



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **128805** (13) **C2**
(51) МПК (2024.01)
C07C 59/00
C07C 59/06 (2006.01)
C07C 67/40 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2022 01455**

(22) Дата подання заявки: **06.05.2022**

(24) Дата, з якої є чинними
права інтелектуальної
власності: **24.10.2024**

(41) Публікація відомостей
про заяву: **08.11.2023, Бюл.№ 45**

(46) Публікація відомостей
про державну
реєстрацію: **23.10.2024, Бюл.№ 43**

(72) Винахідник(и):

**Брей Володимир Вікторович (UA),
Варварін Анатолій Михайлович (UA),
Левицька Світлана Іванівна (UA),
Милін Артур Миколайович (UA)**

(73) Володілець (володільці):

**ІНСТИТУТ СОРЕБЦІЇ ТА ПРОБЛЕМ
ЕНДОЕКОЛОГІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК УКРАЇНИ,
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, 03164
(UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

CN 110871071, A, 10.03.2020
CN 108499564 A, 07.09.2018
US 7005536, B2, 28.02.2006
Synthesis of Methyl Glycolate by
Hydrogenation of Dimethyl Oxalate over Cu-
Ag/SiO₂ Catalyst / BAOWEI WANG et al. //
Journal of Natural Gas Chemistry. 2007. Vol.
16. P. 78-80
Freezing copper as a noble metal-like catalyst
for preliminary hydrogenation / JIAN SUN et al.
// Sun et al., Sci. Adv. 2018. Vol. 4. P. 1-10
Highly effective synthesis of methyl glycolate
with heteropolyacids as catalysts / YING SUN
et al. // Catalysis Communications. 2009. Vol.
10. P. 678-681
Density-functional theory study on
hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl
glycolate over copper catalyst: Effect of copper
valence state / JIANGWEI AN et al. //
Molecular Catalysis. 2020. Vol. 482. P. 1-10
Aerobic oxidative esterification of aldehydes
with alcohols by gold-nickel oxide nanoparticle
catalysts with a core-shell structure / KEN
SUZUKI et al. // ACS Catal. 2013. Vol. 3. № 8.
P. 1845-1849
Oxidative Esterification of Ethylene Glycol in
Methanol to Form Methyl Glycolate over
Supported Au Catalysts / YI-HU KE et al. //
Catal. Sci. Technol. 2014. Vol. 4. P. 3141-
3150
Selective oxidation of alcohol over supported
gold catalysts: methyl glycolate formation from
ethylene glycol and methanol / TOSHIO
HAYASHI // Catal. Today. 2006. Vol. 117. P.
210-213

UA 128805 C2

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ МЕТИЛГЛІКОЛАТУ ІЗ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу одержання метилгліколату - метилового естеру гліколевої (гідроксіоцтової) кислоти шляхом каталітичної конверсії суміші етиленгліколю з метанолом в присутності кисню повітря, у якому реакцію здійснюють в паровій фазі за атмосферного тиску в проточному реакторі за температури 200-240 °С на твердому оксидному мідьвмісному каталізаторі шляхом пропускання парогазової суміші реакційної сировини через нерухомий шар каталізатора з об'ємною швидкістю 320-1250 год.⁻¹, причому як реакційну сировину використовують 20 % розчин етиленгліколю в метанолі в потоці повітря при мольному співвідношенні етиленгліколь : кисень - 1:1,5, а як каталізатори використовують CuO/Al₂O₃, CuO-MgO/Al₂O₃, CuO-TiO₂/Al₂O₃, CuO-CrO₃/Al₂O₃, CuO-ZnO/Al₂O₃, CuO-ZrO₂/Al₂O₃ з вмістом нанесеного оксиду міді 15-40 мас. %.

Метилгліколат (метилгідроксіацетат) - метиловий естер гліколевої кислоти - є хорошим розчинником і вихідною речовиною для синтезу ряду органічних сполук, зокрема гліколевої кислоти високої чистоти [1] та гліколіду [2] - важливого мономеру для виробництва біорозкладного і біосумісного полігліколіду (PGA) та його кополімерів, які широко застосовуються в медицині [3-7]. Попит на PGA зростає щороку приблизно на 10 % [8]. Метилгліколат (МГ) можна одержувати естерифікацією гліколевої кислоти метанолом [9-10]. Однак дана реакція є оборотною і для досягнення високого виходу продукту необхідне застосування реактивної дистиляції, що потребує відповідного технічного оснащення [9] або використання полярних розчинників, зокрема сульфолану [10]. Відомим способом одержання метилгліколату є каталітичне гідрування диметилноксалу [11-17]. Для даного процесу застосовують річні тверді каталізatori: Cu-Ag/SiO₂ [11] Ag/SiO₂ [12] Ni₂P/Ni-foam, Ni₃P/Ni-foam, Ni₁₂P₅/Ni-foam, Ni₃P/SiO₂, Ni₃P/SiO₂, Ni₁₂P₅/SiO₂ [13], Ag/MCM-41 [14], Ag/SBA-15 [15], Cu та Ag, нанесені на поверхню активованого вугілля, відновленого оксиду графену, гідроксіапатиту, ZrO₂-SiO₂, SBA-15, Ni-foam, MgO [16]. Для даного способу синтезу метилгліколату запатентовані каталізatori, в яких Cu, як основний активний компонент, з додаванням одного або кількох наступних елементів: Ag, Mg, Au, Ru, Rh, Pd, Pt, Re, Ni, Co, Cr, Zn та Zr наносили на SiO₂ [17]. Основним недоліком одержання метилгліколату з диметилноксалу є складність забезпечення високої селективності за метилгліколатом, оскільки він може далі гідруватися до етиленгліколю та етанолу [18]. Для забезпечення високого виходу метилгліколату (до 96 %) використовують парогазову реакційну суміш з дуже низькою концентрацією диметилноксалу відносно метанолу та водню (0,8 об. %), що призводить до низької об'ємної продуктивності за цільовим продуктом - 0,04 г МГ/л/год [15].

Описано можливість одержання метилгліколату шляхом окиснення розчиненої в метанолі целюлози з використанням вольфрамвмісних каталізаторів [19]. Реакцію проводили протягом 2 год. в автоклаві при 240 °C і тиску кисню 1 МПа. Вихід метилгліколату досягав 58 %. Згідно [20] синтез МГ здійснювали окисненням метанольних розчинів манози та глюкози киснем при 100-120 °C і тиску кисню 1 МПа в присутності MoO₃ та Au/TiO₂ оксидів. Максимальний вихід метилгліколату у 39 % було досягнуто у випадку перетворення манози при 120 °C протягом 4 год. Недоліками цих методів є застосування реакторів періодичної дії, високий тиск та використання дуже низьких концентрацій (~1 %) метанольних розчинів вихідних речовин.

Вихідною речовиною для синтезу метилгліколату може бути гліоксаль (етандиаль, C₂H₂O₂), який в промислових масштабах виробляють у вигляді 40 % водного розчину. Автори [21] досліджували перетворення гліоксалу у гліколеву кислоту та метилгліколат, використовуючи як каталізatori солі ряду металів: Al, Zr, Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Pb, Mn, Ce, La, Zn, Cd та Mg. Було визначено, що найбільш ефективними є іони алюмінію та цирконію. У випадку використання Al(NO₃)₃·9H₂O, ZrO(NO₃)₂·2H₂O, AlCl₃·6H₂O, ZrOCl₂·8H₂O через 30 хв реакції при 180 °C вихід метилгліколату був у межах 85-87 %.

Згідно патенту [22] при додаванні 15 г метанолу до 6,5 г 40 % водного розчину гліоксалу та використанні як каталізатора оксинітрату цирконію через 10 хв. реакції при 180 °C конверсія гліоксалу становила 98 % із селективністю за метил гліколатом 99 %. Перевагою даного способу є забезпечення високого виходу метилгліколату, а недоліком - використання гомогенного каталізатора і, відповідно, необхідність очищення від нього цільового продукту, в роботі [23] метилгліколат синтезували взаємодією гліоксалу і метилового спирту використовуючи цеолітний каталізатор Sn-MFI. Реакцію здійснювали в автоклаві при 100 °C протягом 6 год. Вихід цільового продукту склав 83 %. Недоліками цього методу є тривалість процесу, проведення останнього в реакторі періодичної дії та використання безводного тримеру гліоксалу, який є значно дорожчим порівняно з комерційно доступним 40 % водним розчином. Нами було запропоновано [24] спосіб одержання метилгліколату з гліоксалу (40 % водного розчину) на твердому оксидному каталізаторі MgO-ZrO₂/Al₂O₃ з вмістом нанесених оксидів магнію і цирконію 5-20 мас. % в проточному реакторі при 130-180 °C із виходом цільового продукту до 93 %. З огляду на те, що в промисловості гліоксаль виробляють із етиленгліколю [25], більш економічно привабливим є синтез метилгліколату безпосередньо з етиленгліколю шляхом окиснення його метанольного розчину. Етиленгліколь (ЕГ) є доступним продуктом з світовим виробництвом на рівні 35 млн т/рік [26], який продукують гідролізом етиленоксиду. Також він може бути вироблений з відновлювальної сировини [27], зокрема шляхом гідрогенолізу водних розчинів моноцукрів [28].

В роботах [29-33] описано одержання метилгліколату окисненням етиленгліколю в метанолі на твердих, в основному, золотовмісних каталізаторах. В [29] перетворення етиленгліколю здійснювали на Au/TiO₂-SiO₂ і Au-Pb/TiO₂-ZrO₂ каталізаторах в автоклаві при 90 °C, тиску 0,25 МПа O₂ і 0,25 МПа N₂ протягом 6 год. В результаті конверсія ЕГ і вихід МГ на першому зразку

складали 82 і 64 %, а на другому - 93 і 77 % відповідно. В [30] описано окиснення етиленгліколю в автоклаві ($O_2 : N_2 = 7 : 93$ (об. %), 90 °С, 3 МПа, 4 год.) на $AuNiO_x/SiO_2-Al_2O_5-MgO$ каталізаторі. Селективність за МГ становила 95 %, але конверсія ЕГ - лише 39 %. В роботі [31] перетворення етиленгліколю в метилгліколат здійснювали на каталізаторах - Au/ZnO , Au/Al_2O_3 , Au/SiO_2 , Au/TiO_2 в автоклавному реакторі з перемішуванням. Максимальний вихід цільового продукту (93 %) забезпечував Au/ZnO -каталізатор через 4 години реакції за температури 100 °С і досить високого тиску кисню у 3 МПа. Згідно патенту [32] окислювальну естерифікацію етиленгліколю в метанолі здійснювали на Au/TiO_2-SiO_2 каталізаторі з вмістом золота 5,4 мас. %. Через 8 год. реакції в автоклаві при 120 °С і тиску 1 МПа у присутності повітря, яке пропускали через спиртовий розчин етиленгліколю, конверсія етиленгліколю складала 64 %, а вихід метилгліколату - 54 %. Серед ряду каталізаторів $Au-Pb/Al_2O_3$, Au/Al_2O_3 , Pd/Al_2O_3 , Ru/Al_2O_3 , використаних авторами [33] для даного процесу (автоклав, кисень повітря як окисник, мольне співвідношення метанол : ЕГ = 15, 90 °С. 4 год.), найвищу конверсію етиленгліколю у 63 % та селективність за метил гліколатом у 88 % забезпечував Au/Al_2O_3 каталізатор. Вміст золота в даному каталізаторі складав 4,6 мас. %. Основними недоліками описаних методик одержання МГ з ЕГ, в тому числі і способу [33], який є найбільш близьким за технічною суттю до способу, що заявляється, є високий тиск і тривалий час проведення рідинофазної реакції, проведення процесу в реакторі періодичної дії та висока вартість золотовмісного каталізатора.

Спільними суттєвими ознаками із способом, що заявляється, є одержання цільового продукту - метилгліколату з етиленгліколю та метанолу, використання кисню повітря як окисника і застосування твердого оксидного каталізатора.

Задачею, на вирішення якої спрямована дана розробка є створення ефективного способу одержання метилгліколату шляхом парового окиснення етиленгліколю на твердих мідьвмісних каталізаторах.

Суть запропонованого способу полягає в тому, що на відміну від методу [33] окиснення суміші етиленгліколю з метанолом в рідкій фазі під високим тиском, окиснення вказаної суміші здійснюють киснем повітря в газовій фазі при атмосферному тиску в проточному реакторі неперервної дії на твердих Cu -вмісних оксидних каталізаторах, а саме на CuO/Al_2O_3 , $CuO/Me_xO_y/Al_2O_3$ ($Me=Mg, Ti, Cr, Co, Zn, Zr, Ag$), CuO/SiO_2 , $CuOMgO/SiO_2$, $CuO/MgO-ZrO_2$, $CuO-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ та $CuO-ZnO-Al_2O_3$, з вмістом нанесеного оксиду міді 15-45 мас. %.

Головною відмінністю заявленого способу від прототипу є проведення реакції в паровій фазі в проточному реакторі за атмосферного тиску з використанням мідьвмісних каталізаторів.

Аналіз відомих технічних рішень в даній області, опублікованих в доступних джерелах інформації, дозволяє зробити висновок про відсутність в них сукупності ознак, схожих на суттєві відмінні ознаки запропонованого способу і признати заявлене рішення таким, що відповідає критерію "новизна".

Для здійснення корисної моделі використовували етиленгліколь (х.ч.), метанол (ч.д.а.), стиснене повітря (ДСТУ 4169-2003) та мідьвмісні оксидні каталізатори.

Зразки нанесених мідьвмісних каталізаторів синтезували просочуванням гранул (фракція 0,5-2 мм) вибраного оксиду-носія розрахованою кількістю водного розчину $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (а для зразків $CuO/Me_xO_y/Al_2O_3$ ($Me=Mg, Ti, Cr, Co, Zn, Zr, Ag$) сумісним розчином нітрату міді з сіллю відповідного металу: $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $TiCl_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $Co(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, $AgNO_3$), обсяг якого визначали експериментально (за водопоглинанням). Потім зразки сушили при 120 °С і кальцинували на повітрі при 400 °С протягом 4 год. Як носії використовували $\gamma-Al_2O_3$, силікагель SiO_2 та змішаний оксид магнію і цирконію (атомне співвідношення $Mg : Zr = 7,5 : 1$), синтезований методом співосадження розчинів $Mg(NO_3)_2$ і $ZrO(NO_3)_2$ за методикою описаною в [34]. $CuO-ZnO-ZrO_2-Al_2O_3$ каталізатор одержували як у роботі [35].

Текстурні параметри носіїв було розраховано з ізотерм адсорбції-десорбції азоту на приладі Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser. Силу (H_0 , H_{-}) та концентрацію кислотних і основних центрів носіїв визначали відповідно із застосуванням індикаторів Гаммета та методом зворотного титрування н-бутиламіну чи 2,4-динітрофенолу, адсорбованих на поверхні зразків, в присутності бромтимолового синього.

Структурні характеристики і кислотно-основні властивості носіїв наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Структурні характеристики та кислотно-основні властивості використаних носіїв

Носій	S _{пит} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	r _{пор} , нм	C _{кисл} (осн) центрів, ммоль/г	H _{о max} (H ₊)
Al ₂ O ₃	280	0,82	5,3	1,1±0,05	+3,3
SiO ₂	380	0,97	4,9	1,2±0,05	+1,5
MgO-ZrO ₂	70	0,25	7,3	0,8±0,05	+27,0

Конверсію етиленгліколю здійснювали в проточному сталевому реакторі діаметром 8 мм з нерухомим шаром каталізатору об'ємом 3 см³ за температур 200-240 °С та атмосферного тиску. 20 % розчин ЕГ в метанолі за допомогою шприцевого дозатора Orion M361 подавали у випаровувач. Одночасно туди ж подавали повітря з балону. Далі нагріта парогазова суміш надходила в реактор, розігрітий до температури реакції. Об'ємна швидкість (LHSV) реакційної суміші була в межах 0,3-1,3 год.⁻¹, що відповідало навантаженню на каталізатор (L) 0,9-3,5 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. Мольне співвідношення етиленгліколь : кисень складало 1 : 1,5. Об'ємна швидкість парогазової суміші (GHSV) була в межах 320-1250 год.⁻¹. Продукти реакції конденсували в охолоджуваному льодом уловювачі і аналізували з використанням методів ¹³C ЯМР спектроскопії (Bruker Avance-400) та газової хроматографії (Agilent 7820A). Конверсію етиленгліколю (X) та селективність (S) за метилгліколатом розраховували з хроматограм у мас. %.

Нижче наведено приклади, які підтверджують можливість здійснення заявленого способу.

Приклад 1. Конверсію етиленгліколю проводили на 40CuO/Al₂O₃ каталізаторі (тут і далі цифра перед оксидом означає вміст нанесеної фази відповідного оксиду в мас. % відносно маси носія) при 200 °С за атмосферного тиску в потоці повітря, що забезпечувало мольне співвідношення етиленгліколь : кисень - 1:1,5. Навантаження на каталізатор складало 1,6 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. Об'ємна швидкість (GHSV) парогазової суміші була 570 год.⁻¹. В цих умовах конверсія етиленгліколю складала 60 %, селективність та вихід метилгліколату - 39 та 23 % відповідно (табл. 3).

Приклади 2-5. Експерименти проводили аналогічно прикладу 1, але за інших температур (табл. 2).

З наведених даних видно, що оптимальний результат досягається при 220 °С.

Проведені експерименти показали, що зменшення температури до 200 °С призводить до зниження конверсії етиленгліколю та виходу метилгліколату. Підвищення температури вище 220 °С веде до зниження селективності і виходу цільового продукту (табл. 3).

Таблиця 2

Конверсія етиленгліколю на 40CuO/Al₂O₃ каталізаторі за різних температур при навантаженні на каталізатор 1,6 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год.

№ прикладу	T, °C	Конверсія ЕГ, %	Селективність МГ, мас. %	Вихід МГ, %
1	200	60	39	23
2	210	98	55	54
3	220	98	56	55
4	230	99	39	39
5	240	100	37	37

Приклади 6-10 показують результати перетворення етиленгліколю в метилгліколат на CuO/Al₂O₃ каталізаторі, що містить 40 мас. % оксиду міді, залежно від навантаження на каталізатор за температури 220 °С (табл. 3). Подачу повітря в реактор регулювали таким чином, щоб мольне співвідношення етиленгліколь : кисень завжди було 1 : 1,5.

Приклад 6. Реакцію проводили при навантаженні на каталізатор 0,9 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. за температури 220 °С. Об'ємна швидкість парогазової суміші становила 320 год.⁻¹. Конверсія етиленгліколю, селективність і вихід метилгліколату становили 99, 50 і 50 % відповідно (табл. 3).

Приклади 7-10. Експерименти проводили аналогічно прикладу 6, але при більш високих навантаженнях на каталізатор (табл. 3).

З цих прикладів видно, що зі збільшенням навантаження на каталізатор від 1,6 до 3,5 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. конверсія етиленгліколю знижується з 98 до 75 %. При цьому селективність за метилгліколатом в межах L від 1,6 до 2, ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. практично не змінюється і складає 56-58 %, а при L=3,5 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. вона зменшується до 47 % (табл. 3). Отже, оптимальним навантаженням на каталізатор є 1,6 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. і відповідними GHSV=570 год.⁻¹, що забезпечує найвищий вихід метилгліколату у 55 %.

Зміна навантаження на каталізатор нижче і вище 1,6 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. є недоцільною (табл. 3).

Таблиця 3

Конверсія етиленгліколю на 40CuO/Al₂O₃ за різних навантажень на каталізатор при 220 °C

№ прикладу	Навантаження на каталізатор, ммоль ЕГ/мл _{кат} /год	GHSV, год. ⁻¹	Конверсія ЕГ, %	Селективність МГ, мас. %	Вихід МГ, %
6	0,9	320	99	50	50
7	1,6	570	98	56	55
8	2,2	790	90	55	49
9	2,5	870	87	58	51
10	3,5	1250	75	47	35

З прикладів 1-10 видно, що 40CuO/Al₂O₃ каталізатор забезпечує максимальний вихід метилгліколату - 55 % за температури 220 °C і навантаженні на каталізатор 1,6 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. (приклад 7).

Приклади 11-16 (табл. 4) ілюструють вплив часу роботи 40CuO/Al₂O₃ каталізатора на перетворення етиленгліколю в метилгліколат.

Приклад 11. Реакцію здійснювати при 220 °C, навантаженні на каталізатор 1,6 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. Мольне співвідношення етиленгліколь : кисень було 1 : 1,5

Об'ємна швидкість парогазової суміші становила 570 год.⁻¹. Конверсія етиленгліколю після 2 год. роботи складала 100 %, вихід метилгліколату 51 % (табл. 4).

Приклади 12-16. Експерименти проводили аналогічно прикладу 11, але при більш тривалій роботі каталізатора (табл. 4).

З цих даних видно, що конверсія етиленгліколю, селективність і вихід метилгліколату після 4, 6, 8, 10 і 12 год. роботи каталізатора суттєво не змінюються (табл. 4), що свідчить про стабільність його роботи.

Таблиця 4

Перетворення етиленгліколю на 40CuO/Al₂O₃ залежно від часу роботи каталізатора за температури 220 °C та навантаженні на каталізатор 1,6 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год.

№ прикладу	Час, год.	Конверсія ЕГ, %	Селективність МГ, мас. %	Вихід МГ, %
11	2	100	51	51
12	4	98	53	52
13	6	99	59	58
14	8	98	56	55
15	10	100	55	55
16	12	99	54	53

Подальші експерименти з окиснення етиленгліколю проводили на CuO/Al₂O₃, який містить добавки оксидів срібла, хрому, цинку, цирконію, титану, кобальту або магнію. Промотування CuO/Al₂O₃ з оксидами металів було здійснено з метою підвищення селективності за метилгліколатом.

Приклад 17. Конверсію етиленгліколю проводили на 20CuO-10ZnO/Al₂O₃ каталізаторі при 220 °C, навантаженні на каталізатор 1,6 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год. Мольне співвідношення етиленгліколь : кисень було 1:1,5. Об'ємна швидкість парогазової суміші становила 570 год.⁻¹.

Конверсія етиленгліколю складала 96 %, селективність і вихід метилгліколату - 67 і 60 % відповідно (табл. 5).

Приклади 18-28. Експерименти проводили аналогічно прикладу 17, використовуючи $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізатор, але з добавками оксидів інших металів (табл. 5).

5 Наступні експерименти здійснювали на інших мідьвмісних каталізаторах.

Приклади 29-31. Експерименти проводили аналогічно прикладу 17, використовуючи мідьвмісні каталізатори, але носієм в яких слугував оксид кремнію або змішаний оксид магнію і цирконію (табл. 5).

Таблиця 5

Конверсія етиленгліколю на мідьвмісних каталізаторах¹ при 220 °С та навантаженні на каталізатор 1,6 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год.

№ прикладу	Каталізатор	Конверсія ЕГ, %	Селективність МГ, мас. %	Вихід МГ, %
17	20CuO-10ZnO/Al ₂ O ₃	90	67	60
18	15CuO-30ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	95	52	49
19	20CuO-20ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	99	64	63
20	20CuO-15ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	96	57	55
21	20CuO-12TiO ₂ /Al ₂ O ₃	96	46	44
22	20CuO-1,5MgO/Al ₂ O ₃	89	66	59
23	20CuO-2,5MgO/Al ₂ O ₃	90	71	64
24	20CuO-5MgO/Al ₂ O ₃	81	72	58
25	20CuO-10MgO/Al ₂ O ₃	59	77	45
26	40CuO-CrO ₃ /Al ₂ O ₃ ²	98	82	80
27	40CuO-CrO ₃ /Al ₂ O ₃ ³	94	85	80
28	40CuO-CrO ₃ /Al ₂ O ₃ ⁴	60	72	43
29	40CuO/SiO ₂	57	54	31
30	20CuO-5MgO/SiO ₂	65	63	41
31	35CuO/MgO-ZrO ₂	24	74	18

¹ В маркуванні каталізатора цифра перед оксидом означає вміст нанесеної фази відповідного оксиду в мас. % відносно маси носія.

² Температура реакції – 200 °С, L - 1.6 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год.

³ Температура реакції – 200 °С, L - 2.2 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год.

⁴ Температура реакції – 200 °С, L - 3.1 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год

10 З наведених даних видно, що технічний результат оптимально досягається на каталізаторі $\text{CuO}-\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, при 200 °С, навантаженні на каталізатор 1.6 або 2.2 ммоль ЕГ/мл_{кат}/год за атмосферного тиску, мольному співвідношенні етиленгліколь : кисень- 1 : 1,5. При цьому селективність за метилгліколатом складає 82-85 % при 94-98 % конверсії етиленгліколю, вихід метилгліколату становить 80 %.

15 Таким чином, запропоновано спосіб одержання метилгліколату окисненням метанольного розчину етиленгліколю киснем повітря шляхом пропускання парогазової реакційної суміші через тверді каталізатори в проточному режимі. Запропонований спосіб порівняно із прототипом забезпечує спрощення технологічного процесу за рахунок проведення процесу в проточному реакторі за атмосферного тиску, застосування доступних мідьвмісних каталізаторів та зменшення часу проведення реакції.

Джерела інформації:

1. Xu Y., Meh A., Yang G., Zhao Y., Qu Ch., Li Z., Ma X. Homogeneous Catalytic Kinetics of Methyl Glycolate Hydrolysis // Chem. Eng. Technol., 2016. V. 39. N5. P. 918-926.

25 2. De Clereq R., Makshina E., Sels B.F., Dusselier M. Catalytic gas-phase cyclization of glycolate esters: a novel route toward glycolide-based bioplastics // ChemCatChem. 2018, V.10, N24, P. 5649-5655.

3. Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials // Prog. Polym. Sci., 2007, V. 32. P. 762-798.

30 4. Yamane K., Sato H., Ichikawa Y., Sunagawa K., Shigaki Y. Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid // Polymer J., 2014. V. 46, P. 769-775.

5. Ginjupalli K., Shavi G.V., Averineni R.K., Bhat, M., Udupa N., Nagaraja Upadhya P. Poly(α -hydroxy acid) based polymers: A review on material and degradation aspects. // *Polymer Degradation and Stability.*, 2017, V. 144, P. 520-535.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.08.024>
6. Jem K.J., Tan B., The Development and Challenges of Poly (lactic acid) and Poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Available online 23 January 2020, <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>]
7. Gädda T.M., Pirttimaa M.M., Koivistoinen O., Richard P., Penttilä M., Harlin A. The industrial potential of bio-based glycolic acid and polyglycolic acid // *Appita J.* 2014, N 1, P. 352. <https://www.researchgate.net/publication/286496676>
8. Global Polyglycolic Acid (PGA) Market Report By Application (Medical, Packaging, Shale Gas Extraction) And By Regions - Industry Trends, Size, Share, Growth, Estimation and Forecast, 2019-2026. <https://www.valuemarketresearch.com/report/polyglycolic-acid-pga-market>
9. Yang Shu-Bo, Chien I-Lung Rigorous Design and Optimization of Methyl Glycolate Production Process through Reactive Distillation Combined with a Middle Dividing-Wall Column. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, V.58. P. 5215-5227. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b05665
10. Sun Y., Wang H., Shen J., Liu H., Liu Z. Highly effective synthesis of methyl glycolate with heteropolyacids as catalysts // *Catal. Com.*, 2009. V. 10, P. 678-681.
11. Wang B., Xu Q., Song H., Xu G. Synthesis of methyl glycolate by hydrogenation of dimethyl oxalate over Cu-Ag/SiO₂ catalyst // *J. Natur. Gas Chem.*, 2007, V. 16, P. 78-80.
12. Yin A., Guo X., Dai W., Fan K. High activity and selectivity of Ag/SiO₂ catalyst to hydrogenation of dimethyloxalate // *Chem. Commun.*, 2010, V. 46, P. 4348-4350
13. Zhu J., Cao L., Li C., Zhao G., Zhu T., Hu W., Sun W., Lu Y. Nanoporous Ni₃P evolutionarily structured onto a Ni foam for highly selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019, V. 11, P. 37635-37643.
14. Yin A., Wen C., Dai W.-L., Fan K. Ag/MCM-41 as a highly efficient mesostructured catalyst for the chemoselective synthesis of methyl glycolate and ethylene glycol // *Appl. Catal. B.* 2011, V. 108-109, P. 90-99.
15. Zheng J., Lin H., Wang Y.-n., Zheng X., Duan X., Yuan Y. Efficient low-temperature selective hydrogenation of esters on bimetallic Au-Ag/SBA-15 catalyst // *J. Catal.*, 2013, V. 297, P. 110-118.
16. Ye R.-P., Lin L., Wang L.-C., Ding D., Zhou Z., Pan P., Xu Z., Liu L., Adidharma H., Radosz M., Fan M., Yao Y.-G. Perspectives on the active sites and catalyst design for the hydrogenation of dimethyl oxalate // *ACS Catal.*, 2020, V.10. N8, P. 4465-4490.
17. Patent CN101954288A Zang C., Ning C., Lu L., Liao X. Catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to prepare methyl glycolate, preparation method and application thereof Publ. 26.01.2011.
18. Patent US 10,894,756B2 Ma X., T Wang Y., Yao D., Lv J., Zhao Y., Wang S. Method for catalytically hydrogenating oxalates. Publ. 19.01.2021.
19. Xu G., Wang A., Pang J., Zhao X., Xu J., Lei N., Wang J., Zheng M., Yin J., Zhang T. Chemocatalytic conversion of cellulosic biomass to methyl glycolate, ethylene glycol and ethanol // *ChemSusChem*, 2017, V. 10, N7, P. 1390-1394.
20. Feng L., Li G., Yan Y., Hou W., Zhang Y., Tang Y. Direct conversion of C6 sugars to methyl glycerate and glycolate in methanol // *RSC Adv.*, 2018, V8. P. 30163-30170.
21. Kiyoura T., Kogure Y. Synthesis of hydroxyacetic acid and its ether from glyoxal catalyzed by multivalent metal ions. // *Appl. Catal., A*, 1997, V. 156, P. 97-104.
22. Patent JP3514525B2 Kiyoura T. Production of hydroxyacetic acid ester. Publ. 31.03.2004.
23. Dapsens P., Mondelli C., Kusema B., Verel R., Perez-Ramirez J. A continuous process for glyoxal valorization using tailored Lewis-acid zeolite catalysts // *Green Chem.*, 2014, V. 16, P. 1176-1186.
24. Патент на корисну модель №148406 "Спосіб одержання метилгліколату з гліоксалу". Левицька С.І., Варварін А.М., Милін А.М., Брей В.В. опубл. 04.08.2021, Бюл. № 31.
25. Mattioda G., Blanc A., Glyoxal // *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry.* V. 17, P. 83-87. 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim DOI: 10.1002/14356007.a12_491.pub2
26. Gérardy R., Debecker D.P., Estager J., Luis P., and Jean-Christophe M. Monbaliu J.-C.M. Continuous flow upgrading of selected C₂-C₆ platform chemicals derived from biomass // *Chem. Rev.*, 2020. V. 120. P. 7219-7343.
27. Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications // *Chem. Soc. Rev.*, 2012, V. 41. P. 4218-4244.
28. Шаранда М.Є., Левицька С.І., Прудіус С.В., Милін А.М., Брей В.В. Дослідження гідрогенлізу глюкози на Cu-оксидах // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2018, Т. 9, № 2, С. 134-144.

29. Pat. US 7326806 B2 Hayashi T., Inagaki T. Catalyst for the preparation of carboxylic esters and method for producing carboxylic esters. Publ. 05.02.2008.

30. Suzuki K., Yamaguchi T., Matsushita K., Iitsuka C., Miura J., Akaogi T., Ishida H. Aerobic oxidative esterification of aldehydes with alcohols by gold-nickel oxide nanoparticle catalysts with a core-shell structure // ACS Catal., 2013. V. 3. N8. P. 1845-1849.

31. Ke Y.-H., Qin X.-X., Liu C.-L., Yang R.-Z., Dong W.-S. Oxidative esterification of ethylene glycol in methanol to form methyl glycolate over supported Au catalysts // Catal. Sci. Technol., 2014, V. 4, P. 3141-3150.

32. Pat. US 7122698 B2 Yoshida H., Tsuneki H., Hayashi T., Baba H., Inagaki T., Nakagawa S., Kakimoto Y., Kitada R., Umehara K. Method for producing α -hydroxycarboxylate. Publ. 17.10.2006.

33. 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. V. 117, P. 210-213. ПРОТОТИП.

34. Левицька С.І. Дослідження ізомеризації глюкози у фруктозу на MgO-ZrO_2 каталізаторі в проточному режимі // Катализ и нефтехимия, 2017, № 26. С. 46-52.

35. Шаранда М.Є., Прудис С.В., Брей В.В. Одностадийный синтез этилацетата из этанола на катализаторе $\text{Cu/ZnO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Укр. хим. Журн., 2008. Т. 74, № 12, С. 78-82.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

20

Спосіб одержання метилгліколату - метилового естеру гліколевої (гідроксіоцтової) кислоти - шляхом каталітичної конверсії суміші етиленгліколю з метанолом в присутності кисню повітря, який **відрізняється** тим, що реакцію здійснюють в паровій фазі за атмосферного тиску в проточному реакторі за температури 200-240 °С на твердому оксидному мідьвмісному каталізаторі, шляхом пропускання парогазової суміші реакційної сировини через нерухомий шар каталізатора з об'ємною швидкістю 320-1250 год⁻¹, причому як реакційну сировину використовують 20 % розчин етиленгліколю в метанолі в потоці повітря, при мольному співвідношенні етиленгліколь:кисень - 1:1,5, а як каталізатори використовують $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-MgO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-TiO}_2\text{/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-CrO}_3\text{/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-ZrO}_2\text{/Al}_2\text{O}_3$ з вмістом нанесеного оксиду міді 15-40 мас. %.

25

30