

通过熔融结晶提纯丙交酯 以糖制成的苏打水杯

MANFRED STEPANSKI
MANFRED WÄCKERLIN
苏尔寿化工技术

由可再生原材料制成的塑料占有越来越重要的地位。目前生物塑料的性能已与以石油为原料的塑料的性能十分接近。聚乳酸(PLA)就属于此类生物塑料的一种，通常由丙交酯聚合而成。此工艺路线以乳酸作为最初的原料，乳酸由糖发酵生成。苏尔寿化工已经开发了一种通过熔融结晶技术提纯丙交酯的工艺。聚乳酸的主要优势之一是其特性可适应工程应用中多样化的需求，即可被快速生物降解，亦可经久耐用。



► 生物塑料是一种相对新型的材料，由可再生原材料(如糖或玉米)制成。生物塑料的生产、应用和再循环形成一个几乎不产生二氧化碳的循环(见图1)。

取代石油

目前，塑料主要以石油为初始原料。全球每年大约生产2.5亿吨以石油为初始原料的塑料产品。每年所消耗的原油大致相当于当年全球原油产量的5%。虽然目前生物基塑料制品实际占有的市场份额还不足1%，但是根据行业预测，生物基塑料有望取得5-10%的市场份额。因此，预计未来几年生物塑料的市场将呈现快速增长(见图2)。生物塑料市场的发展主要取决于2个因素：原油的价格是否持续走高，以及降低二氧化碳排放的社会责任。生物塑料的初始原料同时还是可用于生产食品的原料。因此很重要的一点是达到预期增长所需消耗的原料数量不应超过粮食作物总产量的1.5%。

巨大的潜力

多年来，聚乳酸在医用领域已得到广泛的认可。由于可被人体吸收，用聚乳酸制成的螺丝、螺钉、植入片和夹板已被用于固定骨折部位。同时，聚乳酸也因为其无毒的特性而成为了用途广泛的生物塑料。它的物理性质与采用传统工艺大规模生产的热塑性塑料类似，因此可以使用现有设备进行加工。聚乳酸有潜力巨大的应用领域，首当其冲的是用于短期降解包装材料，如饮水杯或饭碗(见图3)。聚乳酸材料的缺点之一是耐热性较差，软化点很低(大约60°C)。然而，

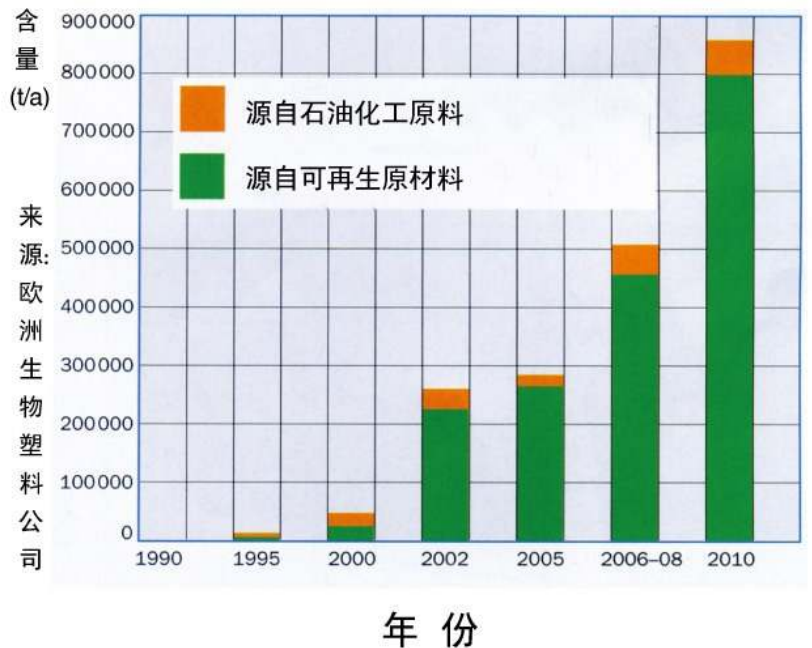


1 生物基塑料的寿命周期。苏尔寿化工技术允许加工高纯度交酯作为聚交酯(PLA)的原材料，这一生物塑料用途广泛。

如今在行业中居于领导地位的产业伙伴的支持下，苏尔寿化工正在开发新型工艺技术，使制造热稳定性更高的聚乳酸产品成为可能，之后才可应用于热饮料的饮用杯，或作为布料及家纺用品(地毯)的人造纤维。

2 全球生物塑料年产量。

可再生原材料 (RRM) 为其主要原料。



工业化流程

现在已经存在一种以葡萄糖(糖)为原料、乳酸及二交酯为中间产物合成聚乳酸(见图4)的连续化生产工艺。目前, 苏尔寿化工正致力于开发一种产业化的聚合工艺, 从中期看来能够生产出与采用传统工艺的塑料产品相比具有竞争力的聚乳酸产品。在美国, 已经有一座类似的装置投入运营, 其名义产量为每年14万吨。该装置的工艺是由丙交酯聚合生成聚乳酸, 而丙交酯是由2个乳酸分子开环连接生成(见图5)。

纯净的原料是生产如高分子量及高刚度透明塑料这样的高品质聚合物的重要的先决条件。乳酸可以由葡萄糖经适当的细菌发酵生成。之后, 必须将乳酸与发酵的残渣分离, 并提纯以作为聚合工艺的原料。

无需溶剂

苏尔寿化工采用不引入溶剂的熔融结晶技术提纯丙交酯混合物。该工艺可以将物料中不能被其他工艺所分离的杂质脱除。通过采用苏尔寿化工静态结晶与降膜结晶结合的组合工艺, 得以生产高纯度的产品并达到高收率。降膜结晶器内置垂直安装的结晶管, 结晶管在受控的条件下冷却。丙交酯熔融液在结晶管内壁以降膜的形式自上而下运行, 在这个过程中经冷却而在内壁形成一层丙交酯晶体。大部分杂质无法存留在晶层内, 而是富集在剩余的熔融液里。结晶过程完成后, 通过对晶层升温加热至丙交酯熔点以下的方式进一步去除残留在晶体间的杂质。这一步骤被称为发汗。

发汗完成后, 再将温度升高以熔化晶体(见图6)。通过重复上述步骤, 使将丙交酯的纯度提高至99.9%以上成为可能。

苏尔寿化工的结晶工艺已被成功的用于提纯传统聚合物(如聚碳酸酯和聚氨酯)的原料化学品。结晶器本身不含活动的零部件, 如搅拌器或过滤器, 因此设备非常可靠。由于操作温度相对较低, 提纯工艺的能耗已达到最低水平。

3 由有机原材料制成的塑料的多种用途之一: 生物塑料聚乳酸材质的苏打水杯。



图片: 普乐集团(Huhtamaki)



图片: 德国创斯普(Treofan)



图片: Ihr Platz



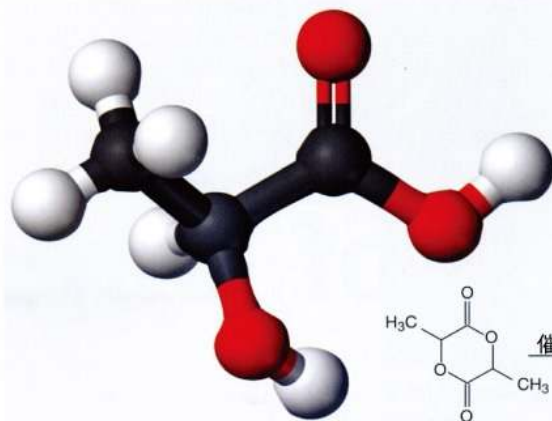
图片: Nature Works



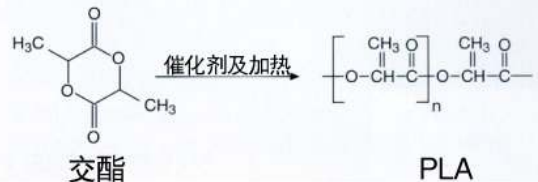
图片: Nature Works



4 聚乳酸的循环: 该聚合物的性质可以通过有选择性的混合源自逆时针D(-)和顺时针L(+)-乳酸分子的丙交酯进行设计。



乳酸分子



交酯

PLA

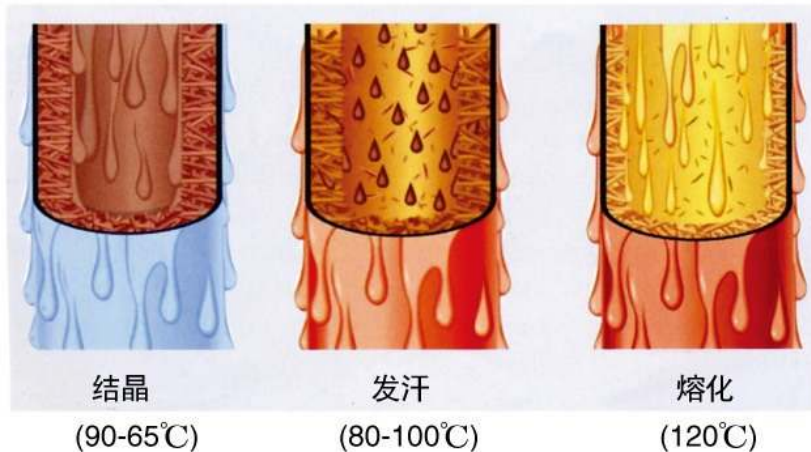
5 呈环状分子结构的二聚体交酯由2个乳酸分子(C₃H₆O₃)组成。再经开环聚合生成链状聚乳酸分子。

工业装置

苏尔寿化工的第一座丙交酯结晶装置已经投入运行多年。鉴于不断增长的市场需求, 该部门认为由可再生原料生产的聚合物的产量将得到进一步增加。当出于其环保特性而生产“绿色”塑料时, 熔融结晶被认为是一种可以适用的提纯方法。除此之外, 苏尔寿化工还在生物聚合物生产的其他工序的开发中居于领先地位。除了熔融结晶之外, 苏

尔寿化工还为生物聚合物的生产流程提供了大量其它新型产品。在乳酸或丙交酯的生产过程中, 应用了装备高性能填料 MellapakPlus 的精馏塔。MellapakPlus 可在提供非同寻常的低压降和低持液量的同时保证高通量, 从而确保对热敏性物料的处理在极其柔和的条件下进行。除了为乳酸的分离提供精馏技术, 该部门还与居于领导地位的产业伙伴合作针对聚合工段开发了采用静态混合反应器的聚合工艺。

6 熔融结晶的工艺过程: 通过结晶、发汗提纯、全熔融得到所需产品(由左至右)。



联系方式

苏尔寿化工有限公司

Manfred Stepanski

曼弗雷德·斯戴潘斯基 博士

苏尔寿大街48号

瑞士 温特图 8404

电话 +41 52 262 37 86

传真 +41 52 262 00 68

E-mail: manfred.stepanski@sulzer.com