method, X-ray diffraction and UV-Vis

diffuse reflectance spectroscopy. Catalytic experiments were carried out in a steel flow reactor at 200–270 °C and atmospheric pressure. The load on a catalyst was varied in the interval of 8.2–36.4 mmol ethyl lactate/($g_{\text{cat}} \cdot h$) that corresponds gas hourly space velocity of the mixture of ethyl lactate and nitrogen of 1230–1490 h^{-1} . It was shown that TiO_2/SiO_2 with 5 wt.% content of titanium dioxide provides 48 % conversion of ethyl lactate with selectivity and productivity towards lactide 74 % and 7.0 mmol/($g_{\text{cat}} \cdot h$) at 270 °C, respectively. It was found that TiO_2/SiO_2 is more efficiently for lactide producing ($STY = 6.2$ mmol/($g_{\text{cat}} \cdot h$) compared to TiO_2/Al_2O_3 catalyst ($STY = 1.8$ mmol/($g_{\text{cat}} \cdot h$)). It was shown that spent TiO_2/SiO_2 catalyst fully restores activity after regeneration in air at 500 °C for 2 h. The two-stage scheme of ethyl lactate condensation with the participation of coordination-unsaturated titanium ions is discussed.

Key words: ethyl lactate, lactide, supported catalysts, titanium dioxide.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers — Polylactide: A critique // *Eur. Polymer.* -2007. -**43**, № 10. -P. 4053–4074.
2. Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L., Lin C.S.K. Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: focus on poly(lactic acid) // *Materials.* -2016. -**9**, № 3. -P. 123–135.
3. Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (Eds). *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications.* -Hoboken: New Jersey, 2010.
4. Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review // *eXPRESS Polymer Lett.* -2015. -**9**, № 5. -P. 435–455.
5. *US Pat. 5142023.* Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity / Gruber P.R., Hall E.S., Kolstad J.J. et al. -Publ. 1992.
6. *US Pat. 5521278.* Integrated process for the manufacture of lactide / O'Brien W.G., Cariello L.A., Wells T.F. -Publ. 1996.
7. Dusselier M., Van Wouwe P., Dewaele A. et al. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis // *Energy Environ. Sci.* -2013. -**6**, № 5. -P. 1415–1442.
8. Van Wouwe P., Dusselier M., Vanleeuw E., Sels B. Lactide synthesis and chirality control for

polylactic acid production // *Chem. Sus. Chem.* -2016. -**9**. -P. 907–921.

9. *US Pat. 5138074.* Continuous catalysed vapor phase dimeric cyclic ester process / Bellis H.E., Bhatia K.K. -Publ. 1992.
10. *US Pat. 5332839.* Catalytic production of lactide directly from lactic acid / Benecke H.P., Markle R.A., Sinclair R.G. -Publ. 1994.
11. Park J., Cho H., Hwang D.W. et al. Design of a novel process for continuous lactide synthesis from lactic acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* -2018. -**57**, № 35. -P. 11955–11962.
12. 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. -P. 3074–3078.
13. Танабе К. Твердые кислоты и основания. - Москва: Мир, 1973.
14. De Clercq R., Dusselier M., Poleunis C. et al. Titania-silica catalysts for lactide production from renewable alkyl lactates: structure-activity relations // *ACS Catal.* -2018. -**8**, № 9. -P. 8130–8139.
15. Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Парофазна конденсація етиллактату до лактиду на SnO_2/SiO_2 -катализаторі // *Доп. НАН України.* -2018. -№ 1. -С. 73–79.
16. Варварін А.М., Левицька С.І., Брей В.В. Конверсія етиллактату в лактид на кислотному SnO_2/SiO_2 -катализаторі // *Катализ и нефтехимия.* -2018. -№ 27. -С. 19–24.

REFERENCES

1. Gupta A.P., Kumar V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *Eur. Polymer.* 2007. **43** (10): 4053.
2. Hu Y., Daoud W.A., Cheuk K.K.L., Lin C.S.K. Newly developed techniques on polycondensation, ring-opening polymerization and polymer modification: focus on poly(lactic acid). *Materials.* 2016. **9** (3): 123.
3. Auras R., Lim L.-T., Selke S.E.M., Tsuji H. (Eds). *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications.* (Hoboken: New Jersey, 2010).
4. Hamad K., Kaseem M., Yang H.W., Deri F., Ko Y.G. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *eXPRESS Polymer Lett.* 2015. **9** (5): 435.
5. Patent US 5142023. 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. 1992.
6. Patent US 5521278. O'Brien W.G., Cariello L.A., Wells T.F. Integrated process for the

- manufacture of lactide. 1996.
- Dusselier M., Van Wouwe P., Dewaele A., Makshina E., Sels B.F. Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: the role of chemocatalysis. *Energy Environ. Sci.* 2013. **6** (5): 1415.
 - Van Wouwe P., Dusselier M., Vanleeuw E., Sels B. Lactide synthesis and chirality control for polylactic acid production. *ChemSusChem*. 2016. **9**: 907.
 - Patent US 5138074. Bellis H.E., Bhatia K.K. Continuous catalysed vapor phase dimeric cyclic ester process. 1992.
 - Patent US 5332839. Benecke H.P., Markle R.A., Sinclair R.G. Catalytic production of lactide directly from lactic acid. 1994.
 - Park J., Cho H., Hwang D.W., Kim S., Moon I., Kim M. Design of a novel process for continuous lactide synthesis from lactic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. **57** (35): 11955.
 - 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.
 - Tanabe K. *Solid acids and bases*. (Moscow: Mir, 1973). [in Russian].
 - De Clercq R., Dusselier M., Poleunis C., Debecquer D.P., Giebelier L., Oswald S., Makshina E., Sels B.F. Titania-silica catalysts for lactide production from renewable alkyl lactates: structure-activity relations. *ACS Catal.* 2018. **8** (9): 8130.
 - Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Vapor phase condensation of the ethyllactate into lactide over SnO_2/SiO_2 catalyst. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2018. No. 1: 73. [in Ukrainian].
 - Varvarin A.M., Levytska S.I., Brei V.V. Conversion of ethyllactate into lactide over acid SnO_2/SiO_2 catalyst. *Catalysis and petrochemistry*, 2018. 27: 19. [in Ukrainian].

Надійшла 20.06.2019