

共沸反应精馏合成丙交酯的工艺研究

刘沙, 窦欣宇, 姚洪, 王红星*

(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:提出了一种共沸反应精馏合成丙交酯的工艺。首先,对共沸反应精馏合成丙交酯进行了实验研究,然后运用 Aspen Plus 软件对工艺进行流程模拟和优化设计,并得出优化后的各操作参数。结果表明,在共沸精馏下反应,丙交酯产率为 82.64%,纯度为 98%。采用 Aspen 软件模拟确定最佳优化的条件为:理论板数 15、回流比 5、进料位置为第 8 块塔板、精馏段和提馏段的塔板数分别为 4 和 5,此时,丙交酯产率达到 86.48%。实验结果与工艺设计优化结果吻合度较高,为进一步的工业化奠定基础。

关键词:丙交酯;乳酸;共沸反应精馏;过程模拟

中图分类号:TQ03

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0243-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.048

Study on synthesis of lactide by azeotropic reactive distillation

LIU Sha, DOU Xin-yu, YAO Hong, WANG Hong-xing*

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract:An azeotropic distillation process for synthesis of lactide is presented. Firstly, the azeotrope reaction distillation to synthesize lactide is studied. Then Aspen Plus software is used to simulate and optimize the process, and the optimized operation parameters are obtained. The results show that the yield and purity of lactide obtained are 82.64% and 98%, respectively under the azeotropic distillation. The optimal conditions are determined as follows: the theoretical number of plates is 15, the reflux ratio is 5, the feed position is at the 8th plate, the number of plates in the rectification section and the stripping section is 4 and 5, respectively. Under these conditions, the yield of lactide reaches 86.48%. The experimental results are in good agreement with the optimization results of process design, which lays a foundation for further industrialization.

Key words:lactide; lactic acid; azeotropic reactive distillation; process simulation

丙交酯的开环聚合是合成聚乳酸最优的途径,可以得到具有可控光学和晶体纯度的高分子质量的聚乳酸(PLA)^[1-3]。PLA 广泛应用于一次性包装和生物医学应用等领域^[4-6]。丙交酯产率及光学纯度直接决定 PLA 的品质,因此高纯度丙交酯的高效合成至关重要。

目前,丙交酯的合成路线通常采用两步法,即乳酸脱水缩合形成乳酸低聚物;低聚物高温催化裂解得到丙交酯^[7-8]。吴景梅等^[9]根据低聚乳酸的合成、裂解、环化反应和重结晶过程的特点和规律,优化了乳酸的脱水、聚合温度、裂解温度、丙交酯的蒸出速度和重结晶等工艺条件,提高了丙交酯的纯度和产率。Jinwoo 等^[10]提出了一种 SnO₂-SiO₂ 纳米复合催化剂的一步反应的连续丙交酯合成工艺,该工艺具有反应速率快和产率高的优点。Dusselier 等^[11-12]介绍了一种直接以沸石为原料的乳酸催化合成丙交酯的方法,避免外消旋化和副产物的形成。然而,工业上丙交酯合成中仍存在外消旋化、低选择

性等问题,迫切需要建立一种直接合成丙交酯的工艺流程。

为了解决传统方法中外消旋化和低选择性等问题,笔者基于共沸反应精馏的实验装置,建立乳酸酯化反应体系,通过实验确定工艺的可行性。并利用 Aspen Plus 软件构建反应精馏合成丙交酯的稳态模型,研究各个操作单元的影响因素,并提出适宜的优化条件,为乳酸合成丙交酯的工业化提供了理论依据和可行性方案。

1 实验

1.1 原料和催化剂

L-乳酸(L-C₃H₆O₃, 90%),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;甲苯(C₇H₈, ≥99.5%),分析纯,天津勃化化学试剂有限公司生产;乙腈(C₂H₃N, ≥99%,分析纯)、L-丙交酯(C₆H₈O₄, 98%,光学纯),上海麦可林生化科技有限公司生产;实验所用蒸馏水为实验室自制;H-Beta

收稿日期:2023-04-21;修回日期:2023-07-06

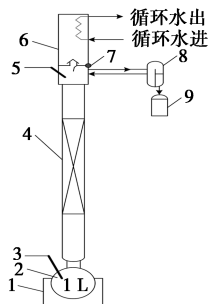
作者简介:刘沙(1997-),女,硕士生,研究方向为反应精馏,11033915866@163.com;王红星(1978-),男,博士,教授,研究方向为化工强化、化工过程系统工程,通讯联系人, wanghx@tust.edu.cn。

催化剂,南开大学催化剂厂生产。

1.2 实验部分

1.2.1 操作步骤

按照乳酸制备丙交酯实验条件搭建了 1 套共沸反应精馏实验装置,如图 1 所示。反应釜选用 1 L 的四口圆底烧瓶,精馏塔的填料为玻璃环填料,塔体为内径 30 mm、高 1 200 mm 的玻璃柱。



1—电加热器;2—反应釜;3,5—温度计;4—塔节;6—冷凝器;
7—回流比控制器;8—分相器;9—接料罐

图 1 实验装置

将 100 g 质量分数为 50% 的 L-乳酸溶液、27.7 g H-Beta 催化剂和一定量的甲苯加入到四口烧瓶中,在分相器处预装满甲苯溶液。缓慢升温至 403 K。反应时间为 3 h,每隔 30 min 进行一次采样。反应结束后用乙腈对产物进行均一化的处理,并对其进行萃取。

1.2.2 分析方法

利用岛津(上海)实验器材有限公司生产的 GC-2010 pro 气相色谱仪和安捷伦科技(中国)有限公司生产的 Agilent 1260 液相色谱仪对样品进行测定,数据采用外标法进行处理^[13-14]。

气相色谱分析条件:固定相为 5% 二苯基-95% 二甲基硅烷;柱箱温度为 493 K,气化温度为 493 K,检测室温度为 523 K;载气为 N₂。

液相色谱分析条件:色谱柱为 C18 柱;检测波长为 210 nm;流动相为 I-95% 的水和 5% 的乙腈,II-100% 的乙腈;洗脱程序(I/II)如下:0~1 min:维持 100/0;1~15 min:上升 20/80;15~20 min:维持 20/80;18~30 min:返回 100/0;载气为 N₂。

1.2.3 计算方法

将实际获得的丙交酯经过色谱分析与数据处理,计算理论产量和产率^[15]:

$$\text{丙交酯理论产量} = \frac{[\text{相对分子质量}_{(\text{丙交酯})} \times \text{质量}_{(\text{原料乳酸})}]}{[2 \times \text{相对分子质量}_{(\text{乳酸})}]} \quad (1)$$

$$\text{丙交酯产率}(\%) = \frac{\text{实际丙交酯质量}}{\text{理论丙交酯质量}} \times 100\% \quad (2)$$

1.3 流程模拟

采用 Aspen Plus 软件中的 Radfrac 和 Decanter 2 种模块对工艺流程进行研究。选择非随机双液(NRTL)物性方法,并用 UNIFAC 基团贡献法计算缺失的二元交互作用参数^[16-18]。共沸反应精馏流程如图 2 所示,工艺流程为:将质量分数为 50% 的乳酸加入共沸反应精馏塔,甲苯作共沸剂将水从塔顶带出,丙交酯等产物从塔底采出,同时补充一定量的甲苯。

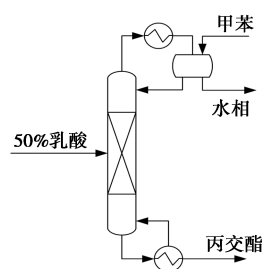


图 2 共沸反应精馏流程

2 结果与讨论

2.1 不同质量分数乳酸的影响

乳酸本身会进行自聚和解聚反应,因此原料乳酸水溶液中含有大量乳酸低聚物。乳酸低聚物质量分数增大,乳酸纯度降低,不利于共沸反应精馏的进行^[19-20]。因此首先对不同质量分数的乳酸溶液(20%、50%和 90%)含有实际的乳酸质量分数进行测试,以乳酸纯度为衡量标准,选择合适的原料。不同质量分数的乳酸溶液对乳酸的真实质量比的影响如表 1 所示。由表 1 可知,当乳酸溶液的质量分数为 50% 时,乳酸纯度是质量分数为 90% 乳酸溶液的 1.5 倍。乳酸溶液的质量分数为 50% 和 20% 时,乳酸纯度处于同一水平。然而乳酸溶液质量分数为 20% 时,共沸反应精馏的反应时间延长、能耗升高。因此,选择质量分数为 50% 的乳酸溶液作为原料。

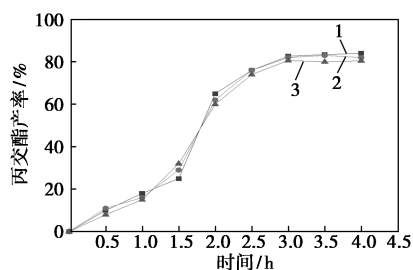
表 1 不同质量分数的乳酸溶液对乳酸的实际质量比的影响

乳酸溶液质量分数/%	w(乳酸)/%	w(乳酸低聚物)/%
20	98	2
50	95	5
90	65	35

2.2 实验研究

在 H-Beta 催化剂的作用下,质量分数 50% 的乳酸溶液发生酯化反应生成丙交酯,同时生成水。水与共沸剂甲苯形成共沸物,从而把水从反应体系

中带走,加快乳酸酯化反应的进行。反应时间对丙交酯产率的影响如图3所示。从图3可知,反应时间为1~1.5 h,反应速率较慢,这是因为共沸剂甲苯去除原料中所含有的水,酯化反应的程度较小;反应时间为1.5~3 h,反应速率加快,这是因为酯化反应中水的去除加快了反应向正向进行。当反应时间为3 h时,丙交酯产率达到最高,为82.64%,此时纯度为83.1%。平行实验3次,实验结果高度相似,同时也证明实验具有可重复性。



1—第1次;2—第2次;3—第3次

图3 反应时间对丙交酯产率的影响

反应混合物的液-液萃取如表2所示。经过萃取实验,对水相、有机相和萃取前溶液的物质进行分析。结果表明,乳酸和乳酸低聚物更偏向在水相中,丙交酯优选在有机相中。经过萃取实验后,丙交酯纯度提高至98%。

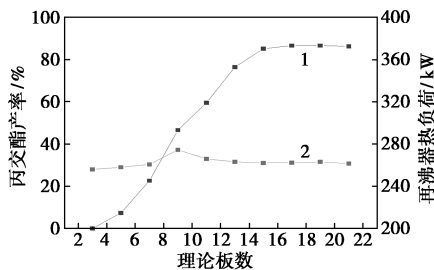
表2 反应混合物的液-液萃取

	$w(\text{乳酸})/\%$	$w(\text{丙交酯})/\%$	$w(\text{乳酸低聚物})/\%$
混合物	6.9	83.1	10
有机相	1	98	1
水相	30	2	68

2.3 工艺过程模拟

2.3.1 理论板数的影响

理论板数对丙交酯产率和能耗的影响如图4所示。从图4可知,理论板数从3增至15时,丙交酯



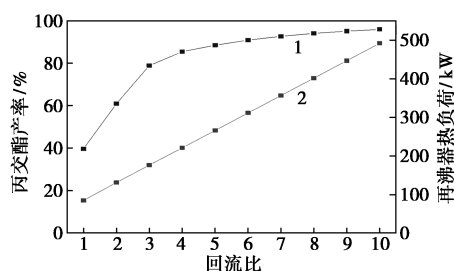
1—丙交酯产率;2—再沸器热负荷

图4 理论板数对丙交酯产率和再沸器热负荷的影响

产率迅速增加;继续增加塔板数,反应产率无太大变化,且会增加设备成本。因此,从费用成本和能耗上考虑,确定理论板数为15。

2.3.2 回流比的影响

回流比对丙交酯产率和能耗的影响如图5所示。从图5中可以看出,回流比从1增至5时,丙交酯产率迅速增加;继续增加回流比对反应产率影响不大,而且再沸器的热负荷会持续上升。因此,从反应产率和能耗两方面考虑,确定回流比为5。

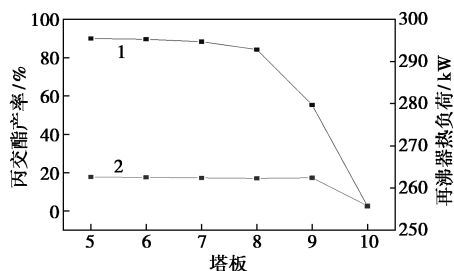


1—丙交酯产率;2—再沸器热负荷

图5 回流比对丙交酯产率和再沸器热负荷的影响

2.3.3 进料位置的影响

进料位置对丙交酯产率和能耗的影响如图6所示。从图6中可以看出,将进料位置从第5块塔板依次改变到第10块塔板时,丙交酯产率在第5~8块塔板中无明显变化;在第8~10块塔板中迅速下降;再沸器热负荷的变化与丙交酯产率的变化一致。从反应产率和能耗两方面考虑,确定进料位置为第8块塔板。



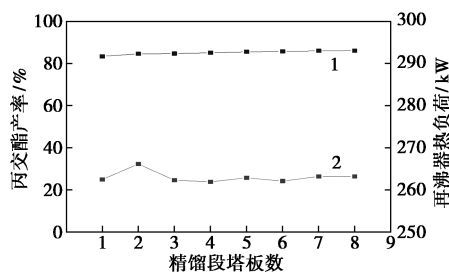
1—丙交酯产率;2—再沸器热负荷

图6 进料位置对丙交酯产率和再沸器热负荷的影响

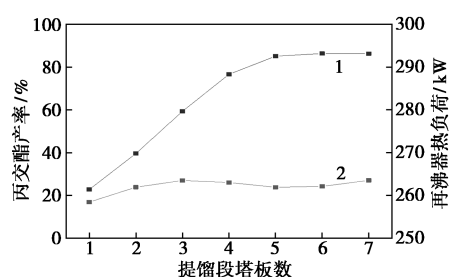
2.3.4 精馏段和提馏段塔板数的影响

精馏段和提馏段塔板数对丙交酯产率和能耗的影响如图7所示。从图7(a)中可以看出,随着精馏段塔板数的增加,丙交酯产率上升缓慢。从图7(b)中可以看出,随着提馏段塔板数的增加,丙交酯产率明显增大。两者的再沸器的热负荷均变化较小。从

费用和经济效益角度来看,选用精馏段塔板数为 4 和提馏段塔板数为 5 较为合适,此时丙交酯产率达到 86.48%。



(a) 精馏段塔板数的影响



(b) 提馏段塔板数的影响

1—丙交酯产率; 2—再沸器热负荷

图 7 塔板数对丙交酯产率和再沸器热负荷的影响

3 结论

以乳酸为反应体系,并提出共沸反应精馏合成丙交酯的工艺流程。

(1) 质量分数 50% 的乳酸溶液在 H-Beta 催化剂和共沸剂甲苯作用下反应 3 h 之后,丙交酯产率为 82.64%,丙交酯纯度为 83.1%。通过萃取丙交酯纯度提高至 98%。

(2) 将实验所得数据运用到工艺流程模拟过程中,考察了理论板数、回流比和进料位置等其他因素对丙交酯产率和能耗的影响。最佳优化的条件为:理论板数为 15、回流比为 5、进料位置为第 8 块塔板、精馏段的塔板数为 4、提馏段的塔板数为 5,此时,丙交酯产率达到 86.48%。

参考文献

- [1] Marzieh G, Somboon C, Zhou K, *et al.* One-step synthesis of stereo-pure L,L-lactide from L-lactic acid [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 114: 33-36.
- [2] Masutani K, Kimura Y. PLA synthesis from the monomer to the polymer [J]. *RSC Polymer Chemistry Series*, 2015, 12: 3-36.
- [3] Cunha B L C, Bahú J O, Xavier L F, *et al.* Lactide: Production routes, properties, and applications [J]. *Bioengineering*, 2022, 9 (4): 164-185.
- [4] Mills C A, Navarro M, Engel E, *et al.* Transparent micro- and nanopatterned poly(lactic acid) for biomedical applications [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2006, 76(4): 781-787.
- [5] Furukawa T, Sato Hi, Murakam R, *et al.* Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry [J]. *Macromolecules*, 2003, 38(15): 6445-6454.
- [6] Li F J, Zhang S D, Liang J Z, *et al.* Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26(5): 465-475.
- [7] Zhang Y K, Qi Y B, Yin Y, *et al.* Efficient synthesis of lactide with low racemization catalyzed by sodium bicarbonate and zinc lactate [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(7): 2865-2873.
- [8] Wouwe P V, Dusselier M, Vanleeuw E, *et al.* Lactide synthesis and chirality control for polylactic acid production [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(9): 907-921.
- [9] 吴景梅, 邵燕芳, 曾小剑. 丙交酯的合成工艺研究 [J]. *科技资讯*, 2008, 7: 009.
- [10] Park J, Cho He, Hwang D W, *et al.* Design of a novel process for continuous lactide synthesis from lactic acid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(35): 11955-11962.
- [11] Dusselier M, Wouwe P V, Dewaele A, *et al.* Shape-selective zeolite catalysis for bioplastics production [J]. *Science*, 2015, 349(6243): 78-80.
- [12] 中国化学会分子筛专业委员会. 第 19 届全国分子筛学术大会论文集 [C]. 武汉: 2017.
- [13] Upare P P, Lee M, Hwang D W, *et al.* New heterogeneous Pb oxide catalysts for lactide production from an azeotropic mixture of ethyl lactate and water [J]. *Catalysis Communications*, 2014, 56: 179-183.
- [14] 冯立栋, 高战团, 边新超, 等. RP-HPLC 法丙交酯纯度的定量测定 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(11): 121-124.
- [15] Yi W J, Li L J, Hao Z, *et al.* Synthesis of L-lactide via degradation of various telechelic oligomeric poly(L-lactic acid) intermediates [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(16): 4867-4877.
- [16] Heo S, Park H W, Lee J H, *et al.* Design and evaluation of sustainable lactide production process with a one-step gas phase synthesis route [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(6): 6178-6184.
- [17] Renon H, Prausnitz J M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures [J]. *Aiche Journal*, 1968, 14(1): 135-144.
- [18] 魏静, 解新安, 丁年平, 等. UNIFAC 基团贡献法研究及应用进展 [J]. *当代化工*, 2008, 37(6): 659-665.
- [19] Xu X L, Liu L J. A study on highly concentrated lactic acid and the synthesis of lactide from its solution [J]. *Journal of Chemical Research*, 2021, 45(9-10): 856-864.
- [20] Vu D T, Kolah A K, Asthana N S, *et al.* Oligomer distribution in concentrated lactic acid solutions [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 236(1-2): 125-135. ■