

3. Тристадійний механізм (9+10+2) утворення  $C_6H_{13}^+$  є найвигіднішим: для *sec*- $C_6H_{13}^+$   $\Delta H = -(88+39+21) = -148$ , для *tert*- $C_6H_{13}^+$   $\Delta H = -164$  ккал/моль; *sec*- $C_6H_{13}^+$ , на відміну від *tert*- $C_6H_{13}^+$ , не ізомеризується і швидше ніж *tert*- $C_6H_{13}^+$  перетворюється в олефін (реакція 8).

Автори вдячні професору Йосипу Олексійовичу Опейді за допомогу в інтерпретації даних.

1. Л. Волкова, Й. Опейда. Про механізм окислення насичених вуглеводнів у концентрованій сірчаній кислоті. Матеріали конференції APGIP-9. Львів. 2018. С. 265-268.

2. О.М. Пастернак, Л.І. Опейда, Д.С. Семиволос, Л.К. Волкова. Квантово-хімічне дослідження механізму окисної функціоналізації зв'язків С–Н алканів сірчаною кислотою // 36. ФОХ, фармакологія та фармацевтична технологія БАР. Київ. 2019. С. 95-105.

## КОНВЕРСІЯ ДИГІДРОКСИАЦЕТОНУ ДО МЕТИЛЛАКТАТУ НА ОЛОВОВМІСНОМУ КАТАЛІЗАТОРІ

*Гес Н.Л., Прудіус С.В., Милін А.М.*

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ, Україна

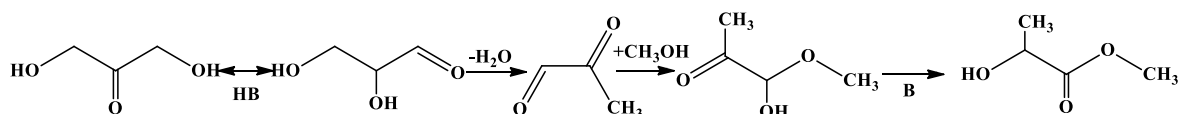
[natalya2938@gmail.com](mailto:natalya2938@gmail.com)

Дигідроксиацетон (ДГА) можна розглядати як доступну вихідну речовину для виробництва молочної кислоти і її естерів [1,2]. Останнім часом з дигідроксиацетону та відповідних спиртів синтезовані метиллактат [3] та етиллактат [4] в присутності цеолітів, наприклад таких як переведений при деалюмініванні в Н-форму цеоліт (Н-USY-6) [3], олово-заміщений монтморілоніт (Sn-Mont) [5], або титансилікати (TS-1, Ti-MCM-41, TiSil-HPB-60) [4]. Автори [4,5] припускали, що наявність кислотних В-центрів або комбінації L- та слабких В-центрів зумовлює селективне перетворення дигідроксиацетону в лактат. Проте синтез цих цеолітів довготривалий та доволі складний. Синтезовані простим з точки зору методом нанесення на  $\gamma-Al_2O_3$  олововамісні каталізатори проявили високу активність в процесі перетворення фруктози до аліллактатів [6,7]. Наявність на їх поверхні кислотних центрів Льюїса спонукало нас перевірити олововамісні  $\gamma-Al_2O_3$  зразки як каталізатори в реакції перетворення метанольних розчинів дигідроксиацетону до метиллактату.

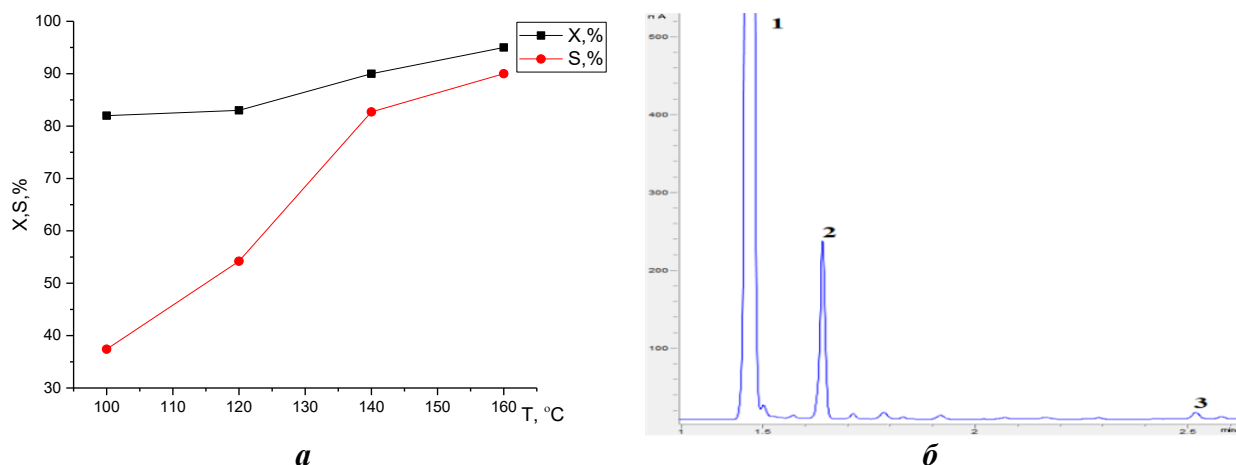
Зразок  $SnO_2/Al_2O_3$  з нанесеної фазою діоксиду олова 5 мас.% одержували просочуванням гранульованого  $\gamma-Al_2O_3$  водним розчином солі  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ .

В каталітичному експерименті використовували проточний реактор з нержавіючої сталі ( $d = 8$  мм) зі стаціонарним шаром каталізатора (об'єм 2 – 5  $cm^3$ ; фракція 1-2 мм). В проточному режимі реакційну суміш подавали за допомогою насоса високого тиску Waters 590. Зважаючи на малу розчинність 1,3-дигідрокси-2-пропанону в метанолі, конверсії вимушено піддавалися низько концентровані (10 мас.%) розчини.

Схему трансформації дигідроксиацетону в метиллактат, спираючись на властивості оксиальдегідів та оксикетонів, можна представити наступним чином. Спочатку відбувається перегрупування Лобрі де Брюїна – ван Екштейна. Ключовою є ізомеризація напівацеталу в метиллактат, яка перебігає за внутрішньо молекулярним перегрупуванням Канніццаро на основних центрах каталізатора:



Дослідження впливу температури на конверсію ДГА та селективність за МЛ на  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  зображено на рис.1. Як видно з рис. 1а при підвищенні температури збільшується конверсія ДГА і досягає максимального значення 95% при температурі 160 °С.  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор виявився активним при вищій температурі (160 °С) з виходом по метиллактату в 83 мол.% (рис. 1б). Подальше підвищення температури призводить до зменшення селективності МЛ та утворення забарвлених ненасичених сполук за рахунок альдольної конденсації гліцеринового альдегіду з дигідроксиацетоном.



**Рис.1** (а) Конверсія дигідроксиацетону (■) та селективність за метиллактатом (●) за різних температур на  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі (4 ммоль ДГА/мл<sub>кат</sub>/год, 1.5 МПа). (б) Хроматограма складу продуктів реакції перетворення ДГА у метиллактат на  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1) метанол, (2) метиллактат, (3) ДГА

Отже,  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор, який можна одержати простим з точки зору методом синтезу, ефективно каталізує реакцію конверсії дигідроксиацетону до метиллактату в проточному режимі при 160 °С в атмосфері Ar (1.5 МПа) при навантаженні 4 ммоль ДГА/мл<sub>кат</sub>/год. Вихід склав 83 мол.%.

1. Hayashi T., Inagaki T., Itayama N., Baba H. . Selective oxidation of alcohol over supported gold catalysts: methyl glycolate formation from ethylene glycol and methanol // Catal. Today. – 2006. – Vol. 117. – P. 210-213

2. Bicker M., Endres S., Ott L., Vogel H. Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process for lactic acid production // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2005. – Vol. 239. – P. 151-157.

3. West R.M., Holm M.S., Saravanamurugan S., Xiong J., Beversdorf Z., Taarning E., Christensen C.H. Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3 – sugars // J. Catal. – 2010. – Vol. 216. – P. 122-130.

4. Lin K., Li L., Sels B., Jacobs P., Pescarmona P. Titanosilicate beads as versatile catalysts for the conversion of trioses to lactates and for the epoxidation of alkenes // Catal. Today. – 2011. – Vol. 173. – P. 89-94.

5. Wang B., Xu Q., Song H., Xu G. Synthesis of methyl glycolate by hydrogenation of dimethyl oxalate over Cu–Ag/SiO<sub>2</sub> catalyst // J. Natur. Gas Chem. – 2007. – Vol. 78. – P. 78-80.

6. Прудіус С.В., Гес Н.Л., Милін А.М., Брей В.В. Конверсія фруктози в метиллактат на  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі в проточному режимі // Каталіз та нафтохімія. – 2020. – №30. – С. 43-47.

7. Prudius S.V., Hes N.L., Brei V.V.. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst // Colloids Interfaces. – 2019. – Vol.3. – No 1. – P.1-9.