На правах рукописи

Зиновьев Алексей Леонидович

Технология синтеза лактида

05.17.04 – Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в Исследовательской школе химических и биомедицинских технологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Национального исследовательского Томского политехнического университета

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ — **Новиков Виктор Тимофеевич**, кандидат химических наук

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ — **Бакибаев Абдигали Абдиманапович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории органического синтеза Томского государственного университета

Князев Алексей Сергеевич, доктор химических наук, директор ООО «Инжиниринговый химико-технологический центр»

Защита диссертации состоится «27» декабря 2021 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.22 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050 Томск, проспект Ленина, 43а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан « ___ » _____ 2021

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.22 Трусова М.Е.

Актуальность: Лактид является основным сырьем для производства крупнотоннажного биоразлагаемого и биорезорбируемого полимера–полилактида. Из вышесказанного следует, что разработка новых технологий синтеза лактида, а также полимеров на его основе, является по-прежнему актуальной проблемой. В настоящее время производство лактида является энергоемким и многостадийным процессом со сравнительно низким выходом, при этом характеризующимся образованием большого количества отходов. Обычно синтез лактида-сырца проводится в две стадии: синтез олигомера молочной кислоты (ОМК) и его деполимеризация до лактида-сырца. Первая стадия характеризуется потерями молочной кислоты в процессе концентрирования и поликонденсации ее товарного раствора, которые проводят при повышенных температурах и низком давлении. Вторая стадия требует более высоких температур (220…270 °С) и давления ниже 10 мБар. На второй стадии образуются большое количество отходов представляющие собой: жидкие отходы при дистилляции (молочная кислота (МК) и ее низшие олигомеры), и твердые отходы– остаток в кубе (пек). Большое количество примесей в лактиде-сырце усложняет процесс его очистки, что в свою очередь приводит к уменьшению выхода целевого продукта.

Цель исследования: Разработка научных основ технологии получения лактида, характеризующейся сокращением числа стадий и снижения ресурсо- и энергоемкости его производства.

Задачи исследования:

1) Провести сравнительную оценку активности катализаторов в реакции синтеза лактида из ОМК.

2) Определить оптимальные параметры условия синтеза лактида из ОМК.

3) Разработка научных основ совмещенного метода предлагаемого синтеза лактида на однореакторной установке.

4) Разработать технологическую схему пилотной установки синтеза лактида.

Научная новизна:

1) Предложены и разработаны научные основы нового совмещенного метода синтеза лактида позволяющего снизить время синтеза на 28 %, повышая выход и чистоту лактида, при этом.

2) Показано, что в реакции синтез лактида путем деполимеризации олигомеров молочной кислоты ***силикагель*** является эффективным катализатором, применение которого позволяет увеличить выход продукта на 7 % и снизить температуру реакции минимум на 10 %.

3) Выявлено, что введение в реакционную массу различных карбоновых кислот (0.01 моль%) в качестве регуляторов молекулярной массы олигомеров повышает выход лактида на 8 %.

4) Впервые показано методом ^{1}H ЯМР, что введение регуляторов молекулярной массы ОМК приводит к увеличению содержания равновесного лактида в реакционной массе до 20 %.

5) Установлено, что влияние pKa органических кислот, как регуляторов молекулярной массы олигомеров молочной кислоты на выход лактида незначительно.

Практическая значимость работы:

1) Разработанная технология по совмещенному методу синтеза лактида позволяют достичь выхода и селективности лактида 78% и 84%, соответственно. А также снизить температуру реакции до 200^{o}C и сократить время синтеза на 28 %. Это позволяет увеличить энерго- и ресурсоэффективность процесса и уменьшить количество отходов.

2) Полученные зависимости выхода и чистоты лактида от параметров синтеза, позволили получить исходные данные для разработки технологии совмещенного метода получения лактида на однореакторной установке.

3) Разработана технологическая схема пилотной установки синтеза лактида с применением регуляторов молекулярной массы ОМК.

4) Экономическая эффективность предложенного метода синтеза лактида, применение которого позволит снизить себестоимость единицы массы производимой продукции на 32 %.

Апробация работы:

Основные материалы, представленные в диссертации докладывались и обсуждались на международных конференциях: XVI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2015) гг.; XVII Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016); XIX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2018); XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2019); XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2016).

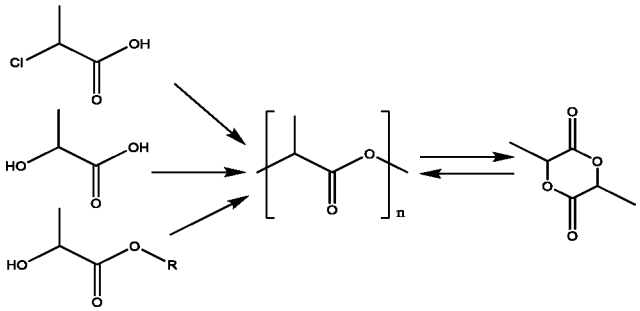
Публикации. По теме диссертации опубликованы 2 статьи в журналах, входящих в систему цитирования Scopus и одна в журнале, включенном в список ВАК.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы, содержащего 204 источников и одного приложения. Работа изложена на 118 стр. машинописного текста и включает 28 рисунков и 21 таблиц.

Содержание работы

Первая глава настоящей диссертации посвящена обзору методов синтеза лактида из различного сырья: товарной МК, галогенпроизводных пропионовой кислоты, эфиров молочной кислоты и полимерных отходов, содержащих полимолочную кислоту. Приведены каталитические системы, применяемые в данных синтезах. Проведено сравнение основных методов очистки лактида-сырца. Также рассмотрены процессы оптический изомеризации МК в процессе поликонденсации, а также процесс эпимеризации лактида в процессе синтеза.

Из литературного обзора следует, что наиболее распространенным и изученным методом получения лактида является двухстадийный процесс, включающий следующие реакции:



Первая стадия заключается в процессе получения ОМК. На второй стадии проводят процесс деполимеризации полученных олигомеров с получением лактида в условиях высокой температуры (220°С…240°С), пониженного давления и инертной атмосферы. На эффективность второй стадии влияют следующие параметры: тип катализатора, температура, давление, молекулярная масса ОМК и степень перемешивания. В качестве катализаторов данных процессов часто применяются кислоты Льюиса. В большинстве своем в качестве катализаторов применяются соли и производные тяжелых металлов. Представляло интерес исследовать возможность замены катализаторов на основе тяжелых металлов более экологичными и нетоксичными аналогами.

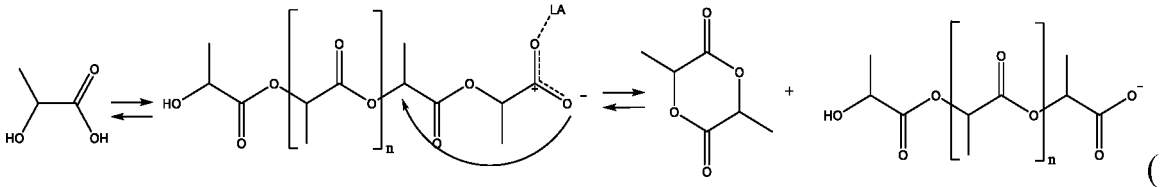
Основываясь на проведенном литературном обзоре были сформированы цель и задачи исследования.

Вторая глава посвящена характеристикам используемых реактивов, описанию методик синтеза, анализа продуктов реакций и методик расчета основных технологических показателей процесса.

Третья глава посвящена результатам исследований и разделена на шесть разделов: *1) Исследование активности катализаторов в процессе синтеза олигомеров молочной кислоты и их деполимеризации до лактида;* 2) *исследование влияния модификаторов на процесс синтеза лактида в однореакторной установке;* 3) *Исследование активности катализаторов в процессе деполимеризации отходов переработки полимеров, представляющих собой*

товарное сырье содержащую полимолочную кислоту; 4) *очистка лактида;* 5) *разработка принципиальной схемы синтеза лактида;*.

Синтез лактида из МК через олигомер молочной кислоты протекает по схеме:



(1)

Схема 1 – Внутримолекулярная этерификация с циклизацией мономеров; где: LA – кислота Льюиса

Побочными продуктами реакции являются: мезо-лактид, молочная кислота и ее низшие олигомеры.

В качестве исходного сырья в данном исследовании применялся товарный 80.0%-ный водный раствор МК с содержанием *L*-изомера 99.0%.

Первым этапом исследования являлась сравнительная оценка активности различных катализаторов в процессе синтеза лактида. В силу моногостадийности процесса, оценка активности катализаторов проводилась на каждой стадии. Для синтеза лактида рекомендованной является молекулярная масса олигомеров МК в приделах 2000…5000 Да. Стадия поликонденсации МК оценивалась путем измерения молекулярной массы ОМК, методом гель-проникающей хроматографии. Стадия деполимеризации ОМК оценивалась по измерению температуры плавления лактида-сырца и содержанию продукта в лактиде-сырца, определяемым методом газо-жидкостной хроматографии. Полученные данные по синтезу ОМК представлены на рисунке 1.

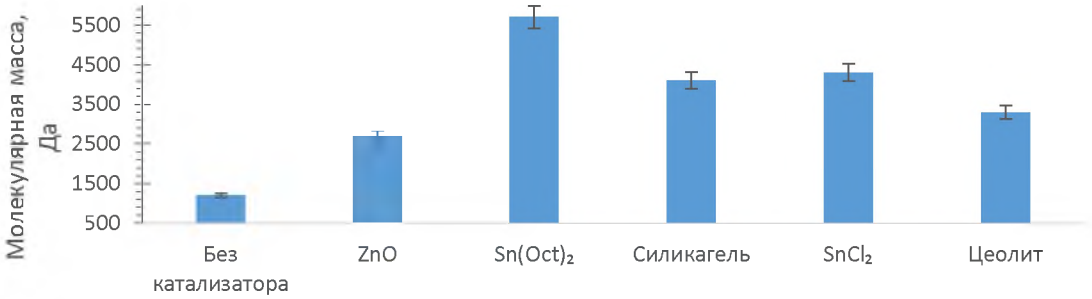


Рисунок 1 – Зависимость молекулярной массы олигомера от типа используемого катализатора; где: M_w – среднемассовая молекулярная масса.

Из полученых данных видно, что использование силикагеля в процессы синтеза ОМК позволяет достичь ММ необходимой для стадии деполимеризации.

Так же силикагель обладает активностью соизмеримой с катализаторами на основе олова, но при этом силикагель является нетоксичным и промышленно доступным катализатором. Поэтому представляло интерес оценить активность силикагеля как катализтора в процессе твердофазной поликонденсации (ТФП) олигомеров молочной кислоты при 180°С. Данные представлены на рисунке 2. Из которого видно, что присутствие силикагеля позволяет достичь молекулярной массы полимера достаточной для получения медицинских изделий (59 кДа), в лабораторных условиях. Но в силу длительности и энергоемкости реакции данный способ не представляет интерес для промышленного использования.

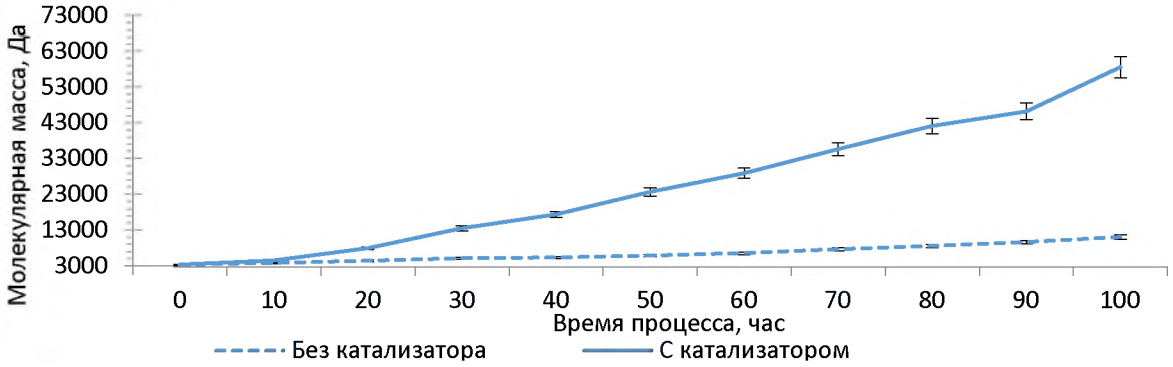
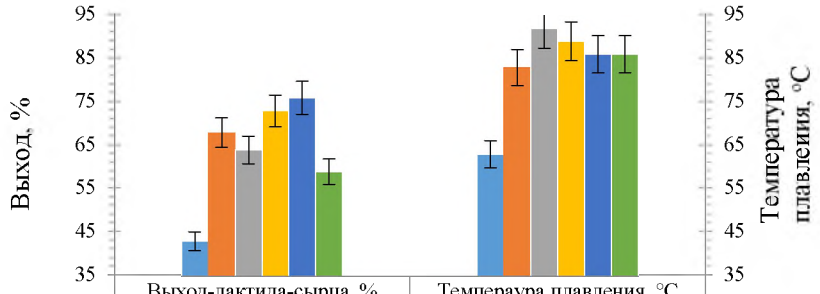


Рисунок 2 – Зависимость молекулярной массы от времени ТФП без катализатора и в его присутствии

По этой причине в промышленности для синтеза высокомолекулярной полимолочной кислоты используется полимеризация с раскрытием цикла лактида. Учитывая, что образование лактида из ОМК, является равновесным процессом (реакция 1). Нами предполагалось, что силикагель должен обладать высокой активностью и в реакции деполимеризации.

Для оценки активности силикагеля в синтезе лактида, было проведено сравнение с рядом катализаторов применяемых в процессе деполимеризации олигомеров МК (температура – 240°С и давление 10 −мБар). Данные представлены на рисунке 3.

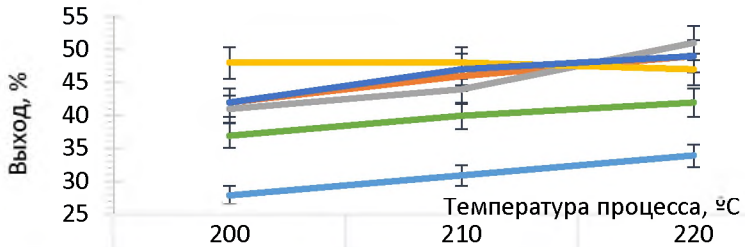


	Выход-лактида-сырца, %	Темпераура плавления, °С
Без катализатора	43	63
ZnO	68	83
$Sn(Oct)_2$	64	92
Силикагель (КСМГ)	73	89
$SnCl_2$	76	86
Цеолит	59	86

Рисунок 3 – Зависимость выхода и температуры плавления лактида-сырца от типа катализатора

В процессе деполимеризации ОМК с использованием силикагеля до лактида-сырца, с учетом его выхода и чистоты, были получены результаты сопоставимые с использованием оловянных катализаторов.

Выход лактида сильно зависит от множества параметров, из ключевыми являются температура и молекулярная масса олигомера. Для определения зависимости выхода лактида от температуры реакции и катализатора, был синтезирован олигомер (M_w=1 кДа) и разделен на равные части. Такой подход позволял исключить влияние молекулярной массы ОМК на выход лактида. Содержание лактида в лактиде-сырце рассчитывалось на основании данных полученных методом газо-жидкостной хроматографии.



	200	210	220
Без катализатора	28	31	34
ZnO	42	46	49
$Sn(Oct)_2$	41	44	51
Силикагель (КСМГ)	48	48	47
$SnCl_2$	42	47	49
Цеолит	37	40	42

Рисунок 4 – Зависимость выхода чистого лактида от температуры процесса деполимеризации ОМК для различных катализаторов (1 %масс)

Из данных (рисунок 4) видно, что использование силикагеля как катализатора в процессе деполимеризации ОМК позволяет уменьшить температуру реакции до 200 °С и, соответственно, снизить энергозатраты на синтез лактида.

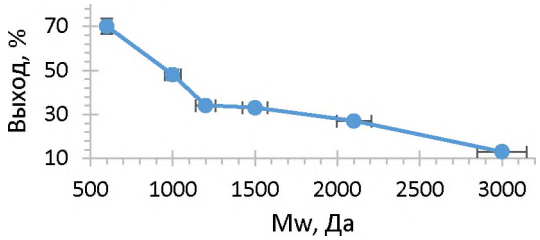


Рисунок 5 – Зависимость выхода чистого лактида от молекулярной массы олигомеров МК (200 °С). где: M_w – среденемассовая молекулярная масса

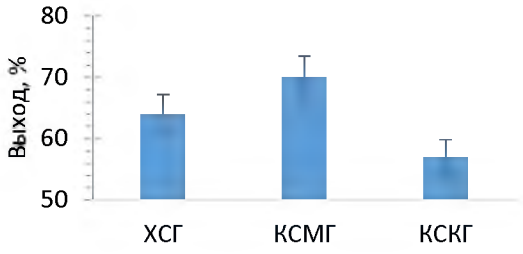


Рисунок 6 – Зависимость выхода лактида от используемой марки силикагеля

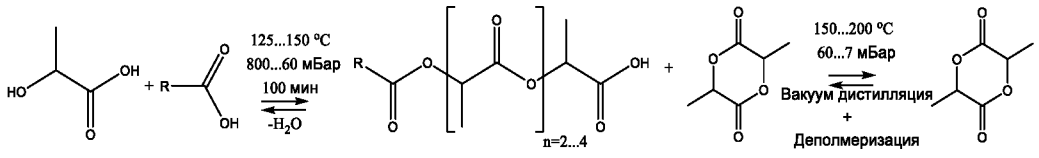
Представляло интерес исследовать зависимость выхода лактида от молекулярной массы ОМК, при использовании силикагеля, как катализатора. Из рисунка 5 видно, что существует зависимость между молекулярной массой ОМК и выходом лактида, так видно, что уменьшение молекулярной массы приводит к увеличению выхода продукта больше 70 %. Причиной увеличения выхода является снижение вязкости расплава олигомера, как следствие интенсификация процессов массообмена.

Так как силикагель показал высокие выходы при использовании его как катализатора процесса деполимеризации ОМК, то представляло интерес исследовать зависимость выхода лактида от удельной площади поверхности гранул катализатора. Для регулирования удельной площади поверхности гранул были выбраны различные марки силикагеля, таких как: микропористый– хроматографический силикагель (ХСГ) ($S_{уд} \approx 700$ м^2/г), мелкопористый– КСМГ($S_{уд} \approx 460$ м^2/г), и крупнопористый) – КСКГ ($S_{уд} \approx 230$ м^2/г. В данных экспериментах использовался ОМК со среднемассой молекулярной массой 600Да. Деполимеризацию проводили при 200°С и давлении 7 мБар, результаты представлены на рисунке 6.

Из результатов деполимеризации ОМК при использовании силикагеля с различной удельной площадью поверхности (рисунок 6), видно, что наблюдается не линейная зависимость между удельной площадью поверхности и выходом

целевого продукта. Так использовании микропористого силикагеля ведет к смещению равновесия реакции в сторону образования ОМК, о чем свидетельствует увеличение концентрации низкомолекулярных олигомеров в лактиде-сырце. Использования крупнопористого силикагеля напротив влечет увеличение содержания молочной кислоты в лактиде-сырце. Из чего следует, что мелкопористый силикагель КСМГ обладает оптимальной удельной площадью поверхности и позволяет достичь наибольшего выхода лактида (70 %).

На основании полученных данных видно, что для достижения высокого выхода лактида отсутствует необходимость синтеза ОМК высокой молекулярной массой, а также учитывая равновесность реакций олигомеризации и деполимеризации, нами было предложено объединения двух процессов на однореакторной установке. Для предотвращения образования ОМК с высокой молекулярной массой, обладающих повышенной вязкостью расплава, было принято решение использовать регуляторы молекулярной массы (РММ). В качестве РММ нами были выбраны органические кислоты различной структуры: муравьиная, уксусная, изомасляная, янтарная, винная и лимонная кислоты. Схема реакции образования лактида с присоединением РММ к ОМК представленная на схеме 2. Синтез проводился при температуре 120…200 °С и давлении 800...7 мБар, РММ брались в количестве 0,01 %моль, в качестве катализатора использовался силикагель марки КСМГ в количестве 1 %масс. Содержание лактида в лактиде-сырце проверялось методом газо-жидкостной хроматографии. Результаты выхода и селективности лактида сырца представлены на рисунке 7.



(2)

Схема 2 – Синтез лактида с использованием регуляторов молекулярной массы

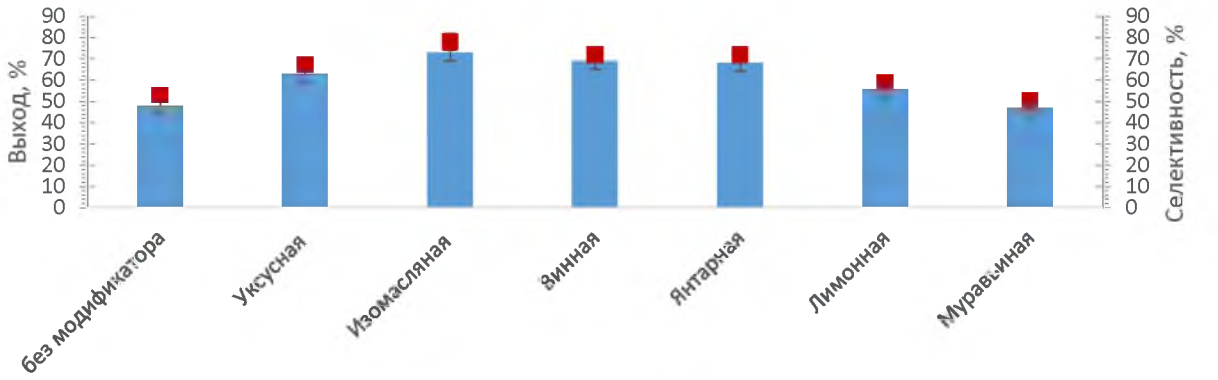


Рисунок 7 – Зависимость выхода и селективности лактида от модификатора (Температура процесса 200 °С, давление 7 мБар)

Как видно из представленной диаграммы выход чистого лактида без использования модификаторов в однореакторной установке достигает 48 %, а использование модификаторов, в большинстве своем, в количестве 0,01 %моль позволяет увеличить выход и селективность получаемого лактида. Особенно сильно данный эффект наблюдается при использовании изомасляной и винной кислот, выход при этом составляет 73 и 69 %, соответственно.

Для объяснения увеличения выхода при использовании различных кислот была рассмотрена зависимость выхода от pK соответствующей кислоты, на рисунке 8 представлена данная зависимость.

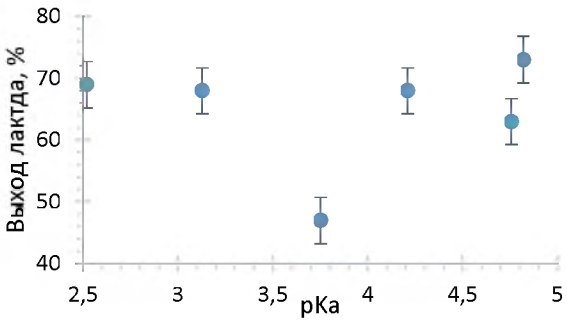


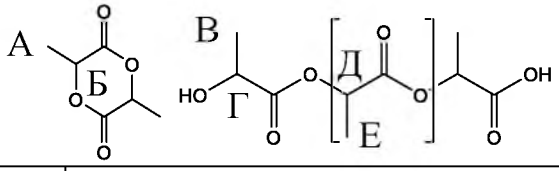
Рисунок 8 – Зависимость выхода лактида от pKa

Как видно из рисунка 8, зависимость выхода от pK соответствующих кислот не наблюдается. Из чего следует, что между предложенными кислотами и молочной кислотой, и ее олигомерами, протекает реакция этерификации. При этом предложенные кислоты выступают как PPM. Что было подтверждено методом ^{1}H ЯМР, на спектрах которых прослеживалась модификация концевых групп применяемыми кислотами.

Для подтверждения образования лактида не только в результате реакции деполимеризации, но и в процессе концентрирования раствора МК, нами был проведен ряд экспериментов с условиями аналогичным раннее проведенным

реакций. Реакция прерывалась по истечению двух часов, с прекращением дистилляции растворной воды из реакционной массы. Реакционная масса анализировалась методом ^{1}НЯМР, площади интегралов от соответствующих протонов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Соотношение протонов ^{1}Н ЯМР спектров реакционной смеси



	Площадь интеграла						Выход лактида, %
	А	Б	В	Г	Д	Е	
Без катализатора	0,65	0,37	2,76	1,00	1,53	3,68	16
С катализатором	0,82	0,36	3,01	1,00	2,13	5,81	15
С РММ и катализатором	0,9	0,50	2,81	1,00	2,93	7,77	20

Из данных представленных в таблице 1 видно, что при введение регуляторов молекулярной массы позволяет добиться смещения равновесия системы к образованию большего количества лактида, что и приводит к увеличению его выхода в результате реакции.

Представляло интерес более детально исследовать влияние концентрации изомасляной и винных кислот на выход лактида. Зависимость селективности и выхода лактида от количества РММ представлены на рисунке 9 и рисунке 10, соответственно.

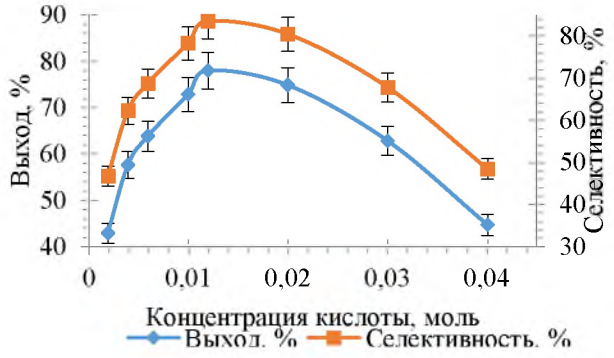


Рисунок 9 – Зависимость выхода лактида и селективности от концентрации изомасляной кислоты

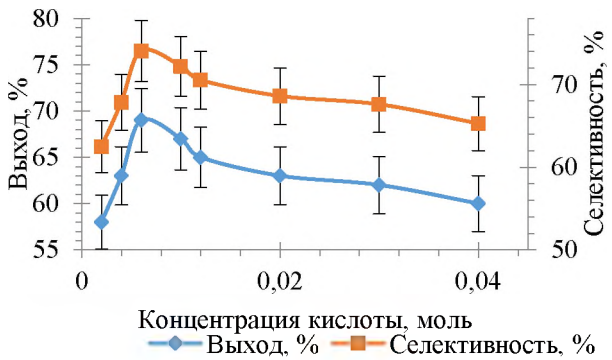


Рисунок 10 – Зависимость выхода и селективности лактида от концентрации винной кислоты

Из представленных данных видно, что использование изомасляной кислоты в качестве РРМ более перспективно в сравнении с винной кислотой. Так при использовании изомасляной кислоты в количестве 0,012 %моль достигается выход

лактида 78 %, с селективностью 84 %. В то время как, использование винной кислоты позволяет достичь выхода лишь 69 %, с селективностью 74 %. Таким образом использование РММ в однореакторной технологии позволяет увеличить выход лактида на 8 %.

При анализе остаточных олигомеров молочной кислоты в кубе реактора после синтеза с изомасляной и винной кислотами было установлено, что органические кислоты выступают модификаторами концевых функциональных групп олигомеров, что было подтверждено спектрами ЯМР. На основании спектров ЯМР была рассчитана молекулярная масса немодифицированного ОМК, а также ОМК, модифицированных изомасляной и винной кислотами. Среднечисловые молекулярные массы оказались равными 7,4 кДа, 2,9 кДа и 9,2 кДа, соответственно. Данные по ММ олигомеров МК были подтверждены методом гель-проникающей хроматографии. Низкая ММ остаточного олигомера при использовании изомасляной кислоты, как модификатора, позволяет сделать вывод, что одноосновные кислоты снижают скорость роста молекулярной массы ОМК.

Из полученных данных можно предположить, что в процессе синтеза лактида на однореакторной установки периодического действия органические кислоты вступают в реакцию с МК и при этом выступают как модификаторы, что положительно сказывается на процессе внутримолекулярной этерификации и образовании лактида.

Очистка лактида. Для синтеза полимолочной кислоты необходим достаточно чистый лактид (>99,5 %), поэтому было проведена оценка методов очистки лактида-сырца, получаемого на однореакторной установке с применением изомасляной кислоты в качестве модификатора, с содержанием лактида 95 %масс.

Метод перекристаллизации лактида-сырца показал большие потери (более 80% масс.) при достижении требуемой чистоты лактида и поэтому является экономически не выгодным методом очистки.

Дистилляцию лактида-сырца проводили на лабораторной установке под вакуумом и в инертной атмосфере аргона. Все полученные фракции при дистилляции анализировались методом газовой хроматографии.

При этом было выяснено, что в процессе дистилляции протекают деструктивные процессы в результате которых уменьшается общее количество лактида в целевой фракции, и увеличивается содержание молочной кислоты в головной фракции. Так же видно, что на фоне протекающих процессов увеличивается содержание мезо-лактида, но большая его часть дистиллируется с головной фракцией. При этом чистота целевой фракции не позволяет использовать ее для полимеризации, т.к. содержание молочной кислоты превышает рекомендованное значение. Что касается головной фракции, то ее возможно отправлять на рециклинг, как и куб в котором содержаться низкомолекулярные олигомеры молочной кислоты.

Поэтому была применена ректификация, материальный баланс которой приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Материальный баланс ректификации (давление 5 мБар)

Подано			Получено		
Приход	г	% масс.	Расход	г	% масс.
1. Лактид-сырце	30	100	**1.Головная фракция (до 140 °С)**	2,4	100
Состав:			Состав:		
Лактид	28,5	95	Лактид	0,01	0,6
Мезо-лактид	0,1	0,34	Мезо-лактид	0,1	5,3
Молочная кислота	1,11	3,7	Молочная кислота	2,3	94,2
Димер молочной кислоты	0,13	0,44	Димер молочной кислоты	0	0
Олигомеры	0,16	0,52	Олигомеры	-	-
			2. Целевая фракция (140…150 °С)	23	100
			Состав:		
			Лактид	23	99,8
			Мезо-лактид	0,02	0,1
			Молочная кислота	0,01	0,1
			Димер молочной кислоты	-	-
			Олигомеры	-	-
			3. Куб	3,9	100
			4. Потери	0,2	100

Продолжение таблицы 2

Всего	30	100		30	100

Как видно из таблицы 1, периодическая ректификация позволяет получить более чистую целевую, чистота которой позволяет использовать ее для полимеризации. Как и в случае с дистилляция в процессе очистки протекают процессы, приводящие к образованию побочных продуктов в виде молочной кислоты и мезо-лактида. Образование побочных продуктов в обоих процессах объясняется деструкцией лактида и его рацемизацией при нагреве в процессе дистилляции.

Разработка принципиальной схемы синтеза лактида. На основании полученных данных была разработана технологическая схема синтеза лактида на однореакторной установке с применением модификаторов ОМК, на рисунке 12 представлено отделение синтеза лактида, на рисунке 13 представлено отделение выделения и очистки лактида образующегося на стадии синтеза.

Получение лактида из полимерных отходов, содержащих полимолочную кислоту. Определен ряд катализаторов для процесса деполимеризации полимерных отходов, содержащих полимолочную кислоту. В данном исследовании использовалась смесь полимерных отходов, содержащих ПМК с ММ от 26 кДа до 185 кДа. Процесс проводился при температурах 200…250 °С. Полученные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость выхода и температуры плавления лактида-сырца от используемого катализатора (240°С; 7 мБар)

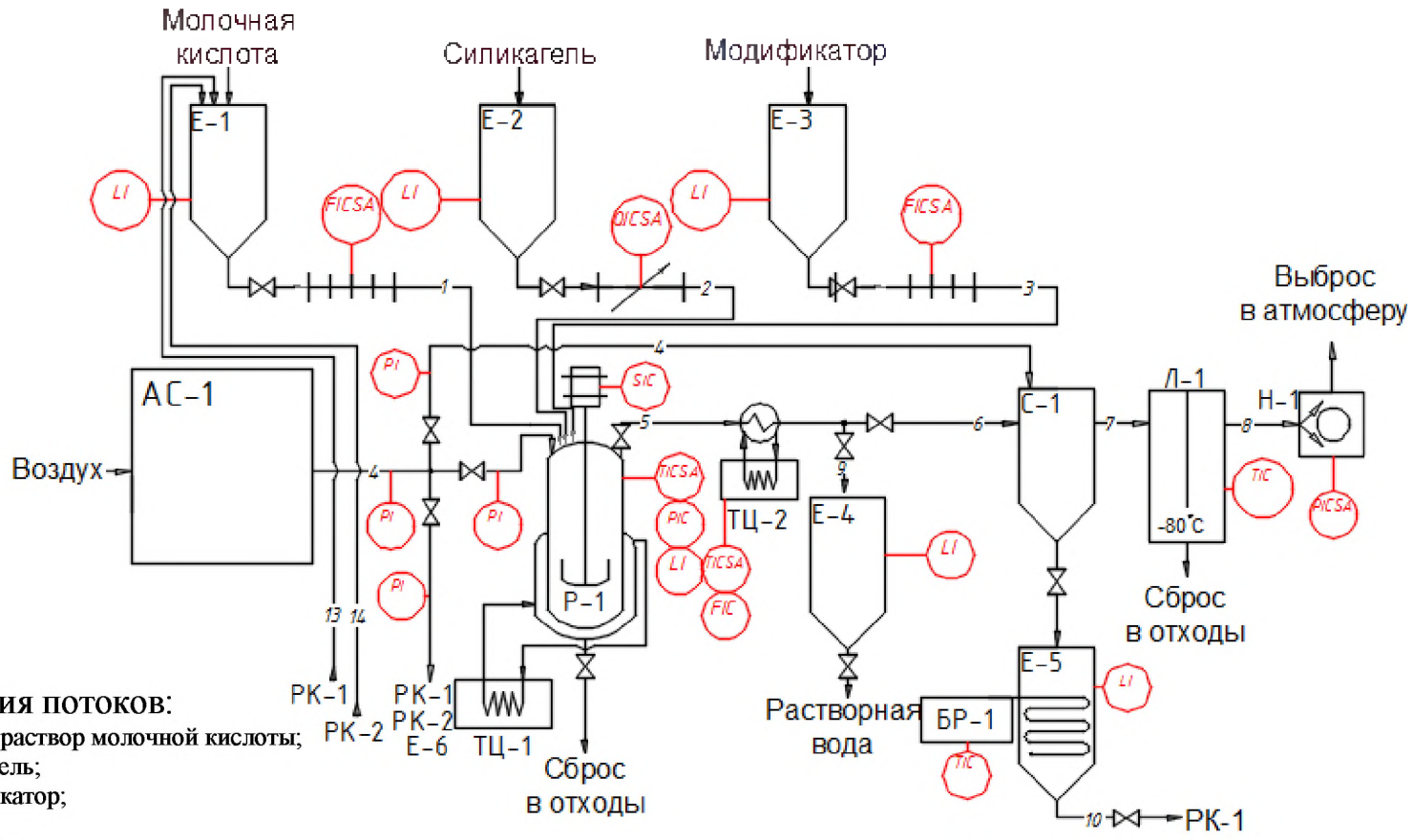
Катализатор	Выход лактида-сырца, %масс ± 5 %	Температура плавления, °С ± 1 °С
ZnO	75	83
Октоат олова	72	93
Sb_2O_3	84	86
SnO	87	88
Zn (порошок)	49	120

Из данных таблицы 2 видно, что сохраняется закономерность ряда активности катализаторов, наиболее активным в данном процессе является октоат олова. При этом выход лактида-сырца выше в сравнении с данными представленными ранее, но при этом его чистота так же остается низкой.

Экономическая эффективность предложенного метода получения лактида. На основании результатов, полученных при исследовании получения лактида с использованием химических модификаторов олигомеров МК был проведен сравнительный анализ себестоимости единицы массы продукта в зависимости от применяемого метода синтеза лактида. Так было показано, что при использовании стандартной двухстадийной технологии на все стадии синтеза, в лабораторных масштабах, потребляемая мощность составляет 2,7 кВт/ч, в свою очередь использование предложенного метода синтеза потребляет 1,4 кВт/ч, что на 48 % выгоднее.

Так же учитывая затраты на приобретения реагентов себестоимость одного килограмма лактида-сырца затраты на приобретение реагентов и катализатора составляет (по данным Sigma-Aldrich): при стандартном методе 16298 руб./кг; при предложенной 11085 руб./кг. Что на 32 % выгоднее.

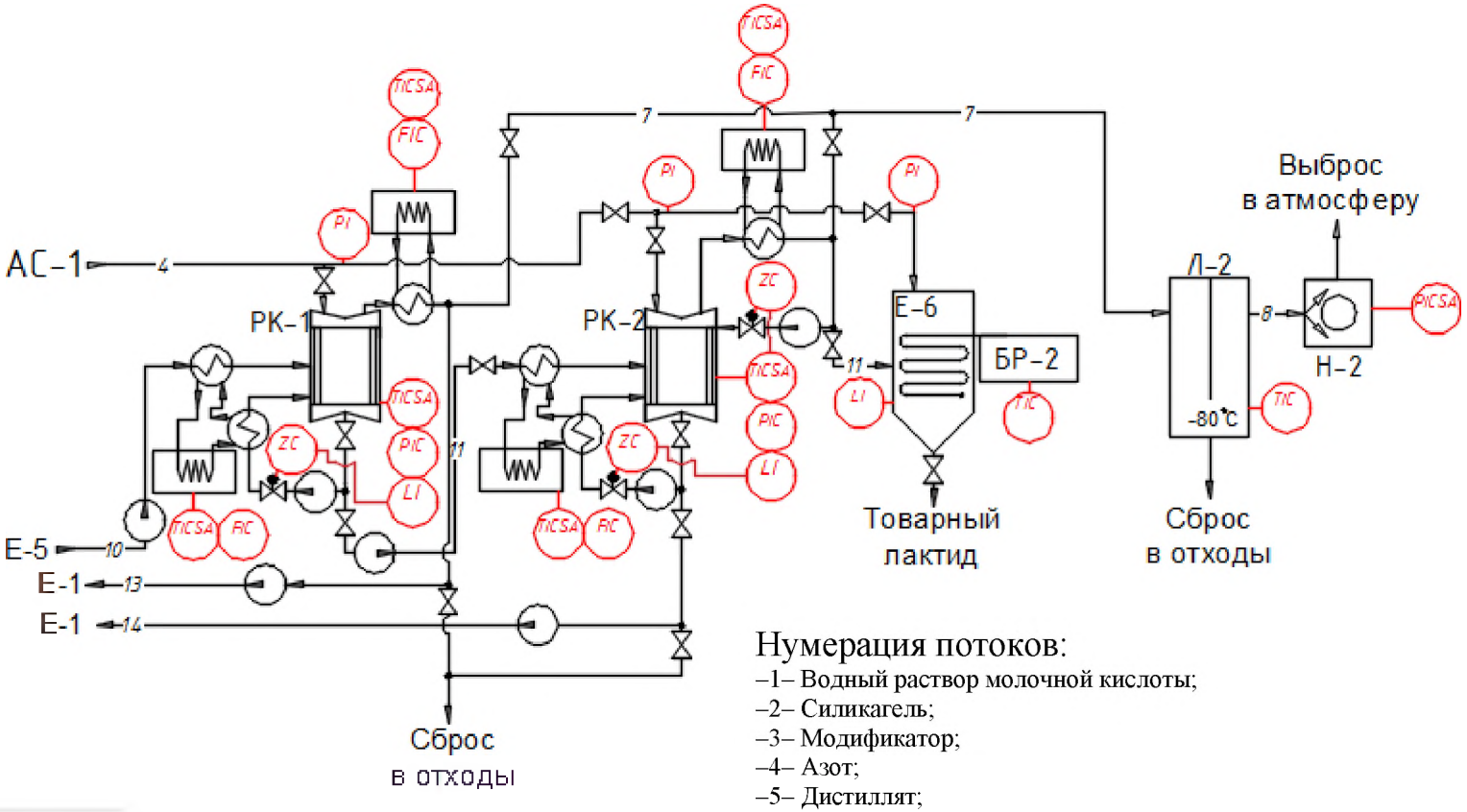
Из полученных данных следует, что предложенный метод позволяет сократить как капитальные затраты при организации производства, но так же и сократить текущие расходы производства, за счет снижения себестоимости единицы массы продукции



Нумерация потоков:

–1– Водный раствор молочной кислоты;
–2– Силикагель;
–3– Модификатор;
–4– Азот;
–5– Дистиллят;
–6– Лактид-сырец;
–7– Паро-газовая смесь;
–8– Осушенный газ;
–9– Растворная вода;
–10– Лактид-сырец для очистки;
–11– Лактид-сырец для второй стадии очистки;
–12– Лактид;
–13– Молочная кислота и ее лактоил;
–14– Низшие олигомеры молочной кислоты на рециклинг

Рисунок 12 – Схема однореакторного получения лактида (стадия синтеза)



Нумерация потоков:

–1– Водный раствор молочной кислоты;
–2– Силикагель;
–3– Модификатор;
–4– Азот;
–5– Дистиллят;
–6– Лактид-сырец;
–7– Паро-газовая смесь;
–8– Осушенный газ;
–9– Растворная вода;
–10– Лактид-сырец для очистки;
–11– Лактид-сырец для второй стадии очистки;
–12– Лактид;
–13– Молочная кислота и ее лактоил;
–14– Низшие олигомеры молочной кислоты на рециклинг

Рисунок 13 – Принципиальная схема однореакторного получения лактида (стадия очистки)

Выводы

1. Разработана эффективная технология совмещенного синтеза лактида, из раствора молочной кислоты, с использованием регуляторов молекулярной массы олигомеров, образующихся во время реакции. Данный подход позволяет сократить время синтеза лактида-сырца на 28 %. Снижение скорости роста полимерной цепи олигомеров путем химической модификации олигомеров МК, образующихся в процессе синтеза лактида, позволяет предотвращать повышения вязкости реакционной массы, тем самым интенсифицировать массообменные процессы и повысить выход лактида-сырца на 8 %.

2. Показано, что применение регуляторов молекулярной массы в процессе синтеза лактида на совмещенной установки смещает равновесие реакции, что приводит к увеличению концентрации равновесного лактида до 20 %.

3. Показано, что влияние pK применяемых органических кислот на выход лактида незначительно.

4. Предложен новый эффективный катализатор – силикагель марки КСМГ, для реакции синтеза лактида, олигомеров молочной кислоты, и ее полимеров. Его использование в реакции синтеза лактида на совмещенной установке повышает энергоэффективность процесса за счет уменьшения температуры процесса на 10 %.

5. Показано, что наиболее эффективным методом очистки лактида-сырца является ректификация, что позволяет достичь высокой степени чистоты продукта (99,8 %), достаточной для использования его в процессе синтеза высокомолекулярной полимолочной кислоты.

6. На основании полученных данных разработанна технологическая схема совмещенного синтеза лактида.

7. Предложенные подходы синтеза лактида позволяют снизить себестоимость единицы массы лактида на 32 %.

Содержание работы было отраженно в следующих публикациях:

1. **Zinoviev A**. Highly filled poly(l-lactic acid)/hydroxyapatite composite for 3D printing of personalized bone tissue engineering scaffolds/ G. Dubinenko, **A. Zinoviev**,

E. Bolbasov, A. Kozelskaya, E. Shesterikov, V. Novikov, S. Tverdokhlebov// Journal of Applied Polymer Science.–V.138.–I.2.–p. 2021

2. **Зиновьев А.Л.** Синтеза лактида в присутствии органических кислот/ А.О. Удовик, **А.Л. Зиновьев**, А.Д. Шутова // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XVI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых.– Изд-во ТПУ.– 2019.– с. 577-578;

3. **Zinovyev A.** Lactide production from polymer waste / A. Posvyashchennaya, **A. Zinovyev**, T. Volgina, V. Novikov // Key Engineering Materials.–v. 769.– 2018.– p. 17-22;

4. **Зиновьев А.Л.** Сравнение активности ряда катализаторов в синтезе олигомера молочной кислоты/ А.О. Удовик, **А.Л. Зиновьев**, А.Д. Шутова// Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XVI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых.– Изд-во ТПУ.– 2018.– с. 550-551;

5. **Зиновьев А.Л.** Сравнение катализаторов для синтеза лактида / А.Д. Шутова, А.О. Удовик, **А.Л. Зиновьев**// Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XVI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых.– Изд-во ТПУ.– 2018.– с. 560-561;

6. **Зиновьев А.Л.** Анализ олигомера молочной кислоты и лактида-сырца методом ОФ ВЭЖХ/ Д.С. Крутась, **А.Л. Зиновьев**, М.К. Заманова// Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых.– Изд-во ТПУ.– 2016.– с. 235-237;

7. **Zinovyev A.L.** Analytical control of lactide synthesis/ D.S. Krutas, M.K. Zamanova, A.E. Lukianov, **A.L. Zinovyev**, V.T. Novikov, T.N. Volgina// Petroleum and Coal.– v. 58.– 2016.– p. 567-572;

8. **Zinovyev A.L.** Synthesis of L-lactide supplemented with stage-wise analytical control/ D.S. Krutas, J. Brožek, V. Benešová, **A.L. Zinovyev**, V.T. Novikov// Petroleum and Coal.– v. 58.– 2016.– p. 561-566;

9. **Зиновьев А.Л.** Получение лактида в инертной атмосфере/ **А.Л. Зиновьев**, А.В. Яркова, А.А. Шкарин// Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XVI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых.– Изд-во ТПУ.– 2015.– с. 276-278;

10. **Зиновьев А.Л.** Влияние инертной среды на выход лактида/ А.В. Яркова, А.А. Шкарин, **А.Л. Зиновьев**, В.Т. Новиков// Функциональные материалы: разработка, исследование, применение: сборник тезисов докладов III Всероссийского конкурса научных докладов студентов.– Изд-во ТПУ.– 2015.– 101 с.

11. **Зиновьев А.Л.** Синтез лактида в инертной среде/ А.В. Яркова, А.А. Шкарин, **А.Л. Зиновьев**, В.Т. Новиков// Вестник Томского государственного университета. Химия.– Изд-во ТГУ.–1.– 2015.– с. 65-71.