

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 146**

51 Int. Cl.:

B01D 7/00 (2006.01)

B01D 7/02 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

B01D 9/02 (2006.01)

B01D 9/04 (2006.01)

C07D 319/12 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2011 E 11784642 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2675539**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de ácido polihidroxicarboxílico**

30 Prioridad:

18.02.2011 EP 11154929

18.02.2011 EP 11154930

02.11.2011 EP 11187572

02.11.2011 EP 11187571

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.10.2015

73 Titular/es:

SULZER CHEMTECH AG (100.0%)

Sulzer-Allee 48

8404 Winterthur, CH

72 Inventor/es:

STEPANSKI, MANFRED;

LOVIAT, FRANÇOIS y

KUSZLIK, ANDRZEJ

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 547 146 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento de fabricación de ácido polihidroxicarboxílico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un ácido polihidroxicarboxílico, en particular un ácido poliláctico en el cual el rendimiento está aumentado con respecto al producto final por reciclado de la lactida desde la corriente lateral que proviene de la purificación de ácido poliláctico en bruto y el reciclado de la lactida obtenida que resulta de esta purificación. Además, la invención se relaciona con un aparato para llevar a cabo el procedimiento para producir un ácido poliláctico. La invención también se refiere a un procedimiento para una cristalización de capa fundida de un diéster cíclico intermolecular, biodegradable en forma de vapor de un ácido alfa-hidroxi-carboxílico.

10 El ácido poliláctico, el cual también se denominará como PLA en el texto que sigue es un polímero biodegradable el cual se sintetiza a partir de ácido láctico. Una ventaja particular de este polímero es su biocompatibilidad. Por el término biocompatibilidad, se quiere indicar que únicamente tiene una influencia negativa muy limitada sobre cualesquiera seres vivos en el ambiente. Una ventaja adicional es que los polímeros de polilactida se derivan de una materia prima completamente renovable tal como por ejemplo de almidón y otros sacáridos que provienen por ejemplo de caña de azúcar, remolachas azucareras y similares.

15 Los polímeros de polilactida se han comercializado cada vez más ya desde la mitad del siglo 20. No obstante, debido principalmente a la disponibilidad de monómero limitada y a los altos costos de fabricación, su uso original fue principalmente en el sector médico, tal como en implantes quirúrgicos o en suturas quirúrgicas, por ejemplo uñas, tornillos, material de sutura o material de refuerzo para facturas óseas. Una propiedad interesante del PLA es la descomposición de los polímeros de polilactida en el cuerpo, lo que evita un segundo tratamiento quirúrgico para retirar cualquier implante. Además, se puede utilizar PLA en cápsulas de liberación sostenida para el suministro controlado de medicamentos.

20 En décadas recientes, debido a los precios de petróleo cada vez más altos y a las preocupaciones ambientales, junto con las mejoras en los procedimientos de producción, la fabricación de los polímeros de polilactida llega a ser más interesante para envasado en particular de alimentos, tanto como envasado rígido como también como láminas flexibles, tales como películas estiradas monoaxialmente o biaxialmente. Otras aplicaciones son fibras, por ejemplo, para materiales textiles utilizados en prendas de vestir, tapicería de muebles o alfombras. Además, los productos de extrusión como cuchillería que se utiliza una vez o recipientes, para suministros de oficina o como artículos higiénicos. Los polímeros de polilactida también se pueden combinar con otros materiales para formar materiales compuestos.

25 Actualmente, se conocen dos procedimientos de producción para la fabricación de PLA. El primero de estos procedimientos de producción incluye la policondensación directa de ácido láctico a ácido poliláctico, como se describe en los documentos JP733861 o JP5996123. Se utiliza un disolvente además del ácido láctico para realizar la reacción de policondensación. Además, se debe descargar agua continuamente durante la totalidad del proceso de policondensación con el fin de permitir la formación de polímeros de polilactida de peso molecular alto. Por todos estos motivos, este procedimiento no se ha comercializado.

30 El procedimiento que se ha establecido para la fabricación comercial de PLA utiliza el producto intermediario, lactida, para iniciar una polimerización con apertura de anillo subsiguiente lo que lleva desde la lactida al ácido poliláctico. Se ha divulgado una cantidad de variantes de estos procedimientos, por ejemplo, en los documentos US5142023, US 4057537, US5521278, EP261572, JP564688B, JP2822906, EP0324245, WO2009121830. Los procedimientos descritos en estos documentos tienen las siguientes etapas principales en común:

35 En una primera etapa, la materia prima se procesa, por ejemplo almidón, u otros sacáridos extraídos por ejemplo de caña de azúcar o remolachas, maíz, trigo; en una segunda etapa se realiza una fermentación utilizando bacterias adecuadas para obtener ácido láctico; en una tercera etapa el disolvente -habitualmente agua- se elimina de la mezcla para evitar efectos negativos de los disolventes en las etapas subsiguientes. En una cuarta etapa el ácido láctico se dimeriza catalíticamente para formar lactida en bruto. Típicamente, se realiza una etapa de intermediario opcional, la cual incluye prepolimerización del ácido láctico a un ácido poliláctico de peso molecular bajo y despolimerización subsiguiente para formar una lactida en bruto. Una quinta etapa incluye purificación de la lactida para quitar sustancias extrañas, las cuales pueden influir en la polimerización de una manera negativa y contribuir a la formación de color así como del olor del producto final. La separación se puede realizar por destilación o por cristalización. En una sexta etapa, se obtiene una polimerización con apertura del anillo para obtener un ácido poliláctico de peso molecular alto. La masa molar es de aproximadamente 20.000 a 500.000 g/mol, de acuerdo con el documento US 6 187 901.

40 Opcionalmente, se pueden agregar compuestos de copolimerización durante la polimerización con apertura de anillo. En una séptima etapa, el ácido poliláctico en bruto se purifica para obtener un ácido poliláctico purificado. En esta fase, se retiran los compuestos con puntos de ebullición bajos, lo cual disminuiría la estabilidad del polímero y e influiría de una manera negativa en los parámetros de la fabricación de los plásticos subsiguiente, como viscosidad o propiedades reológicas del polímero fundido y lo cual puede contribuir a la formación de color y de olores no

- deseados en el producto final. De acuerdo con el documento US 5 880 254, el ácido poliláctico en bruto se puede solidificar para formar un granulado, el cual se pone en contacto con un flujo de gas inerte atemperado, por ejemplo en un lecho fluido. Los compuestos con punto de ebullición más bajo del ácido poliláctico en bruto se transportan alejándolos por el gas inerte. Aún otro procedimiento se describe en el documento de US 6 187 901. De acuerdo con este procedimiento, el ácido poliláctico en bruto líquido se rocía por una pluralidad de boquillas de manera que se forma una pluralidad de hebras líquidas. El gas inerte pasa a través de las hebras líquidas y la lactida se evapora en el flujo de gas inerte caliente. El flujo de compuestos con punto de ebullición bajo típicamente contiene hasta el 5 % en peso de dilactida.
- El ácido láctico tiene dos enantiómeros, ácido L-láctico y ácido D-láctico. El ácido láctico sintetizado químicamente contiene L-lactida y D-lactida en la mezcla racémica del 50 % de cada uno de los enantiómeros. No obstante, los procesos de fermentación se producen de manera más selectiva utilizando cultivos microbianos apropiados para obtener de manera selectiva ácido L- o D-láctico.
- Las moléculas de lactida las cuales se producen por la dimerización del ácido láctico aparecen en tres formas diferentes: L-L-lactida, la cual también se denomina L-lactida, D-D-lactida, la cual también se denomina D-lactida, L, D-lactida (o D, L lactida) la cual se denomina meso-lactida. Las lactidas L y D son ópticamente activas mientras que la meso-lactida no. Las etapas de purificación para purificar la lactida en bruto típicamente incluyen una separación de una corriente rica en L-lactida y una corriente rica en D-lactida y una corriente adicional rica en meso-lactidas, cada una de las cuales puede purificarse separadamente. Combinando por lo menos dos de las tres formas de lactida, las propiedades mecánicas y el punto de fusión de los polímeros formados por el ácido poliláctico pueden estar influidos. Por ejemplo, mezclando cantidades apropiadas de un enantiómero con otro, la velocidad de cristalización del polímero disminuye, lo que a su vez permite espumado de la masa plástica fabricada sin que se obstruyan por solidificación demasiado rápida.
- Se han hecho intentos por incrementar el rendimiento del proceso de ácido poliláctico y reducir los costes de fabricación para ácido poliláctico.
- El documento DE 196 30 121 A1 divulga un procedimiento para la preparación de PLA por medio de polimerización con apertura de anillo en el que un compuesto inactivador de catalizador se añade y la lactida no reaccionada se retira en forma de un vapor y se recicla directamente de vuelta al reactor sin purificación intermedia alguna.
- El documento WO 98/36012 A1 divulga un procedimiento en el que se obtiene PLA, la lactida se separa en forma de un vapor, que se desublima por refrigeración rápida del gas lactida, preferiblemente por un gas fresco. De forma similar, el documento US describe un procedimiento en el que PLA se obtiene por medio de polimerización con apertura de anillo y la lactida se separa en forma de un vapor, que se desublima después a una temperatura inferior a 70°C. Sin embargo, estas condiciones de temperatura no permitirían un reciclaje de la lactida solidificada al procedimiento, sino que más bien dan como resultado una desublimación/precipitación rápida con otras impurezas presentes.
- El documento US 5 142 023 enseña que la corriente gaseosa de los compuestos con punto de ebullición bajo de la etapa de purificación de la lactida en bruto se retroalimentan por lo menos parcialmente en el reactor de lactida. Un residuo pesado se forma en el reactor de lactida, el cual puede desviarse parcialmente de vuelta en el reactor mismo o retroalimentarse en el dispositivo de separación para separar el disolvente del ácido láctico después de la fermentación.
- El documento US 7 488 783 enseña que la lactida en bruto se cristaliza para formar una lactida purificada. Se realiza una segunda etapa de cristalización sobre el residuo de la primera etapa de cristalización para separar la lactida del mismo. Esta lactida se retroalimenta a la primera etapa de cristalización o a una de las etapas de procedimiento anteriores de acuerdo con el procedimiento.
- El documento US 5 521 278 enseña que la lactida en bruto se cristaliza. El flujo de residuo se evapora, se condensa selectivamente y se recicla de vuelta a una de las etapas de procedimiento anteriores de acuerdo con el procedimiento.
- El documento DE 196 31 633 A1 divulga un procedimiento para preparar lactida a partir de ácido láctico por medio de procedimiento de oligomerización/desoligomerización seguido por una condensación y solidificación del condensado de lactato.
- El documento JP2822906 divulga la solidificación de una corriente gaseosa de lactida en bruto a lactida pura. El residuo, el cual no solidifica se recicla de vuelta al reactor de lactida.
- El documento JP10101777 divulga que la corriente de lactida en bruto gaseosa se solidifica parcialmente por una corriente de gas inerte de enfriamiento para formar lactida pura. El residuo se retroalimenta al interior del reactor de lactida. Esta corriente de lactida en bruto es la base de una reacción de policondensación directa. Esta corriente de lactida en bruto es gaseosa. Por enfriamiento de la corriente de lactida en bruto generada por dicha reacción de policondensación a una temperatura en la cual la lactida cristaliza en un equipo de retroflujo de cristalización con un documento US 6187901 que se refiere a un procedimiento para la eliminación de lactida a partir de polilactida y la

recuperación de lactida a partir de un gas que contiene lactida. El ácido poliláctico en bruto se rocía en un espacio que contiene un gas inerte caliente por medio de boquillas de aspersión. De esta manera se forman hebras delgadas. Estas hebras caen por gravedad y en condiciones de flujo laminar. De esta manera, el fundido de polímero fluye más rápidamente en las partes interiores de la hebra que en la parte de la superficie. De esta manera el fundido de polímero que fluye en la parte interior de una hebra suficientemente delgada forma una superficie de transferencia de material nuevo para la evaporación de lactida durante su trayectoria descendente. La lactida se evapora parcialmente y se recolecta en el gas inerte desde el cual cristaliza en una cámara de cristalización por enfriamiento rápido. Los cristales que se obtienen se separan en un ciclón o un dispositivo de filtro y se reciclan en el reactor de polimerización. La cantidad de lactidas en el ácido poliláctico se puede reducir por un proceso establecido hasta el 1 %. No obstante, el reciclado de lactida requiere un flujo de gas inerte, el cual debe limpiarse antes de descargarse en forma de una corriente de desecho.

El documento de US 5 880 254 divulga un procedimiento para producir ácido poliláctico. El ácido poliláctico en bruto se cristaliza en forma de un granulado. El granulado se somete a un flujo de gas inerte caliente que pasa a través del granulado formando un lecho fluido. La lactida contenida en el granulado se evapora y se transporta alejándola con un flujo de gas inerte y se retroalimenta en el reactor de polimerización. El ácido poliláctico purificado aún contiene aproximadamente 1 % de dilactida.

Cada uno de los procedimientos de los documentos US 6 187 901 o US 5 880 254 requieren un gas inerte, el cual debe tratarse para reciclaje que a su vez requiere un equipo adicional que tiene la consecuencia de incrementar los costes para la purificación del ácido poliláctico.

20 **Sumario de la invención**

Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar un ácido poliláctico que no tenga las desventajas de los procedimientos descritos anteriormente y un objeto adicional es reducir el equipo necesario para el tratamiento del gas inerte e incrementar el rendimiento en comparación con los procedimientos de acuerdo con los documentos US 6 187 901 o US 5 880 254.

25 De acuerdo con la invención, el primer objeto se obtiene por un procedimiento para preparar un ácido poliláctico que comprende las etapas de realizar una polimerización con apertura de anillo utilizando un catalizador y bien un compuesto inactivador de catalizador o bien un aditivo para rematar extremos para obtener un ácido poliláctico en bruto de peso molecular mayor evaporado y arrastrado con el flujo de gas inerte y retroalimentado dentro del reactor de polimerización. El ácido poliláctico purificado contiene aún aproximadamente 1 % de dilactida.

30 Cada uno de los procedimientos de los documentos US 6 187 901 o US 5 880 254 requiere un gas inerte, que se ha tratado para reciclar que a su vez requiere equipo adicional que tiene la consecuencia de costes incrementados para la purificación del ácido poliláctico.

Sumario de la invención

35 Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar un ácido poliláctico que no tenga las desventajas de los procedimientos descritos anteriormente y un objeto adicional de reducir el equipo necesario para el tratamiento del gas inerte y para incrementar el rendimiento en comparación con los procedimientos de acuerdo con los documentos US 6 187 901 o US 5 880 254.

40 De acuerdo con la invención, el primer objeto se obtiene por un procedimiento para preparar un ácido poliláctico que comprende las etapas de realizar una polimerización con apertura de anillo utilizando un catalizador y bien un compuesto inactivador de catalizador o bien un aditivo para rematar extremos para obtener un ácido poliláctico en bruto de peso molecular mayor de 10.000 g/mol, purificar el ácido poliláctico en bruto al eliminar y separar compuestos con punto de ebullición bajo que comprenden lactida e impurezas del ácido poliláctico en bruto por desvolatilización de los compuestos de punto de ebullición bajo como una corriente en fase gaseosa, en los que la desvolatilización opera sometida a una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferiblemente menor de 10 mbar, de manera particularmente preferible menor de 5 mbar y purificar la lactida a partir de la polimerización y retirar las impurezas de la corriente en fase gaseosa de compuestos con puntos de ebullición bajos evaporados por medio de cristalización por desublimación a partir de la fase gaseosa, en la que la lactida se purifica y las impurezas retiradas incluyen un residuo de catalizador y un compuesto que contiene por lo menos un grupo hidroxilo de tal manera que la lactida purificada se polimeriza después retroalimentándola en la polimerización con apertura de anillo.

55 El objeto adicional se logra por medio de un aparato para llevar a cabo el procedimiento que comprende un reactor de polimerización para llevar a cabo una polimerización con apertura de anillo para obtener un ácido poliláctico en bruto, un aparato de desvolatilización para separar compuestos de punto de ebullición bajo que comprenden lactida e impurezas a partir de un ácido poliláctico en bruto y un aparato de cristalización para purificar una lactida y retirar impurezas por medio de una desublimación y una cristalización en el mismo aparato de cristalización.

En una realización preferida del procedimiento, la desublimación tiene lugar en una superficie enfriada. En otra realización preferida de la invención, un aparato para la cristalización y un aparato para la desvolatilización operan

5 sustancialmente según una misma condición de vacío como resultado de una conexión directa entre el aparato para la cristalización y el aparato para la desvolatilización. En aún otra realización preferida, la desublimación y la cristalización tienen lugar en un mismo aparato. En aún otra realización preferida adicional, el aparato para la cristalización no tiene ninguna corriente de gas inerte. En aún otra realización preferida adicional, la corriente en fase gaseosa evaporada de la desvolatilización contiene por lo menos 30 % de lactida, preferiblemente por lo menos 60 %
 10 %, y de manera más preferida por lo menos 90 %. En aún otra realización preferida adicional, la lactida se somete primero a una etapa de exudación, seguida por una etapa de fusión antes de retroalimentarla a la polimerización con apertura de anillo. La desvolatilización opera bajo una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferiblemente menor de 10 mbar, de manera particularmente preferida menor de 5 mbar. En aún otra realización preferida adicional, las impurezas eliminadas incluyen bien un compuesto organometálico o bien un ácido carboxílico. En aún otra realización preferida adicional, por lo menos una porción de una corriente de purga a partir de la cristalización se recicla a una etapa de purificación de lactida en bruto, una etapa de prepolimerización y dimerización o una etapa de separación de disolvente en la producción de una lactida purificada. En aún otra
 15 realización preferida adicional, se recolecta un líquido de la etapa de exudación y se recristaliza con el fin de recuperar la lactida.

En una realización preferida del aparato de la invención, no se coloca un medio regulador ni bombas de vacío entre el aparato de cristalización y el aparato de desvolatilización. En otra realización preferida, se coloca un intercambiador de calor entre el aparato de desvolatilización y el aparato de cristalización. En aún otra realización preferida, el aparato de cristalización tiene superficies de intercambio de calor para la solidificación de una corriente gaseosa.
 20

Descripción detallada de la invención

Un objeto de la invención es un procedimiento que comprende la purificación de monómeros u oligómeros polimerizables como lactida por cristalización, en el cual en una primera etapa, se realiza una polimerización con apertura de anillo para obtener ácido poliláctico en bruto de peso molecular, alto de más de 10.000 g/mol;

25 en una segunda etapa, el ácido poliláctico en bruto se purifica para obtener un ácido poliláctico purificado por lo que durante la segunda etapa, los compuestos con punto de ebullición bajo se separan y la separación de los compuestos de punto de ebullición bajo del ácido poliláctico en bruto se lleva a cabo por desvolatilización, en la que la desvolatilización opera sometida a una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferiblemente menor de 10 mbar, de manera particularmente preferible menor de 5 mbar y

30 en una tercera etapa, la lactida se recicla y las impurezas se eliminan de la corriente de fase gaseosa evaporada de la segunda etapa por medio de cristalización o solidificación a partir de la fase gaseosa. Durante la tercera etapa, se separan las impurezas de manera que la lactida purificada se pueda agregar nuevamente a la polimerización con apertura de anillo de la segunda etapa. Estas impurezas pueden comprender compuestos que generan color y olor o cualquier producto secundario aditivo tal como agua, residuos de catalizador, por ejemplo compuestos organometálicos, productos secundarios de reacción, compuestos que contienen por lo menos un grupo hidroxilo (-OH), compuestos ácidos, tales como ácidos carboxílicos, compuestos inactivadores de catalizador o aditivos para rematar extremos.
 35

Ventajosamente el peso molecular del ácido poliláctico en bruto es por lo menos 10.000 g/mol, preferiblemente por lo menos 15.000 g/mol, de manera particularmente preferible por lo menos 20.000 g/mol. Opcionalmente se pueden incluir otros monómeros u oligómeros polimerizables tales como por lo menos uno del grupo de un copolímero de glicolactida, un ácido poliglicólico o un ácido poliglicolida (PGA), un copolímero de bloque de un copolímero de poliestireno de estireno-butadieno-metacrilato (SBM), 1,4-polibutadieno, un polimetilmetacrilato sindiotáctico (PMMA), un copolímero tribloque con un bloque central de acrilato de polibutilo rodeado por dos bloques de metacrilato de polimetilo, metacrilato de polimetilo (PMMA), poliéter éter cetona (PEEK), óxido de polietileno (PEO), polietilenglicol (PEG), policaprolactama, policaprolactona, polihidroxibutirato.
 40
 45

Los comonómeros típicos para copolimerización de ácido láctico o lactida son ácido glicólico o glicolida (GA), etilenglicol (EG), óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), (R)- β -butirolactona (BL), δ -valerolactona (VL), ϵ -caprolactona, 1,5-doxepan-2-ona (DXO), carbonato de trimetileno (TMC), N-isopropilacrilamida (NIPAAm).

El ácido poliláctico en bruto también puede contener impurezas adicionales.

50 Al final de la polimerización se alcanza el equilibrio dependiente de temperatura entre el monómero y el polímero, en la que el ácido poliláctico en bruto contiene aproximadamente 5 % en peso de lactida que no ha reaccionado. El contenido de monómero debe reducirse a menos del 0,5 % en peso con el fin de obtener las propiedades mecánicas, químicas, reológicas y térmicas requeridas del polímero para procesamiento adicional del mismo.

La corriente en fase gaseosa evaporada que sale de la desvolatilización se puede condensar, por lo que se obtiene una corriente condensada. La corriente en fase gaseosa evaporada contiene por lo menos 30 % de lactida en peso. Podrían estar presentes impurezas solo en cantidades pequeñas, de esta manera el agua podría encontrarse en un máximo de 10 ppm, preferiblemente 5 ppm, de manera particularmente preferible menos de 0,5 ppm. Cualquier ácido láctico en la corriente de fase gaseosa evaporada debe ser inferior a 100 mmol/kg, preferiblemente menor de
 55

50 mmol/kg, de manera particularmente preferible menor de 10 mmol/kg. La corriente condensada se cristaliza a partir de su estado líquido y la cristalización ventajosamente se realiza sin disolvente. Esto tiene la ventaja particular de que las etapas adicionales para eliminar cualquier solvente no se requieren. Ventajosamente, la etapa de cristalización se realiza por uno de un aparato de cristalización de capa fundida o un aparato de desublimación, tal como en por lo menos uno de un aparato de cristalización de película descendente o un aparato de cristalización estático o una cristalización por suspensión, la cual se realiza en por lo menos un aparato de cristalización por suspensión. Si se utiliza un aparato de cristalización por suspensión, la corriente condensada se enfría de manera que forma cristales de lactida que flotan libremente en la fase líquida del aparato de cristalización por suspensión, por lo que se forma una corriente líquida cristalizada parcialmente, la cual subsiguientemente se suministra a un aparato de lavado.

Como una alternativa, la corriente de fase gaseosa evaporada puede desublimarse y después enfriarse desde la fase gaseosa directamente a la fase sólida en una etapa de desublimación.

La fracción de cristal obtenida por la cristalización de acuerdo con cualquiera de las alternativas indicadas en lo anterior contiene la lactida purificada. La desvolatilización opera sometida a una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferiblemente menor de 10 mbar, de manera particularmente preferible menor de 5 mbar. La fracción solidificada que contiene lactida purificada se puede fundir en una etapa de calentamiento subsiguiente de manera que sea retroalimentada en la polimerización con apertura de anillo. Se puede realizar una etapa de exudación antes de la etapa de calentamiento para la fracción solidificada presente en la forma cristalina sobre las superficies de cristalización. Los licores madres pueden permanecer entre el cristal y de esta manera formar inclusiones que contengan impurezas. Durante la etapa de exudación, se eliminan estas impurezas.

La corriente en fase gaseosa evaporada a partir de la desvolatilización contiene por lo menos 30 % de lactida, ventajosamente por lo menos 60 % de lactida, de la manera más preferible por lo menos 90 % de lactida. Para incrementar el rendimiento de la lactida a partir de la corriente en fase gaseosa evaporada, los licores madres y/o un líquido a partir de la etapa de exudación se pueden suministrar a una etapa de recristalización. Se puede separar por evaporación. En particular, el disolvente puede ser agua. En una cuarta etapa el ácido láctico se dimeriza catalíticamente para formar una lactida en bruto. Se puede realizar una etapa intermedia opcional, la cual incluye una prepolimerización del ácido láctico a un ácido poliláctico de peso molecular bajo y despolimerización subsiguiente para formar una lactida en bruto. El ácido láctico, el cual no se ha hecho reaccionar a lactida en bruto se puede drenar y se puede reciclar al aparato para realizar la tercera etapa. Los residuos pesados a partir del reactor de lactida se pueden reciclar al reactor de cualquiera de la segunda o tercera etapas. Una porción de los residuos pesados también se puede agregar a la sexta etapa subsiguiente, la cual incluye la polimerización de la lactida purificada a ácido poliláctico o puede reciclarse al aparato para realizar la tercera etapa.

En una quinta etapa, la purificación de la lactida se realiza para eliminar sustancias extrañas, las cuales pueden influir en la polimerización de una manera negativa y contribuir a la presentación de color así como de olor en el producto final. La separación se puede realizar ya sea por destilación o por un proceso de cristalización. Los compuestos no deseados, tales como el ácido láctico que no ha reaccionado, otros ácidos carboxílicos, están contenidos en la fase de vapor, cuando se utiliza evaporación. Estos compuestos no deseados están presentes en el residuo no cristalizado. La corriente de compuestos no deseados se puede reciclar a cualquiera de los aparatos de las etapas tercera o cuarta.

En una sexta etapa, se obtiene una polimerización por apertura de anillo para obtener ácido poliláctico en bruto de peso molecular alto. Durante la polimerización se alcanza el equilibrio dependiente de temperatura entre el monómero y el polímero. El ácido poliláctico en bruto contiene aproximadamente 4-6 % en peso de lactida que no ha reaccionado. El contenido en monómero debe reducirse a menos de 0,5 % con el fin de obtener las propiedades mecánicas requeridas del polímero para el procesamiento adicional del mismo. Por lo tanto ha de purificarse el ácido poliláctico en bruto.

En una séptima etapa, el ácido poliláctico en bruto se purifica para obtener un ácido poliláctico purificado. En esta fase, se eliminan los compuestos con punto de ebullición bajo los cuales habitualmente contribuyen a la coloración y olores no deseados del producto final o pueden contener aditivos los cuales pueden tener un efecto no deseado sobre el proceso de polimerización con apertura del anillo si se reciclan. La separación de los compuestos con punto de ebullición bajo a partir del ácido poliláctico en bruto se obtiene por desvolatilización por ejemplo por evaporación ultrarrápida en condiciones de vacío. La corriente evaporada contiene por lo menos 30 % de lactida la cual no ha reaccionado a ácido poliláctico durante polimerización con apertura de anillo de acuerdo con la sexta etapa. Además, la corriente en fase gaseosa evaporada puede contener otros compuestos con punto de ebullición bajo, los cuales contribuyen a la coloración u olor del producto final, los cuales ambos son propiedades mayoritariamente no deseadas, productos secundarios de reacción o aditivos que tienen cualquier efecto no deseado sobre la polimerización con apertura de anillo si se reciclan.

La purificación de acuerdo con la séptima etapa se puede realizar en una o más etapas de desvolatilización subsiguientes. La porción principal de la lactida contenida en la corriente de ácido poliláctico en bruto se retiene en la primera etapa de desvolatilización la cual constituye una porción principal del total del 5 %.

- En una octava etapa, la lactida se purifica y recicla a partir de la corriente en fase gaseosa evaporada de la séptima etapa por medio de cristalización, la cual puede comprender una desublimación, por lo tanto una solidificación a partir de la fase gaseosa. Durante esta etapa, se eliminan los compuestos que producen coloración o que generan olor o los aditivos no deseados de manera que la lactida purificada se puede agregar nuevamente a la polimerización con apertura del anillo de la sexta etapa, evitando de esta manera cualquier acumulación de compuestos que produzcan color o que generen olor o que actúen de manera perjudicial a los procesos en la sexta etapa de proceso.
- El contenido de lactida del PLA purificado que sale de la desvolatilización como una corriente de producto es menor del 2 %. Preferiblemente, el contenido de lactida del PLA purificado es menor del 0,5 % en peso.
- El contenido de lactida de la corriente de fase gaseosa evaporada es de por lo menos del 30 % en peso, preferiblemente por lo menos del 60 % y de manera más preferible por lo menos del 90 %.
- De acuerdo con una variante al procedimiento de acuerdo con la invención, la corriente evaporada que sale de desvolatilización se condensa y cristaliza a partir de su estado líquido. Una cristalización tal se puede realizar sin disolvente como una cristalización por capas en un aparato de cristalización de película descendente o en un aparato de cristalización estática. De manera alternativa, la cristalización se puede realizar en un aparato de cristalización en suspensión en el cual la mezcla condensada se enfría tan rápido que forma cristales de lactida que flotan libremente en el líquido formando de este modo una corriente líquida parcialmente cristalizada. Esta corriente líquida cristalizada parcialmente se suministra a un aparato de lavado en el cual se realiza la separación del sólido y a partir del residuo líquido.
- La fracción de cristal obtenida por cualquiera de los aparatos de cristalización mencionados en lo anterior contiene la lactida purificada y se funde en la última etapa de cristalización para retroalimentarse a la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con la sexta etapa. Los licores madres no cristalizadas deben extraerse del proceso como una corriente de desperdicios o se puede reciclar por lo menos parcialmente a cualquiera de las etapas de proceso corriente arriba mencionadas antes, por ejemplo 3, 4, 5, como se muestra en la figura 2.
- De acuerdo con una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, el aparato de cristalización en el cual se forman los cristales de lactida se va a poner en contacto directamente con el aparato de desvolatilización. La desvolatilización opera sometida a una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferiblemente menor de 10 mbar, de manera particularmente preferible menor de 5 mbar. La lactida de la corriente de la fase gaseosa evaporada se solidifica sobre las superficies de cristalización enfriadas proporcionadas por el equipo de cristalización que forma capas de cristalización. La fracción solidificada que contiene lactida purificada se funde en una etapa de calentamiento subsiguiente para retroalimentarse en la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con la sexta etapa. La fracción líquida, la cual no se ha depositado como cristales sobre las superficies de cristalización debe extraerse del proceso como una corriente de residuos.
- La etapa de calentamiento para fundir los cristales sobre las superficies de cristalización puede estar precedida por una etapa de exudación. Durante la etapa de exudación se realiza el fundido parcial de los cristales. Cualquier residuo de compuestos no deseados presente entre los cristales de capas policristalinas o sobre las superficies de los mismos se pueden superar y eliminar de los cristales de lactida. Bajo una capa policristalina, se entiende que una capa contiene una pluralidad de cristales. Entre los cristales de tal capa policristalina, se pueden acumular impurezas. Estas impurezas se pueden desechar por la etapa de exudación. La fracción líquida generada durante la etapa de exudación debe eliminarse del proceso como una corriente de residuos.
- En una cristalización de capa, las capas policristalinas se forman sobre superficies de intercambio de calor proporcionadas por el aparato de cristalización. De acuerdo con una realización preferida las superficies de intercambio de calor son placas o tubos a través de los cuales circula un medio de enfriamiento. Un aparato de cristalización que tiene placas como superficies de intercambio de calor se conoce también como un aparato de cristalización estática. Un aparato de cristalización que tiene tubos como superficies de intercambio de calor también se conoce como un aparato de cristalización de película descendente.
- Con el fin de incrementar la pureza de las lactidas generadas a partir de la corriente en fase gaseosa evaporada de la desvolatilización, la cristalización en capas se puede realizar en una pluralidad de fases. Los cristales fundidos que resultan de la cristalización de la corriente en fase gaseosa evaporada y licuada pueden cristalizarse en una fase de cristalización adicional, por lo que la pureza de la fracción de cristalización que resulta de esta segunda etapa de cristalización se cristaliza de nuevo, por lo que se incrementa la pureza de los cristales de la segunda fase. El residuo líquido a partir de la segunda etapa de cristalización puede retroalimentarse junto con cualquier fracción líquida de una etapa de exudación a la alimentación para la primera etapa de cristalización.
- Es posible anticipar más de dos etapas de cristalización, por lo que el residuo líquido de la última fase de cristalización puede retroalimentarse junto con cualquier fracción líquida de una etapa de exudación para alimentarse de cualquiera de las etapas de cristalización precedentes. El número óptimo de etapas de cristalización depende de la pureza requerida de la lactida.

Además, los cristales generados por solidificación a partir de la fase gaseosa se pueden fundir y después se pueden

recristalizar a partir de incrementar la pureza de la lactida.

De acuerdo con una variante adicional para incrementar el rendimiento de la lactida a partir de la corriente de evaporación de gas, los licores madres y/o el líquido de la etapa de exudación se pueden recolectar y se pueden recristalizar con el fin de recuperar la lactida contenida aún en las dos fracciones.

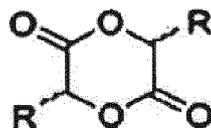
- 5 Los licores madres de la primera etapa de cristalización, por lo tanto la corriente de gas evaporada licuada se cristalizan para obtener la lactida como fracción cristalizada. El contenido de la lactida en los licores madres y/o el líquido de la etapa de exudación de esta etapa de recristalización es menor que en la fracción correspondiente de la cristalización de la corriente de gas evaporada o licuada. El cristalizado de una fase de recristalización tal también se puede enviar a una etapa de exudación y posteriormente se puede fundir para agregarse a la fracción de desvolatilización licuada. Es posible utilizar etapas de recristalización adicionales, por lo que el contenido de la lactida en el residuo líquido y/o el líquido de la etapa de exudación de una etapa de recristalización subsiguiente se reducen en comparación con cada etapa de recristalización anterior. Por lo tanto, los licores madres y/o el líquido de la etapa de exudación de una etapa de recristalización subsiguiente se alimentan en una etapa de recristalización anterior y el cristalizado fundido se alimenta en una etapa de recristalización subsiguiente. El número de etapas de recristalización se determina por una optimización de costos sobre todo el proceso.

- 10 La cristalización de capa en la realización de una cristalización en estado fundido o una solidificación a partir de la fase gaseosa, que es una desublimación, son procesos por lotes. Ventajosamente estas etapas se realizan en uno o más aparatos de cristalización, tales como un aparato de cristalización en estado fundido o un aparato de desublimación. La secuencia de trabajo de estos aparatos ventajosamente se realiza en etapas de manera que se realiza una cristalización o desublimación en uno de los aparatos mientras se realiza una exudación o fundido en cualquiera de los otros aparatos. De esta manera, una descarga continua de la corriente de fase gaseosa evaporada para cristalización se garantiza sin necesidad de amortiguamiento intermedio.

- 15 Una ventaja notable del reciclado de la lactida a partir de una corriente en fase gaseosa evaporada para el aparato de desvolatilización es el uso de equipo menos complicado y procesos más sencillos en comparación con la técnica anterior tales como los procesos divulgados en los documentos de US 6 187 901 o US 5 880 254. El aparato de cristalización es de una construcción mecánica sencilla. Además no se requieren corrientes de gas inerte y por lo tanto cualquier etapa de tratamiento para la corriente de gas inerte adicional no es necesaria, lo que resulta en ventajas económicas sustanciales en favor del proceso de regeneración de lactida de acuerdo con la invención.

- 20 Un objeto adicional de la invención es mejorar la purificación de un diéster cíclico de un ácido alfa-hidroxi-carboxílico intermolecular, biodegradable en forma de vapor y mantener los residuos en una cantidad tan pequeña como sea posible y reducir el equipo para realizar la purificación.

Este objeto se obtiene por un procedimiento para la cristalización en capa fundida de un diéster cíclico de un ácido alfa-hidroxi-carboxílico intermolecular, biodegradable en forma de vapor de la fórmula I



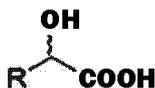
- 35 en la que R se selecciona de hidrógeno y uno de un radical alifático lineal o ramificado que tiene uno a seis átomos de carbono de una corriente fundida que contiene el diéster de fórmula I.

- 40 En particular, la temperatura de la corriente fundida cuando entra a un aparato de cristalización de capa fundida para realizar la cristalización en capa fundida se ajusta a entre 0°C y 130°C, preferiblemente entre 10°C y 110°C para cristalizar el diéster de fórmula I cuando la presión parcial del diéster en la corriente de fase gaseosa evaporada es no mayor de 20 mbar, de manera preferible no mayor de 10 mbar, de manera particularmente preferible no mayor de 5 mbar. La concentración del diéster de fórmula I en la corriente de fundido ventajosamente se ajusta a un mínimo del 30 % en peso, preferiblemente a un mínimo del 40 % en peso, de manera particularmente preferible a un mínimo de 60 % en peso, en particular un mínimo del 70 % en peso. De acuerdo con una realización preferida, la corriente fundida tiene un contenido de agua de menos del 10 %, en particular menos del 5 %, de manera más preferida menos del 1 %. El procedimiento es particularmente adecuado para purificación del diéster de fórmula I que es 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona (dilactida), en particular L, L-dilactida.

- 45 De acuerdo con una realización ventajosa, por lo menos una parte del diéster de fórmula I se origina desde un dispositivo de purificación corriente arriba, el cual puede en particular originarse a partir de por lo menos una de una etapa de proceso de la preparación de polilactida, la policondensación de ácido láctico, la despolimerización térmica de oligómeros de ácido láctico con un peso molecular promedio de entre 500 g/mol y 5,000 g/mol, la rectificación de dilactida, la polimerización con apertura del anillo de una mezcla de reacción que contiene dilactida, la desmonomerización al vacío de polilactida o copolímeros de la misma. La purificación corriente arriba puede involucrar dos o más etapas de proceso de los procesos mencionados antes y/o varios de los procesos

mencionados en lo anterior, simultáneamente.

En particular, un ácido alfa-hidroxi-carboxílico de la fórmula I a partir de un ácido alfa-hidroxi-carboxílico de la fórmula II



5 se puede utilizar para la preparación de un diéster cíclico intermolecular, biodegradable en el que R se selecciona de hidrógeno o de uno o más radicales alifáticos lineales o ramificados que tienen uno a seis átomos de carbono. De acuerdo con una realización preferida particularmente, el ácido alfa-hidroxi-carboxílico de la fórmula II es ácido láctico.

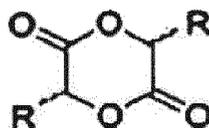
10 La concentración del ácido alfa-hidroxi-carboxílico de la fórmula II en la corriente de fundido ventajosamente se ajusta a un máximo del 20 % en peso, preferiblemente a un máximo del 5 % en peso, de manera particularmente preferida a un máximo del 1 % en peso. Si la concentración del ácido alfa-hidroxi-carboxílico en la corriente fundida se puede limitar a menos del 10 % en peso la lactida obtenida por el aparato de cristalización en estado fundido puede ser de una pureza mayor y esta lactida puede retroalimentarse en la etapa de purificación anterior para incrementar la pureza del producto final, en este caso, ácido poliláctico. Por este medio es posible producir un ácido poliláctico de alta pureza y de peso molecular alto.

15 Si la concentración del ácido alfa-hidroxi-carboxílico en el diéster cíclico intermolecular, biodegradable puede mantenerse baja, también es posible controlar la polimerización y ajustar las propiedades físicas y químicas del diéster cíclico intermolecular, biodegradable de acuerdo con la fórmula I.

20 En particular se puede obtener un ácido poliláctico (PLA), particularmente ácido L- o D-poliláctico (PLLA o PDLA), que tiene un peso molecular de por lo menos 10.000. Ventajosamente, el peso molecular del PLA es de por lo menos 20.000, de manera particularmente ventajosa un peso molecular de por lo menos 50.000.

La lactida recuperada y reciclada de acuerdo con el procedimiento de la invención tiene una pureza suficiente para reutilizarse en el proceso de polimerización que lleva a PLA con los parámetros deseados mencionados antes.

25 Un aparato de cristalización por capas de acuerdo con la invención comprende un recipiente, recibir una corriente fundida que contiene un diéster cíclico intermolecular, biodegradable de un ácido alfa-hidroxi-carboxílico de acuerdo con la fórmula I,



30 en la que R se selecciona de hidrógeno o uno de un radical alifático lineal o ramificado que tiene uno a seis átomos de carbono. El aparato de cristalización de capa comprende además un intercambiador de calor que tiene una superficie de intercambio de calor de un medio de transferencia de calor para enfriar la superficie de intercambio de calor y una superficie de cristalización proporcionada sobre la superficie de intercambio de calor para hacer crecer cristales del diéster de fórmula I.

35 Una planta de polimerización para la polimerización del diéster de acuerdo con la fórmula I comprende un aparato de cristalización de capa de acuerdo con la invención. La planta de polimerización puede comprender además por lo menos un aparato de purificación para el diéster cíclico intermolecular biodegradable de acuerdo con la fórmula I y por lo menos un reactor de despolimerización colocado corriente arriba del aparato de cristalización de capa.

Estos y otros objetos y ventajas de la invención se volverán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, tomada junto con las figuras anexas, en las que:

La figura 1 muestra un diagrama de flujo del procedimiento de acuerdo con la invención;

40 la figura 2 muestra la regeneración de lactida a partir de la corriente en fase gaseosa evaporada de la etapa de desvolatilización por medio de cristalización;

la figura 3 muestra la regeneración de lactida a partir de la corriente en fase gaseosa evaporada de la etapa de desvolatilización por medio de desublimación

la figura 4 muestra un diagrama de fase de lactida

la figura 5 muestra la regeneración de lactida a partir de la corriente en fase gaseosa evaporada por la etapa de cristalización de lactida en bruto

la figura 6 muestra una realización de una planta de cristalización

la figura 7 muestra una realización de una planta de cristalización de suspensión

5 la figura 8 muestra una realización de una planta de desublimación

la figura 9 muestra una primera realización de un dispositivo de cristalización de capa

la figura 10 muestra una segunda realización de un dispositivo de cristalización de capa.

10 La figura 1 muestra el procedimiento para producir PLA a partir de lactida y la polimerización por apertura de anillo. Las etapas de la figura 1 incluyen una etapa de preparación 26 seguida por una etapa de fermentación 27 realizada en un aparato de fermentación. Durante la etapa de preparación 26, una alimentación de biomasa 80 se transforma en una corriente de materia prima 28. Después de la etapa de preparación 26, la corriente de materia prima 28, que contiene polisacáridos y/o polisacáridos se alimenta en el aparato de fermentación para realizar la etapa de fermentación 27. El aparato de fermentación puede ser un recipiente reactor que contiene la mezcla de reacción líquida. Si se necesita, se puede prever un elemento de agitación para homogeneizar la mezcla de reacción mientras se realiza la reacción de fermentación. La fermentación se puede llevar a cabo como un proceso por lotes o como un proceso continuo. El producto de la etapa de fermentación que sale del aparato de fermentación es ácido láctico en bruto en solución 29.

20 Como una siguiente etapa, la lactida en bruto 45 debe purificarse en una etapa de purificación de lactida en bruto 50. El producto de la etapa de purificación de lactida en bruto es una lactida pura 55. La corriente de lactida pura contiene por lo menos 85 % en peso de lactida. Cualquier ácido láctico presente en la corriente de lactida pura es menos del 0,2 % y cualquier agua está presente en menos del 1 %, preferiblemente menos del 0,1 %. La lactida 55 pura 55 se procesa a PLA 65 en bruto 55 en una etapa de polimerización con apertura de anillo 60. El PLA en bruto 65 puede Figura 10 muestra una segunda realización de un dispositivo de cristalización en capas.

25 La figura 1 muestra el procedimiento para producir PLA a partir de lactida y la polimerización por apertura de anillo. Las etapas de la figura 1 incluyen una etapa de preparación 26 seguida por una etapa de fermentación 27 realizada en un aparato de fermentación. Durante la etapa de preparación 26, una alimentación de biomasa 80 se transforma en una corriente de materia prima 28. Después de la etapa de preparación 26, la corriente de materia prima 28, que contiene polisacáridos y/o polisacáridos se alimenta en el aparato de fermentación para realizar la etapa de fermentación 27. El aparato de fermentación puede ser un recipiente reactor que contiene la mezcla de reacción líquida. Si se necesita, se puede prever un elemento de agitación para homogeneizar la mezcla de reacción mientras se realiza la reacción de fermentación. La fermentación se puede llevar a cabo como un proceso por lotes o como un proceso continuo. El producto de la etapa de fermentación que sale del aparato de fermentación es ácido láctico en bruto en solución 29.

35 Como una siguiente etapa, el disolvente debe separarse del ácido láctico en bruto en una etapa 30 de eliminación de disolvente de manera que se obtenga un ácido láctico purificado 35. El disolvente se puede tratar y reciclar por lo menos parcialmente para agregarse durante la etapa de fermentación 20. El ácido láctico purificado se somete a una etapa de prepolimerización y dimerización 40 para obtener una lactida en bruto 45.

40 Como una siguiente etapa, la lactida en bruto 45 debe purificarse en una etapa de purificación de lactida en bruto 50. El producto de la etapa de purificación de lactida en bruto es una lactida pura 55. La corriente de lactida pura contiene por lo menos 85 % en peso de lactida. Cualquier ácido láctico presente en la corriente de lactida pura es menos del 0,2 % y cualquier agua está presente en menos del 1 %, preferiblemente menos del 0,1 %. La lactida 55 pura 55 se procesa a PLA 65 en bruto 55 en una etapa de polimerización con apertura de anillo 60. El PLA en bruto 65 puede purificarse adicionalmente en una etapa de purificación para PLA en bruto 70 para obtener PLA puro 75. Todas las impurezas se eliminan del aparato de purificación como una purga 77.

45 La figura 2 muestra la regeneración de lactida a partir de la corriente en fase gaseosa evaporada 135 por medio de cristalización. La figura 2 en particular se relaciona con el tratamiento de la purga 77 de la figura 1. En la figura 2, las etapas las cuales ya se han descrito en relación con la figura 1 no se explicarán de nuevo. Estas etapas tienen los mismos números de referencia y no se explican con detalle adicional. El PLA en bruto 65 a partir de la etapa de polimerización con apertura de anillo 60 se purifica en una etapa de purificación 170. Esta etapa de purificación 170 se realiza como una desvolatilización en un desvolatilizador sometida a una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferiblemente menor de 10 mbar, de manera particularmente preferible menor de 5 mbar. Mediante esta etapa de purificación se obtiene un PLA purificado 175. En un desvolatilizador, el punto de ebullición bajo posibilita reciclar por lo menos una porción del mismo para la etapa de purificación de lactida en bruto 50, la etapa de prepolimerización y dimerización 40 o la etapa de eliminación del disolvente 30.

55 Una desublimación tal es posible en una región de baja presión. En el diagrama de fase para la lactida una transición de fase desde la fase gaseosa a fase sólida es posible a lo largo de la curva 220. La curva 220 se

extiende desde el eje de las ordenadas, el cual corresponde a una temperatura de 60°C hasta el punto triple 230. Cuando se enfría la lactida a una presión o presión parcial de menos de 2 mbar, tiene lugar una transición directa desde la fase gaseosa a la fase sólida.

5 La figura 5 muestra una variante adicional del procedimiento de acuerdo con la figura 2. La figura 5 muestra la regeneración de lactida a partir de la corriente de fase gaseosa evaporada 135 por medio de cristalización. En la figura 5, las etapas las cuales ya han sido discutidas en relación con la figura 1 o la figura 2 no se explican nuevamente. Las etapas, mediante las cuales se realiza la misma tarea que en la figura 1 o la figura 2, presentan los mismos números de referencia y no se explican con detalle adicional. El PLA en bruto 65 de la etapa de polimerización con apertura de anillo 60 se purifica en una etapa de purificación 170. Esta etapa de purificación 170 se realiza como una desvolatilización en un desvolatilizador. La corriente en fase gaseosa evaporada 135 que contiene la fracción con punto de ebullición bajo de la etapa de desvolatilización se enfría y se condensa en una etapa 140 de condensación. El condensado 145 se suministra en el equipo para realizar la etapa 50 de purificación de lactida la cual puede incluir una etapa de cristalización. Una corriente de purga que contiene impurezas, las cuales no deberían estar presentes en el PLA puede extraerse y eliminarse del aparato de purificación de lactida para realizar la etapa de purificación de lactida 50.

La desvolatilización se puede realizar en más de un desvolatilizador. La condensación 150 de la corriente 155 en fase gaseosa evaporada se puede realizar por separado a partir de la condensación 140 de la primera etapa de desvolatilización.

Ejemplo 1:

20 Se ha realizado en dos pruebas diferentes una polimerización con apertura de anillo sin disolvente para obtener un ácido poliláctico en bruto. Las siguientes condiciones se aplican a la primera y segunda pruebas del ejemplo 1: el ácido poliláctico en bruto se alimenta en un aparato de purificación para realizar una desvolatilización. El producto de la desvolatilización es un ácido poliláctico purificado y una corriente en fase gaseosa evaporada que contiene compuestos con punto de ebullición ligero tales como lactida. La corriente en fase gaseosa evaporada de la desvolatilización tiene un contenido de lactida de aproximadamente el 98,5 % y se licua en un condensador y se suministra en un recipiente de un aparato de cristalización en capa para solidificarse para formar una masa solidificada. Las etapas las cuales ya se han discutido en relación con la figura 1 o la figura 2 no se explican nuevo. Las etapas, por las cuales se lleva a cabo la mismas tarea que en la figura 1 o la figura 2, llevan los mismos números de referencia y no se explican en detalle adicional. El PLA 65 en bruto de la etapa de polimerización con apertura de anillo 60 se purifica en una etapa de purificación 170. Esta etapa de purificación 170 se lleva a cabo como una desvolatilización en un desvolatilizador sometido a una presión parcial de lactida de de menos de 20 mbar, preferiblemente menos de 10 mbar, de manera particularmente preferible menos de 5 mbar. La corriente de fase gaseosa evaporada 135 que contiene la fracción de bajo punto de ebullición de la etapa de desvolatilización se enfría y condensa en una etapa de condensación 140. El condensado 145 se suministra en el equipo para llevar a cabo la etapa de purificación de lactida 50, la cual puede inducir una etapa de cristalización. Una corriente de purga que contiene las impurezas, que no debería estar presente en el PLA se puede extraer del aparato de purificación de lactida para llevar a cabo la etapa de purificación de lactida 50.

La desvolatilización se puede llevar a cabo en más de un desvolatilizador. La condensación 150 de la corriente en fase gaseosa 155 se puede llevar a cabo por separado de la condensación 140 de la primera etapa de desvolatilización.

Ejemplo 1:

45 Se ha realizado en dos pruebas diferentes una polimerización con apertura de anillo sin disolvente para obtener un ácido poliláctico en bruto. Las siguientes condiciones se aplican a la primera y segunda pruebas del ejemplo 1: el ácido poliláctico en bruto se alimenta en un aparato de purificación para realizar una desvolatilización. El producto de la desvolatilización es un ácido poliláctico purificado y una corriente en fase gaseosa evaporada que contiene compuestos con punto de ebullición ligero tales como lactida. La corriente en fase gaseosa evaporada de la desvolatilización tiene un contenido de lactida de aproximadamente el 98,5 % y se licua en un condensador y se suministra en un recipiente de un aparato de cristalización en capa para solidificarse para formar una masa solidificada. La solidificación tiene lugar cristalizando la lactida en las superficies de intercambio de calor del aparato de cristalización de capas. Posteriormente la masa solidificada se funde después de que ha sido transportada al aparato de cristalización de capas por calentamiento del recipiente para formar una masa fundida. Después la masa fundida se retroalimenta en el proceso, esto es en el aparato de polimerización con apertura de anillo.

55 La etapa de cristalización para esta prueba se ha realizado dos veces como se muestra en la tabla 1a. Durante la primera etapa de cristalización la masa fundida ha sido cristalizada, el residuo líquido ha sido descargado. Después la masa solidificada se ha sometido a exudación. El proceso de exudación se ha realizado en dos etapas. Al final de cada etapa se ha realizado una medición del punto de solidificación. El punto de solidificación de una mezcla se correlaciona con la

Fracción	Masa, g	Punto de solidificación, °C	Coloración	Olor
----------	---------	-----------------------------	------------	------

Alimentación	3560	95,76	amarillenta	fuerte, "atípico"
Residuo	940	92,36	-	-
Fracción de exudación 1	418	95,95	-	-
Fracción de exudación 2	314	96,56	-	-
Cristalizado	1888	97,08	casi incoloro	débil, "típico"

Tabla 1b: Resultados de la cristalización de la corriente de gas evaporada a partir de la desvolatilización de acuerdo con la segunda prueba.

Fracción	masa, g	Punto de solidificación, °C	Sn, ppm	Ácido libre, mmol/kg	Coloración	Olor
Alimentación	5200	96,07	13	72	amarillento	fuerte "atípico"
Residuo	808	90,50	52	274	-	-
Fracción de exudación	875	96,01	14	71,9	-	-
Cristalizado	3517	97,01	3	22,2	casi incoloro	débil "típico"

5

Tabla 2: Resultados de la cristalización repetida:

Fracción	masa, g	Punto de solidificación, °C	Sn, ppm	Ácido libre, mmol/kg	Coloración	Olor
Alimentación	3240	97,01	3	22,2	casi incoloro	débil "típico"
Residuo	1367	96,47	6	54,4	-	-
Cristalizado	1873	97,15	<2	7	incoloro	débil "atípico"

Ejemplo 2

Desublimación

En esta prueba se ha verificado el efecto de separación de la desublimación en la pureza de la lactida.

- 10 La corriente en fase gaseosa evaporada de la polimerización con apertura de anillo, la cual también se ha utilizado para las pruebas del ejemplo 1, se ha alimentado en un tubo que tiene un diámetro interior de 50 mm y una longitud de 3 m, en el cual la lactida ha sido desublimada y por lo tanto ha solidificado directamente desde la fase gaseosa para formar un cristalizado sobre las superficies del intercambiador de calor del aparato de cristalización de capa, el cual ha sido utilizado para las pruebas de acuerdo con el ejemplo 1. El residuo ha sido retroalimentado en la
- 15 corriente de proceso principal y por lo tanto una fase de desvolatilización subsiguiente.

Una capa sólida de un espesor de entre 10 y 15 mm se ha producido y depositado sobre la superficie interior del tubo. Cuando la desublimación ha terminado, una porción de la capa sólida depositada se ha descargado del tubo y se ha fundido para formar una masa fundida. Se ha determinado el punto de solidificación de esta masa fundida. El

20 punto de solidificación se ha medido y es de 96,97°C. La masa fundida solidificada es casi incolora y tiene únicamente un olor débil.

Cada uno de los resultados de prueba del primero y segundo ejemplos muestran que la purificación de la lactida de la corriente de gas evaporada está suficientemente cercana al punto de fusión de la lactida pura. La pureza de la lactida obtenida por desublimación de acuerdo con este ejemplo fue de aproximadamente 99,5 %. Para L-lactida, el punto de fusión está en 97,7°C.

- 25 Las pruebas se han llevado a cabo en un cristizador estático de prueba de laboratorio con los siguientes detalles de diseño mencionados antes. Un cristizador estático es una realización especial de un aparato de cristalización de capa en el cual el fundido no se somete a convección forzada alguna durante la cristalización. El cristizador

- estático de prueba consiste de un tubo de 80 mm de diámetro con camisa distribuido verticalmente con una longitud de 1200 mm y que tiene un volumen nominal de 6 l. El tubo tiene una tapa de cierre hermético en la parte superior para permitir el llenado del fundido introducido en el tubo y para cerrar el tubo herméticamente durante la cristalización. En el fondo, el diámetro del tubo se reduce a 20 mm y existe una válvula de salida colocada directamente debajo del conducto del diámetro reducido. La válvula permite que las fracciones líquidas sean eliminadas por drenaje del tubo por gravedad. En la camisa del tubo, se hace circular un medio de transferencia de calor que suministra las energías de enfriamiento o calentamiento para la cristalización y exudación subsiguiente y etapas de fusión. El medio de transferencia de calor se calienta o enfría en un aparato de termostato comercial con perfiles de temperatura programables en el tiempo.
- Después de llenar la masa fundida introducida en el tubo cristizador, se cierra en la abertura de llenado. La temperatura del medio de transferencia de calor después se hace descender a un valor para el inicio de la cristalización y después se disminuye de acuerdo con un perfil programado de temperatura/tiempo al valor final de cristalización. Durante este enfriamiento, los cristales generan núcleos y comienza el crecimiento en la pared interior del tubo de cristalización. Después de la finalización de la cristalización, el residuo no cristalizado se drena a un contenedor receptor al abrir la válvula de drenaje en el fondo del tubo. La fracción sometida a exudación se recolecta en diferentes recipientes, si se requiere en varios cortes. Después de que ha terminado la etapa de exudación, se cierra la válvula de drenaje y los cristales remanentes se funden y se separan por drenaje del tubo cristizador al recipiente correspondiente al abrir nuevamente la válvula de drenaje.
- Cuando se operan, las dos primeras etapas se han sometido a las siguientes condiciones de operación. El tubo de cristizador se ha pre-enfriado a 95°C para el inicio de la cristalización. La temperatura del medio de transferencia de calor ha disminuido gradualmente al valor final de 90°C en las siguientes seis horas posteriores. Durante este periodo la cristalización de la lactida sobre las superficies de intercambio de calor se ha realizado. El fundido se ha mantenido en el recipiente del aparato de cristalización para permitir el crecimiento de los cristales. Cuando se ha completado la cristalización, la válvula de drenaje ha sido abierta para descargar el residuo líquido y por lo tanto los licores madres.
- Después de abrir la válvula de drenaje para el drenaje de residuo la temperatura del medio de transferencia de calor se ha incrementado gradualmente a 98°C para realizar una etapa de exudación. La etapa de exudación ha durado cinco horas. Después de haber completado la etapa de exudación el residuo líquido nuevamente se descarga por apertura de la válvula de drenaje.
- Subsiguientemente el cristalizado debe retirarse de las superficies intercambiadoras de calor del aparato de cristalización de capa. El fundido se ha realizado a una temperatura de 120°C. Durante el fundido la válvula de drenaje se mantiene cerrada y se abre únicamente después de finalizar la etapa de fundido para la descarga del fundido desde el recipiente de cristalización.
- Durante la segunda etapa, el tubo cristizador ha sido pre-enfriado a 96°C para el inicio de la cristalización. La temperatura del medio de transferencia de calor después ha disminuido gradualmente a un valor final de 92°C en las siguientes seis horas. Después de abrir la válvula de drenaje para el drenaje residual, la temperatura del medio de transferencia de calor se incrementa gradualmente a 98°C al final de la exudación. La exudación duró cinco horas. La fusión se realizó a una temperatura de 120°C.
- La cristalización en estado fundido libre del disolvente se utilizó en una escala comercial. Un aparato de cristalización que comprende cristalizadores de película descendentes como se describe por ejemplo en el documento US 3621664 ha sido comercializado por Sulzer Chemtech Ltd, Suiza.
- De manera alternativa el aparato de cristalización puede comprender cristalizadores estáticos como se describen por ejemplo en EP0728508(A1), EP1092459 (B1), EP0891798 (B1) y se comercializa, por ejemplo, por Litwin, Francia; Sulzer Chemtech Ltd., Suiza. El cristizador estático consta esencialmente de un tanque en el cual el fundido cristalizado se suministra como relleno y de las superficies de enfriamiento que se enfrían/calientan desde el interior por un medio de transferencia de calor. El medio de transferencia de calor circula en un conjunto de placas verticales como se muestra en la figura 9 o en un conjunto de tubos como se muestra en la figura 10. Los cristales crecen sobre las paredes externas de estas superficies intercambiadoras de calor.
- De manera alternativa el aparato de cristalización puede comprender un aparato de cristalización en suspensión como se describe por ejemplo en los documentos, US 6.719.954 B2; EP 1 245 951 A1; US 6.241.954 B1; US 6.467.305 B1; US 7.179.435 B2; US 2010099893 (A1) y se comercializan por GEA Messo Pt, Alemania y Sulzer Chemtech Ltd, Suiza. En dicho aparato de cristalización en suspensión se generan cristales pequeños los cuales crecen en suspensión en un recipiente de crecimiento. El recipiente de crecimiento y el aparato de cristalización por suspensión se pueden fusionar como una unidad. La suspensión después se puede transferir a una columna de lavado en donde los cristales se lavan por flujo a contracorriente, la fracción de cristal fundido regresa parcialmente y el líquido de lavado cargado con los componentes no deseados se rechaza como residuo. El residuo del primer aparato de cristalización en suspensión se puede recolectar y recristalizar y se lava nuevamente en un segundo aparato de cristalización de suspensión de configuración similar de manera que se recupera cualquier lactida del residuo del primer montaje.

En la figura 6, se muestra un aparato de cristalización de capa en estado fundido que comprende un cristizador de conjunto de placas estáticas 1. La configuración de un cristizador tal puede tener elementos iguales o correspondientes al aparato de cristalización que se muestra en la figura 9. El cristizador 1 se carga con un lote de masa fundida que va a cristalizarse por una línea 2 por medio de una bomba 3 del recipiente de alimentación de lactida 4. La alimentación proviene del recipiente de alimentación por una línea de alimentación 5. Esta alimentación puede ser bien una corriente gaseosa o bien una corriente fundida. En particular, la alimentación puede ser una corriente en fase gaseosa evaporada a partir de una unidad de desvolatilización (70, 170), como se muestra en las figuras 1, 2, 3, 5.

El residuo del cristizador 1 así como la fracción de exudación y la fracción de cristal fundido se drenan a los recipientes apropiados 6, 4 y 7, respectivamente, por la línea de salida 8 y la válvula de drenaje 9. Un encabezador 10 con las válvulas necesarias permite dirigir las fracciones particulares que van a drenarse a los recipientes apropiados. El encabezador tiene la función de un distribuidor de líquido. El residuo se recoleta en el recipiente 6. La fracción de cristal fundido, la cual contiene la lactida purificada se drenada al recipiente 7. El residuo y la lactida purificada se pueden transferir a sus destinos por las bombas de transferencia 11 y 12. La fracción de exudación se puede recolectar en el recipiente 6 y se descarga de la misma manera que el residuo o se puede recolectar en el recipiente 4 para reciclarse al cristizador 1 por la línea 2. El conjunto de placas como se muestra en la figura 9 se enfría y calienta por un medio de transferencia de calor que viene de la línea 21 y que deja el conjunto por la línea 22. La bomba de circulación 23 permite que el medio de transferencia de calor circule continuamente en el sistema de energía. Las energías de enfriamiento y calentamiento se suministran por medio de ambos intercambiadores de calor, 24 y 25. Los intercambiadores de calor que se muestran aquí representan únicamente una posibilidad, sencilla del suministro de energía al sistema de cristalización. Son posibles otras soluciones, como sistemas con recipientes amortiguadores de energía y otros sistemas de suministro de energía que se conocen bien por las personas expertas en el ámbito a partir de la práctica industrial.

En la realización de acuerdo con la figura 7, la lactida licuada de la desvolatilización se alimenta continuamente vía la línea 301 en la sección de cristalización del aparato de cristalización de suspensión fundida. El aparato de cristalización de suspensión fundida comprende un cristizador y/o una unidad 302 raspadora y un recipiente 303 para hacer crecer cristales. Una línea de transferencia 305 se dirige desde el cristizador 302 al recipiente 303, una línea de transferencia 306 desde el recipiente 303 al cristizador 302. Se puede colocar una bomba de circulación 304 en la línea de transferencia 306, la cual permite que la suspensión se haga circular entre el cristizador 302 y el recipiente 303. El cristizador y/o la unidad raspadora tienen una camisa de enfriamiento 321 para enfriamiento de las paredes de unidad de cristizador. Los núcleos de cristal sobre la pared interna se forman sobre las superficies de pared interna del cristizador 302. Los núcleos de cristal después se raspan continuamente desde las superficies de pared interna por el elemento raspador 322. Se permite que los núcleos de cristales crezcan mientras están suspendidos en el fundido, el cual es un fundido de lactida de acuerdo con la aplicación preferida.

En una versión alternativa, ambos dispositivos, el cristizador 302 y el recipiente 303 se pueden combinar en una unidad común. La alimentación de lactida también se puede dirigir al cristizador 302 o a uno de la línea 305 de circulación o la línea 306 de transferencia en vez del recipiente 303. Los detalles de diseño de los dispositivos de cristalización de suspensión de fundido disponibles comercialmente se conocen por las personas expertas en la técnica.

Una parte de la corriente de la suspensión se divide en la línea 306 de circulación a la línea 307 que alimenta a la columna de lavado 308. El caudal de esta parte de la corriente se controla por la válvula 309. El caudal es esencialmente el mismo que el caudal de la alimentación de la línea 301. En la columna 308 de lavado, los cristales contenidos en la suspensión se fuerzan a moverse hacia una cabeza de la columna de lavado y el fundido residual se mueve hacia el extremo opuesto. Los cristales se mueven por un elemento 310 mecánico similar a un transportador de tornillo o por un pistón con una cabeza en forma de tamiz la cual impulsa de manera repetida en los cristales en una dirección lo que permite que el fundido pase en la dirección opuesta. En otro tipo de columna de lavado disponible comercialmente 308, el cristal requerido y los patrones de flujo de fundido se establecen mediante el diseño apropiado de las partes internas del recipiente de manera tal que no se requieran partes móviles.

La suspensión de cristales se dirige por el elemento mecánico 310 a un extremo de columna, en este ejemplo el extremo inferior o sumidero y después se descargan al ciclo de circulación 311. Se mantiene una circulación forzada de la suspensión de cristales por la bomba de circulación 312. La suspensión de cristal fluye después a través del fundidor 313, en el cual los cristales se funden para formar una masa fundida. Una parte de esa masa fundida se descarga continuamente por medio de la línea de descarga 314 y la válvula de control 315. Esta parte está en la aplicación preferida en una planta de polimerización para la producción de ácido poliláctico de la lactida purificada que después se hace volver al reactor de polimerización o a la desvolatilización. La parte remanente fluye vía la línea 316 de retorno de vuelta a la columna de lavado. Esta parte se utiliza para mantener el flujo a contracorriente de cristales y fundido dentro de la columna de lavado.

En el otro extremo de la columna de lavado, aquí la cabeza de columna, el fundido residual se extrae de la columna vía la línea 317 y la válvula 318. Este fundido residual es la corriente de purga.

En la realización de acuerdo con la figura 8, el vapor de lactida proviene de la línea de suministro 401 desde la etapa

de desvolatilización vía la válvula 402 abierta y la línea de rama 403 al dispositivo de solidificación 404 donde solidifica sobre las superficies enfriadas 405. El dispositivo de solidificación puede ser, por ejemplo, por lo menos una de una unidad de desublimación o un cristizador. El vapor residual no solidificado puede fluir vía la línea 406 de vuelta a la corriente de proceso principal, por ejemplo a la segunda fase de desvolatilización o se puede desechar. El sistema de intercambio de calor es similar a uno como se divulga en la figura 6 y no se describe adicionalmente aquí. Se hace referencia a la descripción de la figura 6.

Después de que una porción de la corriente gaseosa ha solidificado en las superficies intercambiadoras de calor del dispositivo de solidificación 404, la válvula 402 se cierra y la válvula 407 se abre para dirigir el vapor al segundo dispositivo 408 de solidificación en el cual se realiza la solidificación del vapor. El segundo dispositivo de solidificación funciona esencialmente de la misma manera que el dispositivo de solidificación 404.

El dispositivo de solidificación 404 se presuriza al permitir que un gas inerte, por ejemplo nitrógeno fluya en el interior vía la válvula 403 para incrementar la presión de trabajo para fundir la masa solidificada. Esta masa solidificada contiene de acuerdo con la aplicación preferida para la purificación de lactidas la fracción de lactidas y es el cristizador. Las superficies de intercambio de calor ahora se calientan por un medio de transferencia de calor para fundir la masa solidificada para formar una masa fundida. La masa fundida, en particular la lactida fundida se desecha vía la válvula 410 al recipiente de recolección 411 desde donde puede transportarse por la bomba 412 a las etapas de polimerización o de desvolatilización.

Después de haber fundido la masa solidificada, la válvula 410 de drenaje se cierra y el dispositivo de solidificación 404 se evacúa por la válvula 413 y la línea 406 antes de iniciar la solidificación subsiguiente.

Existe un mínimo de dos dispositivos de solidificación necesarios para asegurar recepción continua de vapor de lactida, no obstante, el número de estos dispositivos puede ser mayor y no está limitado.

Si no se prevé una etapa de desvolatilización subsiguiente, el residuo es una corriente de residuos la cual consecuentemente va a tratarse en un proceso de tratamiento de residuos. Opcionalmente se puede prever una etapa de exudación. La superficie de intercambio de calor ventajosamente se puede formar como un tubo, el cual se coloca con una mantilla de enfriamiento. Si el dispositivo de solidificación se configura como un aparato de cristalización de película descendente, se puede configurar como se muestra en la figura 10. Por medio de la mantilla de enfriamiento la temperatura generada en la superficie interior del tubo se mantiene por debajo del punto de sublimación para la presión parcial dada del vapor para desublimarse, en particular la lactida.

La figura 9 muestra una realización de un aparato de cristalización de capa. El aparato de cristalización 250 tiene un recipiente 253 para la recepción del fundido el cual contiene la lactida y las impurezas a retirarse de la lactida, esto es el producto de desvolatilización a saber una corriente de fase gaseosa evaporada o una corriente fundida de la misma. Se distribuyen una pluralidad de elementos de pared 255 en este recipiente 253 por lo que los elementos de pared están separados entre sí. Los elementos de pared 255 contienen canales cerrados 257 para la circulación de un medio de intercambio de calor fluido. Estos elementos de pared también se denominan conjuntos de placas. Cada elemento de pared 255 es calentable o enfriable selectivamente por circulación del medio de intercambio de calor fluido de temperatura en el interior de los canales cerrados 257. Los canales cerrados 257 se abren en un tanque de entrada 259 y un tanque de salida 260, el cual sirve para la distribución del medio de intercambio de calor fluido a los canales 257 individuales o para la recepción de medio de intercambio de calor fluido desde los canales individuales.

Los espacios intermedios 256 entre los elementos de pared 255 se llenan en operación con el fundido el cual contiene la lactida que se va a purificar. El fundido se distribuye sobre la totalidad de los elementos de pared por medio de flujos de entrada 261 los cuales se abren en los elementos de distribución de flujos de entrada 262 de manera que los elementos de pared 255 se rodean todo alrededor por el fundido. Después del llenado del aparato de cristalización con el fundido 250, el medio de intercambio de calor de fluido se transporta como refrigerante a través de los canales 257 por lo que los elementos de pared 266 se enfrían. El fundido cristaliza en los elementos de pared 255 a una capa de cristalización cuyo espesor aumenta continuamente. Debido a los diferentes puntos de fusión de la lactida individual y las impurezas en el fundido, la capa de cristalizado contiene una porción mayor de lactida con alto punto de fusión. La lactida sólida se deposita desde el inicio en las superficies de cristalización de los elementos de pared 255, lo que significa que por lo tanto se concentra en la capa de cristalizado. Si el fundido se enfría aún más, las impurezas con puntos de fusión ligeramente menores también pueden comenzar a cristalizar.

Una porción más grande de las impurezas permanece en la fase líquida y se extrae por medio de flujos de salida los cuales se localizan en la región de base 264 del dispositivo de cristalización 250. La fase líquida también se denomina los licores madres. Las impurezas que se funden a una temperatura menor que la lactida se concentran en los licores madres. En este caso los licores madres contienen un producto residual.

Los elementos de pared 255 se calientan nuevamente en la segunda fase de la cristalización. Durante esta segunda fase, también puede tener lugar un fundido parcial de la capa de cristalizado, la así denominada fase de exudación. Una fracción de lactida que aún contiene algunas impurezas que resultan de inclusiones de los licores madres entre las superficies de cristal durante el crecimiento del cristal se puede separar selectivamente durante la fase de

exudación. La capa de cristalizado permanece sustancialmente conectada a los elementos de pared en la fase de exudación; únicamente las gotas individuales de fundido se extraen. Las impurezas con punto de fusión bajo, las cuales acaban de liberarse por el fundido parcial de los cristales se concentran en estas primeras gotas. De esta manera es posible una separación muy selectiva de impurezas en la fase de exudación. La temperatura sobre la superficie de los elementos de pared 255 preferiblemente se incrementa continuamente durante la fase de exudación. En este caso una pluralidad de fracciones también pueden extraerse durante la fase de exudación.

En la tercera fase, la separación por fundido de la capa de cristalizado tiene lugar, esto es, la separación del cristalizado de los elementos de pared 255. Para este propósito, los canales 257 en los elementos de pared 255 se ponen en contacto con un medio de intercambio de calor de fluido el cual se utiliza como un medio de calentamiento de fluido.

La figura 10 muestra un aparato de cristalización de película descendente 270. El aparato de cristalización de película descendente 270 comprende un recipiente 271 que contiene una pluralidad de tubos que forman un conjunto de tubos 272. El recipiente recibe la lactida desde la desvolatilización la cual se alimenta dentro del recipiente como una corriente de fase gaseosa evaporada o una corriente de fundido. La corriente de fundido entra al aparato de cristalización vía el tubo de entrada 273. Los tubos del conjunto de tubos 272 son huecos de manera que forman un conducto para un fluido de intercambio de calor. El fluido de intercambio de calor entra al conjunto de tubos por medio de un conducto de entrada 275 y sale del conjunto de tubos por medio de un conducto de salida 276. El conducto de entrada se abre dentro de un elemento de distribución de fluido que está en conexión fluida con los conductos de los tubos del conjunto de tubos. Los conductos de los tubos se reciben en un elemento de recolección de fluido que está en conexión fluida con el conducto 276 de salida.

El fluido de intercambio de calor puede ser un fluido de calentamiento o un fluido de refrigeración, dependiendo del modo de operación del aparato de cristalización. En el modo de cristalización, se hace circular en los tubos un fluido de refrigeración, bajando de esta manera la temperatura de las superficies exteriores del tubo con respecto a la temperatura de alimentación. Se hace descender la temperatura de manera que haga cristalizar los compuestos que tengan los puntos de fusión más altos. La fracción líquida, la cual no se cristaliza, en un algo grado los licores madres, deja el recipiente en el sumidero, cuando el aparato de cristalización está en el modo de cristalización. La realización de la etapa de cristalización se intenta sometida al modo de cristalización. Ambos aparatos de cristalización de la figura 9 y de la figura 10 están diseñados para una operación por lotes. Esto significa que después de que se realiza la etapa de cristalización, se lleva a cabo una etapa de fusión para fundir la fracción de cristal y drenarla al sumidero desde el cual se descarga por el tubo de descarga 274. La fracción de cristal se deposita durante el modo de cristalización sobre las superficies externas de los tubos del conjunto de tubos.

La cristalización de película descendente permite una cristalización más rápida que el aparato de cristalización en estado fundido utilizando elementos de pared en forma de conjuntos de placas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un ácido poliláctico que comprende las etapas de:
 - (i) realizar una polimerización con apertura de anillo utilizando un catalizador y o bien un compuesto inactivador de catalizador o bien un aditivo para rematar extremos para obtener un ácido poliláctico en bruto con un peso molecular mayor de 10.000 g/mol,
 - (ii) purificar el ácido poliláctico en bruto mediante la retirada y separación de compuestos con punto de ebullición bajo que comprenden lactida e impurezas del ácido poliláctico en bruto por desvolatilización de los compuestos con punto de ebullición bajo como una corriente en fase gaseosa, en la que la desvolatilización opera sometida a una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferiblemente menos de 10 mbar, de manera particularmente preferible menos de 5 mbar,
 - (iii) purificar la lactida a partir de la desvolatilización y retirar las impurezas de la corriente de fase gaseosa de los compuestos con punto de ebullición bajo evaporados por medio de cristalización por desublimación de la fase gaseosa, en el que la lactida se purifica y las impurezas retiradas incluyen un residuo de catalizador y un compuesto que contiene por lo menos un grupo hidroxilo, de manera que la lactida purificada después se polimeriza al retroalimentarla dentro de la polimerización con apertura de anillo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la desublimación tiene lugar sobre una superficie enfriada.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que un aparato para la cristalización y un aparato para la desvolatilización operan sustancialmente en una misma condición de vacío como resultado de una conexión directa entre el aparato para la cristalización y el aparato para la desvolatilización.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la desublimación y la cristalización se producen en un mismo aparato.
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, en el que el aparato para la cristalización no tiene corriente de gas inerte.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la corriente de fase gaseosa evaporada de la desvolatilización contiene al menos el 30 % de lactida, preferiblemente al menos el 60 % y de manera más preferida al menos el 90 %.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la lactida se somete primero a una etapa de exudación, seguida por una etapa de fundido, antes de retroalimentarla en la polimerización con apertura de anillo.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las impurezas retiradas incluyen bien un compuesto organometálico o bien un ácido carboxílico.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que al menos una porción de una corriente de purga de la cristalización se recicla a una etapa de purificación de lactida en bruto, una etapa de prepolimerización y dimerización, o una etapa de eliminación de disolvente en la producción de una lactida purificada.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que un líquido de la etapa de exudación se recolecta y se recristaliza con el fin de recuperar la lactida.
11. Un aparato para llevar a cabo el procedimiento de la reivindicación 1, que comprende:
 - un reactor de polimerización para realizar una polimerización con apertura de anillo para obtener un ácido poliláctico en bruto,
 - un aparato de desvolatilización para separar compuestos con punto de ebullición bajo que comprenden lactida e impurezas de un ácido poliláctico en bruto
 - y un aparato de cristalización para purificar una lactida y eliminar impurezas por medio de una desublimación y una cristalización en el mismo aparato de cristalización.
12. El aparato de la reivindicación 11, en el que no está colocado ningún medio regulador ni bombas de vacío entre el aparato de cristalización y el aparato de desvolatilización.
13. El aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, en el que un intercambiador de calor es colocado entre el aparato de desvolatilización y el aparato de cristalización.
14. El aparato de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que el aparato de cristalización tiene superficies intercambiadoras de calor para la solidificación de una corriente gaseosa.

Fig. 1

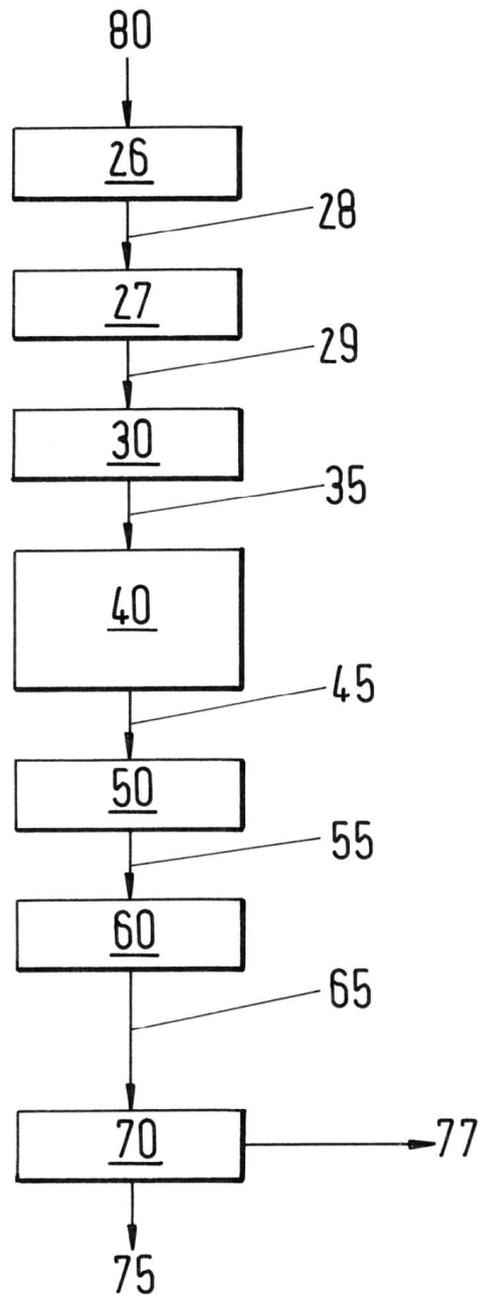


Fig. 2

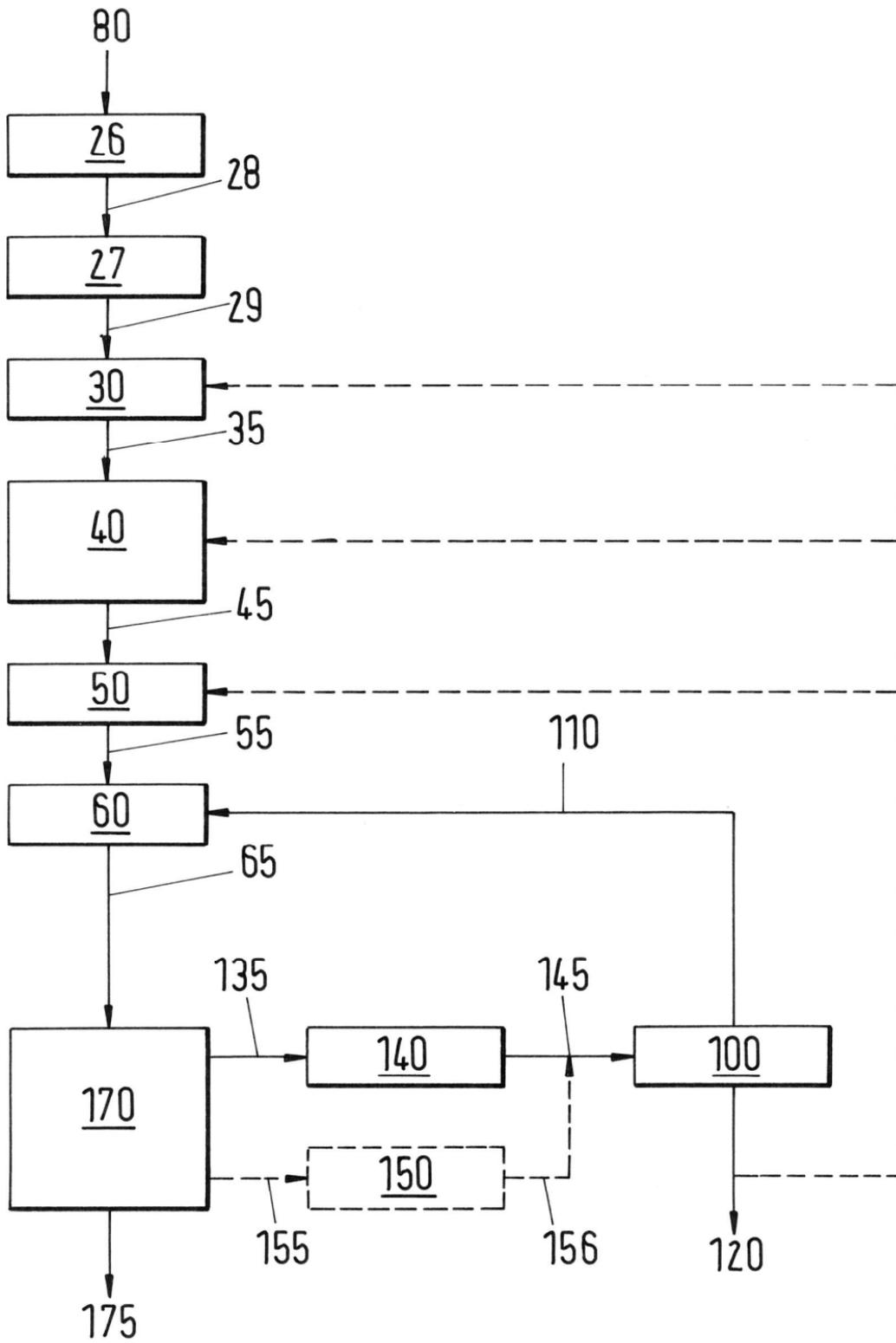
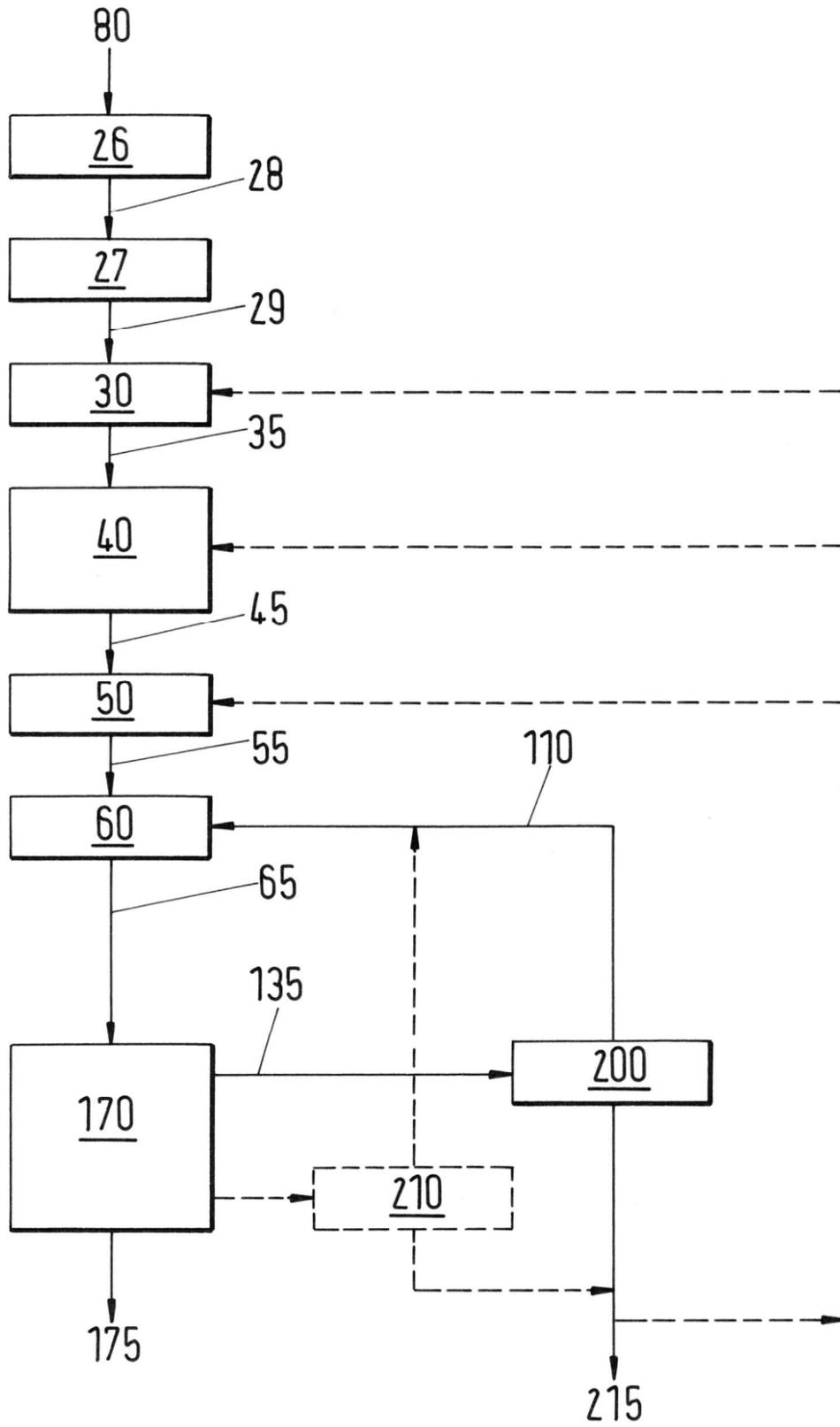


Fig. 3



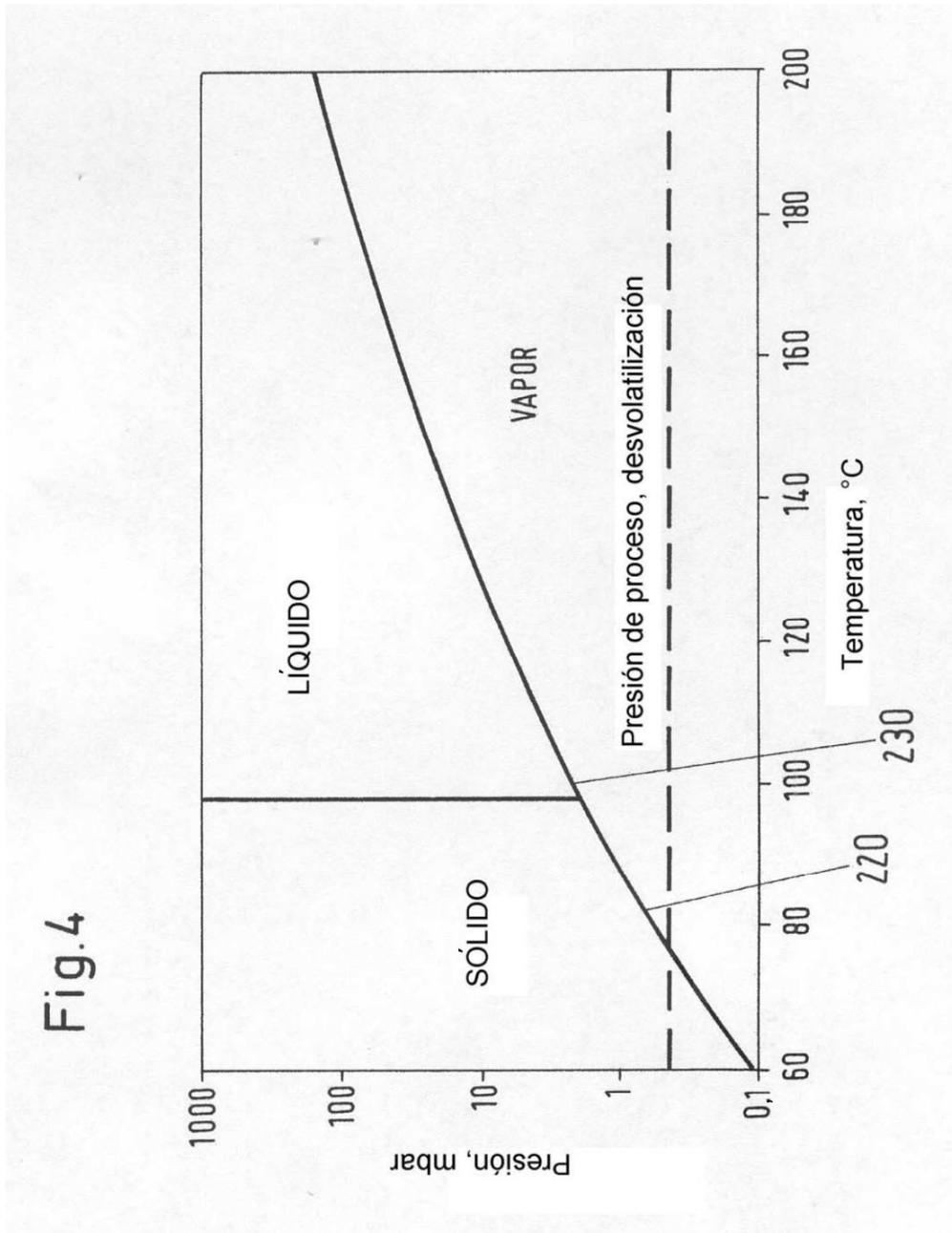


Fig. 5

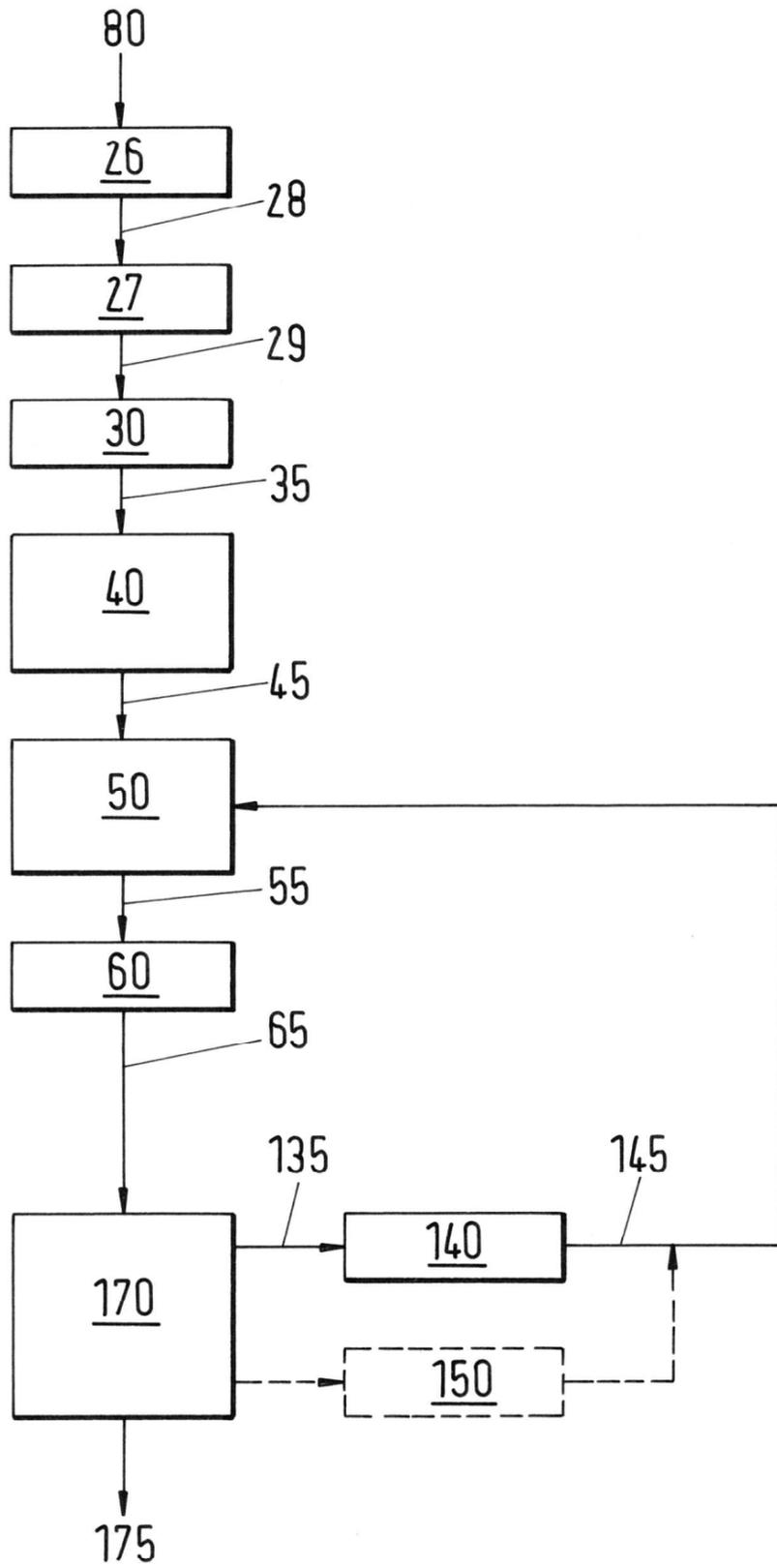


Fig.6

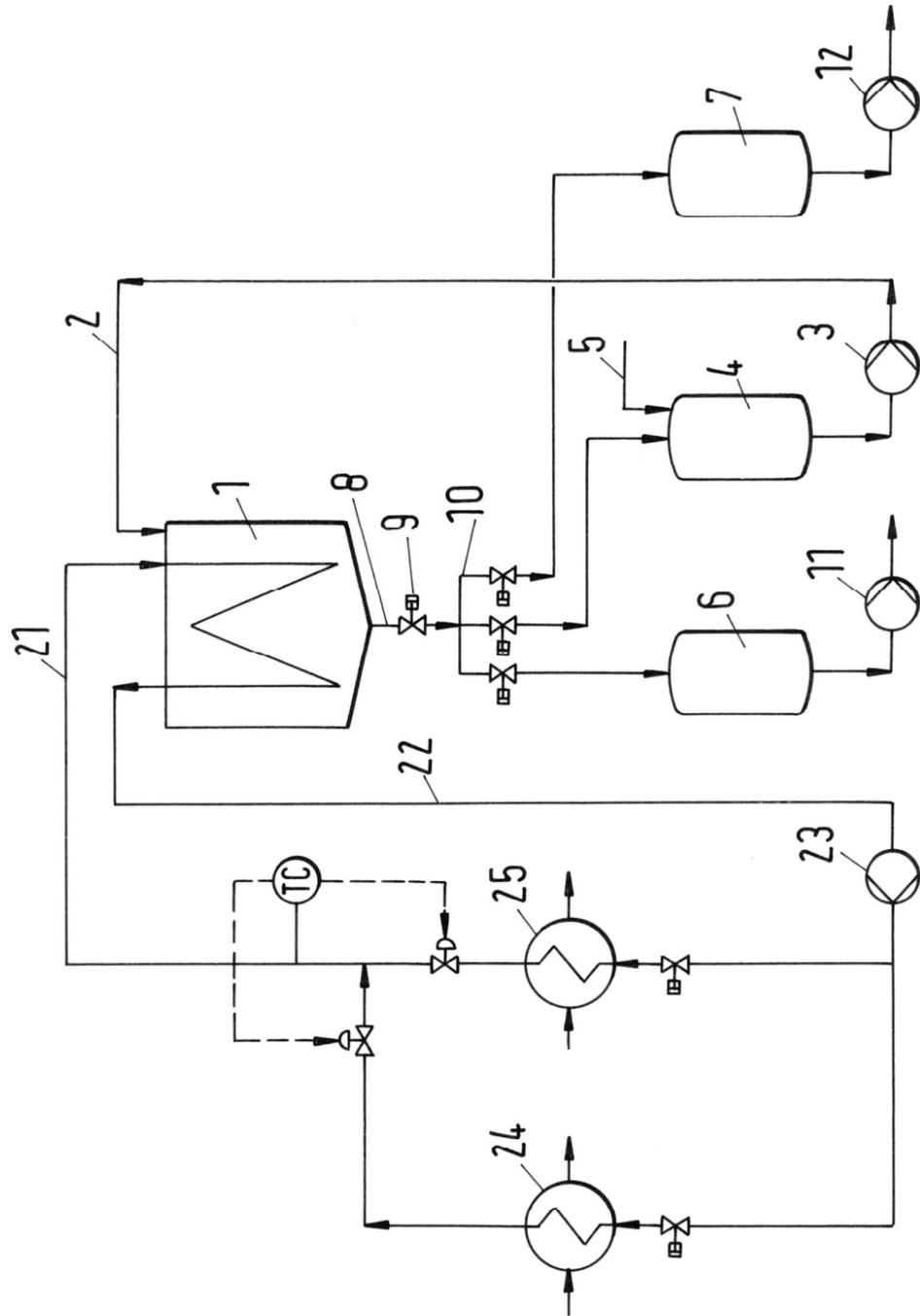
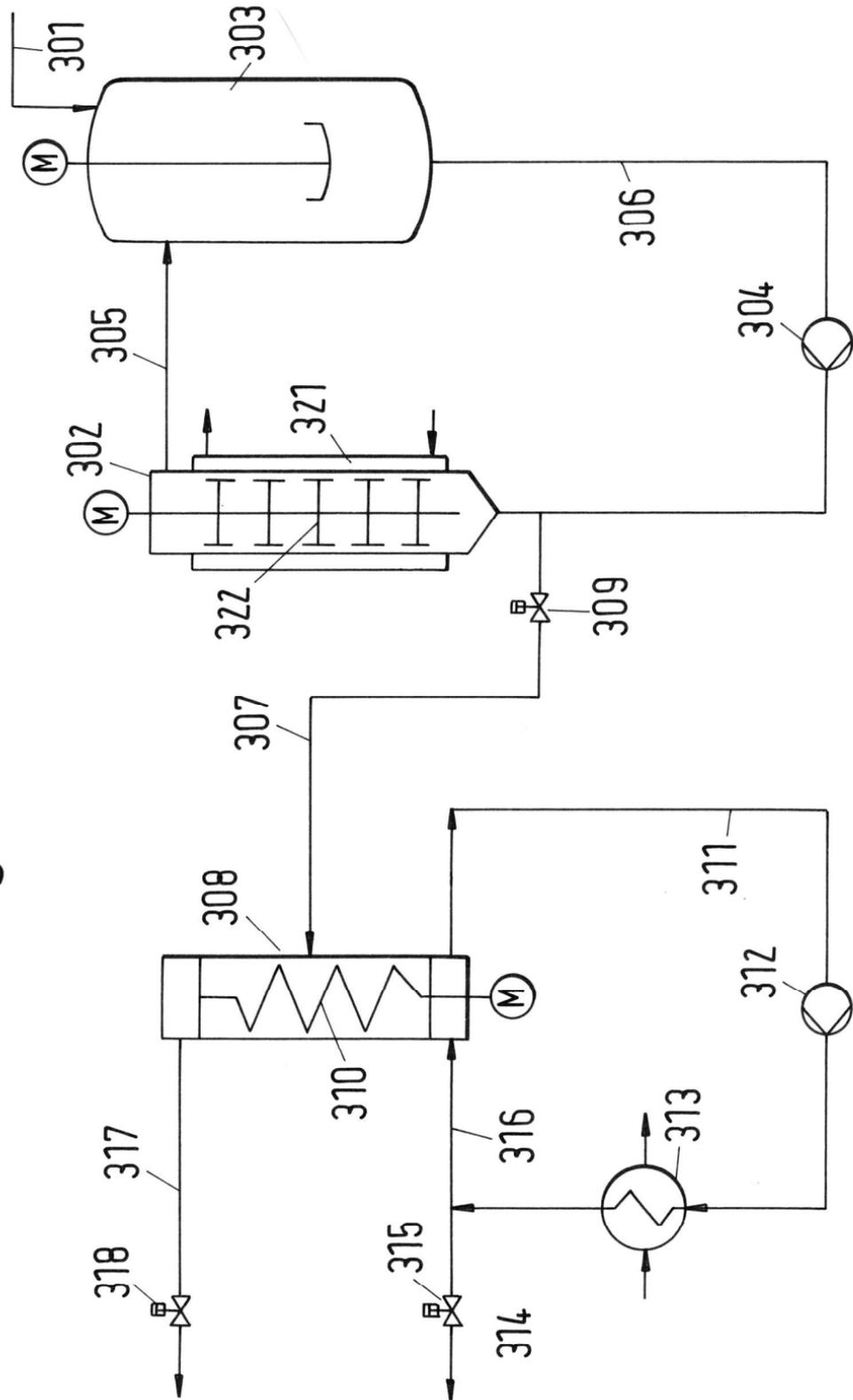


Fig.7



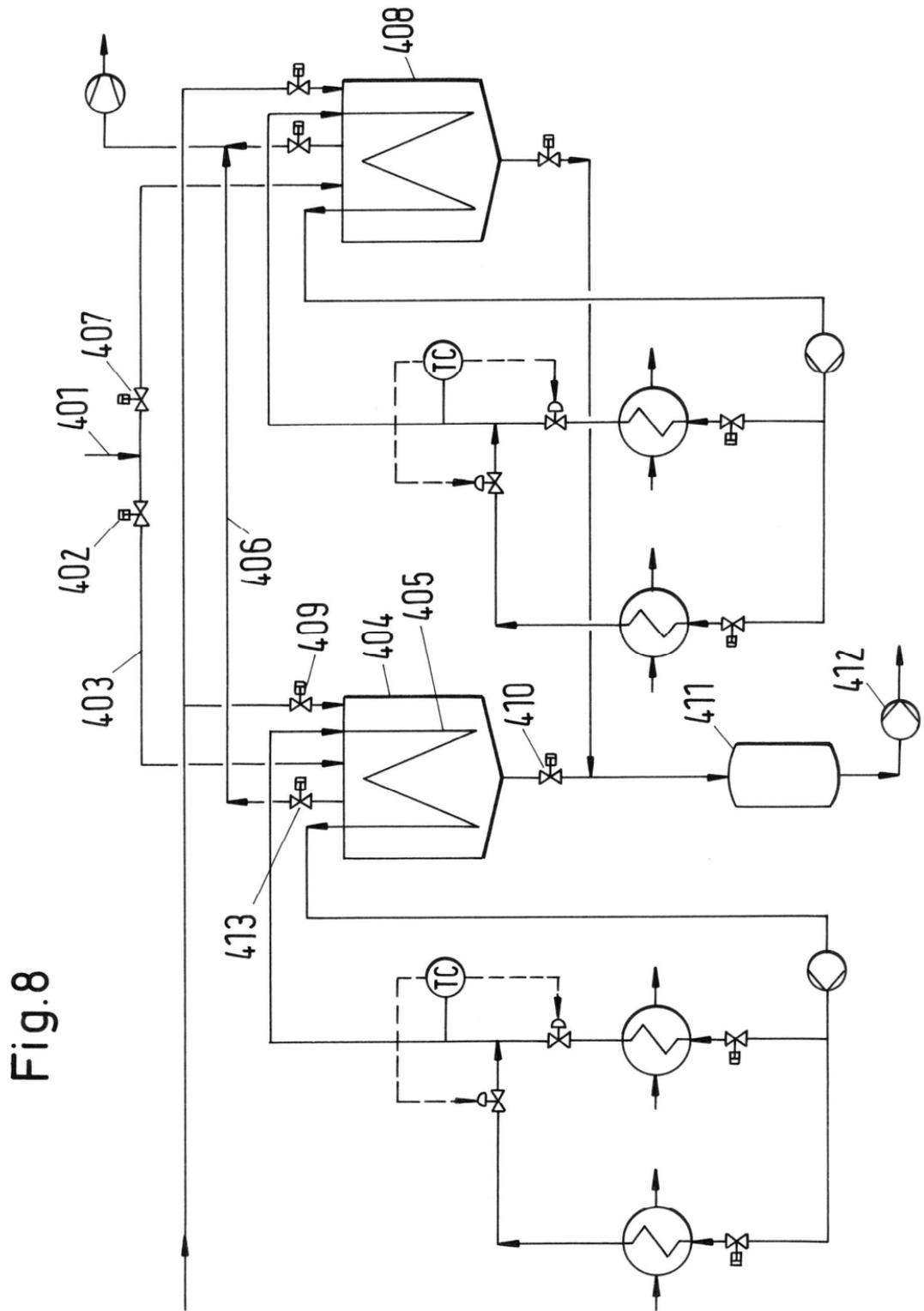


Fig.8

Fig. 9

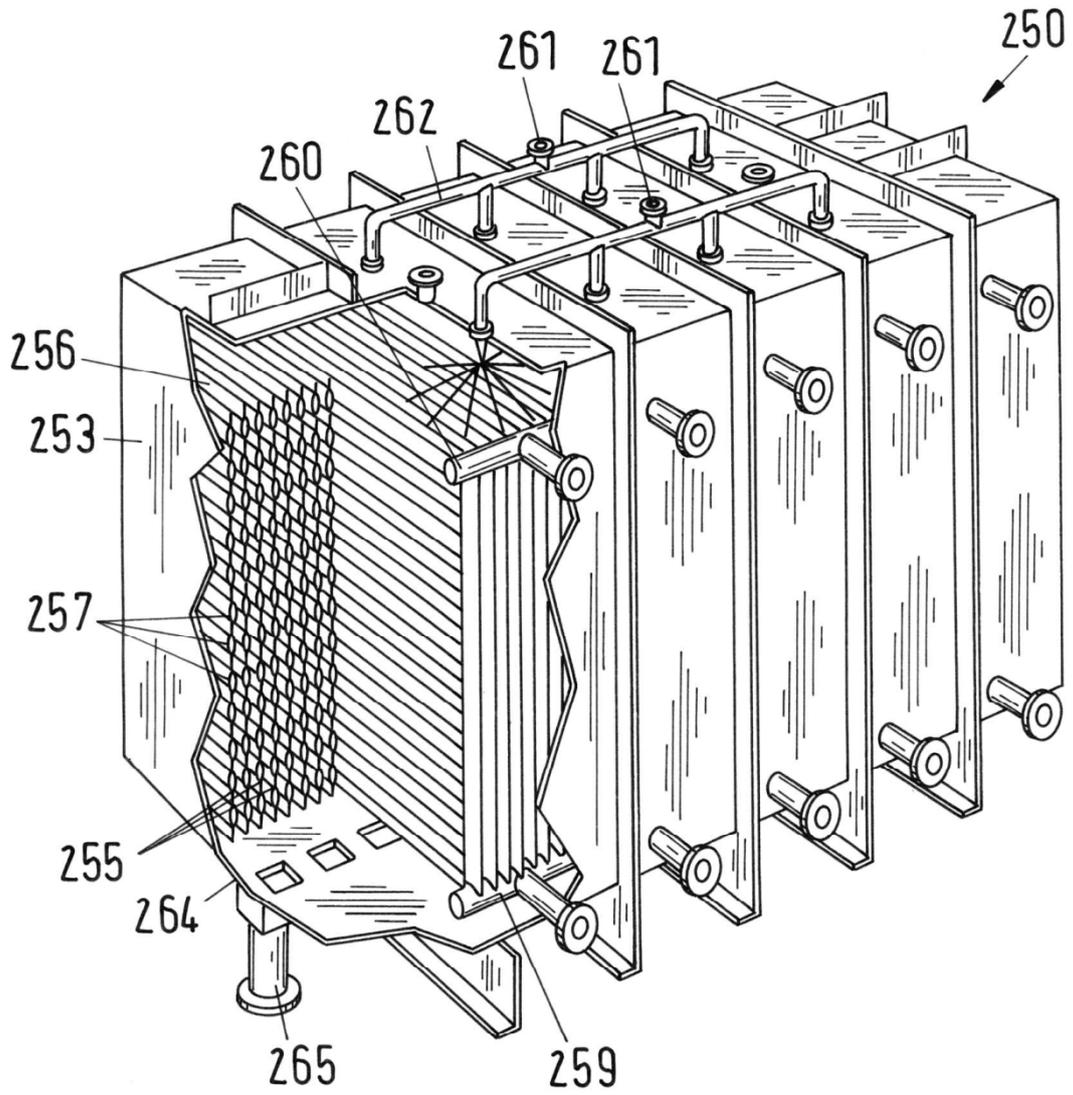


Fig. 10

