



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105324164 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201480013266. 8

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2014. 02. 04

代理人 李连涛 万雪松

(30) 优先权数据

13158539. 0 2013. 03. 11 EP

(51) Int. Cl.

B01D 7/02(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07D 319/12(2006. 01)

2015. 09. 09

C08G 63/08(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/052154 2014. 02. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/139730 EN 2014. 09. 18

(71) 申请人 苏舍化学技术有限公司

地址 瑞士温特图尔

申请人 富特罗股份有限公司

(72) 发明人 M. 斯特潘斯基 P. 费斯勒

P. 科萨赫

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

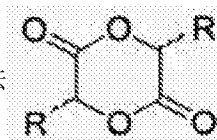
(54) 发明名称

用于提纯含有 α -羟基羧酸的环酯的料流的方法与设备

(57) 摘要

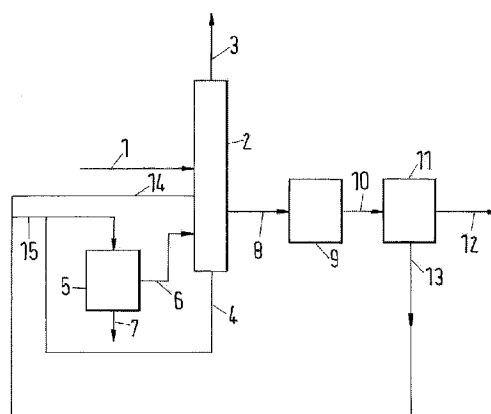
本发明涉及提纯含有式(I)的 α -羟基羧酸

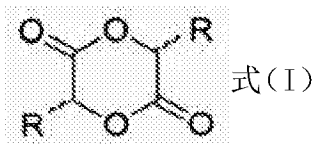
的环酯的料流的方法



式(I)其

中各个 R 独立地代表氢或具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃,包括以下步骤:(a)将含有该环酯的料流分离为一个或多个含有环酯的蒸气馏分和一个或多个含有环酯的液体馏分;(b)冷凝步骤(a)中获得的含有环酯的蒸发馏分以获得含有环酯的冷凝物;(c)对至少一部分步骤(b)中获得的含有环酯的冷凝物施以熔体结晶以获得含有提纯的环酯的料流和残余物料流;和(d)回收步骤(c)中获得的含有提纯的环酯的料流。本发明进一步涉及适于进行本发明的方法的设备。



1. 提纯含有式(I)的 α -羟基羧酸的环酯的料流的方法

其中各个 R 独立地代表氢或具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃,所述方法包括以下步骤:

(a) 将含有所述环酯的料流分离为一个或多个含有环酯的蒸气馏分和一个或多个含有环酯的液体馏分;

(b) 冷凝步骤(a)中获得的含有环酯的蒸气馏分以获得含有环酯的冷凝物;

(c) 对至少一部分步骤(b)中获得的含有环酯的冷凝物施以熔体结晶以获得含有提纯的环酯的料流和残余物料流;和

(d) 回收步骤(c)中获得的含有提纯的环酯的料流。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述环酯是丙交酯。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其中步骤(a)在蒸馏塔,优选多级蒸馏塔中进行。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中要在步骤(b)中冷凝的含有环酯的蒸气馏分经侧线从蒸馏塔中提取并引入到冷凝单元中。

5. 如权利要求 1-4 任一项所述的方法,其中所述含有环酯的冷凝物在步骤(b)中过度冷却至高于其凝固点 5 到 10°C,随后在步骤(c)中对其施以熔体结晶。

6. 如权利要求 3-5 任一项所述的方法,其中对步骤(a)中获得的含有环酯的液体馏分施以第一蒸发处理以获得第一含环酯蒸气料流和第一含环酯液体料流,并且其中要在步骤(b)中冷凝的含有环酯的蒸气馏分至少部分衍生自获自第一蒸发处理的第一含环酯蒸气料流。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中在所述第一蒸发处理中将水、乳酸或乙交酯和蒸气环酯与液体环酯、 α -羟基羧酸的低聚物或聚乙交酯低聚物以及其它杂质分离。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的方法,其中所述第一蒸发处理是降膜蒸发处理。

9. 如权利要求 6-8 任一项所述的方法,另外还包括以下步骤:

(e) 对至少一部分获自第一蒸发处理的含环酯液体料流施以第二蒸发处理以获得第二含环酯蒸气料流和第二含环酯液体料流;

(f) 对至少一部分步骤(e)中获得的第二含环酯蒸气料流施以冷凝处理以获得第三含环酯液体料流;和

(g) 对至少一部分步骤(f)中获得的第三含环酯液体料流施以步骤(a)和/或步骤(c)。

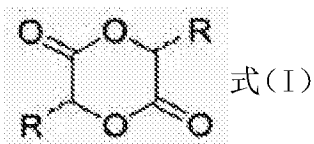
10. 如权利要求 9 所述的方法,其中在所述第二蒸发处理中将蒸气环酯与液体环酯、 α -羟基羧酸的低聚物和其它杂质分离。

11. 如权利要求 9 或 10 所述的方法,其中第二蒸气提取处理是刮膜蒸发处理。

12. 如权利要求 1-11 任一项所述的方法,其中将至少一部分步骤(c)中获得的残余物料流再循环至步骤(a)。

13. 如权利要求 1-12 任一项所述的方法,其中在步骤(c)中使用降膜结晶阶段或悬浮熔体结晶阶段与静态结晶阶段的组合。

14. 用于提纯含有式(I)的 α -羟基羧酸的环酯的料流的设备



其中各个 R 独立地代表氢或具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃,所述设备包括:

- 分离单元(2),其包含一个或多个入口(1)、一个或多个出口(3,4)和用于从所述分离单元(2)中提取一个或多个含环酯蒸气馏分的一个或多个侧线(8);
- 冷凝单元(9),包含与至少一个侧线(8)连通的入口,和一个或多个出口(10);和
- 熔体结晶单元(11),包含与冷凝单元(9)的至少一个出口(10)连通的入口,和一个或多个出口(12,13)。

15. 如权利要求 13 所述的设备,其中所述分离单元是蒸馏塔,优选多级蒸馏塔。

16. 如权利要求 13-15 任一项所述的设备,进一步包含第一蒸发单元(5),其包含一个或多个入口,所述入口的至少一个与分离单元(2)的至少一个出口(4)连通,和一个或多个出口(6,7),所述出口的至少一个与分离单元(2)的至少一个入口连通。

17. 如权利要求 16 所述的设备,其中所述第一蒸发单元是降膜蒸发单元。

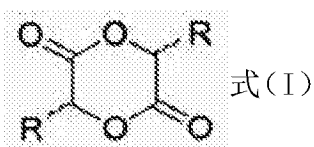
18. 如权利要求 16 或 17 所述的设备,包含第二蒸发单元(14),其包含一个或多个入口,所述入口的至少一个与第一蒸发单元(5)的至少一个出口(7)连通,和一个或多个出口(15,16);以及进一步的冷凝单元(17),其包含一个或多个入口,所述入口的至少一个与第二蒸发单元(14)的至少一个出口(16)连通,和一个或多个出口(18),所述出口的至少一个与熔体结晶单元(11)的入口连通。

19. 如权利要求 18 所述的设备,其中所述第二蒸发单元(14)是刮膜蒸发单元。

20. 如权利要求 19 所述的设备,其中所述第二蒸发单元(14)包含外部或内部冷凝器。

21. 如权利要求 13-20 任一项所述的设备,其中所述熔体结晶单元(11)的至少一个出口(13)与所述分离单元的至少一个入口连通。

22. 如权利要求 13-21 任一项所述的设备用于提纯含有式(I)的 α -羟基羧酸的环酯的料流的用途



其中各个 R 独立地代表氢或具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃。

用于提纯含有 α -羟基羧酸的环酯的料流的方法与设备

技术领域

[0001] 本发明涉及提纯含有 α -羟基羧酸的环酯的料流,特别是含有丙交酯的料流的方法。本发明进一步涉及用于提纯含有 α -羟基羧酸的环酯的料流的设备,其可用于本发明的方法。

[0002] 发明背景

由于对环境的关注与日俱增,可生物降解的聚合物在商业上作为传统和较低可降解性的合成聚合物如聚烯烃和聚氨酯的替代物日益受到关注。可生物降解聚合物在包装和纺织领域的应用因此稳步增长。因此,大量研究针对合成这些可生物降解材料。在各种可生物降解聚合物中,聚丙交酯(PLA)是最常使用和研究的一种。

[0003] PLA 是基于乳酸的脂族聚酯,乳酸通过糖和 / 或淀粉的发酵获得。PLA 因此衍生自可再生的植物并可以通过堆肥生物降解。

[0004] PLA 由丙交酯通过开环聚合来制备。作为乳酸的二聚环酯的丙交酯又可以转而通过将含水乳酸脱水以形成低聚物的混合物来形成,该混合物随后解聚以形成丙交酯。

[0005] 存在大量用于制备丙交酯的其它方法。在 US 5,900,491 中描述了一种方法,其中通过加成原甲酸甲酯由 DL-乳酸甲酯材料合成丙交酯。所述方法的目的在于提供含有少量杂质如水和酸组分的高纯度丙交酯。此外,在 US 4,835,293 中公开了通过在惰性气体的存在下加热相应的 α -羟基羧酸或其酯的聚合物或该 α -羟基羧酸或其酯的共聚物与热稳定的聚醚核来制备高纯环酯如丙交酯的方法,用该惰性气体从该反应将该环酯带至溶剂体系。

[0006] 该丙交酯本身可以具有三种类型的光学活性之一,取决于其是由结合形成二聚物的两个 L-乳酸分子、两个 D-乳酸分子还是由一个 L-乳酸分子与一个 D-乳酸分子组成。这三种类型的二聚物分别称为 L-丙交酯、D-丙交酯和内消旋丙交酯。

[0007] 为了制备高品质的 PLA,非常重要是使用高纯度的丙交酯。因此在发生开环聚合以制备高品质 PLA 之前需要将该丙交酯提纯至高程度。在实践中这意味着该丙交酯必须不含水以及杂质,如乳酸、乳酸低聚物、催化剂以及浅色和深色杂质,例如糖、营养素、蛋白质和氨基酸。

[0008] 多种丙交酯提纯方法是已知的,其通常包括一个或多个集成的蒸馏、冷凝(condensation)和结晶步骤。

[0009] 在本领域中已知的是,结晶工艺或方法通常可以以多个阶段进行,如降膜结晶、悬浮熔体结晶或静态结晶阶段。US 5,504,247 公开了用于提纯丙交酯的此类结晶方法。类似地,提纯设备可以包含不同类型的结晶子单元如降膜结晶、悬浮熔体结晶或静态结晶子单元。结晶器及其操作的附加信息公开在 Allan S. Myerson 的 Handbook of Industrial Crystallization, 第2版, 2002年1月9日由 Butterworth-Heinemann, Woburn 出版, MA ISBN: 978-0750670128 和 A. Mersmann 编辑的 Crystallization Technology Handbook, 第2版, 2001年由 Marcel Dekker, Basel 出版, ISBN: 0-8247-0528-9 中。

[0010] 在 US 5,521,278 中,描述了制造丙交酯的集成方法,其中含水乳酸在至少两个阶段中首先脱水以实现乳酸的缩聚并形成低聚物。形成的低聚物在解聚催化剂的存在下热裂

解以形成丙交酯蒸气。该丙交酯蒸气随后冷凝，冷凝物随后真空分馏，由此作为塔顶蒸气取出乳酸、水和丙交酯，而浓缩的丙交酯作为液体侧流移出，重质尾馏分以熔融液体形式去除。浓缩丙交酯的液体侧流随后施以熔体结晶以便将具有小于 6 毫当量 / 千克丙交酯的酸度电位的提纯丙交酯与具有至少 30 毫当量 / 千克的酸度电位的残余丙交酯分离。

[0011] 在 US 5, 357, 034 中，描述了丙交酯聚合方法，其包括以下步骤：(i) 将含水乳酸脱水并通过缩合来聚合乳酸；(ii) 将主要包含聚乳酸和少量水、乳酸、丙交酯以及乳酸的直链低聚物的平衡混合物加热并令其反应，并将聚乳酸解聚以形成丙交酯；(iii) 蒸馏出主要包含丙交酯、乳酸、乳酸的直链低聚物和水的水蒸气相；(iv) 在单独的单元操作中将步骤 (iii) 中获得的馏出物进一步分馏为粗丙交酯和馏出物相，该馏出物相除丙交酯之外还包含水、乳酸和直链低聚物，其任选再循环至步骤 (i)；以及 (v) 通过熔体结晶提纯步骤 (iv) 中获得的粗丙交酯；和 (vi) 本体或溶液聚合提纯的丙交酯。

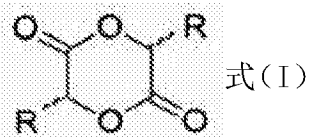
[0012] 但是，这些已知方法在获得的丙交酯的纯度以及冷凝 (condensation) 和结晶效率方面仍有改进的余地。

[0013] 因此，本发明的目的在于提供一种提纯 α -羟基羧酸的环酯的方法，其中尤其获得具有更高纯度和更浅颜色的丙交酯，并同时实现更有效的冷凝和熔体结晶。

[0014] 发明概述

现在已经发现，当从分离单元中经由侧线 (side draw) 提取含有 α -羟基羧酸的环酯的蒸气取代 α -羟基羧酸的环酯的液体料流并随后冷凝所述蒸气，之后对获得的冷凝物施以熔体结晶时，可以实现这一点。

[0015] 因此，本发明涉及提纯含有式 (I) 的 α -羟基羧酸的环酯的料流的方法



其中各个 R 独立地代表氢或具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃，包括以下步骤：

(a) 将含有该环酯的料流分离为一个或多个含有环酯的蒸气馏分和一个或多个含有环酯的液体馏分；

(b) 冷凝步骤 (a) 中获得的含有环酯的蒸气馏分以获得含有环酯的冷凝物；

(c) 对至少一部分步骤 (b) 中获得的含有环酯的冷凝物施以熔体结晶以获得含有提纯的环酯的料流和残余物料流；和

(d) 回收步骤 (c) 中获得的含有提纯的环酯的料流。

[0016] 即使经由侧线从蒸馏塔中提取丙交酯的液体料流并随后施以如 US 5, 521, 278 中所述的结晶步骤，本发明的方法与此类已知方法相比时仍然是非常有利的。

[0017] 本发明的方法非常有吸引力，因为其允许 (i) 在熔体结晶前更少的环酯热降解；(ii) 更有效的冷凝和熔体结晶步骤；以及 (iii) 制造具有更高纯度和变浅的颜色的环酯。

[0018] 发明详述

本发明提供提纯含有环酯的料流的方法。

[0019] 在本发明的待提纯环酯的式 (I) 中，R 代表氢或具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃。该脂族烃可以是直链或支链的烃。优选地，该 α -羟基羧酸的环酯是丙交酯或乙交酯，更优选丙交酯。在本发明的上下文中，术语“丙交酯”指的是 L-丙交酯、D-丙交酯和内消旋丙交酯

的任一种,以及其任意混合物。因此,要根据本发明获得的提纯的丙交酯可以包含 L- 丙交酯、D- 丙交酯、内消旋丙交酯和 / 或其任意混合物。

[0020] 根据本发明,含有丙交酯的料流的来源可以不同。例如,该料流可以来自于丙交酯生产、来自再循环的丙交酯或 PLA、或来自 PLA 的脱挥发分。在这方面,观察到由其制备 PLA 的丙交酯可以通过各种合成路线获得。待提纯的含有丙交酯的料流可以例如通过两步骤聚合 / 解聚法制备,其中,首先将来自进料源的乳酸聚合成相对低分子量的聚乳酸,该聚乳酸随后通常在催化剂的存在下加热以便将该低分子量聚乳酸解聚为丙交酯。该丙交酯通常将作为蒸气产物料流的组分回收,该料流还含有水和杂质如乳酸、乳酸低聚物、催化剂以及浅色和深色杂质。这些杂质必须从该蒸气产物料流中除去以获得具有高纯度和良好颜色的丙交酯。

[0021] 尽管本发明特别就丙交酯进行讨论,本领域技术人员将立即理解本发明还适用于其它环酯如乙交酯。还要理解的是,在乙交酯的情况下,挥发性杂质将包括羟基乙酸,而较不挥发的杂质将包括聚乙交酯低聚物。

[0022] 如上文所述,将按照本发明的方法提纯的含有丙交酯的料流可以包含 L- 丙交酯、D- 丙交酯、内消旋丙交酯及其混合物。

[0023] 合适地,步骤(a)在分离单元如蒸馏塔中进行。优选地,该蒸馏塔是多级蒸馏塔,更优选是精馏塔。该精馏塔可以是任何类型的已知精馏塔,如盘式塔或填充塔。优选地,该精馏塔是填充塔或盘式塔。当使用盘式塔时,该盘式塔合适地包含 6-30 的理论塔板(NTS)数,优选 10-16 的理论塔板数。

[0024] 步骤(a)中的分离合适地在 80-200°C、优选 80-180°C、更优选 100-160°C 的温度和 3-50 毫巴、优选 7-20 毫巴的压力下进行。

[0025] 步骤(a)中的分离合适地在 80-180°C 的温度和 3-50 毫巴的压力下进行。优选地,步骤(a)中的分离在 100-160°C 的温度和 7-20 毫巴的压力下进行。

[0026] 图 1 中描述了本发明的一个实施方案。

[0027] 在图 1 中,含有丙交酯的料流经由管线 1 进料至精馏塔 2。在精馏塔 2 中,对含有丙交酯的料流施以多步骤分馏过程,由此获得挥发性较高的组分如水、乳酸和挥发性较低的组分如液体丙交酯和乳酸低聚物。挥发性较高的组分经由管线 3 从精馏塔 2 中提取,而挥发性较低的组分将移动至该精馏塔的下部。在该精馏塔的下部中,含有丙交酯的液体馏分经由管线 4 提取,并将该液体馏分引入第一蒸发单元 5。在该第一蒸发单元中,对含有丙交酯的液体馏分施以第一蒸发处理以获得第一含丙交酯蒸发料流和第一含丙交酯液体料流。该第一含丙交酯蒸发料流经由管线 6 送入该精馏塔的下部,而第一含丙交酯液体料流经由管线 7 提取。在该精馏塔的下部中,该第一含丙交酯蒸发料流和含有丙交酯的液体馏分混合并蒸发以获得挥发性较高的组分和挥发性较低的组分。包含该挥发性较高的组分的含丙交酯蒸发馏分随后经由管线 8 提取并引入到冷凝单元 9 中。在冷凝单元 9 中获得的冷凝物随后经由管线 10 送入熔体结晶单元 11。在该熔体结晶单元 11 中获得含有提纯的丙交酯的料流和残余物料流。含有提纯的丙交酯的料流经由管线 12 回收,且残余物料流经由管线 13 从该熔体结晶单元 11 中提取。该残余物料流的一部分可以经由管线 14 再循环至该塔 2 的塔底部分,而该残余物料流的另一部分可以经由管线 15 引入到第一蒸发单元 5 中。

[0028] 在图 2 中,显示了本发明的一个优选实施方案。图 2 不同于图 1 之处在于,将第一

蒸发单元 5 中获得的第一含丙交酯液体料流送至第二蒸发单元 14, 其中对其施以第二蒸发处理。在该第二蒸发单元 14 中获得第二含丙交酯蒸发料流和第二含丙交酯液体料流。该第二含丙交酯液体料流经由管线 15 从第二蒸发单元 14 中提取, 并且该第二含丙交酯蒸发料流经由管线 16 送入到冷凝单元 17 中。在冷凝单元 17 中, 进行冷凝处理以获得第三含丙交酯液体料流。该第三含丙交酯液体料流经由管线 18 送入熔体结晶单元 11。该第三含丙交酯液体料流的一部分可以经由管线 19 再循环至塔 2 的塔底部分, 而该第三含丙交酯液体料流的另一部分可以经由管线 20 引入到第一蒸发单元 5 中。

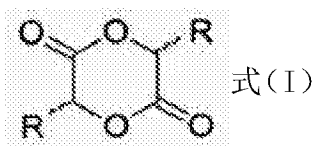
[0029] 待提纯的含有丙交酯的料流的挥发性较高的组分, 如水和乳酸, 将比挥发性较低的组分如液体丙交酯、乳酸低聚物和其它重质杂质更容易蒸发。因此, 该挥发性较高的组分, 包括蒸气丙交酯, 将在塔 2 中向上移动, 而挥发性较低的组分将向塔 2 的下部移动。该蒸气丙交酯随后将通过侧线 8 从塔 2 中提取。该塔的上部优选连接至冷凝单元, 在该冷凝单元中将各种挥发性较高的组分冷凝并随后进一步处理。

[0030] 在该塔的下部中, 主要由步骤(a)中获得的挥发性较低的组分组成的含有丙交酯的液体馏分合适地经由管线 4 从该塔 2 中提取并在第一蒸发单元 5 中施以第一蒸发处理以获得第一含丙交酯蒸气料流和第一含丙交酯液体料流。要在步骤(b)中冷凝的含丙交酯蒸气馏分至少部分衍生自获自第一蒸发处理的第一含丙交酯蒸气料流。优选地, 在该塔 2 的塔底部分中引入全部第一含丙交酯蒸气料流。在本发明的替代实施方案中, 至少部分第一含丙交酯蒸气料流绕过塔 2 并直接引入到管线 8 中, 随后在冷凝单元 9 中对其施以冷凝。这意味着要在步骤(b)中冷凝的含丙交酯蒸气馏分将至少部分由存在于该第一含丙交酯蒸气料流中的挥发性组分如水、乳酸和蒸气丙交酯组成。要在步骤(b)中冷凝的含丙交酯蒸气馏分通常还将含有衍生自与经由管线 6 在塔 2 的塔底部分中引入的第一含丙交酯蒸气料流一起混合并蒸发存在于该塔下部的含有丙交酯的液体馏分的挥发性组分。

[0031] 施以第一蒸发处理的含有丙交酯的液体馏分合适地从该塔的底部或其附近的位置经由管线 4 提取, 并送入第一蒸发单元 5, 在该单元中进行该第一蒸发处理。获自第一蒸发单元 5 的第一含丙交酯蒸气料流合适地经由管线 6 在高于从该塔中提取含丙交酯液体馏分的水平的水平处引入到该塔 2 中。向塔 2 中引入该第一含丙交酯蒸气料流能够实现有效地分离存在于该塔下部的挥发性较高和挥发性较低的组分。该挥发性较高的组分经由管线 8 从该塔 2 中提取并施以步骤(b)。

[0032] 在该第一蒸发处理中, 水、乳酸和蒸气丙交酯合适地与液体丙交酯、乳酸低聚物、催化剂以及浅色和深色杂质分离。

[0033] 本发明因此还涉及提纯含有式(I)的 α -羟基羧酸的环酯的料流的方法



其中各个 R 独立地代表氢或具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃, 包括以下步骤:

(a) 将含有该环酯的料流分离为一个或多个含有环酯的蒸气馏分和一个或多个含有环酯的液体馏分;

(a') 对步骤(a)中获得的含有环酯的液体馏分施以第一蒸发处理以获得第一含环酯蒸气料流和第一含环酯液体料流;

(b) 将步骤(a)中获得并至少部分衍生自步骤(a')中获得的第一含环酯蒸气料流的含有环酯的蒸气馏分冷凝以获得含有环酯的冷凝物;

(c) 对至少一部分步骤(b)中获得的含有环酯的冷凝物施以熔体结晶以获得含有提纯的环酯的料流和残余物料流;和

(d) 回收步骤(c)中获得的含有提纯的环酯的料流。

[0034] 本发明的第一蒸发处理优选在降膜蒸发单元中进行。该第一蒸发处理合适地在 80-200°C、优选 80-180°C、更优选 100-160°C 的温度和 3-50 毫巴、优选 7-20 毫巴的压力下进行。

[0035] 该第一蒸发处理合适地在 80-180°C 的温度和 3-50 毫巴的压力下进行。优选地,该第一蒸发处理合适地在 100-160°C 的温度和 7-20 毫巴的压力下进行。

[0036] 要在步骤(b)中冷凝的含丙交酯蒸气馏分合适地经由侧线从该蒸馏塔中提取并引入到冷凝单元中。

[0037] 优选地,该侧线连接到蒸馏塔的下部。

[0038] 获自该第一蒸发单元的第一含丙交酯液体料流可以适当地进一步加工或回收。例如,其可以再循环至其中制备待提纯的含有丙交酯的料流的低聚反应。

[0039] 其中在步骤(b)中进行冷凝的单元可以合适地为任何类型的冷凝单元。优选地,该冷凝单元是管壳式或板式热交换器,其中将借助冷却介质从含丙交酯蒸气馏分中移出能量。不可冷凝的气体可以合适地送至冷阱或真空泵。在该冷凝单元中,该冷凝物优选过度冷却至高于其凝固点 5 到 10°C,随后将其送至熔体结晶单元。

[0040] 步骤(b)中的冷凝还可以合适地至少部分在内部冷凝器中进行,所述内部冷凝器布置在塔 2 的下部。由此获得的冷凝物随后经由侧线 8 提取并送至步骤(c)。本领域技术人员将理解在替代实施方案中可以采用直接冷凝“内置泵循环(internal pump-around)”。在再一个实施方案中,要在步骤(b)中冷凝的含丙交酯蒸气馏分经由侧线 8 从该蒸馏塔中提取,并且冷凝器布置在侧线 8 附近,其能够冷凝该含丙交酯蒸气料流并随后将其送至步骤(c)。

[0041] 由于在步骤(b)中,在熔体结晶前对取代了含丙交酯液体料流的含丙交酯蒸气馏分施以冷凝步骤,由此获得的冷凝物将含有较少的重质乳酸低聚物、催化剂和浅色与深色杂质。合适地,要在步骤(b)中冷凝的含丙交酯蒸气馏分可以含有基于所述要在步骤(b)中冷凝的含丙交酯蒸气馏分总重量的 90-99.9 重量%、优选 95-99.5 重量%、更优选 97-99 重量%的 L-丙交酯。用 D-丙交酯可以获得相同的结果。合适地,要在步骤(b)中冷凝的含丙交酯蒸气馏分具有基于所述要在步骤(b)中冷凝的含丙交酯蒸气馏分总重量的 0-10 重量%、优选 0-5 重量%、更优选 0-1 重量%的内消旋丙交酯含量。

[0042] 步骤(b)中的冷凝合适地在 80-160°C、优选 100-150°C 的温度和 0.005-0.05 巴、优选 0.01-0.03 巴的压力下进行。

[0043] 步骤(b)中获得的至少部分含丙交酯冷凝物在步骤(c)中施以熔体结晶以获得含有提纯的丙交酯的料流和残余物料流。

[0044] 步骤(c)中获得的含有提纯的丙交酯的料流可以含有基于所述含有提纯的丙交酯的料流总重量的 98.0-99.98 重量%、优选 99.0-99.95 重量%的 L-丙交酯。用 D-丙交酯可以获得相同的结果。合适地,含有提纯的丙交酯的料流具有基于所述含有提纯的丙交酯的

料流总重量的 0-1 重量 %、优选 0-0.5 重量 % 的内消旋丙交酯含量。合适地,含有提纯的丙交酯的料流具有 0.1-30 毫当量 / 千克的残余酸度、优选 0.5-6 毫当量 / 千克的残余酸度。

[0045] 步骤(c) 合适地在具有冷表面的熔体结晶单元中进行。合适地,该熔体结晶以连续操作方式进行,或以使得该熔体结晶单元表现为伪连续单元的方式运行的批量操作方式进行。步骤(c)中的熔体结晶可以合适地在串联的一个或多个结晶单元中进行。根据本发明可以使用无需溶剂的任何类型的熔体结晶单元。可用于本发明的设备的熔体结晶子单元的合适的实例包括静态、降膜和悬浮熔体结晶子单元,并且可用于本发明的方法的熔体结晶阶段的合适的实例包括静态、降膜和悬浮熔体结晶阶段。在该设备的一个实施方案中,合适地使用降膜结晶子单元,并在该方法的一个实施方案中,合适地使用降膜结晶阶段。本领域技术人员将理解,不同类型的熔体结晶子单元的各种组合可用于本发明的设备,并且不同类型的熔体结晶阶段的各种组合可用于本发明的方法。在本发明的方法的其它实施方案中,使用降膜结晶阶段或悬浮熔体结晶阶段与静态结晶阶段的组合,能够获得高的丙交酯收率。本发明人已令人惊讶地发现,采用此类组合方法,可以将结晶阶段的数量减少一个或两个以获得与常规结晶方法相比相同的纯度,或者,采用相同的阶段数,该组合方法将制造更好的产品。合适地,步骤(c)中的熔体结晶保持在结晶凝固温度范围内并充分低于丙交酯的沸点。

[0046] 由于在要回收的丙交酯晶体中混入较少的杂质,本发明的方法建立了改善的晶体生长动力学。杂质将在熔体结晶单元中停留在液相(母液)中,并且一旦晶体生长完成将借助残余物料流去除。

[0047] 步骤(c)中获得的残余物料流优选至少部分再循环到步骤(a)中。优选地,步骤(c)中获得的全部残余物料流再循环到步骤(a)中。

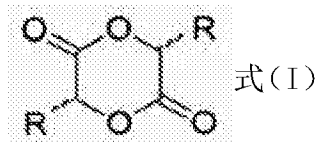
[0048] 在本发明的一个特别有吸引力的实施方案中,本发明的方法还包括以下步骤:

(e) 对至少一部分获自第一蒸发处理的含环酯液体料流施以第二蒸发处理以获得第二含环酯蒸气料流和第二含环酯液体料流;

(f) 对至少一部分步骤(e)中获得的第二含环酯蒸气料流施以冷凝处理以获得第三含环酯液体料流;和

(g) 对至少一部分步骤(f)中获得的第三含环酯液体料流施以步骤(a)和/或步骤(c)。

[0049] 因此,本发明还涉及提纯含有式(I)的 α -羟基羧酸的环酯的料流的方法



其中各个 R 独立地代表氢或具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃,包括以下步骤:

(i) 将含有环酯的料流分离为一个或多个含有环酯的蒸气馏分和一个或多个含有环酯的液体馏分;

(ii) 对步骤(i)中获得的含有环酯的液体馏分施以第一蒸发处理以获得第一含环酯蒸气料流和第一含环酯液体料流。

[0050] (iii) 将步骤(i)中获得的并至少部分衍生自步骤(ii)中获得的第一含环酯蒸气料流的含有环酯的蒸气馏分冷凝以获得含有环酯的冷凝物;

(iv) 对至少一部分步骤(iii)中获得的含有环酯的冷凝物施以熔体结晶以获得含有提

纯的环酯的料流和残余物料流；

(v) 回收步骤(iv)中获得的含有提纯的环酯的料流。

[0051] (vi) 对至少一部分获自第一蒸发处理的含环酯液体料流施以第二蒸发处理以获得第二含环酯蒸气料流和第二含环酯液体料流；

(vii) 对至少一部分步骤(vi)中获得的第二含环酯蒸气料流施以冷凝处理以获得第三含环酯液体料流；和

(viii) 对至少一部分步骤(vii)中获得的第三含环酯液体料流施以步骤(i)和/或步骤(iv)。

[0052] 步骤(iv)中获得的残余物料流优选至少部分再循环到步骤(i)。优选地,将其全部再循环到步骤(i)。

[0053] 优选地,式(I)的环酯是丙交酯。

[0054] 在一个优选实施方案中,将步骤(ii)中获得的第一含丙交酯液体料流送入气体分离器,随后对其施以第二蒸发处理。在该气体分离器中,挥发性较高的组分如水、空气、乳酸和蒸发的丙交酯(溶解的气体)与第一含丙交酯液体料流分离。随后在步骤(e)或步骤(vi)中对由此获得的第一含丙交酯液体料流施以第二蒸发处理。合适地,在步骤(vii)中还对在气体分离器中与第一含丙交酯液体料流分离的挥发性较高的组分施以该冷凝处理。

[0055] 这样的气体分离器合适地在 80-200°C、优选 80-180°C、更优选 100-160°C 的温度和 3-50 毫巴、优选 7-20 毫巴的压力下运行。

[0056] 该气体分离器合适地在 80-180°C 的温度和 3-50 毫巴的压力下运行。优选地,该气体分离器在 100-160°C 的温度和 7-20 毫巴的压力下运行。

[0057] 在该第二蒸发处理中,蒸发的丙交酯合适地与液体丙交酯、乳酸低聚物和杂质分离。

[0058] 优选地,本发明的第二蒸汽提取处理是刮膜(wiped film)蒸发处理。其中进行刮膜蒸发处理的刮膜蒸发单元优选是包含外部或内部冷凝器的刮膜蒸发单元。

[0059] 步骤(e)或步骤(vi)中的第二蒸发处理合适地在 80-200°C、优选 100-180°C、更优选 100-160°C 的温度和 3-50 毫巴、优选 7-20 毫巴的压力下进行。

[0060] 该第二蒸发处理合适地在 80-180°C 的温度和 3-50 毫巴的压力下进行。优选地,该第二蒸发处理在 100-160°C 的温度和 7-20 毫巴的压力下进行。

[0061] 步骤(vi)中获得的第二含丙交酯液体料流可以进一步处理。合适地,在对其进行进一步处理之前,首先将步骤(vi)中获得的第二含丙交酯液体料流送至接收罐。至少一部分接收罐中包含的第二含丙交酯液体料流可以再循环到步骤(vi),优选与加入的料流一起。该第二含丙交酯液体料流的剩余部分将从接收罐中提取并可以进一步处理。

[0062] 合适地,在对其至少一部分施以步骤(i)或步骤(iv)之前,将第三含丙交酯液体料流送至接收罐。

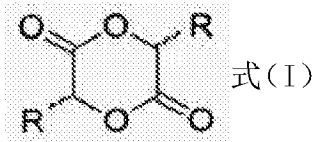
[0063] 按照本发明,高纯度的含丙交酯料流可以在步骤(d)或步骤(v)中回收。该回收的含有丙交酯的料流基于含有提纯的丙交酯的料流的总重量的 90-99.9 重量%、优选 95-99.5 重量%、更优选 97-99 重量%的 L-丙交酯。用 D-丙交酯可以获得相同的结果。该内消旋丙交酯含量合适地为基于含有提纯的丙交酯的料流总重量的 0-1 重量%、优选 0-0.5 重量%。合适地,要回收的含有提纯丙交酯的料流将具有基于含有提纯的丙交酯的料流总重量的

0-100 ppm、优选 0-50 ppm 的水含量。合适地，提纯的丙交酯料流具有 0.1-30 毫当量 / 千克的残余酸度、优选 0.5-6 毫当量 / 千克的残余酸度。

[0064] 要在步骤(d)或步骤(v)中回收的含有提纯的丙交酯的料流将表现出近乎透明的外观。在一个实施方案中，提纯的丙交酯具有小于或等于 5、优选小于或等于 1、更优选小于或等于 0 的根据 ASTM E-313-98 的黄度指数。

[0065] 本发明还提供了一种设备，其中可以合适地进行本发明的提纯方法。

[0066] 因此，本发明还涉及用于提纯含有式(I)的 α -羟基羧酸的环酯的料流的设备



其中各个 R 独立地代表氢或具有 1 至 6 个碳原子的脂族烃，该设备包含：

- 分离单元(2)，其包含一个或多个入口(1)、一个或多个出口(3,4)和用于从该分离单元(2)中提取一个或多个含丙交酯蒸发馏分的一个或多个侧线(8)；
- 冷凝单元(9)，包含与至少一个侧线(8)连通的入口，和一个或多个出口(10)；和
- 熔体结晶单元(11)，包含与冷凝单元(9)的至少一个出口(10)连通的入口，和一个或多个出口(12,13)。

[0067] 该分离单元可以合适地是前文所述的任何蒸馏塔。优选地，该分离单元是多级蒸馏塔，更优选为精馏塔。

[0068] 优选地，本发明的设备进一步包含第一蒸发单元，其包含一个或多个入口(所述入口的至少一个与分离单元的至少一个出口连通)，和一个或多个出口(所述出口的至少一个与分离单元的至少一个入口连通)。

[0069] 该第一分离单元可以合适地为强制循环蒸发器、板式蒸发器、刮膜蒸发器、循环蒸发器、流化床蒸发器、降膜蒸发器、逆流-滴流蒸发器、搅拌式蒸发器、刮膜蒸发器、热虹吸和螺旋管式蒸发器。

[0070] 优选地，该第一蒸发单元是降膜蒸发单元。

[0071] 优选地，本发明的设备进一步包含第二蒸发单元，其包含一个或多个入口(所述入口的至少一个与第一蒸发单元的至少一个出口连通)，和一个或多个出口；以及进一步的冷凝单元，其包含一个或多个入口(所述入口的至少一个与第二蒸气提取单元的至少一个出口连通)和一个或多个出口(所述出口的至少一个与熔体结晶单元的入口连通)。

[0072] 合适地，该第二蒸发单元可以是强制循环蒸发器、板式蒸发器、循环蒸发器、流化床蒸发器、降膜蒸发器、逆流-滴流蒸发器、搅拌式蒸发器、刮膜蒸发器、热虹吸和螺旋管式蒸发器。

[0073] 优选地，该第二蒸发单元是刮膜蒸发单元，更优选是包含外部或内部冷凝器的刮膜蒸发单元。

[0074] 优选地，该熔体结晶单元的至少一个出口与该分离单元的至少一个入口连通。

[0075] 借助以下非限制性实例进一步阐述本发明。

实施例

[0076] 分析方法

在实施例 1 和 2 中,通过气相色谱法测定乳酸、内消旋丙交酯、L-丙交酯、杂质、L2A 和低聚物的含量。

[0077] 在乙腈中制备样品,并且在注入前需要甲硅烷基化步骤。

[0078] 通过 Karl Fischer 法确定水含量。

[0079] 使用甲醇钠作为滴定剂、酚红作为指示剂和丙酮作为溶剂通过比色滴定法来测定残余酸度。

[0080] 对本实施例而言,黄度指数是由分光光度计数据计算的数字,描述了测试样品从无色向黄色的颜色变化。根据 ASTM 方法,存在白度和黄度的定义。ASTM E-313-98 黄度指数用于测定样品颜色偏离理想白色的程度。在本发明的情况下,在 BYK spectro-guide sphere gloss S 6836 上测量黄度指数。

[0081] **实施例 1**

提纯单元

该提纯设备包括装填有总高度为 2.7 米的规整填料 ROMBOPAK S6M 的精馏塔。该填料是金属片填料,其根据 European Federation of Chemical Engineering 采用建议的测试混合物获得每米 3.5 的理论塔板数。

[0082] 本发明的方法中使用的精馏塔由以下构成:

装有允许全回流位置的回流系统的顶部段,在该顶部与粗丙交酯料流注入点之间具有 1.0 米的规整填料,

在注入点到侧抽取管线之间并具有 1.3 米规整填料的的中间段,和
具有 0.4 米规整填料的底部段。

[0083] 该底部段装有再沸系统,其专用于通过穿过包含降膜蒸发器的蒸发段来转化被抽取进入含气态丙交酯料流中的粗丙交酯的液体料流;由此回收的蒸气相可以重新注入到该精馏塔中,而液相穿过第二降膜蒸发器,或直接重新注入到低聚单元。

[0084] 将从侧线提取的蒸气含丙交酯料流送入冷凝器并随后最终送入熔体结晶单元。

[0085] 提纯操作

以 6.61 千克 / 小时的速率在 114°C 的温度下将粗丙交酯料流(其组成在表 1 中给出)注入该精馏塔并施以蒸馏条件。

[0086] 从该塔顶部移出 0.19 千克 / 小时的馏出物,其组成在表 2 中给出。

表 1		表 2	
乳酸:	0.87%	乳酸:	24.96%
内消旋丙交酯:	2.89%	内消旋丙交酯:	20.67%
L-丙交酯:	88.28%	L-丙交酯:	42.32%
杂质:	0.51%	杂质:	8.48%
L2A:	2.07%	L2A:	2.47%
低聚物:	5.38%	低聚物:	1.10%
黄度指数:	14.2	黄度指数:	10.0

[0087] 术语 L2A 指的是直链乳酸二聚物。

[0088] 塔底产物从第一蒸发单元(7)的底部以 2.32 千克 / 小时的速率并在 151°C 的温度下提取。

[0089] 从精馏塔侧线以 4.10 千克/小时的速率并在 133℃ 的温度下提取的气态丙交酯料流随后直接注入到冷凝器中。作为冷凝物从该冷凝器中回收的产物的组成在表 3 中给出。

乳酸:	0%
内消旋丙交酯:	2.5%
L-丙交酯:	97.27%
杂质:	0%
L2A:	0.23%
低聚物:	0%
水:	214 ppm
残余酸度:	33.2 毫当量/千克
黄度指数:	负 1.2 (-1.2)

[0090] 将从该冷凝器回收的丙交酯料流直接送入该熔体结晶单元。

[0091] 所用结晶器是降膜结晶器,装有一个工业规模的管式结晶器元件。连续进行三个降膜提纯阶段,来自各阶段的样品分析表明实际上两个阶段足以获得具有所需纯度的产物。在降膜结晶器和/或静态结晶器中对从该熔体结晶单元提取的残余物料流施以汽提阶段。

[0092] 在两个提纯阶段后,回收了含丙交酯产物,其包含 99.83% 的 L-丙交酯、0.14% 的内消旋丙交酯、0.03% 的乳酸,不包含杂质和 L2A,但是仅包含 28.3 ppm 的水,且残余酸度为 1.43 毫当量/千克。

[0093] 由此回收的产物的黄度指数为负 2.7 (-2.7)。该产物方便地用于聚合为 PLA。此外,由此提纯的获得的丙交酯具有良好的着色以及非常低的水含量。

[0094] 实施例 2

已经在与实施例 1 中所述相同的操作条件下在相同的精馏填充塔上使用和处理与实施例 1 相同的粗丙交酯料流,除了不同地处理塔底产物。

[0095] 由此,将第一蒸发单元(7)之后回收的液体丙交酯料流送至第二蒸发单元(14),将由所述第二蒸发单元(其由刮膜蒸发器构成)回收的气态丙交酯料流送至冷凝器(17)。

[0096] 所述冷凝器(17)后的冷凝物产物由 95.83% 的 L-LD 构成,并且离开所述冷凝器的冷凝物流速为 0.35 千克/小时。

[0097] 在其它方面,此类操作在收率方面超出了在没有所述第二蒸发单元的情况下操作的实施例 1 的收率 8.41% 的增益。

[0098] 将该含丙交酯产物与来自冷凝器侧线(9)并具有如实施例 1 中所述组成的含丙交酯料流一起送至熔体结晶单元(11)。

[0099] 在结晶单元(11)中,在降膜结晶子单元中进行四个阶段(包括汽提阶段),并且在静态结晶子单元中进行一个阶段。在两种含丙交酯料流在熔体结晶下的提纯后,在两个提纯阶段后回收最终的含丙交酯产物,其包含 99.82% 的 L-丙交酯、0.14% 的内消旋丙交酯、0.04% 的乳酸,不含杂质和 L2A,但是仅包含 30.2 ppm 的水,并且残余酸度为 1.49 毫当量/千克。

[0100] 由此回收的产品的黄度指数为负 2.6 (-2.6)。

[0101] 该产品方便地用于聚合成 PLA。

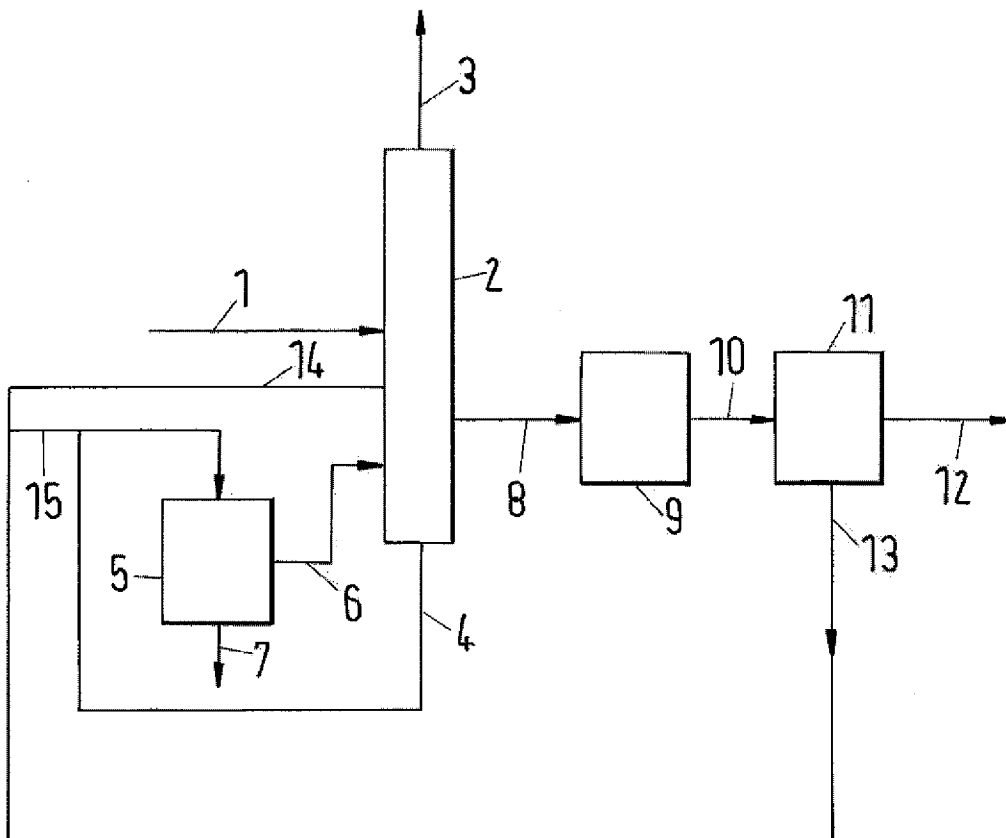


图 1

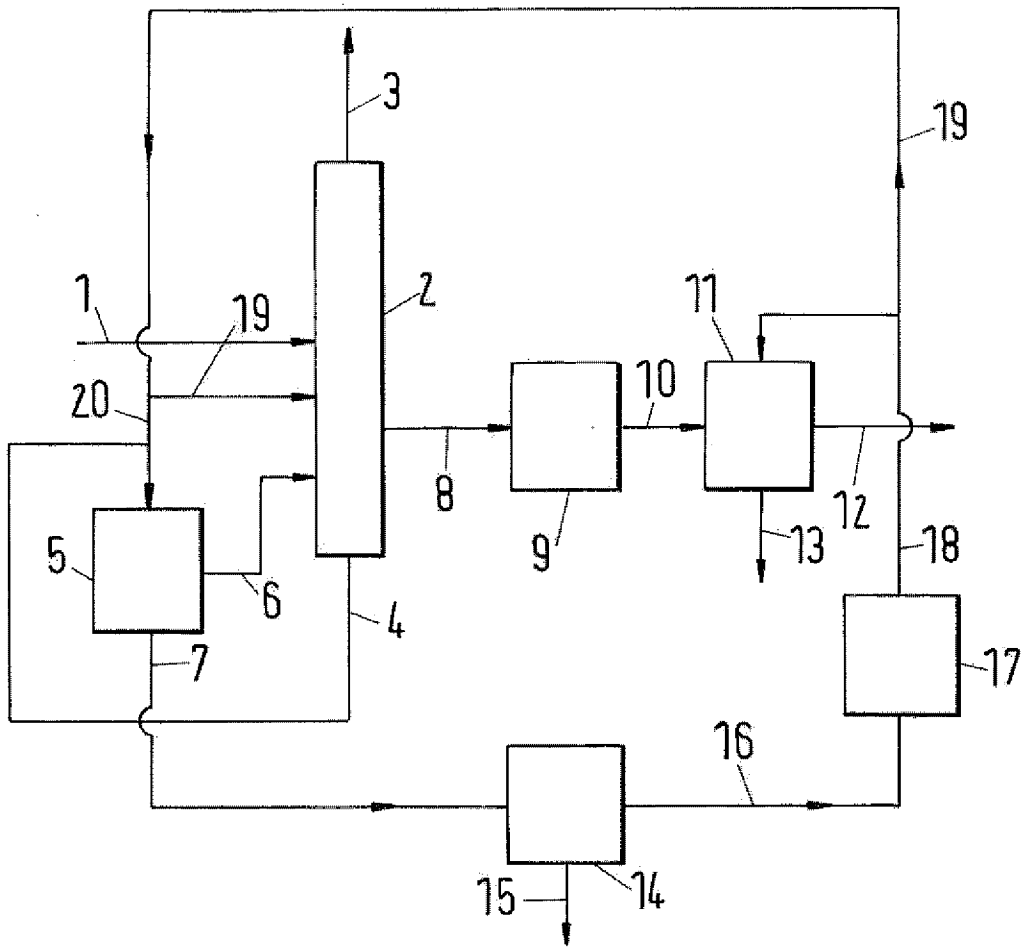


图 2