



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116425713 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 14

(21) 申请号 202310226685.0

(22) 申请日 2023.03.10

(71) 申请人 江苏科富恺机械设备有限公司
地址 226200 江苏省南通市启东高新技术
产业开发区江滨路

(72) 发明人 王翀 税欣 郭一鹏 敖平

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理
有限公司 51214
专利代理师 刘世权

(51) Int. Cl.
C07D 319/12 (2006.01)

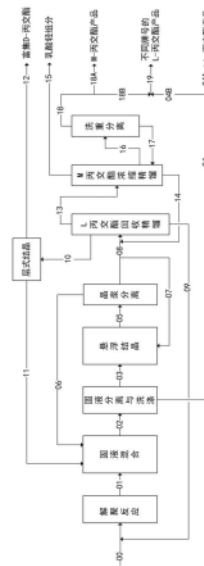
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

一种从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,涉及合成产物分离提纯技术领域,该分离方法包括解聚、悬浮结晶、固液分离与洗涤、L-丙交酯回收精馏及M-丙交酯浓缩精馏处理过程。首先将低聚工序的乳酸低聚物先经过解聚反应得到粗丙交酯,然后经过悬浮结晶、固液混合、固液分离与洗涤提纯得到L-丙交酯产品,再经过精馏得到M-丙交酯产品,同时对系统的物料进行充分回收利用。本发明设计合理,可连续化分离出高质量纯度、高光学纯度、低游离酸值的丙交酯及异构体,并显著降低整个丙交酯制备工序的副反应、能耗及生产成本。



1. 一种从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1、将乳酸低聚物经解聚反应过程后得到粗丙交酯;

S2、将步骤S1中得到的粗丙交酯经过固液混合、固液分离及洗涤过程后,得到L-丙交酯产品和滤液,滤液再经过悬浮结晶及晶浆分离过程后得到固相物料和母液,固相物料返回到固液混合过程,母液一部分返回悬浮结晶过程,另一部分进入下一步L-丙交酯回收精馏处理;

S3、将步骤S2中得到的母液部分经L-丙交酯回收精馏处理后,得到低聚物重组分、L-丙交酯的回收物料及M-丙交酯的较轻组分;低聚物重组分返回至步骤S1中的解聚反应过程;

S4、将步骤S3中得到的L-丙交酯的回收物料经层式结晶处理过程后,得到排出系统外的富集D-丙交酯,以及去除富集D-丙交酯并提浓后的浓缩L-丙交酯回收物料,浓缩L-丙交酯回收物返回至步骤S2中的固液混合过程;

S5、将步骤S3中得到的M-丙交酯的较轻组分经M-丙交酯浓缩精馏过程后,得到排出系统外的乳酸轻组分、L-丙交酯物料以及M-丙交酯的浓缩物料;L-丙交酯物料返回至步骤S3中L-丙交酯回收精馏处理过程,M-丙交酯的浓缩物料侧向进入洗重分离过程后,得到塔釜排出的物料及塔顶收集的M-丙交酯产品,塔釜排出的物料返回至M-丙交酯浓缩精馏过程;

S6、将步骤S2中得到的L-丙交酯产品与步骤S5中得到的M-丙交酯产品按不同比例配置,得到供下游聚合生产各种不同牌号聚乳酸的丙交酯产品。

2. 根据权利要求1所述的从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,其特征在于,步骤S1中的乳酸低聚物与步骤S3中的低聚物重组分一并进入解聚反应精馏塔中进行解聚反应得到粗丙交酯,该过程中操作温度和操作压力分别控制在180~220℃和0.1~5mbarA,保持停留时间控制在2~4h。

3. 根据权利要求1或2所述的从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,其特征在于,所述粗丙交酯包括按质量百分比的如下组分:乳酸0.5~2.5wt%、L-丙交酯86.0~95.0wt%、M-丙交酯2.0~6.0wt%、D-丙交酯0.1~0.6wt%及重组分2.0~5.0wt%。

4. 根据权利要求1所述的从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,其特征在于,步骤S2中,粗丙交酯与来自晶浆分离过程的固相物料在混合罐中混合得到混合物料,控制混合罐的温度为88~96℃,该混合物料连续送至洗涤塔,洗涤塔循环管路的压力控制在最大6公斤逆流洗涤晶床,并产出 $\geq 99.5\text{wt}\%$ 、酸值为 $\leq 3.1\text{meq/kg}$ 的L-丙交酯产品,并通过活塞的滤网排出85~92wt%的滤液,滤液与离心机的母液一并进入悬浮结晶器得到晶浆物料,控制悬浮结晶器内的物料温度和夹套的温度分别为55~70℃和47~62℃,然后此晶浆物料通过离心机实现晶浆分离,固相物料送到混合罐,质量分数为50~76wt%的滤液一部分返回悬浮结晶器,一部分送至L-丙交酯回收精馏塔。

5. 根据权利要求1所述的从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,其特征在于,步骤S3中,母液与M-丙交酯浓缩塔釜排出的L-丙交酯物料一并进入L-丙交酯回收精馏塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在135~160℃和0.1~5mbarA,塔釜排出含40~70wt%低聚物重组分返回至解聚反应精馏塔,侧线采出含85~95wt%L-丙交酯的回收物料,塔顶收集到含60~70wt%M-丙交酯的较轻组分。

6. 根据权利要求1所述的从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,其特征在于,步骤S4中,回收的L-丙交酯物料在静态结晶器中分离操作180~300min,由98℃降到60~70℃,析晶

0.5~2h后排出含65~75wt%L-丙交酯的富集D-丙交酯作为残液排出系统外;随后将静态结晶器换热板上结出的晶层全部熔化得到的含90~95wt%的浓缩L-丙交酯回收物返回至混合罐中。

7.根据权利要求6所述的从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,其特征在于,富集D-丙交酯的残液与浓缩L-丙交酯回收物的流量之比为1:3~6。

8.根据权利要求1所述的从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,其特征在于,步骤S5中,含60~70wt%M-丙交酯的M-丙交酯的较轻组分进入M-丙交酯浓缩精馏塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在130~150℃和1~10mbarA,塔釜排出含55~70wt%L-丙交酯的L-丙交酯物料返回至L-丙交酯回收精馏塔,塔顶收集到含90~98wt%乳酸的乳酸轻组分,侧线采出含85~95wt%M-丙交酯的M-丙交酯的浓缩物料;然后侧线物料进入洗重塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在120~140℃和1~10mbarA,塔釜排出的物料返回至M-丙交酯浓缩精馏塔,塔顶收集到含量为90~97wt%M-丙交酯的M-丙交酯产品。

9.根据权利要求1所述的从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,其特征在于,步骤S6中,L-丙交酯产品与M-丙交酯产品按比例混合得到含量为大于90wt%的L-丙交酯产品。

一种从乳酸低聚合物中制备丙交酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及合成产物分离提纯技术领域,更具体的是涉及一种从乳酸低聚合物中制备丙交酯的方法技术领域。

背景技术

[0002] 丙交酯的生产和开发利用在近几年得到了越来越广泛的重视,其原因主要是利用丙交酯的开环聚合是制备高分子量聚乳酸(PLA)的有效方法,并且高分子量聚乳酸的制备过程中,为了获得更高的分子量和产品性能,对原料丙交酯的杂质如异构体、水分、酸度等要求非常严格。作为聚乳酸的中间原料丙交酯沸点高、凝固点高、具有热敏性、极易吸水发生开环反应,精制纯化难度很大,是合成工艺的主要技术难点所在,其制备成本的高低、纯度的高低、酸度及水分的多少决定了高分子质量聚乳酸的成本和纯度,这也是影响丙交酯工业化的主要因素之一。目前工业上能有效分离提纯丙交酯主要通过精馏、结晶或精馏与结晶耦合的方法。

[0003] 因为由丙交酯及其同分异构体、乳酸、水分及杂质组成的物质体系在温度较高的精馏过程中容易发生副反应,如丙交酯水解生成乳酸、乳酸低聚生成水、乳酸低聚物的酯交换、水解生成乳酸等,所以精馏过程发生的副反应会降低产品得率,同时副产物增多,后续分离更为困难;而且通过精馏分离降低丙交酯产品中的酸度非常困难,设备投资和能耗巨大,如公开号为W095/09879的专利或公开号为CN107531663的专利公开的精馏的分离方法。

[0004] 针对精馏方法的不足,研究人员开发了通过结晶分离提纯丙交酯的方法,如公开号为US5264592的专利及公开号为CN208426686的专利均公开了熔融结晶的分离方法。虽然上述专利通过结晶方法能得到较高纯度的丙交酯,但其酸度去除比较有限,且收率较低,甚至大部分为间歇结晶操作使得产品纯度波动较大。

[0005] 基于精馏或结晶分离方法各自的缺点,研究人员将精馏与结晶耦合,先通过精馏再结晶或者先通过结晶再精馏的方法分离提纯丙交酯。公开号为CN110498787的专利公开了:先通过精馏再通过熔融结晶的方式分离提纯丙交酯,由于大量的原料先通过精馏分离,使得更多物料在精馏中产生副反应而降低收率,再者静态熔融结晶为间歇操作,产品纯度波动较大且酸度及其它杂质去除率较低。另外公开号为CN112500389的专利公开了:先结晶后精馏的方式分离提纯丙交酯,该专利技术虽然减少了先精馏的副反应带来的收率低,得到了通过结晶产出较高纯度和较低酸度的丙交酯产品,但其是结晶-精馏-结晶的步骤,没能在第一次结晶就得到L-丙交酯产品,在一定程度上同样由于大部分有效组分在精馏过程中产生副反应降低了产品的得率,而且最后的结晶过程为静态结晶或降膜结晶,产品纯度的稳定性得不到有效保障、能耗较高、操作间歇而繁琐。

[0006] 现有技术及现有专利中涉及精馏、结晶或精馏与结晶耦合的三种方式来分离提纯丙交酯,该三种分离提纯方式均不能同时解决丙交酯得率低、丙交酯纯度波动较大且酸度及其它杂质去除率较低的问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于:为了解决现有分离提纯丙交酯提成方式存在的不能同时解决丙交酯得率低、丙交酯纯度波动较大且酸度及其它杂质去除率较低技术问题,本发明提供一种从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法。

[0008] 本发明为了实现上述目的具体采用以下技术方案:

[0009] 本发明提供一种从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,包括如下步骤:

[0010] S1、将乳酸低聚物经解聚反应过程后得到粗丙交酯;

[0011] S2、将步骤S1中得到的粗丙交酯经过固液混合、固液分离及洗涤过程后,得到L-丙交酯产品和滤液,滤液再经过悬浮结晶及晶浆分离过程后得到固相物料和母液,固相物料返回到固液混合过程,母液一部分返回悬浮结晶过程,另一部分进入下一步L-丙交酯回收精馏处理;

[0012] S3、将步骤S2中得到的母液部分经L-丙交酯回收精馏处理后,得到低聚物重组分、L-丙交酯的回收物料及M-丙交酯的较轻组分;低聚物重组分返回至步骤S1中的解聚反应过程;

[0013] S4、将步骤S3中得到的L-丙交酯的回收物料经层式结晶处理过程后,得到排出系统外的富集D-丙交酯,以及去除富集D-丙交酯并提浓后的浓缩L-丙交酯回收物料,浓缩L-丙交酯回收物返回至步骤S2中的固液混合过程;

[0014] S5、将步骤S3中得到的M-丙交酯的较轻组分经M-丙交酯浓缩精馏过程后,得到排出系统外的乳酸轻组分、L-丙交酯物料以及M-丙交酯的浓缩物料;L-丙交酯物料返回至步骤S3中L-丙交酯回收精馏处理过程,M-丙交酯的浓缩物料侧向进入洗重分离过程后,得到塔釜排出的物料及塔顶收集的M-丙交酯产品,塔釜排出的物料返回至M-丙交酯浓缩精馏过程;

[0015] S6、将步骤S2中得到的L-丙交酯产品与步骤S5中得到的M-丙交酯产品按不同比例配置,得到供下游聚合生产各种不同牌号聚乳酸的丙交酯产品。

[0016] 其中,M-丙交酯为meso-丙交酯的简写。

[0017] 进一步地,步骤S1中的乳酸低聚物(流股00)与步骤S3中的低聚物重组分(流股09)一并进入解聚反应精馏塔中进行解聚反应得到粗丙交酯,该过程中操作温度和操作压力分别控制在180~220℃和0.1~5mbarA,保持停留时间控制在2~4h。

[0018] 具体来说,解聚过程采用的是反应精馏的工艺,即下段为反应釜,上段为精馏塔。该工艺使乳酸低聚物解聚产生的丙交酯迅速脱离出解聚系统,从而有效避免了生成的丙交酯继续解聚或聚合或消旋。其中,乳酸低聚物原料为发明专利CN113461915所生产的产品。

[0019] 进一步地,所述粗丙交酯包括按质量百分比的如下组分:乳酸0.5~2.5wt%、L-丙交酯86.0~95.0wt%、M-丙交酯2.0~6.0wt%、D-丙交酯0.1~0.6wt%及重组分2.0~5.0wt%。

[0020] 进一步地,步骤S2中,粗丙交酯(流股01)与来自晶浆分离过程的固相物料(流股06)在混合罐中混合得到混合物料(流股02),控制混合罐的温度为88~96℃,该混合物料(流股02)连续送至洗涤塔,洗涤塔循环管路的压力控制在最大6公斤逆流洗涤晶床并产出 $\geq 99.5\text{wt}\%$ 、酸值为 $\leq 3.1\text{meq/kg}$ 的L-丙交酯产品(流股04),并通过活塞的滤网排出85~92wt%的滤液(流股03),滤液与离心机的母液(流股07)一并进入悬浮结晶器,控制悬浮结

晶器内的物料温度和夹套的温度分别为55~70℃和47~62℃,然后此晶浆物料(流股05)通过离心机实现晶浆分离,固相物料(流股06)送到混合罐,质量分数为50~76wt%的母液一部分(流股07)返回悬浮结晶器,一部分(流股08)送至L-丙交酯回收精馏塔,其中流股08的流量占整个离心机母液流量的10~20%。

[0021] 具体来说,固液混合过程采用的是混合罐,主要目的是充分搅拌混合来自离心机的固相、解聚反应生产的粗丙交酯和层式结晶过程返回的去除富集D-丙交酯的流股,并同时使包裹在固相晶体表面低熔点的母液融化,实现晶体表面的母液置换。混合罐设有搅拌装置及外夹套装置,搅拌装置设有一层或多层上推式桨叶,外夹套装置内设有导流板,使夹套内的热媒通过内壁将热量传导给混合罐内的物料。

[0022] 固液分离与洗涤过程采用的是活塞型洗涤塔,主要目的是分离洗涤来自固液混合过程的含有固液混合物料,从而直接得到L-丙交酯产品及液相物料。洗涤塔上部设置带有滤网的活塞装置,下部设置带有刮刀的托盘转动装置。洗涤塔可以对纯的产品晶体与富含杂质的母液进行近乎完美的分离,可以获得高纯度的产品是因为:1)晶体在悬浮结晶器产生和生长时已经很纯,只是表面被杂质包裹;2)一方面利用洗涤塔高于50cm的晶体床层中的纯熔融产品进行逆流洗涤去除晶体表面的杂质,另一方面稍热熔融洗涤液与稍冷晶体之间高效接触并重结晶使得晶体进一步提纯。进入洗涤塔的晶体与滤液达到平衡,并明显低于纯产品的熔化温度。大多数的母液通过活塞装置的过滤器排出,富含杂质的母液排放至悬浮结晶过程及固液分离过程继续回收。当纯的洗涤液(熔融态的产品)强制通过多孔的晶体床时,将有效地洗除晶体床的未洗晶体部分中的杂质,并在接触到相对冷的晶体后重结晶为新的晶体产品。结晶释放出的热量会加热周围晶体物质。其自动运行操作过程是:往复活塞装置将混合罐内的固相两相混合物料抽至洗涤塔并将其压缩成紧致的晶床,同时允许滤液通过过滤器流出,刮刀开始运转,活塞持续地推动塔内已形成的晶床,同时在洗涤塔底端的刮刀不断地从晶体床上刮下晶体,熔融的纯产品强制逆流通过晶床,多孔晶床提供了一个独特的环境,在这里纯的熔融液与明显较冷的晶体层接触,从而导致洗涤液重结晶。逆流洗涤有效地去除了残留在晶体周围的杂质,并将洗涤液作为纯产品晶体而返回,洗涤过的晶床被旋转刮刀刮下,晶体与循环的熔融态纯品在换热器中熔化,最终的产品通过控制阀排出。

[0023] 悬浮结晶过程采用的是悬浮熔融结晶器,主要目的是在较低温度的操作条件下连续生产丙交酯晶浆。结晶器设有搅拌装置及外夹套装置。搅拌装置设有一层或多层上推式桨叶及涡流柱,紧贴筒体内壁表面设有刮板,上推式桨叶与涡流柱使结晶器内的晶浆物料充分混合及温度分布均匀;外夹套装置内设有导流板,使冷媒在夹套内与筒体内物料经过内壁充分交换热量。在冷媒冷却的作用下,筒体内壁上形成过冷液体或微小晶粒,刮板将内壁表面的过冷液体或微小晶粒从内壁表面上刮下,然后在上推式桨叶及涡流柱的作用下混入到结晶器内。由于大量的微小晶粒提供了巨大的晶体生长表面,以及刮板不断刮动内壁表面而形成的巨大换热表面吸收了溶液的过冷量,使得整体的晶体生长速度非常低。在单效结晶过程中,这种低速接近于理想状态下的生长可以形成纯晶体。

[0024] 晶浆分离过程采用的是离心机或洗涤塔,主要作用是将来自悬浮结晶的晶浆在离心机或洗涤塔中实现固相与液相的分离,固相返回到混合罐,液相返回至悬浮结晶或送至L-丙交酯回收精馏。其中,大部分液相(体积流量占比:80~90%)返回到悬浮结晶,只有少

部分液相(体积流量占比:10~20%)排至L-丙交酯回收精馏,这样能充分利用较低温度操作工况下实现物料的回收利用,减少大量物料进入精馏过程中产生副反应。

[0025] 进一步地,步骤S3中,母液(流股08)与M-丙交酯浓缩塔釜排出的L-丙交酯物料(流股14)一并进入L-丙交酯回收精馏塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在135~160℃和0.1~5mbarA,塔釜排出含40~70的低聚物重组分(流股09)返回至解聚反应精馏塔,侧线采出含85~95wt%L-丙交酯的回收物料(流股10),塔顶收集到含60~70wt%M-丙交酯的较轻组分(流股13)。

[0026] L-丙交酯回收精馏过程采用的是一台普通精馏塔或间壁塔,主要作用是分离母液中的丙交酯及其异构体。较轻组分从塔顶采出,较重组分从塔釜采出,回收的L-丙交酯从塔的侧线采出。带有侧线的精馏装置可以简化流程,降低设备投资和成产成本,已经是业内公制的较为成熟的技术。

[0027] 进一步地,步骤S4中,回收的L-丙交酯物料(流股10)在静态结晶器中分离操作180~300min,由98℃降到60~70℃,析晶0.5~2h后排出含65~75wt%L-丙交酯的富集D-丙交酯(流股12)作为残液排出系统外;随后将静态结晶器换热板上结出的晶层全部熔化得到的含90~95wt%L-丙交酯的浓缩L-丙交酯回收物(流股11)返回至混合罐中。

[0028] 具体来说,层式结晶采用的是静态结晶器或降膜结晶器,主要作用是将D-丙交酯(流股12)通过层式结晶过程从系统中除去防止其在系统内死循环累积,同时降低返回至固液混合过程流股的酸值及提高其浓度。因为D-丙交酯与L-丙交酯的沸点或挥发度很接近,精馏过程很难将其分离,且基本从L-丙交酯回收精馏的侧线和塔釜采出,如此,随着时间的累积,原料中的D-丙交酯会越积越多,如果不增加层式结晶则无法将D-丙交酯从系统中排除。这也是目前很多分离方法中没有涉及到或考虑到的问题。

[0029] 进一步地,富集D-丙交酯的残液与L-丙交酯物料的流量之比为1:3~6。

[0030] 进一步地,步骤S5中,含60~70wt%M-丙交酯的M-丙交酯的较轻组分(流股13)进入M-丙交酯浓缩精馏塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在120~140℃和1~10mbarA,塔釜排出含55~70wt%L-丙交酯的L-丙交酯物料(流股14)返回至L-丙交酯回收精馏塔,塔顶收集到含90~98wt%乳酸的乳酸轻组分(流股15),侧线采出含85~95wt%M-丙交酯的M-丙交酯的浓缩物料(流股16);M-丙交酯的浓缩物料然后侧线物料进入洗重塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在120~140℃和1~10mbarA,塔釜排出的物料(流股17)返回至M-丙交酯浓缩精馏塔,塔顶收集到含量为90~97wt%M-丙交酯的M-丙交酯产品(流股18)。其中,M-丙交酯浓缩精馏过程由一台含再沸器的精馏塔和/或一台无再沸器的洗重塔组成。

[0031] 具体来说,M-丙交酯浓缩精馏采用的是一台带再沸器的精馏塔或间壁塔和一台没有再沸器的洗重塔,主要作用是用塔顶部分冷凝的方式洗去重组分,从而降低M-丙交酯产品的酸值。因为重组分主要是乳酸二聚体、乳酸三聚体及乳酸多聚体,其两端的羧基表现出酸性,所以将重组分洗去后能显著降低M-丙交酯产品的酸值。

[0032] 进一步地,步骤S6中,L-丙交酯产品(流股04B)与M-丙交酯产品(流股18B)按比例混合得到含量为大于90wt%L-丙交酯的产品。如丙交酯含量为98wt%、96wt%、94wt%、92wt%或90wt%的L-丙交酯的产品。

[0033] 具体来说,生产不同牌号的L-丙交酯产品,目的是将L-丙交酯和M-丙交酯通过流量比例控制,配制出不同浓度和酸值的L丙交酯产品。由于下游需要各种不同牌号的聚乳酸

产品,所以对L-丙交酯产品提出了不同规定的要求。但无论怎么配制,其酸值必须低于5meq/kg。

[0034] 本发明的有益效果如下:

[0035] 1、本发明将来自解聚的粗丙交酯与来自固液分离的固相物料首先经过固液混合及固液分离与洗涤过程后,直接得到低酸值、高纯度的L-丙交酯产品;然后悬浮结晶及固液分离产生的少量母液通过L-丙交酯回收精馏及层式结晶过程后,避免了D-丙交酯在系统内的富集,并对L-丙交酯充分进行回收利用;最后经过M-丙交酯浓缩精馏及洗重分离过程后,得到M-丙交酯产品,并与L-丙交酯产品按比例配制不同牌号的丙交酯产品,减少了大量的物料去精馏过程带来的副反应,从而提高了收率及降低了能耗,同时解决丙交酯得率低、丙交酯纯度波动较大且酸度及其它杂质去除率较低的问题。

[0036] 2、利用悬浮结晶、固液分离、固液混合过程的组合,实现了丙交酯的有效固液分离及晶体表面的母液置换。

[0037] 3、通过回收精馏与层式结晶过程,避免了D-丙交酯在系统内的富集死循环,并使回收的L-丙交酯酸值降低及浓度提升。

[0038] 4、通过洗重分离,显著降低了M-丙交酯产品的酸值;通过物料的回收套用,充分分离出各种丙交酯及其异构体。

附图说明

[0039] 图1是本发明的一种从乳酸低聚物中制备丙交酯方法流程示意图。

具体实施方式

[0040] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。通常在此处附图中描述和示出的本发明实施例的组件可以以各种不同的配置来布置和设计。

[0041] 因此,以下对在附图中提供的本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围,而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0042] 应注意到:相似的标号和字母在下面的附图中表示类似项,因此,一旦某一项在一个附图中被定义,则在随后的附图中不需要对其进行进一步定义和解释。此外,术语“第一”、“第二”等仅用于区分描述,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0043] 在本发明实施方式的描述中,需要说明的是,术语“内”、“外”、“上”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,或者是该发明产品使用时惯常摆放的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0044] 实施例1

[0045] 如图1所示,本实施例提供一种从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,包括如下步骤:

[0046] S1、将乳酸低聚物经解聚反应过程后得到粗丙交酯；

[0047] S2、将步骤S1中得到的粗丙交酯经过固液混合、固液分离及洗涤过程后，得到L-丙交酯产品和滤液，滤液再经过悬浮结晶及晶浆分离过程后得到固相物料和母液，固相物料返回到固液混合过程，母液一部分返回悬浮结晶过程，另一部分进入下一步L-丙交酯回收精馏处理；

[0048] S3、将步骤S2中得到的母液部分经L-丙交酯回收精馏处理后，得到低聚物重组分、L-丙交酯的回收物料及M-丙交酯的较轻组分；低聚物重组分返回至步骤S1中的解聚反应过程；

[0049] S4、将步骤S3中得到的L-丙交酯的回收物料经层式结晶处理过程后，得到排出系统外的富集D-丙交酯，以及去除富集D-丙交酯并提浓后的浓缩L-丙交酯回收物料，浓缩L-丙交酯回收物返回至步骤S2中的固液混合过程；

[0050] S5、将步骤S3中得到的M-丙交酯的较轻组分经M-丙交酯浓缩精馏过程后，得到排出系统外的乳酸轻组分、L-丙交酯物料以及M-丙交酯的浓缩物料；L-丙交酯物料返回至步骤S3中L-丙交酯回收精馏处理过程，M-丙交酯的浓缩物料侧向进入洗重分离过程后，得到塔釜排出的物料及塔顶收集的M-丙交酯产品，塔釜排出的物料返回至M-丙交酯浓缩精馏过程；

[0051] S6、将步骤S2中得到的L-丙交酯产品与步骤S5中得到的M-丙交酯产品按不同比例配置，得到供下游聚合生产各种不同牌号聚乳酸的丙交酯产品。

[0052] 步骤S1中的乳酸低聚物(流股00)与步骤S3中的低聚物重组分(流股09)一并进入解聚反应精馏塔中进行解聚反应得到粗丙交酯，该过程中操作温度和操作压力分别控制在190℃和1mbarA，保持停留时间控制在2.5h，得到含91.0wt%L-丙交酯的粗丙交酯(流股01)。

[0053] 步骤S2中，粗丙交酯(流股01)与来自晶浆分离过程的固相物料(流股06)在混合罐中混合得到混合物料，控制混合罐的温度为93℃，该混合物料(流股02)连续送至洗涤塔，洗涤塔循环管路的压力控制在最大6公斤逆流洗涤晶床，并产出99.5wt%、酸值为2.8meq/kg的L-丙交酯产品(流股04)，并通过活塞的滤网排出89wt%的滤液(流股03)，滤液与离心机的母液(流股07)一并进入悬浮结晶器得到晶浆物料(流股05)，控制悬浮结晶器内的物料温度和夹套的温度分别为60℃和55℃，然后此晶浆物料(流股05)通过离心机实现晶浆分离，固相物料(流股06)送到混合罐，质量分数为59.6wt%的滤液一部分(流股07)返回悬浮结晶器，一部分(流股08)送至L-丙交酯回收精馏塔，其中流股08的流量占整个离心机母液流量的10%。

[0054] 步骤S3中，母液(流股08)与M-丙交酯浓缩塔釜排出的L-丙交酯物料(流股14)一并进入L-丙交酯回收精馏塔，塔釜温度和塔顶压力分别控制在139℃和2mbarA，塔釜排出含50wt%低聚物重组分(流股09)至解聚反应精馏塔，侧线采出含89wt%L-丙交酯的回收物料(流股10)，塔顶收集到含66wt%M-丙交酯的较轻组分(流股13)。

[0055] 步骤S4中，回收的L-丙交酯物料(流股10)在静态结晶器中分离操作240min，由98℃降到65℃，析晶1h后排出含69wt%L-丙交酯的富集D-丙交酯母液(流股12)排出系统外(流股12)；随后将静态结晶器换热板上结出的晶层全部熔化得到的含93wt%的浓缩L-丙交酯回收物(流股11)返回至混合罐中。

[0056] 富集D-丙交酯的残液(流股12)与浓缩L-丙交酯回收物(流股11)的流量之比为1:4。

[0057] 步骤S5中,含62wt%M-丙交酯的M-丙交酯的较轻组分(流股13)进入M-丙交酯浓缩精馏塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在135℃和9mbarA,塔釜排出含63wt%L-丙交酯的L-丙交酯物料(流股14)返回至L-丙交酯回收精馏塔,塔顶收集到含92wt%乳酸的乳酸轻组分(流股15),侧线采出含90wt%M-丙交酯的M-丙交酯的浓缩物料(流股16);然后侧线物料进入洗重塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在128℃和9mbarA,塔釜排出的(流股17)返回至M-丙交酯浓缩精馏塔,塔顶收集到含量为93wt%M-丙交酯的M-丙交酯产品(流股18)。

[0058] 步骤S6中,步骤S6中,L-丙交酯产品(流股04B)与M-丙交酯产品(流股18B)按比例混合得到酸值小于5meq/kg且L-丙交酯含量为大于90wt%的不同牌号的L-丙交酯产品(流股19)。流股04分为流股04A和流股04B,流股04B用于合成丙交酯产品,流股04A用于储存;同理流股18分为流股18A和流股18B,流股18B用于合成丙交酯产品,流股18A用于储存。

[0059] 本实施例相关流股的组分如下表:

流股	粗丙交酯 (流股 01)	回收 L-丙交酯物料 (流股 11)	悬浮结晶母液 (流股 08)	L-丙交酯产品 (流股 04)
流量 kg/h	428.3	42.9	96.1	375.1
乳酸	1.50%	0.00%	6.68%	0.00%
L-丙交酯	91.00%	93.00%	59.62%	99.50%
M-丙交酯	4.50%	3.50%	19.74%	0.25%
D-丙交酯	0.40%	1.50%	2.41%	0.01%
低聚物重组分	2.60%	2.00%	11.54%	0.24%
L-丙交酯悬浮结晶收率:		86.7%		
L-丙交酯总收率:		95.7%		
L-丙交酯回收精馏塔再沸器功率:		32KW		

[0060] 实施例2

[0062] 如图1所示,本实施例提供一种从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,包括如下步骤:

[0063] S1、将乳酸低聚物经解聚反应过程后得到粗丙交酯;

[0064] S2、将步骤S1中得到的粗丙交酯经过固液混合、固液分离及洗涤过程后,得到L-丙交酯产品和滤液,滤液再经过悬浮结晶及晶浆分离过程后得到固相物料和母液,固相物料返回到固液混合过程,母液一部分返回悬浮结晶过程,另一部分进入下一步L-丙交酯回收精馏处理;

[0065] S3、将步骤S2中得到的母液部分经L-丙交酯回收精馏处理后,得到低聚物重组分、L-丙交酯的回收物料及M-丙交酯的较轻组分;低聚物重组分返回至步骤S1中的解聚反应过程;

[0066] S4、将步骤S3中得到的L-丙交酯的回收物料经层式结晶处理过程后,得到排出系统外的富集D-丙交酯,以及去除富集D-丙交酯并提浓后的浓缩L-丙交酯回收物料,浓缩L-丙交酯回收物返回至步骤S2中的固液混合过程;

[0067] S5、将步骤S3中得到的M-丙交酯的较轻组分经M-丙交酯浓缩精馏过程后,得到排出系统外的乳酸轻组分、L-丙交酯物料以及M-丙交酯的浓缩物料;L-丙交酯物料返回至步骤S3中L-丙交酯回收精馏处理过程,M-丙交酯的浓缩物料侧向进入洗重分离过程后,得到塔釜排出的物料及塔顶收集的M-丙交酯产品,塔釜排出的物料返回至M-丙交酯浓缩精馏过程;

[0068] S6、将步骤S2中得到的L-丙交酯产品与步骤S5中得到的M-丙交酯产品按不同比例配置,得到供下游聚合生产各种不同牌号聚乳酸的丙交酯。

[0069] 步骤S1中的乳酸低聚物(流股00)与步骤S3中的低聚物重组分(流股09)一并进入解聚反应精馏塔中进行解聚反应得到粗丙交酯,该过程中操作温度和操作压力分别控制在180℃和0.1mbarA,保持停留时间控制在2h,得到含88.0wt%L-丙交酯的粗丙交酯(流股01)。

[0070] 步骤S2中,粗丙交酯(流股01)与来自晶浆分离的固相物料(流股06)在混合罐中混合得到混合物料,控制混合罐的温度为88℃,该混合物料(流股02)连续送至洗涤塔,洗涤塔循环管路的压力控制在最大6公斤逆流洗涤晶床,并产出99.4wt%、酸值为3.6meq/kg的L-丙交酯产品(流股04),并通过活塞的滤网排出85wt%的滤液(流股03),滤液与离心机的母液(流股07)一并进入悬浮结晶器得到晶浆物料(流股05),控制悬浮结晶器内的物料温度和夹套的温度分别为55℃和47℃,然后此晶浆物料(流股05)通过离心机实现晶浆分离,固相物料(流股06)送到混合罐,质量分数为50wt%的滤液一部分(流股07)返回悬浮结晶器,一部分(流股08)送至L-丙交酯回收精馏塔,其中流股08的流量占整个离心机母液流量的12%。

[0071] 步骤S3中,母液(流股08)与M-丙交酯浓缩塔釜排出的L-丙交酯物料(流股14)一并进入L-丙交酯回收精馏塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在135℃和0.1mbarA,塔釜排出含40wt%低聚物重组分(流股09)至解聚反应精馏塔,侧线采出含85wt%L-丙交酯的回收物料(流股10),塔顶收集到含60wt%M-丙交酯的较轻组分(流股13)。

[0072] 步骤S4中,回收的L-丙交酯物料(流股10)在静态结晶器中分离操作180min,由98℃降到60℃,析晶0.5h后排出含65wt%L-丙交酯的富集D-丙交酯母液(流股12)排出系统外(流股12);随后将静态结晶器换热板上结出的晶层全部熔化得到的含90wt%的浓缩L-丙交酯回收物(流股11)返回至混合罐中。

[0073] 富集D-丙交酯的残液(流股12)与浓缩L-丙交酯回收物(流股11)的流量之比为1:6。

[0074] 步骤S5中,含60wt%M-丙交酯的M-丙交酯的较轻组分(流股13)进入M-丙交酯浓缩精馏塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在130℃和1mbarA,塔釜排出含55wt%L-丙交酯的L-丙交酯物料(流股14)返回至L-丙交酯回收精馏塔,塔顶收集到含90%乳酸的乳酸轻组分(流股15),侧线采出含85wt%M-丙交酯的M-丙交酯的浓缩物料(流股16);然后侧线物料进入洗重塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在120℃和1mbarA,塔釜排出的(流股17)返回至M-丙交酯浓缩精馏塔,塔顶收集到含量为90wt%M-丙交酯的M-丙交酯产品(流股18)。

[0075] 步骤S6中,步骤S6中,步骤S6中,L-丙交酯产品(流股04B)与M-丙交酯产品(流股18B)按比例混合得到酸值小于5meq/kg且L-丙交酯含量为大于90wt%的不同牌号的L-丙交酯产品(流股19)。流股04分为流股04A和流股04B,流股04B用于合成丙交酯产品,流股04A用

于储存;同理该股18分为该股18A和该股18B,该股18B用于合成丙交酯产品,该股18A用于储存。

[0076] 本实施例相关流股的组分如下表:

流股	粗丙交酯 (该股 01)	回收 L-丙交酯物料 (该股 11)	悬浮结晶母液 (该股 08)	L-丙交酯产品 (该股 04)
流量 kg/h	428.3	51.2	109.4	370.1
乳酸	2.50%	0.00%	9.78%	0.00%
L-丙交酯	88.00%	90.00%	50.39%	99.40%
M-丙交酯	5.50%	4.50%	22.62%	0.30%
D-丙交酯	0.50%	2.50%	3.09%	0.01%
低聚物重组分	3.50%	3.00%	14.12%	0.29%
L-丙交酯悬浮结晶收率:	87.0%			
L-丙交酯总收率:	97.6%			
L-丙交酯回收精馏塔再沸器功率:	36KW			

[0077]

[0078] 实施例3

[0079] 如图1所示,本实施例提供一种从乳酸低聚物中制备丙交酯的方法,包括如下步骤:

[0080] S1、将乳酸低聚物经解聚反应过程后得到粗丙交酯;

[0081] S2、将步骤S1中得到的粗丙交酯经过固液混合、固液分离及洗涤过程后,得到L-丙交酯产品和滤液,滤液再经过悬浮结晶及晶浆分离过程后得到固相物料和母液,固相物料返回到固液混合过程,母液一部分返回悬浮结晶过程,另一部分进入下一步L-丙交酯回收精馏处理;

[0082] S3、将步骤S2中得到的母液部分经L-丙交酯回收精馏处理后,得到低聚物重组分、L-丙交酯的回收物料及M-丙交酯的较轻组分;低聚物重组分返回至步骤S1中的解聚反应过程;

[0083] S4、将步骤S3中得到的L-丙交酯的回收物料经层式结晶处理过程后,得到排出系统外的富集D-丙交酯,以及去除富集D-丙交酯并提浓后的浓缩L-丙交酯回收物料,浓缩L-丙交酯回收物返回至步骤S2中的固液混合过程;

[0084] S5、将步骤S3中得到的M-丙交酯的较轻组分经M-丙交酯浓缩精馏过程后,得到排出系统外的乳酸轻组分、L-丙交酯物料以及M-丙交酯的浓缩物料;L-丙交酯物料返回至步骤S3中L-丙交酯回收精馏处理过程,M-丙交酯的浓缩物料侧向进入洗重分离过程后,得到塔釜排出的物料及塔顶收集的M-丙交酯产品,塔釜排出的物料返回至M-丙交酯浓缩精馏过程;

[0085] S6、将步骤S2中得到的L-丙交酯产品与步骤S5中得到的M-丙交酯产品按不同比例配置,得到供下游聚合生产各种不同牌号聚乳酸的丙交酯。

[0086] 步骤S1中的乳酸低聚物(该股00)与步骤S3中的低聚物重组分(该股09)一并进入解聚反应精馏塔中进行解聚反应得到粗丙交酯,该过程中操作温度和操作压力分别控制在220℃和5mbarA,保持停留时间控制在4h,得到含93.0wt%L-丙交酯的粗丙交酯(该股01)。

[0087] 步骤S2中,粗丙交酯(流股01)与来自晶浆分离过程的固相物料(流股06)在混合罐中混合得到混合物料,控制混合罐的温度为96℃,该混合物料(流股02)连续送至洗涤塔,洗涤塔循环管路的压力控制在最大6公斤逆流洗涤晶床,并产出99.8wt%、酸值为2.2meq/kg的L-丙交酯产品(流股04),并通过活塞的滤网排出92wt%的滤液(流股03),滤液与离心机的母液(流股07)一并进入悬浮结晶器得到晶浆物料(流股05),控制悬浮结晶器内的物料温度和夹套的温度分别为70℃和62℃,然后此晶浆物料(流股05)通过离心机实现晶浆分离,固相物料(流股06)送到混合罐,质量分数为76wt%的滤液一部分(流股07)返回悬浮结晶器,一部分(流股08)送至L-丙交酯回收精馏塔,其中流股08的流量占整个离心机母液流量的18%。

[0088] 步骤S3中,母液(流股08)与M-丙交酯浓缩塔釜排出的L-丙交酯物料(流股14)一并进入L-丙交酯回收精馏塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在160℃和5mbarA,塔釜排出含70wt%低聚物重组分(流股09)至解聚反应精馏塔,侧线采出含95wt%L-丙交酯的回收物料(流股10),塔顶收集到含70wt%M-丙交酯的较轻组分(流股13)。

[0089] 步骤S4中,回收的L-丙交酯物料(流股10)在静态结晶器中分离操作300min,由98℃降到70℃,析晶2h后排出含75wt%L-丙交酯的富集D-丙交酯母液(流股12)排出系统外(流股12);随后将静态结晶器换热板上结出的晶层全部熔化得到的含95wt%的浓缩L-丙交酯回收物(流股11)返回至混合罐中。

[0090] 富集D-丙交酯的残液(流股12)与浓缩L-丙交酯回收物(流股11)的流量之比为1:3。

[0091] 步骤S5中,含70wt%M-丙交酯的M-丙交酯的较轻组分(流股13)进入M-丙交酯浓缩精馏塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在150℃和10mbarA,塔釜排出含70wt%L-丙交酯的L-丙交酯物料(流股14)返回至L-丙交酯回收精馏塔,塔顶收集到含98wt%乳酸的乳酸轻组分(流股15),侧线采出含95wt%M-丙交酯的M-丙交酯的浓缩物料(流股16);然后侧线物料进入洗重塔,塔釜温度和塔顶压力分别控制在140℃和10mbarA,塔釜排出的(流股17)返回至M-丙交酯浓缩精馏塔,塔顶收集到含量为97wt%M-丙交酯的M-丙交酯产品(流股18)。

[0092] 步骤S6中,步骤S6中,L-丙交酯产品(流股04B)与M-丙交酯产品(流股18B)按比例混合得到酸值小于5meq/kg且L-丙交酯含量为大于90wt%的不同牌号的L-丙交酯产品(流股19)。流股04分为流股04A和流股04B,流股04B用于合成丙交酯产品,流股04A用于储存;同理流股18分为流股18A和流股18B,流股18B用于合成丙交酯产品,流股18A用于储存。

[0093] 本实施例相关流股的组分如下表:

流股	粗丙交酯 (流股 01)	回收 L-丙交酯物料 (流股 11)	悬浮结晶母液 (流股 08)	L-丙交酯产品 (流股 04)
流量 kg/h	428.3	98.2	170.9	355.6
乳酸	0.50%	0.00%	1.53%	0.00%
L-丙交酯	93.00%	95.00%	76.39%	99.80%
M-丙交酯	4.00%	1.50%	12.82%	0.09%
D-丙交酯	0.40%	1.50%	2.01%	0.01%
低聚物重组分	2.10%	2.00%	7.25%	0.10%
L-丙交酯悬浮结晶收率: 72.2%				
L-丙交酯总收率: 89.1%				

[0095] L-丙交酯回收精馏塔再沸器功率: 48KW

[0096] 实施例4

[0097] 与实施例1工艺操作条件的区别在于控制悬浮结晶器内的物料温度和夹套的温度分别为64℃和56℃,送至L-丙交酯回收精馏塔的流股08的流量占整个离心机母液流量的15%,其它工艺操作条件相同。

[0098] 本实施例相关流股的组分如下表:

流股	粗丙交酯 (流股 01)	回收 L-丙交酯物料 (流股 11)	悬浮结晶母液 (流股 08)	L-丙交酯产品 (流股 04)
流量 kg/h	428.3	75.1	139.8	363.6
乳酸	1.50%	0.00%	4.59%	0.00%
L-丙交酯	91.00%	95.00%	70.78%	99.60%
M-丙交酯	4.50%	1.50%	14.07%	0.20%
D-丙交酯	0.40%	1.50%	2.01%	0.01%
低聚物重组分	2.60%	2.00%	8.55%	0.19%
L-丙交酯悬浮结晶收率: 78.5%				
L-丙交酯总收率: 92.9%				
L-丙交酯回收精馏塔再沸器功率: 43KW				

[0100] 实施例5

[0101] 与实施例1工艺操作条件的区别在于控制悬浮结晶器内的物料温度和夹套的温度分别为70℃和62℃,送至L-丙交酯回收精馏塔的流股08的流量占整个离心机母液流量的20%,其它工艺操作条件相同。

[0102] 本实施例相关流股的组分如下表:

流通股	粗丙交酯 (流通股 01)	回收 L-丙交酯物料 (流通股 11)	悬浮结晶母液 (流通股 08)	L-丙交酯产品 (流通股 04)
流量 kg/h	428.3	105.1	180.8	352.6
乳酸	1.50%	0.00%	3.55%	0.00%
L-丙交酯	91.00%	95.00%	76.36%	99.70%
M-丙交酯	4.50%	1.50%	11.24%	0.15%
D-丙交酯	0.40%	1.50%	1.80%	0.01%
低聚物重组分	2.60%	2.00%	7.05%	0.14%
L-丙交酯悬浮结晶收率: 71.8%				

L-丙交酯总收率:	90.2%
L-丙交酯回收精馏塔再沸器功率:	52KW

[0105] 实施例1-5的结果分析:通过提高悬浮结晶器温度使L-丙交酯产品纯度有所提高,这是因为形成的晶体更纯、更容易长大、更容易洗涤掉表面的杂质。加大去L-丙交酯回收精馏塔流量使L-丙交酯的悬浮结晶收率显著降低,也增大了L-丙交酯精馏塔的能耗,这是因为大量的离心机母液去了L-丙交酯回收精馏塔处理,在精馏过程中发生的副反应使大量离心机母液中的L-丙交酯发生了副反应,同时需要更大的能耗将增加的进料汽化或冷凝。同时解决丙交酯得率低、丙交酯纯度波动较大且酸度及其它杂质去除率较低的问题。

[0106] 实施例6

[0107] 与实施例1工艺操作条件的区别在于控制L-丙交酯回收塔塔釜操作温度为146℃,其它工艺操作条件相同。得到结果如下表:

流通股	悬浮结晶母液 (流通股 08)	回收 L-丙交酯物料 (流通股 11)
流量 kg/h	96.1	33.7

[0109] 实施例1、6结果分析:通过提高L-丙交酯回收精馏塔釜温度,使得回收L-丙交酯物料流量明显减少,这是因为温度越高,L-丙交酯回收精馏中的副反应越快、越多导致。

[0110] 实施例7

[0111] 与实施例1工艺操作条件的区别在于控制M-丙交酯回收塔塔釜操作温度为137℃,其它工艺操作条件相同。得到结果如下表:

流通股	L-丙交酯回收精馏塔顶采出 (流通股 13)	洗重塔顶采出 (流通股 18)
流量 kg/h (实施例 1)	26.2	14.5
流量 kg/h (实施例 7)	26.2	12.4

[0113] 实施例1、7结果分析:通过提高M-丙交酯浓缩精馏塔釜温度,使得洗重塔顶采出的M-丙交酯产品流量明显减少,这是因为温度越高,M-丙交酯浓缩精馏中的副反应越快、越多导致。

[0114] 对比例1

[0115] 与实施例1工艺操作条件的区别在于没有静态结晶器,L-丙交酯回收精馏塔侧线采出的回收物料直接返回至混合罐,其它工艺操作条件相同。得到结果如下表:

[0116]	时间	L-丙交酯产品（流股 04）中 D-丙交酯含	悬浮结晶母液（流股 08） 中 D-丙交酯含	回收 L-丙交酯物料 （流股 16） 中 D-丙交酯含
	24 小时	0.01%	2.41%	5.41%
[0117]	48 小时	0.02%	4.78%	10.73%
	72 小时	0.02%	7.05%	15.83%
	96 小时	0.03%	9.33%	20.95%
	120 小时	0.04%	12.32%	27.66%

[0118] 实施例1与对比例1结果分析：生产时间越长，D-丙交酯在系统内富集死循环的累积量越大，从而会使产品纯度受到影响的同时，甚至会使整个系统完全崩溃。

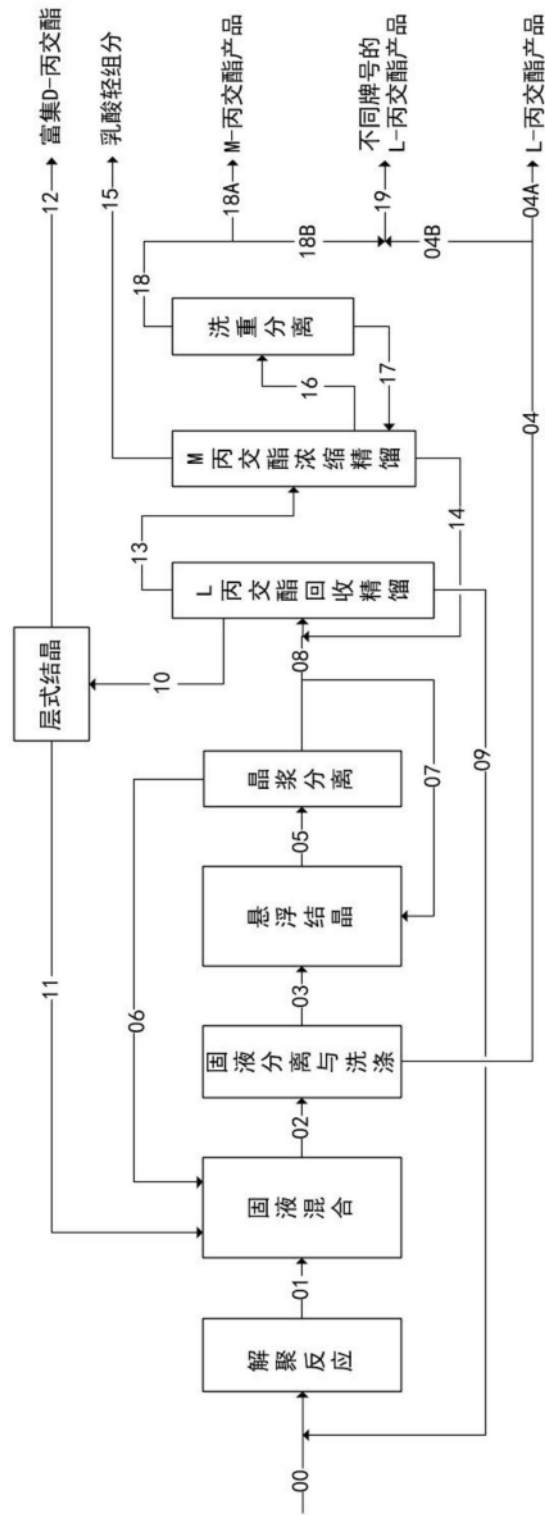


图1