

Библиографический список:

1. Балов А., Ашпина О. Мировой рынок биополимеров // The Chemical Journal. – 2012. – №3 – С.48-53.
2. Биотехнология органических кислот и белковых препаратов: учебное пособие / Е.И. Муратова, О.В. Зюзина, О.Б. Шуняева. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 80 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0655-4.
3. Method for producing lactic acid ester: пат. US7696375; C07C69/66. Shigeru Kuro-miya; Osamu Saotome; Ikuo Yamaguchi. – Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha. – опубл. 2010.04.13.

УДК 661.733.2

Д.С. Отюская, Д.С. Хлопов, И.А. Коноплев, Р.А.Козловский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОМЕРА БУТИЛОВОГО ЭФИРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В РЕАКТОРАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Процесс получения L-лактида из бутиллактата состоит из двух стадий. В данной работе были найдены оптимальные условия для второй стадии – деполимеризации олигомеров бутиллактата. Процесс деполимеризации проводился в трех разных типах реакторов, было определено влияние температуры и остаточного давления на выход побочного продукта – мезо-лактида и на производительность реактора. По полученным результатам был выбран наилучший реактор процесса деполимеризации и подобраны оптимальные условия его работы.

The process of producing L-Lactide from butyl lactate consists of two stages. In present work optimal conditions for the second stage-depolymerisation of oligomers of butyl lactate were found. Depolymerisation experiments were performed in three types of reactors, the influence of temperature and residual pressure on the yield of by-product - meso-lactide and on productivity of reactor was determined. According to the obtained results, the best type of reactor as well as the optimal conditions for the depolymerisation stage was chosen.

Одной из важнейших проблем, с которой столкнулась мировая цивилизация в конце 20-го века, явилась проблема загрязнения окружающей среды отходами полимерных материалов. В настоящее время, по мнению специалистов, радикальным решением проблемы “полимерного мусора”, является создание и освоение производства широкой гаммы биоразлагаемых полимеров, которые сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления (эксплуатации), после чего, попадая в окружающую среду, претерпевают физико-химические и биологические превращения с образованием углекислого газа и воды. Одним из таких полимеров является полимолочная кислота. Обладая такими важными свойствами как термостабильность, прозрачность и механическая прочность, полимолочная кислота находит широкое применение в области производства упаковочных материалов и биомедицине [1].

Основным способом производства полимолочной кислоты является полимеризация лактида с раскрытием цикла [2]. Лактид является циклическим диэфиром молочной кислоты, сырьем для производства которого является молочная кислота и ее производные – сложные эфиры. В нашей работе сырьем для получения лактида был выбран бутиловый эфир молочной кислоты. Использование в качестве сырья сложных эфиров молочной кислоты увеличивает общее время протекания процесса получения лактида, однако процедура очистки продукта при этом значительно упрощается [3-5].

Процесс производства лактида включает в себя 2 стадии – олигомеризация бутиллактата и последующая деполимеризация полученных олигомеров.

Оптимизация процесса деполимеризации олигомера бутилового эфира молочной кислоты проводилась по трем основным параметрам – выход L-лактида, выход мезо-лактида и производительность реактора по целевому продукту.

Влияние температуры.

В данной серии экспериментов при различных температурах было исследовано влияние температуры на выход L-лактида и удельную производительность реактора процесса деполимеризации олигомера бутилового эфира молочной кислоты для трех различных типов реакторов. Диапазон исследуемых температур 210-230°C. Согласно полученным результатам оптимальные температурами для каждого типа реактора являются соответственно: 220°C для периодического роторно-пленочного испарителя, 225°C - для периодического реактора с мешалкой, 230°C – для непрерывного роторно-пленочного испарителя.

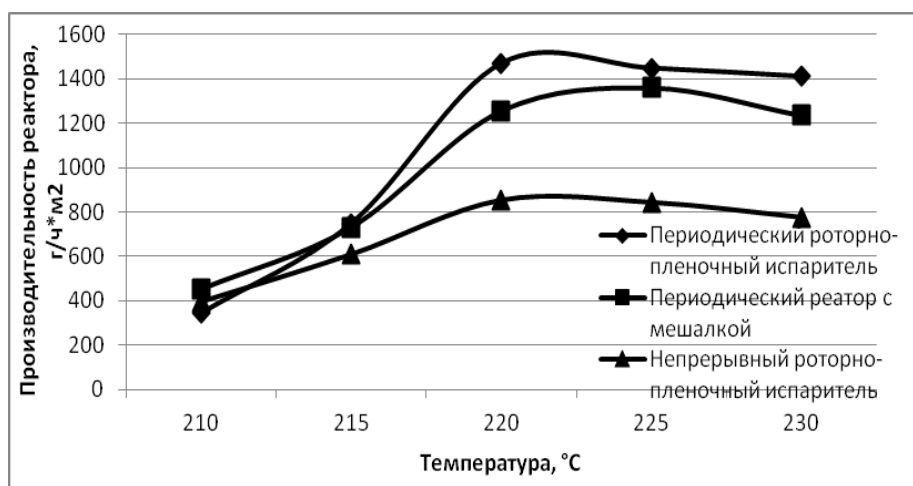


Рис. 1. Зависимость производительности реактора по L-лактиду от температуры для разных типов реакторов

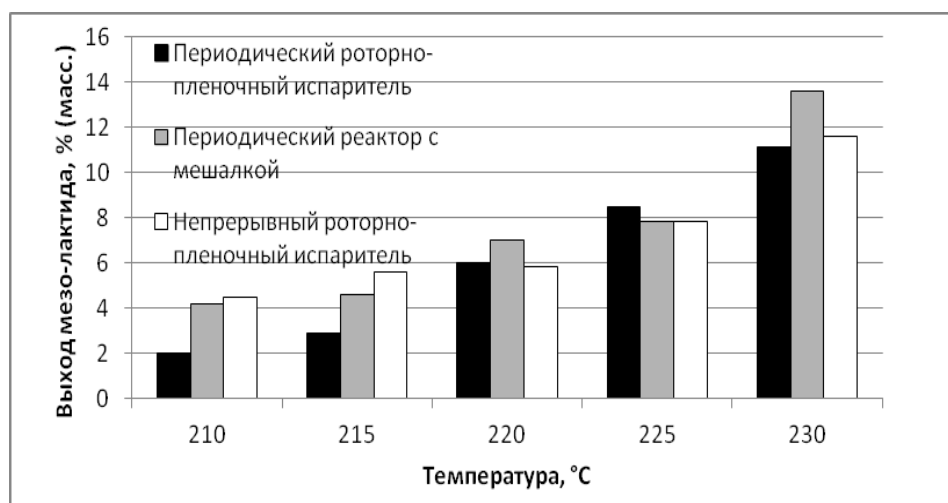


Рис. 2. Зависимость выхода мезо-лактида от температуры для разных типов реакторов

Лучший выход L-лактида был достигнут в периодическом роторно-пленочном испарителе. Из полученных данных очевидно, что при одном и том же давлении производительность периодического реактора смешения ниже, чем

производительность роторно-пленочного испарителя. Такое преимущество РПИ по сравнению с реактором смешения может быть объяснено тем, что за счет достаточно быстрого вращения колбы-реактора РПИ реальная обогреваемая поверхность в реакторе значительно выше, а сам олигомер распределен по этой поверхности в виде пленки, что облегчает удаление целевого продукта из зоны реакции. Кроме того, наибольший выход побочного продукта – мезо-лактида, наблюдается в реакторе смешения.

Влияние остаточного давления.

Процесс проводили при оптимальной температуре, выбранной для каждого типа реактора, варьируя при этом остаточное давление в реакторе. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что наибольшая производительность достигается в непрерывной роторно-пленочном испарителе при температуре 230°C и остаточном давлении 5 мм рт. ст.

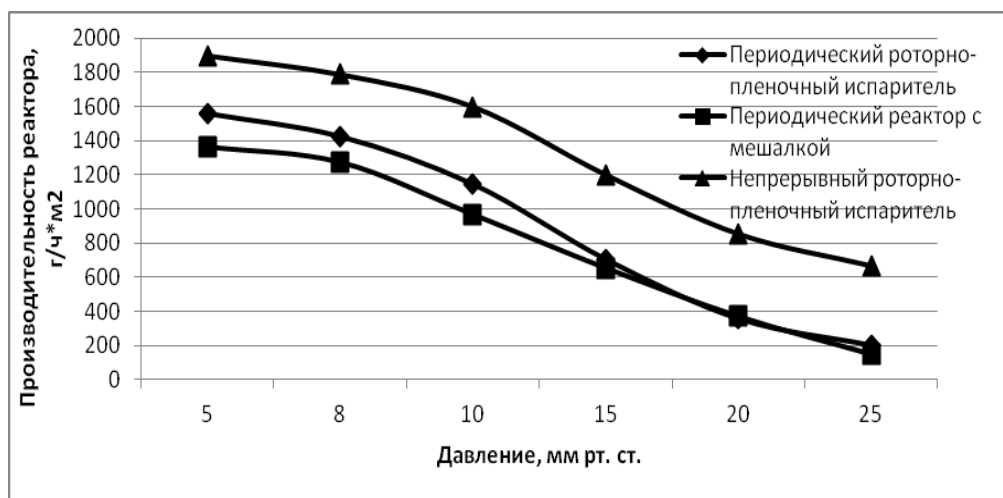


Рис. 3. Влияние остаточного давления на производительность реактора

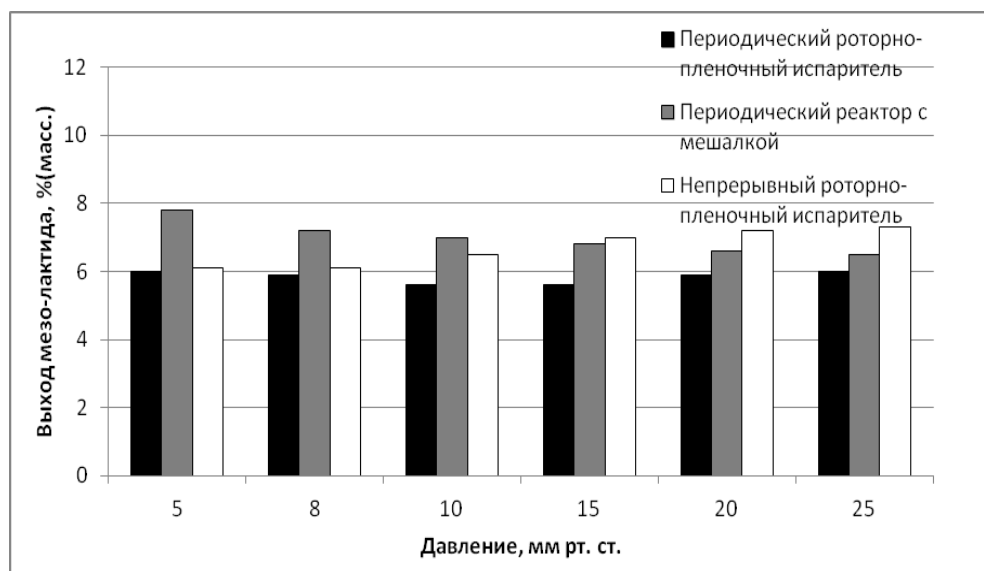


Рис. 4. Влияние остаточного давления на выход мезо-лактида

В ходе работы были апробированы 3 типа установок для получения лактида (реактор смешения периодического действия, роторно-пленочный испаритель периодического действия, роторно-пленочный испаритель непрерывного действия). Найдены оптимальные параметры синтеза лактида.

Библиографический список

1. Shoemaker, S. Advanced Biocatalytic Processing of Heterogeneous Lignocellulosic Feedstocks to a Platform Chemical Intermediate (Lactic acid Ester). University of California, 2004; pp 67.
2. K. Madhavan Nampoothiri, Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappy John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresour. Technol.101 (2010) 8493-8501.
3. Patrick, G.; Stanley, H. E.; Jeffrey, K.; Matthew, I.; Richard, B.; Ronald, B. Continuous Process for the Manufacture of Lactide and Lactide Polymers. US 6326458, 2001.
4. Hitomi, O.; Masahiro, I.; Seji, S.; Jidosha, T.; Kaisha, K. Process for Producing Lactide and Process for Producing Polylactic Acid from Fermented Lactic Acid Employed as Starting Material. US 6569989, 2002.
5. Hideji, K.; Yasushi, H.; Masahiro, K. Production of Lactide. JP 10036366, 1998.

УДК 66.011

Д.О.Чернышев, А.В. Суслов, М.А. Вилинская

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

ДЕГИДРАТАЦИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ДО АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Исследована каталитическая активность кремний-фосфатно-кальциевых катализаторов в процессе газофазной дегидратации метиллактата в акриловую кислоту. Получены зависимости активности каталитических систем различного состава от температуры процесса и состава исходной смеси, подаваемой в реактор. Предложены возможные пути образования побочных продуктов.

In this work the catalytic activity of calcium phosphate in the dehydration of methyl lactate to acrylic acid was studied. The relationships between the activity of catalytic systems and the temperature of the process, composition of catalyst were obtained. The possible reaction pathways for the formation of byproducts were suggested.

Известно, что значительное количество нефтехимической продукции может быть получено из возобновляемых источников, например, из биомассы растительного и животного происхождения. В частности, для получения акриловой кислоты, в качестве исходного сырья может быть использована молочная кислота или её сложные эфиры, которые, в свою очередь, традиционно получают путем микробиологического синтеза углеводного сырья. Не так давно, группа исследователей из Китая опубликовала свои результаты по газофазной дегидратации метиллактата в акриловую кислоту, в которой процесс дегидратации осуществляли в присутствии кремний-фосфатно-кальциевых катализаторов: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [1]. Процесс осуществляли в трубчатом реакторе, в котором был размещен исследуемый образец катализатора: 2 мл (1.3 г). На вход реактора дозировали смесь, содержащую, %об.: МЛ – 9.2; H_2O – 53.8; N_2 – остальное. Максимальная селективность по акриловой кислоте (70.9%) наблюдалась при 350°C в присутствии катализатора $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{SiO}_2$ (80/20%масс.) при подаче в реактор смеси газообразной смеси, содержащей метиллактат и воду (МЛ: H_2O =50/50%масс.) и времени контакта 8.9 с. Максимальная производительность (0.102 гАК/г кат*ч) была получена на этом же образце при температуре 390°C при селективности 64.5%.

Нашей научной группой из РХТУ им. Д.И.Менделеева (кафедра ТОО и НХС), занимающейся разработкой каталитических систем для процессов дегидратации