УДК 54-126, 54-32

# КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛАКТИДА

**[1]Глотова В.Н., [1]Новиков В.Т., [1]Яркова А.В., [1]Иженбина Т.Н., [2]Гордеева О.С.**

*[1]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, e-mail: glotovavn@sibmail.com;*

*[2]ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск*

Исследован процесс концентрирования водных растворов молочной кислоты на ротационном вакуумном испарителе. Идентифицирована часть примесей в растворах молочной кислоты (МК) некоторых производителей методом ВЭЖХ. Определено, что наличие примесей в растворах МК может приводить к увеличению смолообразования и снижению выхода лактида. Замечено, что в разных партиях МК содержание примесей может меняться. Также была исследована отогнанная в процессе концентрирования МК (СКИМК) вода при термической и вакуумной перегонке на определение общего содержания кислот методом прямого и обратного титрования. Изучено поведение примесных карбоновых кислот при концентрировании растворов молочной кислоты в процессе отгонки воды. Установлено, что при этом в кубе остаются дикарбоновые кислоты, а в дистиллят переходят монокарбоновые кислоты. Это обусловлено тем, что некоторые кислоты образуют азеотропы с водой и перегоняются при простой и вакуумной перегонке.

**Ключевые слова: молочная кислота, примеси, концентрирование, лактид, биоразлагаемый полимер**

# CONCENTRATION PROCESS OF LACTIC ACID SOLUTION FOR LACTIDE OBTAINING

**[1]Glotova V.N., [1]Novikov V.T., [1]Yarkova A.V., [1]Izhenbina T.N., [2]Gordeeva O.S.**

*[1]National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: glotovavn@sibmail.com;*

*[2]National Research Tomsk State University, Tomsk*

The process of concentrating the lactic acid aqueous solution in a rotary vacuum evaporator was investigated. Some impurities were identified in lactic acid solution (LA) from different producers by the high effective liquid chromatography method. It was determined that these impurities often leads to increase of gumming when obtaining lactide and, respectively, to decrease of a product yield. It was noticed that in different parties of LA the content of impurities was also changing. Distillated by thermal and vacuum concentration water was also investigated to determine the total acid content by direct and reverse titration. The action of carboxylic acids impurities upon lactic acid solution concentration in water stripping process were investigated. It was found out that there are dicarboxylic acids in the boiler while monocarboxylic acids transferred in the distillate. It is due to that some acids form azeotropes with water and are overtaken at simple and vacuum distillation.

**Keywords: lactic acid, impurities, concentration, lactide, biodegradable polymer**

В последнее время биоразлагаемые полимеры находятся в центре внимания, поскольку имеют широкий спектр применения в медицине: рассасывающиеся (абсорбируемые) шовные материалы, эндопротезы в хирургии; в травматологии и ортопедии – различные шурупы, стержни и шины; в черепно-лицевой хирургии – реконструкция костей лица и черепа; в фармакологии как основа для обеспечения пролонгированного усвоения медикаментов [2-5, 13].

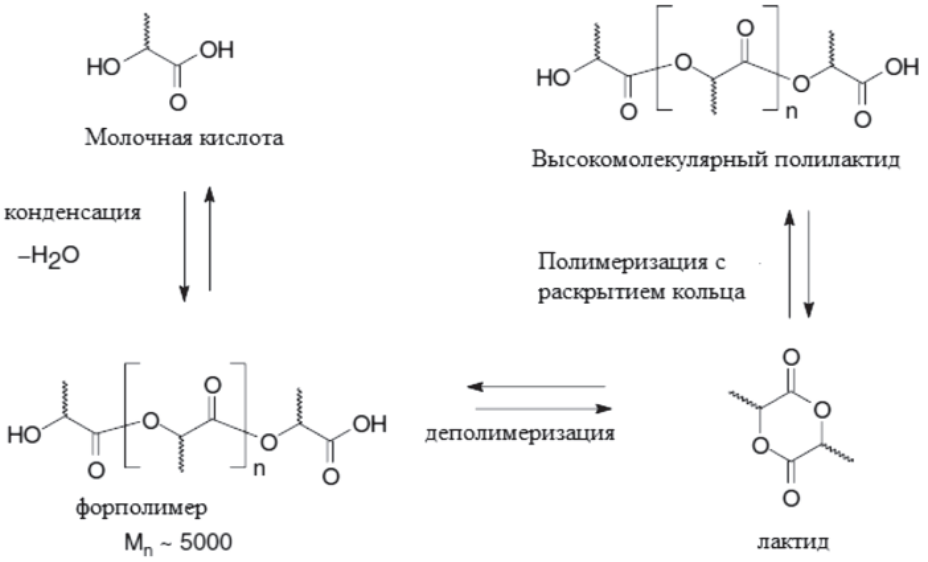
Кроме того, биоразлагаемые полимеры активно используют для изготовления экологической упаковки и контейнеров для пищевых продуктов, мешков для отходов и компостирования [1,8], которые под воздействием природных факторов разлагаются до $CO_2$, воды и гумуса на полигонах твердых бытовых отходов.

Наиболее крупнотоннажным полимером этого типа является полилактид и его сополимеры [8].

Существует несколько способов получения полилактида: поликонденсация молочной кислоты; азеотропная перегонка воды; ферментация сырья с получением биополимера в присутствии микроорганизмов и через получение циклического эфира МК с последующей каталитическим раскрытием цикла с образованием высокомолекулярного полимера. Последний способ также позволяет получать сополимеры МК с заданными свойствами для изготовления медицинский изделий.

В промышленности для производства полилактида обычно используют комбинацию поликонденсации молочной кислоты и полимеризации полученного лактида.

Прямой поликонденсацией молочной кислоты можно получать только низкомолекулярный полилактид, так как в процессе выделяется вода – побочный продукт, отвести который из вязкой реакционной среды сложно, вследствие чего растущая полимерная цепь разрушается. Далее получившийся низкомолекулярный полилактид деполимеризуют долактида. Очищенный лактид затем уже полимеризуют при высокой температуре в присутствии катализатора, получая высокомолекулярный полилактид.




Для реакции олигомеризации молочной кислоты и получения лактида в качестве катализаторов используют металлы (олово, цинк), оксиды цинка и сурьмы, соли металлов и многие другие соединения [6, 7, 11, 14].

Основной способ получения молочной кислоты в России – ферментативное брожение главным образом глюкозы, а также сусла зерна или картофеля [7]. Из-за высокой гигроскопичности молочной кислоты в практике обычно используют ее концентрированные водные растворы – сиропообразные бесцветные (или слегка желтоватые) жидкости без мути и осадка, без запаха или обладающие слабым, характерным для молочной кислоты запахом и кислым вкусом. В РФ молочную кислоту выпускают в виде 47,5…95 % водного раствора [10]. В качестве примесей она может содержать органические и неорганические вещества. Наличие этих примесей часто приводит к увеличению смолообразования при получении олигомера и, соответственно, к снижению выхода лактида. В этом случае важной является проблема концентрирования и очистки растворов молочной кислоты.

## Материалы и методы исследования

В работе использовали молочную кислоту 80 %-й концентрации производства СКИМК (L-D-изомеры) и PURAC (L-изомеры). Концентрирование водных растворов молочной кислоты осуществляли на ротационном вакуумном испарителе Heidolph. Исходный раствор загружается в круглодонную колбу испарителя, где при вращении ротора он распределяется в виде пленки на внутренней поверхности колбы. За счет образования большой поверхности происходит интенсивное испарение воды с поверхности пленки. Для определения и идентификации примесей использовали метод ВЭЖХ (прибор Agilent 1200). Чистоту лактида контролировали по температуре плавления на приборе MeltingPoint M 560.

## Результаты исследований и их обсуждение

Чистота исходной МК зачастую определяет выход лактида. Наличие примесей в МК часто приводит при олигомеризации к потемнению реакционной массы вплоть до черного цвета и увеличению смолообразования.

Из экспериментальных данных по выходу лактида из МК СКИМК, PURAC, представленных в табл. 1, видно, что в зависимости от производителя МК, а, соответственно, и чистоты сырья выход лактида может снизится до 48 %.

**Таблица 1**

Выход лактида из МК производства СКИМК и PURAC

| Производитель молочной кислоты | Условия получения | | Выход, % |
|---|---|---|---|
| | Температура, °C | Разрежение, mbar | |
| PURAC | 190…220 | 10…12 | 85…90 |
| СКИМК | | | 48…51 |

При производстве МК в качестве побочных продуктов образуются также щавелевая, винная, лимонная, уксусная, пропионовая, муравьиная, пировиноградная и другие кислоты, а также глицирин, маннит, неорганические ионы и т.д. Вследствие этого после выделения и очистки товарная МК может содержать эти примеси в количестве до 10 % [7].

Поэтому представляло интерес определить наличие этих примесей в товарных образцах МК и их поведение при концентрировании растворов МК.

В растворах МК некоторых производителей (СКИМК и PURAC) методом ВЭЖХ (погрешность составляет 5 %) обнаружены уксусная, муравьиная, винная, лимонная, янтарная кислоты, но отсутствует, например, пировиноградная кислота. Хроматограммы данных МК представлены на рис. 1 и 2, а данные по содержанию примесей в МК – в табл. 2.

Таким образом, установлено, что молочная кислота производителей СКИМК и PURAC значительно отличается по составу и количеству примесей, что и приводит к различному выходу лактида (табл. 1), поскольку эти примеси снижают выход лактида. Необходимо отметить, что в разных партиях МК содержание примесей также меняется.

Концентрирование раствора молочной кислоты можно осуществить следующими способами: перегонкой при атмосферном давлением, под вакуумом и азеотропной дистилляцией [6, 12].

Поскольку имеются затруднения при получении лактида из молочной кислоты (СКИМК), то представляло интерес исследовать поведение примесей при концентрировании молочной кислоты.

Отогнанная в процессе концентрирования вода при термической и вакуумной перегонке МК(СКИМК) была исследована методом прямого и обратного титрования на определение содержания кислот по [10]. Результаты сведены в табл. 3. Причем при отгонке воды из МК PURAC в дистиллят преимущественно переходит молочная кислота.

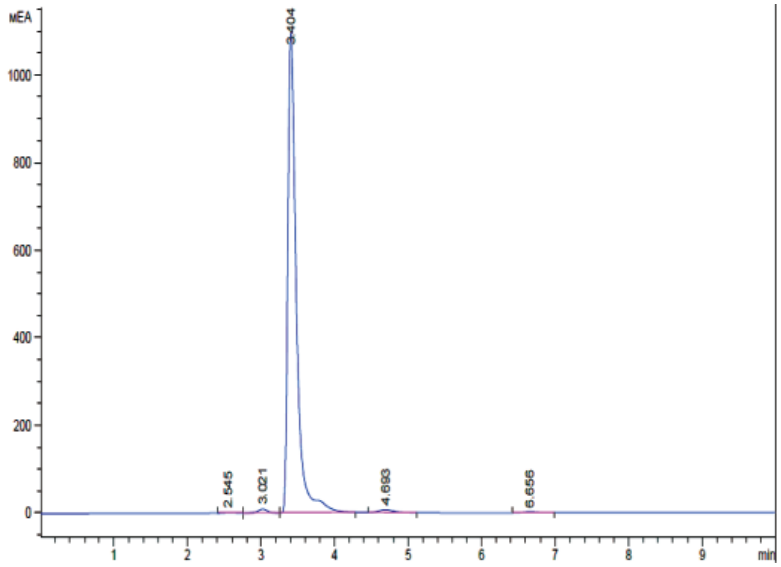



*Рис. 1. Хроматограмма молочной кислоты (PURAC)*

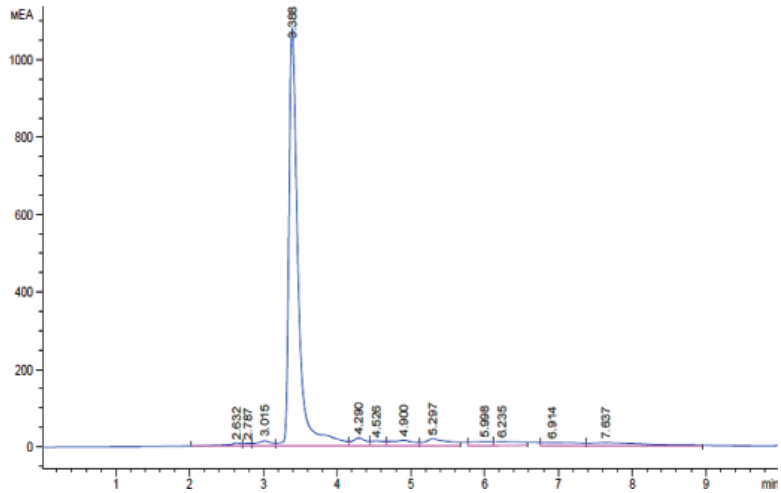



*Рис. 2. Хроматограмма молочной кислоты (СКИМК)*

**Таблица 2**

Содержание примесей (% масс.) в молочной кислоте различных производителей

| Карбоновые кислоты | СКИМК | PURAC |
|---|---|---|
| Винная | 0,2 | – |
| Муравьиная | 0,1 | 0,5 |
| Молочная | 83,7 | 79,8 |
| Лимонная | 1,2 | |
| Янтарная | 2,8 | 0,7 |

**Таблица 3**

Общее содержание карбоновых кислот в дистилляте

| Производитель кислоты | Содержание кислот, % | | |
|---|---|---|---|
| | 100…110 °C | 170 °C | 170 °C и разрежение 200 мбар |
| СКIМК | 0,7 | 0,3 | 0,2 |
| PURAC | 0,5 | 0,04 | 0,05 |

Для выяснения распределения индивидуальных кислот между кубом и дистиллятом (погон) при отгонке воды использовалась ВЭЖХ (табл. 4).

**Таблица 4**

Содержание кислот в кубе и дистилляте при концентрировании МК СКИМК, %

| Кислота | Разрежение, мбар | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 50 | | 150 | | 300 | | 450 | |
| | куб | дистиллят | куб | дистиллят | куб | дистиллят | куб | дистиллят |
| Винная | 0,11 | 0 | 0,11 | 0 | 0,15 | 0 | 0,15 | 0 |
| Муравьиная | 0,52 | 0,29 | 0,8 | 0,74 | 0,72 | 0,18 | 0,77 | 0,12 |
| Уксусная | 4,2 | 0,19 | 4,7 | 1, | 4,1 | 0,20 | 3,8 | 0,17 |
| Лимонная | 1,07 | 0 | 1,51 | 0 | 1,1 | 0 | 1,2 | 0 |
| Янтарная | 1,4 | 0 | 1,5 | 0 | 1,4 | 0 | 1,1 | 0 |

Полученные данные показывают, что при концентрировании молочной кислоты в кубе остаются дикарбоновые кислоты (винная, лимонная, янтарная), а погон содержит монокарбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая). Это связано с тем, что муравьиная и пропионовая кислоты образуют азеотропы с водой и перегоняются при простой и вакуумной перегонке до 100 °C [9].

Таким образом, монокарбоновые кислоты, за исключением уксусной, перегоняются в виде азеотропов. Уксусная кислота имеет температуру кипения 118 °C и поэтому она перегоняется при концентрировании растворов и получении олигомеров. Дикарбоновые кислоты не образуют азеотропов и разлагаются при температурах кипения (выше 240 °C) и поэтому большей частью они остаются в кубе и участвуют в процессе олигомеризации МК.

При азеотропной отгонке воды из растворов МК следует учесть что уксусная кислота может образовывать тройные азеотропные смеси с бензолом и перегоняться при $t_{кип}$ = 88 °C, аналогичные азеотропные смеси она образует и с другими ароматическими соединениями.

## Выводы

1. Наличие примесей в молочной кислоте может приводить к увеличению смолообразования при получении олигомера и, соответственно, к снижению выхода лактида.

2. Показано, что при концентрировании МК монокарбоновые кислоты преимущественно переходят в дистиллят, а дикарбоновые остаются в кубе.

*Данная работа была проведена в рамках исполнения ГК № 14.512.11.0012.*

## Список литературы

1. Браун Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. – М.: Химия, 1976. – 256 с.

2. Буттери Л. Введение в инжиниринг тканей // Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – М.: Техносфера, 2007. – С. 214–222.

3. Волков А.А. Перспективы создания зуба методами тканевой инженерии // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. – 2005. – № 2. – С. 43.

4. Волова, Т.Г. Полиоксиалканоаты – биоразрушаемые полимеры для медицины. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. – 330 с.

5. Марычев С.Н. Полимеры в медицине: учеб. пособие. – Владимир: ВГУ, 2001. – 68 с.

6. Новиков В.Т., Фитерер Е.П., Глотова В.Н., Яркова А.В., Иженбина Т.Н., Гордеева О.С. Синтез лактида // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: тезисы докл. Всерос. конф. (Кемерово, 21–23 ноября 2012 г.). – Кемерово, 2012. – С. 170–172.

7. Смирнов В.А. Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная). – М.: Легкая и пищевая пром-ть, 1983. – 264 с.

8. Тасекеев М.С., Еремеева Л.М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК: аналит. обзор. 2009. – Алматы: НЦ НТИ, 2009. – 200 с.

9. Хорсли. Л. Таблицы азеотропных смесей. – М.: Изд-во ИЛ,1951. – 294 с.

10. ГОСТ 490–2006. Молочная кислота. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007.

11. ПатентРФ 2301230, 20.06.2007.

12. ПатентСША№ 6984293.

13. AndersonJ. M. Biologicalresponsestomaterials // Annu. rev. mater. res. – 2001. – № 31. – P. 81–110.

14. Xu Xin, Chen Yaofeng, Zou Gang. Magnesium, zinc, and calcium complexes based on tridentate nitrogen ligands: Syntheses, structures, and catalytic activities to the ring opening polymerization of rac-lactide // J. Organomet. Chem. – 2010. – Т. 695; № 8. – С. 1155–1162.

## References

1. Braun D. Prakticheskoe rukovodstvo po sintezu i issledovaniy usvoystv polimerov, 1976, 256 p.

2. Butteri L. Vvedenie v inzhiniring tkaney, 2007, pp. 214–222.

3. Volkov A.A. Perspektivy sozdaniya zuba metodam itkanevoy inzhenerii. Kletochnaya transplantologiya i tkanevaya inzheneriya, 2005, no 2, pp. 43.

4. Volova, T.G. Polioksialkanoaty biorazrushaemye polimerydlya mediciny, 2003. 330 p.

5. Marychev S.N. Polimery v medicine, 2001, 68 p.

6. Novikov V.T., Fiterer E.P., Glotova V.N., Yarkova A.V., Izhenbina T.N., Gordeeva O.S. Sintezlaktida, 2012, pp. 170–172.

7. Smirnov V.A. Pischhevyekisloty (limonnaya, molochnaya, vinnaya), 1983, 264 p.

8. Tasekeev M. S., Eremeeva L. M. Proizvodstvo biopolimerov kak odin iz puteyresheniya problem ekologiii APK, 2009, 200 p.

9. Horsli. L. Tablitsy azeotropnykh smesey, 1951, 294 p.

10. GOST 490-2006. Molochnaya kislota. Tekhnicheskie usloviya.

11. Patent RF 2301230, 20.06.2007.

12. Patent USA № 6984293.

13. Anderson J. M. Biological responses to materials, 2001, no 31, pp. 81–110.

14. Xu Xin, Chen Yaofeng, Zou Gang. Magnesium, zinc, and calcium complexes based on tridentate nitrogen ligands: Syntheses, structures, and catalytic activities to the ring opening polymerization of rac-lactide, 2010, Vol. 695, no 8, pp. 1155–1162.

**Рецензенты:**

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск;

Короткова Е.И., д.х.н., профессор, заместитель проректора-директора по научной работе и инновационному развитию института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.