

УДК 544.77.022.823

Бабкина О.В.¹, Колков К.М.¹, Князев А.С.², Назимок В.Ф.³, Жуков А.С.¹

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ОБОРУДОВАНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКТИДА

Для проектирования оборудования для синтеза лактида и подбора условий проведения реакции было проведено моделирование процесса деполимеризации. Установлено, что разница температур между теплоносителем и реакционной массой в реакторе не должна превышать 15 град, так как с увеличением этого значения возрастают побочные процессы декарбоксилирования (CO₂), декарбонилирования (CO) и на внутренних поверхностях значительно отлагаются смолообразные продукты. Реакцию следует проводить с выделением из реакционной массы по крайней мере 80% лактида от теоретического количества. Остальное количество лактида должно выделяться путем вывода из реактора реакционной массы и извлечения из нее остатка лактида и других непрореагировавших продуктов этилацетатом на стадии регенерации маточных растворов. Экспериментальные данные согласуются с результатами проведенного моделирования.

Ключевые слова: молочная кислоты, лактида, моделирование, технологические процессы и аппараты.

To design the equipment for lactide synthesis and selection of process conditions a modeling of depolymerization process have been carried out. It was stated that the temperature difference between heat carrier and reaction media within the reactor should not exceed 15 degrees, since this results in intensification of decarboxylation (CO₂), decarbonylation (CO) processes as well as deposition of resin-like products on the inner surface. The reaction should be carried out until 80% release (compared to theoretically calculated value) of lactide is achieved. The residual amount of lactide should be released after output of the reaction mass from the reactor and extraction of residual lactide and other unreacted products using ethylacetate at the stage of regeneration of mother liquor. Experimental data correlated good with the results of modeling.

Keywords: lactic acid, lactide, modeling, technological processes and apparatuses.

Введение

Лактид является одним из наиболее востребованных мономеров для получения биоразлагаемых гомо- и сополимеров, применяемых для создания биоразлагаемой полимерной упаковки, материалов и изделий медицинского назначения и т.д. Из полилактидов, полученных путем полимеризации трех изомеров лактидов получают полимеры с разнообразными полезными физическими свойствами, включая улучшенную биоразлагаемость.

Лактид можно приготовить посредством любого традиционного способа получения, такого как удаление воды из раствора молочной кислоты или реакция конденсации сложных эфиров молочной кислоты (лактатов), сопровождаемая реакцией циклизации в реакторе для получения лактида с помощью катализатора. На практике современные промышленные методы включают термическую каталитическую деполимеризацию для получения лактида.

Анализ литературы показывает, что при изготовлении лактида главной проблемой является обратимость процесса образования лактида из олигомера. Для увеличения выхода продукта необходимо удаление лактида из зоны реакции, на что направлена масса технических решений различных реакторов для данного процесса.

Имеются сведения о реакторе, который может поддерживать равномерную толщину пленки, например испаритель с падающей пленкой или тонкопленочный испаритель с перемешиванием, т.к. образование пленки увеличивает скорость массопереноса. При увеличении скорости массопереноса лактид может быстро образовываться и испаряться, что обусловлено смещением равновесия в системе полимолочная кислота/лактид. При необходимости данные реакторы для получения лактида эксплуатируют при пониженном давлении, например, приблизительно от 1 мм ртутного столба до 100 мм ртутного столба (от 0,133 до

13,3 кПа). Температуру образования лактида поддерживают в интервале от 150°C до 250°C.

В патенте O'Brien [1] описано оборудование, оснащенное лотками, в которых происходит получение олигомера, а вынос лактида происходит путем продувки объема реактора инертным газом. Типичными является использование давления в 70-250 мбар и температуры до 190°C для удаления воды из молочной кислоты. При представленной конструкции выход лактида может составлять до 93%. При этом степень полимеризации $n=10$ достигается за 6 часов. Подобное оборудование также было

использовано при разработке методики получения лактида и гликолида в России на опытном заводе Всероссийского научно-исследовательского института синтетического волокна в 90-е годы. Позднее был разработан метод производства лактида путем азеотропной поликонденсации молочной кислоты в перемешиваемом высококипящем апротонном растворителе при низком давлении и катализаторе, но данный метод не получил широкого применения и большинство производств основано на схеме, представленной на рис.1.



Рис.1. Схема получения лактида

В патенте US 5258488 представлено получение лактида из эфира молочной кислоты (метиллактат, этиллактат, пропиллактата, бутиллактат, изопропиллактат и изобутиллактат) через образование олигомера молекулярной массой 100-5000 в присутствии катализатора. После добавляется второй катализатор и происходит образование лактида-сырца. Очистку лактида-сырца проводят в ректификационной колонне и затем очищенный лактид используется для полимеризации. Подобный способ и оборудование представлено в патенте РФ 2301230 Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева.

В патентной литературе встречается описание синтеза лактида как периодическим, так и непрерывным способом.

Так, Noda и Окуяма сообщали [2] о *периодическом синтезе лактида* из предполимера (степень полимеризации $n=15$) с различными катализаторами при 4-5 мбар и 190-245°C. При загрузке 50 г предполимера в перемешиваемую колбу, скорость образования сырого лактида при степени конверсии 80-90 % замедляется. Лучшим катализатором является олово (II), при этом степень рацемизации наименьшая. Октоат олова (2-этилгексаноат) является жидкостью, удобен в обращении и доступен. Равновесная концентрация лактида в смеси не превышает 5 %, поэтому лактид отгоняют в слабом вакууме. Роль катализатора сводится к отщеплению

лактида от гидроксидсодержащего конечного фрагмента олигомерной цепи. В периодических экспериментах первоначальная скорость сохраняется, однако из-за этерификации степень полимеризации полиэфира постепенно растет. Вязкость реакционного раствора постепенно возрастает, что затрудняет перемешивание и ограничивает выход лактида. С ростом вязкости переход лактида из жидкой фазы в газообразную затрудняется и лимитирующим является процесс массопереноса. Концентрация катализатора составляет от 0,05 до 0,2 мас %.

В 1992 г Gruber с сотрудниками [3, 4] описали *непрерывный синтез лактида*, в котором предполимер непрерывно подается в реактор, лактид отгоняется в вакууме и остаток отделяется. Типичные условия – время 1 час, давление 4 мбар, температура 213°C, количество октоата олова 0,05%. Степень конверсии около 70 %. Общий выход лактида повышается за счет рецикла остатка, который возвращается в емкость с молочной кислотой, где олигомер гидролизуется.

В патентной литературе для непрерывного синтеза лактида часто используются следующие технические решения:

1-емкости с мешалками разного типа (например, разработанные Hitachi и Toyota и описанные в патенте US 2005/0222379);

2-реакторы с мешалками и ректификационными колоннами сверху для фракционирования

ния продукта, конусным реактором (например, в патенте US 7723540);

3-дистилляционные колонны, которые содержат перфорированные тарелки и нагреватели и др. (например, в патенте US 5521278).

Анализ литературных данных позволяет выявить ряд основных факторов, влияющих на синтез лактида:

-Температура. Скорость реакции сильно зависит от температуры. С увеличением температуры также растет давление паров лактида над реакционной смесью. Вместе с тем, с ростом температуры увеличивается также и скорость рацемизации.

-Давление. Используется давление 10 мбар или меньше. При большем давлении скорость деполимеризации предполимера уменьшается. Низкое давление предъявляет дополнительные требования к оборудованию.

-Степень полимеризации сырья. Этот фактор оказывает двойное влияние. С одной стороны, в предполимере с низкой степенью полимеризации больше мономерной молочной кислоты, которая кипит при более низкой температуре, чем сырой лактид, и, следовательно, загрязняет его при отгонке. С другой стороны, сырье с высокой степенью полимеризации становится очень вязким к концу реакции и трудно перемешивается.

-Концентрация катализатора. Большое количество катализатора увеличивает скорость реакции. На практике линейная зависимость не наблюдается из-за явления массопереноса.

-Рацемизация. В производстве стереохимически чистого лактида нежелательно образование других энантиомеров молочной кислоты и мезо-лактида. Высокая температура, длительное время реакции, и избыток катализатора приводят к росту скорости рацемизации. Так как температура и катализатор одновременно влияют и на скорость образования лактида, исключить рацемизацию довольно затруднительно.

-Наличие примесей. Данных о влиянии примесей явно недостаточно. Катионы ряда металлов, например Na и K, присутствующие в сырье, повышают вероятность рацемизации. Катионы других металлов (Fe, Al) катализируют переэтерификацию, которая конкурирует с образованием полилактида. Вследствие коррозии стенок реактора, металлы могут накапливаться в остатке. Моно- и дикарбоновые кислоты, образующиеся в ходе ферментативного

синтеза молочной кислоты, могут влиять на стехиометрию реакции. Следовательно, состав олигомерной цепи может отличаться от чистой полимолочной кислоты. В производстве PLA могут иметь место деструктивные процессы, главным образом из-за внутримолекулярного разрыва цепи.

Таким образом, понятно, что синтез лактида заключается в получении предполимера и его термической деполимеризации при уменьшенном давлении. С другой стороны, масштабирование этого процесса при создании промышленного производства с высоким выходом и высокой стереооднородностью продуктов до настоящего времени остается сложной задачей.

1. Описание процесса получения лактида

Для разработки оборудования, используемого для синтеза лактида, использован лабораторный способ получения данного мономера, включающий олигомеризацию молочной кислоты и деполимеризацию ее олигомеров [5].

Отгонку воды из первоначально очищенной молочной кислоты 50%-ной концентрации производят в начальный период при атмосферном давлении и температуре 100-120°C, а с момента достижения отгонки ~ 50% свободной H₂O процесс выпарки осуществляют под вакуумом (80-100 ммрт.ст.). Изначально очищенную молочную кислоту загружают в аппарат, изготовленный из титана ВТ1-О, снабженный мешалкой с числом оборотов в интервале 60÷90 об./мин., патрубками для ввода исходных компонентов и вывода продуктов реакции, а также средствами КИПиА для измерения температуры, давления, замера расходов вводимых и выходящих потоков. Пары воды при повышении температуры попадают в колонну-дефлегматор, в которой конденсируется улетевшая молочная кислота и затем обратно возвращается в выпарной аппарат.

Дальнейшее охлаждение парогазовой смеси (H₂O, CO₂, CO) происходит в ловушке-вымораживателе, а завершение отгонки свободной воды из молочной кислоты проводится с постоянным повышением температуры до 180°C и создания вакуума. На завершающем этапе отгонки свободной воды начинается накопление димерных и олигомерных структур молочной кислоты, сопровождающееся неизбежным образованием реакционной воды, т.е. происходит процесс полимеризации.

Получение димера молочной кислоты и олигоэфиров протекает в результате протекания первой стадии дегидратации молекул молочной кислоты. Процесс проводят в этом же выпарном аппарате путем постепенного повышения температуры со 180 до 200°C в условиях вакуума (ост. 40-45 ммрт.ст.). В указанных температурных пределах происходит отрыв реакционной воды из молекул молочной кислоты за счет энергии подводимого тепла в условиях вакуума. В этих условиях протекает процесс образования димерных и более сложных линейных полимерных структур молочной кислоты, что влечет за собой изменение физико-химических свойств реакционной массы. При этом о завершении реакции образования димерных и линейных олигоэфиров указывает снижение выделения реакционной воды.

Полученный олигомер молочной кислоты из реактора-полимеризатора выводится в накопитель олигоэфиров или перетекает непосредственно в реактор синтеза лактида (при непрерывном режиме проведения процесса).

Получение технического лактида (лак-тида-сырца) происходит в накопительной емкости, в которую кроме порции олигоэфира добавляется катализатор (0,5-1,0% массовых солей олова). Для обеспечения высокого выхода реактор-деполимеризатор должен быть снабжен турбинной мешалкой (с диапазоном вращения 100-1700 об/мин), электрообогревателем патрубка ввода исходных реагентов и вывода продуктов реакции, а также средствами КИПиА, обеспечивающими контроль параметров и управление процессом. Деполимеризация проводится в токе азота, вакууме (ост. давление ~2-5 ммрт.ст.) и температуре 220-240°C. В ходе реакции в сборнике проводится сбор сырого лактида. Смесь паров H₂O, лактида и уносимого ими легкой фракции олигоэфира поступают в ректификационную колонну, обеспечивающую отделение и возврат в реактор непрореагировавшей легкой фракции олигоэфира. Парогазовая смесь, содержащая пары H₂O и лактида, а также легколетучие продукты декарбонирования (CO₂), декарбонированная (CO) и другие продукты термического разложения поступают в теплообменник, и далее при температуре направляется в сборник лактида. Получаемый лактид-сырец отправляется на перекристаллизацию в этилацетате.

2. Проведение моделирования и расчетов

Исследования показали, что использование на стадии деполимеризации реактора с перемешивающим устройством (мешалкой) позволяет увеличить выход лактида от 45% до 75-85%, что доказано методом изучения гидродинамических параметров в реакторе с перемешивающим устройством в условиях двухфазной системы жидкость-парогазовая смесь (ПГС). Жидкая фаза представляет собой олигоэфир, вводимый в зону реакции, ПГС – продукты реакции деполимеризации – пары H₂O, лактида, легколетучие продукты термической дегидратации низкомолекулярного полимера МК, CO₂, CO.

Поскольку система достаточно сложная, то экспериментальные исследования проведены на доступных смесях, моделирующих с определенным приближением количественную характеристику гидродинамики. Моделирование проводилось с целью изучения влияния частоты вращения мешалки и приведенной скорости паро- и газообразных продуктов реакции (ПГС), проходящих через жидкую фазу реакционного объема W , на время перемешивания $\tau_{п}$, времени циркуляции $\tau_{ц}$ и скорости циркуляции $V_{ц}$. В качестве модельной жидкости использована вода, ПГС – азот. Количество азота определялось пределами объема ПГС, которая образуется в реальном процессе деполимеризации полимолочной кислоты (димеров и тримеров) при разных тепловых нагрузках.

Исследования проводили на опытном реакторе, варьируя частоту вращения мешалки и скорость подачи газа. Изменение частоты вращения осуществляли с помощью тиристорного преобразователя частоты ТЧП-40.

Для определения времени перемешивания и скорости циркуляции применяли кондуктометрическую методику. В нижней части реактора с помощью специального устройства импульсно вводили трассер-электролит в количестве, не превышающем 0,1 % от объема жидкости в аппарате. Изменение концентрации во времени измеряли с помощью двух ячеек, каждая из которых представляет пару платиновых электродов площадью 1 см². Концентрацию трассера в зависимости от времени, а также момент подачи его в реактор, фиксировали на ленте самописца.

Время перемешивания $\tau_{п}$ оценивали как время, по истечении которого устанавливается

стационарная концентрация электролита с отклонением, не превышающим 0,1 % от среднего значения.

Скорость циркуляции оценивали как частное от деления расстояния между обеими точками замера на время прохождения концентрационного фронта от нижней точки замера до верхней.

Сравнение графиков (рис.2 и 3) показывает, что, как и следовало ожидать, $\tau_n > \tau_{ци}$, причем $\tau_n / \tau_{ци} = 5 \div 8$. Последнее число можно рассматривать как число актов однократной циркуляции, необходимых для полного смешения реагентов в аппарате. В нашем случае оно оказалось почти вдвое выше общепринятого. Такое различие времени перемешивания объясняется наличием на валу двух мешалок и барботажем газа через жидкость.

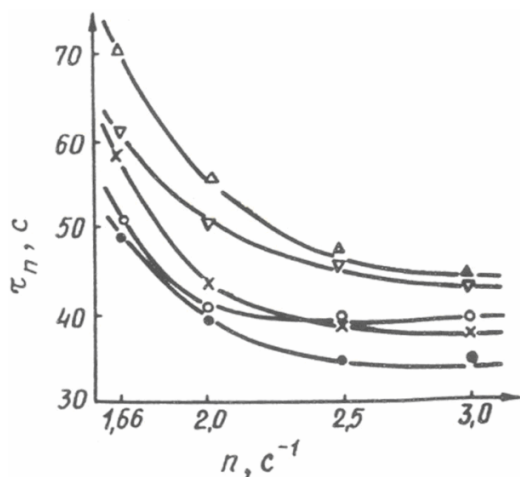


Рис.2. Зависимость времени перемешивания τ_n от частоты вращения мешалки n при скорости газа, см/с: • – 0,0; ° – 3,5; х – 7,0; ▽ – 10,5; Δ – 14,0

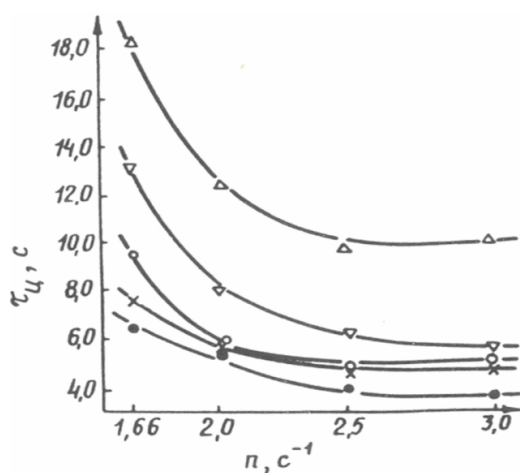


Рис.3. Зависимость времени циркуляции $\tau_{ци}$ от частоты вращения мешалки n при скорости газа, см/с: • – 0,0; х – 3,5; ° – 7,0; ▽ – 10,5; Δ – 14,0

Применение двух мешалок приводит к частичному секционированию перемешиваемого объема жидкости. Единый циркуляционный контур в данном случае разрушается, и образуется несколько локальных контуров в зоне каждой мешалки, что приводит к снижению масштаба турбулентности и, следовательно, к увеличению значения τ_n .

В области достаточно малых чисел оборотов ($n \leq 2,5 \text{ с}^{-1}$) соблюдается примерное равенство $\tau_n n = \text{const}$, но превышение указанного значения n ведет к снижению темпа уменьшения времени τ_n . Это иллюстрируется графическими зависимостями $\tau_n n$ от Re при различных значениях w (рис.4). Возрастания $\tau_n n$ при $Re > 10^6$, по-видимому, можно объяснить тем, что при этом происходит частичное «захлебывание» мешалки газом и снижение ее циркуляционной производительности, поскольку время перемешивания и циркуляции непрерывно растет с увеличением расхода газа (см. рис.2,3).

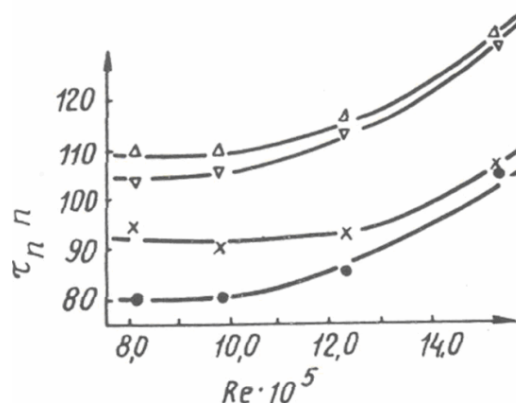


Рис.4. Зависимость $\tau_n n$ от числа Re при скорости газа, см/с: • – 3,5; х – 7,0; ▽ – 10,5; Δ – 14,0

Подавление циркуляционного движения жидкости в газожидкостной дисперсии по сравнению с однофазным потоком объясняется падением мощности и в особенности «захлебыванием» мешалки, когда она вращается в области с повышенным газосодержанием, оказавшись практически изолированной от основного циркуляционного потока. Значение w , при котором наступает переполнение мешалки, зависит от n и d мешалки.

Испытания опытного пилотного реактора показали, что постоянство $\tau_n n$ в обоих случаях является одним из необходимых условий масштабирования.

Полученные данные изучения гидродинамики в реакторах разных объемов с перемешиванием

вающими устройствами послужило основой для разработки конструкции и габаритов реактора синтеза лактида. Это относится, прежде всего, к оценке соотношения H/d, выбору типа мешалки и частоты ее вращения, а также установлению предельно допустимой тепловой нагрузки на реакционную массу, в результате которой образуется парогазовый поток продуктов реакции деполимеризации.

При проведении процесса деполимеризации в реальных условиях было установлено:

1) Δt между теплоносителем и реакционной массой в реакторе не должно превышать 15°C , так как с увеличением этого значения возрастают побочные процессы декарбосилирования (CO_2), декарбонилирования (CO) и на внутренних поверхностях значительно отлагаются смолообразные продукты.

2) Реакцию следует проводить с выделением из реакционной массы по крайней мере 80% лактида от теоретического количества. Осталь-

ное количество лактида должно выделяться путем вывода из реактора реакционной массы и извлечения из нее остатка лактида и других непрореагировавших продуктов этилацетатом на стадии регенерации маточных растворов.

В целом подтвердилась схема превращения полимолочной кислоты в лактид, показывающая, что при перегонке под глубоким вакуумом при $T = 180\text{--}240^\circ\text{C}$ от молекул молочной кислоты отщепляется вода с образованием в основном димерной (в меньшей степени тримерной) линейной структуры полимера (рис.5а), который при дальнейшем подводе тепла не образует длинной цепи, а следовательно и высокой молекулярной массы полимера, а преимущественно замыкается в циклическую структуру – лактид. Последний, как известно, может образовывать полилактид с более высоким молекулярным весом и перерабатываться в биоразлагаемые изделия.

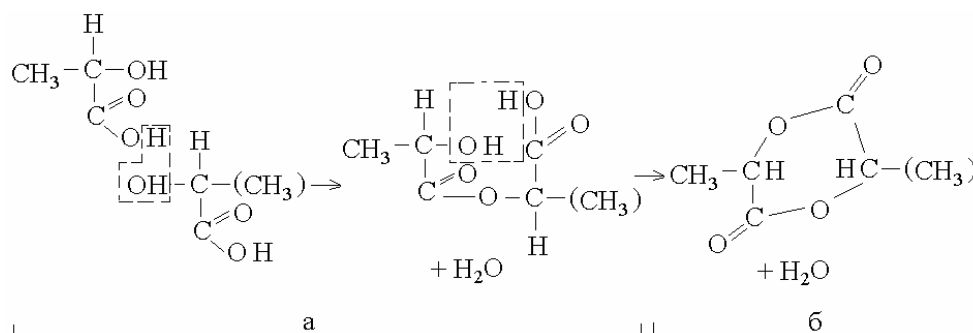


Рис.5. Схема отщепления воды от молекул молочной кислоты

В таблице приведены условия и результаты из олигоэфирмолочной кислоты на пилотной экспериментальной проверки синтеза лактида установке с емкостным реактором с мешалкой.

Таблица. Синтез лактида из олигоэфирмолочной кислоты на установке с емкостным реактором с мешалкой (опыты 1-7) и роторно-пленочным реактором (опыт 8). Концентрация катализатора 0,6%

№ опыта	Температура, $^\circ\text{C}$		Остаточ. давление, мм.рт.ст.	Время реакции, мин.	Частота вращения мешалки, об/мин τ перемеш, сек	Получено, г		Выход лактида, % без регенерац. маточ. р. / с регенер. маточ. р.
	стенки реактора	в объеме реактора				кубового остатка	лактида-сырца	
1	260	240	3-5	30	120/3	34	390	72/86
2	250	235	2-3	34	120/3	34	420	73/88
3	300	240	3-4	28	120/3	30	340	63/71
4	260	240	3-4	40	-	240	252	42/51
5	260	230	3-4	50	80/4	40	426	71/85
6	260	240	6-7	70	80/4	390	205	36/41
7	260	210	3-4	60	80/4	230	282	46/52
8	260	240	3	15	80/3	35	406	74/88

Приведенных в таблице данные показывают, что при температуре деполимеризации олигоэфира молочной кислоты 235-240°C времени перемешивания 3 сек. и продолжительности реакции 30-34 мин. (опыты 1,2) выход лактида достигает 72-73% и с учетом регенерации (извлечения) лактида из маточного раствора равен 86-88%. С повышением температуры стенки реактора с 250 до 300°C при прочих равных условиях выход лактида снижается с 88% (опыт 2) до 71% опыт 3. Это снижение связано с ускорением деструкции олигоэфира. При остановленной мешалке (опыт 4) выход лактида снижается до 42/51%, что связано с осмолением продукта в донной части на стенках реактора.

Снижение числа оборотов мешалки со 120 об/мин, времени смешения 3 сек (опыт 1) до соответственно 80 об/мин и увеличении смешения до 4 сек (опыт 5) не приводит к существенному снижению выхода лактида 72/86% и 71/85%.

Повышение остаточного давления в реакторе с 2-3 ммрт.ст. (опыт 2) до 6-7 ммрт.ст. (опыт 6) резко снижает выход лактида (73/88% до 36-40%) при этом время реакции возрастает \approx в 2 раза с 34 мин до 70 мин.

Аналогичное влияние на снижение выхода лактида оказывает понижение температуры в реакторе до 210°C (опыт 7). При проведении реакции в роторно-пленочном аппарате (опыт

8) выход лактида соизмерим с использованием реактора емкостного типа (опыт 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, контракт №16.522.11.2006.

Список используемой литературы

1. W.O'Brien, L.A. Cariello, T.F. Wells WO 9606092. 1995.
2. Noda M., Okuyama H. Thermal Catalytic Depolymerization of Poly(L-Lactic Acid) Oligomer into LL-Lactide: Effects of Al, Ti, Zn and Zr Compounds as Catalysts // Chem. Pharm. Bull. 1999. V.47. P. 467-471.
3. Gruber P., Kolstad J., et al. Pat. US 5258488. 1993.
4. Gruber P., Kolstad J., et al. Pat. US 5338822. 1994.
5. Бабкина О.В., Новиков В.Т. Заявка на патент РФ № 2012150713 от 27.11.2012.

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия.*

² *ООО «Новохим», Томск, Россия.*

³ *ООО «НИПИМ-НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ», Тула, Россия.*

Подписано в печать 26.02.13.

Сведения об авторах

Бабкина Ольга Владимировна, к.х.н. НИ ТГУ, ckr@mail.tsu.ru

Колков Кирилл Михайлович, инженер-технолог НИ ТГУ, kkm13@mail.ru

Князев Андрей Сергеевич, гл. инженер ООО «Новохим», kas231@mail.ru

Назимок Владимир Филиппович, директор ООО «НИПИМ-НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ», ckr@mail.tsu.ru

Жуков Александр Степанович, к.ф.-м.н. НИ ТГУ, zhuk_77@mail.ru