

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 147**

51 Int. Cl.:

C07D 319/12 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

B01D 9/02 (2006.01)

B01D 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2011 E 11785651 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2675799**

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

30 Prioridad:

18.02.2011 EP 11154929

18.02.2011 EP 11154930

02.11.2011 EP 11187571

02.11.2011 EP 11187572

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 2 547 147 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de ácido polihidroxicarboxílico

Esta invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un ácido polihidroxicarboxílico, en particular, un ácido poliláctico en el que el rendimiento se aumenta con respecto al producto final por reciclado de la lactida a partir de una corriente lateral que proviene de la purificación de ácido poliláctico crudo y el reciclado de la lactida obtenida resultante de esta purificación. Además, la invención se refiere a un aparato para llevar a cabo el procedimiento para producir un ácido poliláctico. La invención también se relaciona con un procedimiento para una cristalización de capa de fundido de un diéster cíclico de un ácido alfa-hidroxicarboxílico intermolecular biodegradable en forma de vapor.

El ácido poliláctico, que también se denominará como PLA en el texto que sigue, es un polímero biodegradable, que se sintetiza a partir de ácido láctico. Una ventaja particular de estos polímeros es su biocompatibilidad. Mediante el término biocompatibilidad se entiende que únicamente tienen una influencia negativa muy limitada sobre cualquier ser vivo en el ambiente. Una ventaja adicional es que los polímeros de polilactida se derivan de una materia prima completamente renovable tal como almidón y otros sacáridos que provienen, por ejemplo, de la caña de azúcar, remolachas de azúcar y similares.

Los polímeros de polilactida se han comercializado cada vez más ya desde mediados del siglo 20. Sin embargo, debido principalmente a su disponibilidad de monómero limitada y los altos costos de fabricación, su uso original ha sido principalmente en el sector médico, tal como implantes quirúrgicos o suturas quirúrgicas, por ejemplo, clavos, tornillos, material de costura o material de refuerzo para fracturas óseas. Una propiedad interesante del PLA es la descomposición de los polímeros de polilactida en el cuerpo que ahorra un segundo tratamiento quirúrgico para retirar cualquier implante. Además, puede usarse PLA en cápsulas de liberación sostenida para el suministro controlado de fármacos.

En décadas recientes, debido al fuerte aumento de los precios del petróleo crudo y las preocupaciones ambientales junto con mejoras de los procedimientos de producción, la fabricación de los polímeros de polilactida se ha vuelto más interesante para empacado en particular de productos alimenticios, tanto empacado rígido, así como láminas delgadas flexibles, tales como películas estiradas monoaxialmente o biaxialmente. Otra aplicación son fibras, por ejemplo, para tejidos utilizados en prendas de vestir, tapicería de muebles o alfombras. Además, productos de extrusión como cuchillería que se utiliza una vez o recipientes, suministros de oficina o artículos higiénicos. Los polímeros de polilactida también pueden combinarse con otros materiales para formar materiales compuestos.

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 usa un disolvente además del ácido láctico para realizar la reacción de policondensación. Además, se debe descargar continuamente agua durante la totalidad del procedimiento de policondensación con el fin de permitir la formación de polímeros de polilactida de peso molecular alto. Por estos motivos, este procedimiento no se ha comercializado.

El procedimiento que se ha establecido para la fabricación comercial de PLA usa el producto intermedio lactida para iniciar una polimerización con apertura de anillo posterior lo que lleva desde la lactida al ácido poliláctico. Se han desvelado numerosas variantes de estos procedimientos, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 5142023, el documento de Estados Unidos 4057537, el documento de Estados Unidos 5521278, el documento de EP 261572, el documento JP 564688B, el documento JP 2822906, el documento EP 0324245 y el documento WO 2009121830. Los procedimientos desvelados en estos documentos tienen las siguientes etapas principales en común: en una primera etapa se procesa materia prima, por ejemplo, almidón u otros sacáridos extraídos, por ejemplo, de caña de azúcar o remolachas, maíz, trigo, en una segunda etapa se realiza fermentación usando bacterias adecuadas para obtener ácido láctico, en una tercera etapa se retira el disolvente, habitualmente agua, de la mezcla para ser capaz de trabajar sin disolventes en las etapas posteriores. En una cuarta etapa el ácido láctico se dimeriza catalíticamente para formar una lactida cruda. Habitualmente se realiza una etapa de intermedio opcional, que incluye una prepolimerización del ácido láctico a un ácido poliláctico de peso molecular bajo y una despolimerización posterior para formar una lactida cruda. Una quinta etapa incluye la purificación de la lactida para retirar las sustancias extrañas, que pueden influir en la polimerización de una manera negativa y contribuir a la coloración, así como al olor del producto final. La separación puede realizarse, ya sea por destilación o por cristalización. En una sexta etapa, se obtiene una polimerización con apertura del anillo para obtener un ácido poliláctico crudo de peso molecular alto. La masa molecular es de aproximadamente 20000 a 500000 g/mol de acuerdo con el documento de Estados Unidos 6 187 901. Opcionalmente, los compuestos de copolimerización pueden añadirse durante la polimerización con apertura de anillo. En una séptima etapa, el ácido poliláctico crudo se purifica para obtener un ácido poliláctico purificado. En esta etapa, los compuestos de punto de ebullición bajo se retiran, lo que podría disminuir la estabilidad del polímero y podría influir de una manera negativa en los parámetros de la fabricación de plásticos posteriores, como viscosidad o propiedades reológicas del polímero fundido, que podría contribuir a la coloración y olores no deseados del producto final. De acuerdo con el documento de Estados Unidos 5 880 254, el ácido poliláctico crudo puede solidificarse para formar un granulado, que se pone en contacto con un flujo de gas inerte atemperado, por ejemplo, en un lecho fluido. Los compuestos con punto de ebullición más bajos del ácido poliláctico crudo son eliminados por el gas inerte. Otro procedimiento adicional se describe en el

documento de Estados Unidos 6 187 901. De acuerdo con este procedimiento, el ácido poliláctico crudo líquido es rociado por una pluralidad de boquillas de manera que forma una pluralidad de hebras líquidas. El gas inerte pasa alrededor de las hebras líquidas y la lactida se evapora en el flujo de gas inerte caliente. El flujo de los compuestos con punto de ebullición bajo habitualmente contiene hasta 5 % en peso de dilactida.

- 5 El ácido láctico tiene dos enantiómeros, ácido L- láctico y ácido D-láctico. El ácido láctico sintetizado químicamente contiene la L-lactida y la D-lactida en la mezcla racémica de 50 % de cada uno de los enantiómeros. Sin embargo, el proceso de fermentación se hace más selectivo mediante el uso de cultivos de microbios apropiados para obtener selectivamente ácido L- o D- láctico.

- 10 Las moléculas de lactida que se producen por la dimerización del ácido láctico aparecen en tres formas diferentes: L- L lactida, que también se denomina como L-lactida, D-D lactida, que también se denomina como D-lactida y L, D lactida o D, L lactida, que también se denomina como mesolactida. Las L y D-lactidas son ópticamente activas mientras que la lactida meso no. Las etapas de purificación para purificar la lactida cruda típicamente incluyen una separación de una corriente rica en L-lactida y una corriente rica en D-lactida y una corriente adicional rica en mesolactidas, cada una de las cuales puede purificarse por separado. Al combinar al 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 alterarse. Por ejemplo, mezclando las cantidades apropiadas de un enantiómero con otro, la velocidad de cristalización del polímero disminuye, lo que a su vez permite la formación de la masa plástica fabricada sin obstruirse por una solidificación demasiado rápida.

- 20 Se han hecho intentos para aumentar el rendimiento del procedimiento de ácido poliláctico y para reducir los costos de fabricación para el ácido poliláctico.

El documento DE 196 30 121 A1 desvela un procedimiento para la producción de PLA mediante la polimerización por la apertura del anillo en el que se añade un inactivador del catalizador y se retira la lactida sin reaccionar en forma de vapor y directamente se recicla de nuevo al reactor sin ninguna purificación intermedia.

- 25 El documento de Estados Unidos 5 142 023 describe que la corriente gaseosa de los compuestos con punto de ebullición bajo de la etapa de purificación de la lactida cruda se alimentan al menos parcialmente de regreso al reactor de lactida. En el reactor de lactida se forma un residuo pesado, que puede desviarse de regreso parcialmente al reactor mismo o alimentarse de regreso al dispositivo de separación para separar el disolvente del ácido láctico después de la fermentación.

- 30 El documento de Estados Unidos 7 488 783 describe que la lactida cruda 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 es alimentada de regreso a la primera etapa de cristalización o a una de las etapas de procedimiento previas de acuerdo con el procedimiento.

- 35 El documento de Estados Unidos 5 521 278 describe que la lactida cruda está cristalizada. El flujo de residuo se evapora, se condensa selectivamente y se recicla nuevamente a una de las etapas de procedimiento previas de acuerdo con el procedimiento.

El documento DE 196 31 633 A1 desvela un procedimiento para preparar lactida a partir de ácido láctico mediante un procedimiento intermedio de oligomerización/desoligomerización seguido de una condensación y cristalización de vapor, simultáneamente y en el mismo lugar.

- 40 El documento JP2822906 desvela la solidificación de una corriente gaseosa de lactida cruda a lactida pura. El residuo, que no se solidifica es reciclado de nuevo al reactor de lactida.

- 45 El documento JP10101777 desvela que la corriente gaseosa de lactida cruda se solidifica parcialmente por una corriente de gas inerte de enfriamiento para formar lactida pura. El residuo se alimenta de nuevo en el interior del reactor de lactida. Esta corriente de lactida cruda proviene de una reacción de policondensación directa. Esta corriente de lactida cruda es gaseosa. Por enfriamiento, la corriente de lactida cruda generada por dicha reacción de policondensación a una temperatura en la que la lactida cristaliza en un equipo de retroflujo de cristalización con una función de autolimpieza. Este equipo de retroflujo de cristalización tiene un medio impulsor giratorio para hacer girar dos tornillos colocados en un cilindro, con lo que los tornillos giratorios están colocados con engranajes que se engranan entre sí. El cilindro se enfría por un medio de enfriamiento que circula en una chaqueta de enfriamiento colocada en la pared del cilindro a una temperatura en la que una parte del compuesto de peso molecular bajo de la lactida y el ácido láctico cristaliza y se transporta hacia un orificio de ventilación por los dos tornillos y fluye de regreso desde este orificio de ventilación al reactor de policondensación de procedimiento por lotes. La cristalización se realiza mediante la utilización de un disolvente. Tal disolvente, por ejemplo agua, se usa para disminuir la viscosidad del fundido, que se cree que mejora la transferencia de masa. Por lo tanto, no describe si la lactida puede reciclarse la cual aún está presente en el ácido poliláctico crudo en un porcentaje de hasta 5 %.

- 55 El documento de Estados Unidos 6187901 se refiere a un procedimiento para la retirada de lactida a partir de polilactida y la recuperación de lactida a partir de un gas que contiene lactida. El ácido poliláctico crudo es rociado en un espacio que contiene un gas inerte caliente por medio de boquilla 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 dentro de las partes interiores de la hebra que en la parte de la superficie. De esta manera, el fundido de polímero fluye en la parte interna de una hebra suficientemente delgada forma una superficie de transferencia de material nuevo para evaporación de lactida durante su trayectoria descendente. La lactida se evapora parcialmente y se recolecta en el gas inerte desde el que se cristaliza en una cámara de cristalización por enfriamiento rápido. Los cristales obtenidos se separan en un ciclón o dispositivo de filtro y se reciclan en el reactor de polimerización. La cantidad de lactidas en el ácido poliláctico pueden reducirse por esta etapa de procedimiento hasta 1 %. Sin embargo obstante, el reciclado de lactida requiere de un flujo de gas inerte, que tiene que limpiarse antes de la descarga como una corriente de residuos.
- 5 El documento de Estados Unidos 5 880 254 desvela un procedimiento para producir un ácido poliláctico. El ácido poliláctico crudo 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 es transportada alejándose con el flujo de gas inerte y retroalimentada en el reactor de polimerización. El ácido poliláctico purificado contiene aun aproximadamente el 1 % de dilactida.
- 10 Cada uno de los procedimientos de los documentos de Estados Unidos 6 187 901 o Estados Unidos 5 880 254 requieren un gas inerte que tiene que tratarse para reciclado, que a su vez requiere un equipo adicional que tiene la consecuencia de costos aumentados para la purificación del ácido poliláctico.

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 tratamiento del gas inerte y aumentar el rendimiento en comparación con los procedimientos de acuerdo con los documentos de Estados Unidos 6 187 901 o Estados Unidos 5 880 254.
- 20

- 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 tratamiento del gas inerte y aumentar el rendimiento en comparación con los procedimientos de acuerdo con los documentos de Estados Unidos 6 187 901 o Estados Unidos 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 usando un catalizador y ya sea un compuesto inactivador de catalizador o un aditivo para rematar extremos para obtener un ácido poliláctico crudo de peso molecular mayor de 10,000 g/mol, purificar el ácido poliláctico crudo por la retirada y separación de los compuestos con punto de ebullición bajo que comprenden lactida e impurezas del ácido poliláctico crudo por desvolatilización de los compuestos de punto de ebullición bajo como una corriente en fase gaseosa, en el que la desvolatilización opera en una presión parcial de menos de 20 mbar, preferentemente menos de 10 mbar, particularmente preferida menos de 5 mbar, 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 condensación de la corriente en fase gaseosa evaporada para dar una corriente condensada y una cristalización en estado fundido posterior de la corriente condensada, en el que la lactida se purifica y las impurezas retiradas incluyen un residuo de catalizador y un compuesto que contiene al menos un grupo hidroxilo, tal que la lactida purificada se polimeriza por retroalimentación en la polimerización con apertura de anillo.
- 30
- 35

- El objeto adicional se obtiene por un aparato para llevar a cabo el procedimiento que comprende un reactor de polimerización para realizar una polimerización con apertura de anillo para obtener un ácido poli láctico crudo, un aparato de desvolatilización para retirar y separar compuestos de punto de ebullición bajo que comprenden lactida e impurezas de un ácido poliláctico crudo y un aparato de cristalización para purificar una lactida y retirar impurezas de una corriente condensada, en el que un condensador para condensar una corriente de fase gaseosa para proporcionar una corriente condensada se coloca entre el aparato de desvolatilización y el aparato de cristalización.
- 40
- 45

- En una realización preferida del procedimiento, la cristalización en estado fundido se realiza por medio de una cristalización de capa o de suspensión. En otra realización preferida del procedimiento, la corriente en fase gaseosa evaporada de la desvolatilización contiene al menos el 30 % de lactida, preferentemente al menos el 60 % y de manera más preferida al menos el 90 %. En otra realización preferida adicional, un cristal que resulta de la cristalización en estado fundido de la corriente condensada se cristaliza en una etapa de cristalización adicional. En otra realización preferida adicional la cristalización de capa comprende una etapa de exudación seguida por una etapa de fusión de una fracción solidificada presente en una forma cristalina sobre una superficie de cristalización. En otra realización preferida adicional, las impurezas retiradas incluyen ya sea un compuesto organometálico o un ácido carboxílico.
- 50

- En otra realización preferida adicional, se usa un aparato para la cristalización del fundido, que no tiene una corriente de gas inerte. En otra realización preferida adicional, al menos una porción de una corriente de purga de la cristalización se recicla a una etapa de purificación de lactida cruda, una etapa de prepolimerización y dimerización o una etapa de retirada del disolvente en la producción de una lactida purificada. En otra realización preferida adicional, el licor madre de la cristalización, y/o un líquido de la etapa de exudación se recolecta y se recristaliza con
- 55

el fin de recuperar la lactida.

En una realización preferida del aparato de la invención, el aparato de cristalización es un aparato de cristalización de capa o un aparato de cristalización de suspensión. En otra realización preferida, el aparato de cristalización de capa es un aparato de cristalización estático o de película descendiente. En otra realización preferida adicional, el aparato de cristalización por suspensión contiene una columna de lavado.

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 que en una primera etapa, se realiza una polimerización con apertura de anillo para obtener ácido poliláctico crudo de peso molecular alto de más de 10 000 g/mol;

en una segunda etapa, el ácido poliláctico crudo se purifica para obtener un ácido poliláctico purificado con lo que durante la segunda etapa, los compuestos con punto de ebullición bajo se retiran y la separación de los compuestos con punto de ebullición bajo a partir del ácido poliláctico crudo se obtiene por desvolatilización a una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferentemente menos de 10 mbar, particularmente preferida menos de 5 mbar, y en una tercera etapa la lactida se recicla y las impurezas se retiran de la corriente en fase gaseosa evaporada de la segunda etapa por medio de cristalización o solidificación de la fase gaseosa. Durante la tercera etapa, las impurezas se retiran de manera que la lactida purificada puede agregarse nuevamente a la polimerización con apertura de anillo de la segunda etapa. Tales impurezas pueden comprender compuestos colorantes o generadores de olor o cualquier producto secundario aditivo tal como agua, catalizador (PMMA), poliéter éter cetona (PEEK), óxido de polietileno (PEO), polietilenglicol (PEG), policaprolactama, policaprolactona, polihidroxitirato.

Los comonómeros típicos para ácido láctico o copolimerización de 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), y N-isopropilacrilamida (NIPAAm).

El ácido poliláctico crudo también puede contener impurezas adicionales.

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

La corriente de fase gaseosa evaporada que sale de la desvolatilización puede condensarse, con lo que se obtiene una corriente condensada. La corriente de fase gaseosa evaporada contiene al menos el 30 % de lactida en peso.

Las impurezas deben presentarse solamente en cantidades pequeñas, por lo tanto el agua debe ser como máximo de 10 ppm, preferentemente 5 ppm y de manera particularmente preferida menor de 0,5 ppm. Cualquier ácido láctico en la corriente de fase gaseosa evaporada debe ser inferior a 100 mmol/kg, preferentemente menor de 50 mmol/kg, de manera particularmente preferida menor de 10 mmol/kg. La corriente condensada se cristaliza a partir de su estado líquido y la cristalización se realiza ventajosamente sin disolvente. Esto tiene la ventaja particular, que las etapas adicionales para retirar cualquier disolvente no se requieren. Ventajosamente, la etapa de cristalización se realiza en uno de un aparato de cristalización de capa o un aparato de desublimación, tal como al menos uno de un aparato de cristalización de película descendiente o un aparato de cristalización estática, o una cristalización en suspensión, que se realiza en al menos un aparato de cristalización por suspensión. Si se usa 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, formando de esta manera una corriente líquida cristalizada parcialmente, que posteriormente se alimenta a un aparato de lavado.

Como una alternativa, la corriente de fase gaseosa evaporada puede desublimarse, por lo tanto se enfría 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 anteriormente, contienen la lactida purificada. La desvolatilización opera en una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferentemente menor de 10 mbar, de manera particularmente preferible menor de 5 mbar. La fracción solidificada que contiene la lactida purificada se puede fundir en una etapa de calentamiento posterior para ser retroalimentada en la polimerización con apertura del anillo. Puede realizarse realizar una etapa de exudación antes de la etapa de calentamiento para la fracción solidificada presente en forma cristalina sobre las superficies de cristalización. El licor madre pueden permanecer entre el cristal y de esta manera formar inclusiones que contengan impurezas. Durante la etapa de exudación estas impurezas se retiran.

La corriente de fase gaseosa evaporada a partir de la desvolatilización contiene al menos el 30 % de lactida, ventajosamente al menos el 60 % de lactida, de manera más preferida al menos el 90 % de lactida. Para aumentar el rendimiento de la lactida a partir de la corriente de fase gaseosa evaporada, el licor madre y/o el líquido de la etapa de exudación puede alimentarse en una etapa de recristalización.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el aparato de cristalización se conecta directamente al aparato de desvolatilización por medio de una línea de gas u opcionalmente un intercambiador de calor colocado entre la desvolatilización y la cristalización. El intercambiador de calor se configura en particular como un enfriador de gas. El intercambiador de calor es particularmente ventajoso para reducir la superficie de desublimación del

aparato de cristalización dado que parte del calor sensible puede eliminarse de antemano de la corriente de vapor antes de entrar al aparato de cristalización.

5 La conexión directa entre el aparato de cristalización y el aparato de desvolatilización tiene el efecto de que ambos dispositivos operan sustancialmente bajo las mismas condiciones de vacío. La materia prima puede proceder de maíz, plantas de azúcar, caña, patatas u otras fuentes de polisacáridos fermentables. En una segunda, etapa, se realiza una fermentación usando bacterias adecuadas para obtener ácido láctico crudo. En una tercera etapa el disolvente se retira de la mezcla. De acuerdo con un procedimiento preferido, el disolvente puede retirarse por evaporación. En particular, el disolvente puede ser agua. En una cuarta etapa, el ácido láctico es dimerizado catalíticamente para formar una lactida cruda. Puede realizarse una etapa intermedia opcional, la cual incluye una prepolimerización del ácido láctico a un ácido poliláctico de peso molecular bajo y despolimerización subsecuente para formar una lactida cruda. El ácido láctico, el cual no ha reaccionado a lactida cruda puede ser drenado y ser reciclado al aparato para realizar la tercera etapa. Los residuos pesados del reactor de lactida pueden reciclarse al reactor de cualquiera de la segunda o tercera etapas. Una porción de los residuos pesados también pueden añadirse a la sexta etapa posterior, que incluye la polimerización de la lactida purificada a ácido poliláctico o puede reciclarse al aparato para realizar la tercera etapa.

10 En una quinta etapa, la purificación de la lactida se realiza para retirar sustancias extrañas, que pueden influir en la polimerización de una manera negativa y contribuir a la coloración así como al olor del producto final. La separación puede realizarse ya sea por destilación o por, un procedimiento de cristalización. Cuando se usa la evaporación de los compuestos no deseados tales como ácido láctico que no ha reaccionado, otros ácidos carboxílicos están contenidos en la fase de vapor. Estos compuestos no deseados están presentes en el residuo no cristalizado. La corriente de compuestos no deseados puede reciclarse a cualquiera de los aparatos de la tercera o cuarta etapas.

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

20 En una séptima etapa, el ácido poliláctico crudo se purifica para obtener un ácido poliláctico purificado. En esta etapa, se retiran los compuestos con punto de ebullición, que habitualmente contribuyen a la coloración y colores no deseados del producto final o pueden contener aditivos los cuales pueden tener un efecto no deseado sobre el procedimiento de polimerización con apertura del anillo si se reciclan. La separación de los compuestos con puntos de ebullición bajo a partir del ácido poliláctico crudo se obtiene por desvolatilización, por ejemplo, por evaporación instantánea en condiciones de vacío. La corriente evaporada contiene al menos el 30 % de lactida, que no ha reaccionado a ácido poliláctico durante la 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, que contribuyen a la coloración u olor del producto final, ambos los cuales son propiedades principalmente no deseadas, productos secundarios de reacción o aditivos que tienen cualquier efecto no deseado alguno sobre la polimerización con apertura de anillo si se reciclan.

25 La purificación de acuerdo con la séptima etapa puede realizarse en una o más etapas de desvolatilización posteriores. La porción principal de la lactida contenida en la corriente de ácido poliláctico crudo se retiene en la primera etapa de desvolatilización, que equivale a una porción principal del total del 5 %.

30 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, que puede comprender una desublimación, por lo tanto una solidificación a partir de la fase gaseosa. Durante esta etapa, se quitan los compuestos generadores de color y olor o los aditivos no deseados de manera que la lactida purificada se puede agregar nuevamente a la polimerización con aperturas de anillo de la sexta etapa, con lo que se evita cualquier acumulación de estos compuestos que generan color y olor o que actúan de manera perjudicial en el proceso en la sexta etapa de proceso.

35 El contenido de lactida del PLA purificado que sale de la desvolatilización como una corriente de producto es menor del 1 %. Preferentemente, el contenido de lactida del PLA purificado es menor del 0,5 % en peso.

40 El contenido de lactida de la corriente en fase gaseosa evaporada es al menos el 30 % en peso, preferentemente al menos el 60 % y de manera más preferida al menos el 90 %.

45 De acuerdo con una variante del procedimiento de acuerdo con la invención, la corriente evaporada que sale de la desvolatilización se condensa y se cristaliza a partir de su estado líquido. Tal cristalización puede realizarse sin disolvente como una cristalización en capa en un aparato de cristalización de película descendente o un aparato de cristalización estática. Alternativamente, la cristalización puede realizarse en un aparato de cristalización en suspensión, en el que la mezcla condensada se enfría tan rápido que forma cristales de lactida que flotan libremente en el líquido para de esta manera formar una corriente líquida parcialmente cristalizada. Esta corriente líquida parcialmente cristalizada se alimenta en un aparato de lavado, en el que se realiza la separación del sólido a partir del residuo líquido.

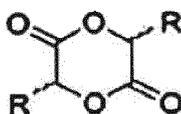
- La fracción de cristal obtenida por cualquiera de los aparatos de cristalización mencionados anteriormente, contiene la lactida purificada y se funde en la última etapa de cristalización para retroalimentarse en la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con la sexta etapa. El licor madre no cristalizado tiene que extraerse del procedimiento como una corriente de residuos o pueden reciclarse al menos parcialmente a cualquiera de las etapas de proceso corriente arriba mencionadas en lo anterior, 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 que los cristales de lactida se conectan directamente al aparato de desvolatilización. La desvolatilización opera a una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferentemente menor de 10 mbar, de manera particularmente preferida menor de 5 mbar. La lactida a partir de la corriente en fase gaseosa evaporada se solidifica sobre las superficies de cristalización enfriadas proporcionadas por el equipo de cristalización formando capas de cristalización. La fracción solidificada que contiene lactida purificada se funde en una etapa de calentamiento subsecuente para ser retroalimentada en la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con la sexta etapa. La fracción líquida, que no ha sido depositada como cristales sobre las superficies de cristalización, tiene que extraerse del procedimiento como una corriente de residuos.
- La etapa de calentamiento para fundir los cristales sobre las superficies de cristalización puede precederse por una etapa de exudación. Durante la etapa de exudación se realiza un fundido parcial de los cristales. Cualquiera de los residuos de compuestos no deseados presentes entre los cristales de capas policristalinas sobre las superficies de los mismos pueden separarse y retirarse de los cristales de lactida. Bajo el término capa policristalina se entiende una capa la cual contiene una pluralidad de cristales. Entre los cristales de tal capa policristalina pueden acumularse impurezas. Estas impurezas pueden desecharse por la etapa de exudación. La fracción líquida generada durante la etapa de exudación tiene que extraerse del procedimiento como una corriente de residuos.
- En una capa de cristalización, 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 también se conoce como un aparato de cristalización estática. Un aparato de cristalización que tiene tubos como superficies intercambiadoras de calor también se conoce como un aparato de cristalización de película descendente.
- Para aumentar la pureza de las lactidas generadas a partir de la corriente en fase gaseosa evaporada de la desvolatilización, la cristalización en capa puede realizarse en una pluralidad de etapas. Los cristales fundidos que resultan de la cristalización de la corriente en fase gaseosa evaporada licuada pueden ser cristalizados en una etapa de cristalización adicional por lo que la pureza de la fracción de cristalización que resulta de esta segunda etapa de cristalización es cristalizada de nuevo por lo que se incrementa la pureza de los cristales de la segunda etapa. El residuo líquido de la segunda etapa de cristalización puede retroalimentarse junto con cualquier fracción líquida de una etapa de exudación para la alimentación para la primera etapa de cristalización.
- Es posible prever más de dos etapas de cristalización con lo que el residuo líquido de la última etapa de cristalización puede retroalimentarse junto con cualquier fracción líquida de una etapa de exudación a la alimentación 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 pueden fundirse y después se pueden recristalizar para incrementar la pureza de la lactida.
- De acuerdo con una variante adicional para aumentar el rendimiento de la lactida a partir de la corriente de evaporación de gas, el licor madre y/o el líquido de la etapa de exudación pueden recolectarse y pueden recristalizarse para recuperar la lactida contenida aún en las dos fracciones.
- El licor madre de la primera etapa de cristalización, por lo tanto la corriente de gas evaporada y licuada se cristaliza para obtener la lactida como una fracción cristalizada de manera que el contenido de la lactida en el licor madre 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 evaporado y licuado. El cristalizado de esta etapa de recristalización también puede enviarse a una etapa de exudación y posteriormente puede fundirse para añadirse a la fracción de desvolatilización licuada. Es posible emplear etapas de recristalización adicionales, con 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 posterior se reducen en comparación con cada etapa de recristalización previa. De esta manera, el licor madre y/o el líquido de la etapa de exudación de una etapa de recristalización posterior se alimentan en una etapa de recristalización previa y el cristalizado fundido se alimenta en una etapa de recristalización posterior. El número de etapas de recristalización se determina por una optimización de costos sobre todo el proceso.
- La cristalización de capa en la realización de una cristalización en estado fundido o una solidificación a partir de la fase gaseosa, esto es, una desublimación, son procesos por lotes. Ventajosamente, estas etapas se realizan en uno o más aparatos de cristalización, tal como un aparato de cristalización en estado fundido o un aparato de desublimación. La secuencia de trabajo de estos aparatos ventajosamente es en etapas de manera que se realiza una cristalización o desublimación en uno de los aparatos mientras se realiza la exudación o fusión en cualquiera de

los otros aparatos. De esta manera, se garantiza una descarga continua de la corriente en fase gaseosa evaporada para cristalización sin la necesidad de un amortiguador intermedio.

Una ventaja notable del reciclado de la lactida a partir de una corriente en fase gaseosa evaporada a partir del aparato de desvolatilización es el uso de un equipo menos complicado y un proceso más sencillo en comparación con la técnica anterior tal como los procesos descritos en los documentos de Estados Unidos 6 187 901 o Estados Unidos 5 880 254. El aparato de cristalización es de una construcción mecánica sencilla. Adicionalmente no se requieren corrientes de gas inerte, por lo tanto no es necesaria etapas de tratamiento alguno para la corriente de gas inerte adicional, lo que resulta en ventajas sustanciales sin costos a favor del proceso de regeneración de lactida de acuerdo con la invención.

10 Un objeto adicional de la invención es mejorar la purificación de un diéster cíclico de un ácido alfa- hidroxicarboxílico intermolecular biodegradable en forma de vapor y mantener los residuos en una cantidad tan pequeña como se pueda y reducir el equipo para realizar la purificación.

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

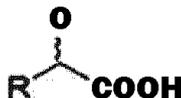


15 en la que R se elige de hidrógeno o uno de un radical alifático lineal o ramificado que tiene uno a seis átomos de carbono de una corriente de, fundido que contiene el diéster de la fórmula I.

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

De acuerdo con una realización ventajosa, al menos parte del diéster de la fórmula 1 se origina desde un dispositivo de purificación corriente arriba, que puede derivarse en particular de al menos uno 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 de anillo de una mezcla de reacción que contiene dilactida, la desmonomerización al vacío de polilactida o copolímeros de los mismos. La purificación corriente arriba puede involucrar dos o más etapas de procedimientos de los procedimientos anteriormente mencionados y/o varios de los procedimientos anteriormente mencionados simultáneamente.

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



40 puede usarse para la preparación de un diéster cíclico intermolecular biodegradable, en la que R se elige de hidrógeno o uno de un radical alifático lineal o ramificado que tiene uno a seis átomos de carbono. De acuerdo con una realización particularmente preferida, el ácido alfa-hidroxicarboxílico de la fórmula II es ácido láctico.

La concentración del ácido alfa-hidroxicarboxílico de la fórmula II en la corriente de fundido ventajosamente se ajusta a un máximo del 20 % en peso, preferentemente un máximo del 5 % en peso, de manera particularmente preferida un máximo del 1 % en peso. Si la concentración del ácido alfa-hidroxicarboxílico en la corriente de fundido 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 ser retroalimentada a la etapa de purificación previa para aumentar la pureza del producto final, en este caso el ácido poliláctico. Por esta medida es posible producir un ácido poliláctico de una alta pureza y un peso molecular alto.

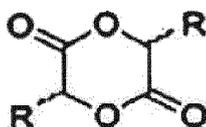
Si la concentración del ácido alfa-hidroxicarboxílico en el diéster cíclico intermolecular biodegradable puede mantenerse baja, también es posible controlar la polimerización y ajustar las propiedades físicas y químicas del diéster cíclico intermolecular biodegradable de acuerdo con la fórmula I.

En particular, el ácido poliláctico (PLA), particularmente el ácido L- o D-poliláctico (PLLA o PDLA), que tienen un

peso molecular de al menos 10 000 son obtenibles. Ventajosamente, el peso molecular del PLA es de al menos 20 000, de manera particularmente ventajosa un peso molecular de al menos 50 000.

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

- 5 Un aparato de cristalización de capa de acuerdo con la invención comprende un recipiente, que recibe una corriente de fundido que contiene un diéster cíclico intermolecular biodegradable de un ácido alfa- hidroxicarboxílico de acuerdo con la fórmula I,



- 10 con lo 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, un medio de transferencia de calor para enfriar la superficie de intercambio de calor y una superficie de cristalización que se proporciona sobre la superficie de intercambio de calor para hacer cristales del diéster de fórmula I.

- 15 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 al menos un aparato de purificación para el diéster cíclico intermolecular biodegradable de acuerdo con la fórmula I y al menos un reactor de despolimerización colocado corriente arriba del aparato de cristalización de capa.

Este 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:

- 20 La figura 1 muestra un diagrama de flujo del procedimiento de acuerdo con la invención;
 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 de fase gaseosa evaporada de la etapa de desvolatilización por medio de desublimación;
 25 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 cruda;
 La figura 6 muestra una realización de una planta de cristalización;
 La figura 7 muestra una realización de una planta de cristalización de suspensión;
 30 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.

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

- Como siguiente etapa, el disolvente tiene que retirarse del ácido láctico crudo en una etapa 30 de retirada de disolvente de manera que se obtiene un ácido láctico purificado 35. El disolvente puede ser tratado y reciclado al menos parcialmente para ser agregado durante la etapa 20 de fermentación. El ácido láctico purificado se somete a una etapa 40 de prepolimerización y dimerización para obtener una lactida cruda 45.

- Como siguiente etapa, la lactida cruda 45 va a purificarse en una etapa 50 de purificación de lactida cruda. El producto de la etapa de purificación de lactida cruda es una lactida pura 55. La corriente de lactida pura contiene al menos 85 % en peso de lactida. Cualquier ácido láctico presente en la corriente de lactida pura es menor del 0,2 % y cualquier agua está presente en menos del 1 %, preferentemente menos del 0,1 %. La lactida pura 55 es procesada a PLA crudo 65 en la etapa 60 de polimerización con apertura de anillo. El PLA crudo 65 puede homogeneizar la mezcla de reacción de fermentación. La fermentación puede realizarse como un proceso en lotes o como un proceso continuo. El producto de la etapa de fermentación que sale del aparato de fermentación es un ácido láctico en crudo en la solución 29.

Como siguiente etapa, el disolvente tiene que retirarse del ácido láctico crudo en una etapa 30 de retirada de disolvente de manera que se obtiene un ácido láctico purificado 35. El disolvente puede ser tratado y reciclado al menos parcialmente para ser agregado durante la etapa 20 de fermentación. El ácido láctico purificado se somete a una etapa 40 de prepolimerización y dimerización para obtener una lactida cruda 45.

5 Como siguiente etapa, la lactida cruda 45 va a purificarse en una etapa 50 de purificación de lactida cruda. El producto de la etapa de purificación de lactida cruda es una lactida pura 55. La corriente de lactida pura contiene al menos 85 % en peso de lactida. Cualquier ácido láctico presente en la corriente de lactida pura es menor del 0,2 % y cualquier agua está presente en menos del 1 %, preferentemente menos del 0,1 %. La lactida pura 55 es procesada a PLA crudo 65 en la etapa 60 de polimerización con apertura de anillo. El PLA crudo 65 puede purificarse
10 adicionalmente en una etapa de purificación para PLA crudo 70 con el fin de obtener PLA puro 75. Todas las impurezas son extraídas del aparato de purificación como una purga 77.

La figura 2 muestra la regeneración de lactida a partir de la corriente 135 en fase gaseosa evaporada por medio de cristalización. En particular, la figura 2 se refiere al tratamiento de la purga 77 de la figura 1. En la figura 2, las etapas, que ya se han desvelado en relación con la figura 1 no se explican de nuevo. Estas etapas presentan los
15 mismos números de referencia y no se explican con detalle adicional. El PLA crudo 65 de la etapa 60 de polimerización con apertura de anillo se purifica en una etapa 170 de purificación. Esta etapa 170 de purificación se realiza como una desvolatilización en un desvolatilizador a una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferentemente menos de 10 mbar, particularmente preferida menos de 5 mbar. Mediante esta etapa de purificación se obtiene un PLA purificado 175. En un desvolatilizador, las fracciones con punto de ebullición bajo a partir del PLA crudo 65 que contiene lactida se vaporizan en condiciones de vacío. De esta manera, se obtiene la
20 corriente 135 en fase gaseosa evaporada. Esta corriente 135 en fase gaseosa evaporada se enfría y se condensa en una etapa 140 de condensación. El condensado 145 se alimenta en una etapa 100 de cristalización. Durante la etapa de cristalización se obtiene una corriente 110 de lactida pura, que puede alimentarse en la etapa 60 de polimerización con apertura de anillo junto con la corriente 55 de lactida pura. La purga 120 de la etapa 100 de cristalización es una corriente de residuos, sin embargo, es posible reciclar al menos una porción de la misma a la
25 etapa 50 de purificación de lactida cruda, la etapa 40 de prepolimerización y dimerización o la etapa 30 de retirada de disolvente.

Como alternativa, la etapa de desvolatilización puede realizarse en más de una etapa. Durante cada una de las etapas adicionales puede generarse una corriente en fase gaseosa evaporada. Una de estas etapas 150 de
30 condensación adicionales se muestra en la figura 2 para una corriente 155 de gas evaporado a partir de tal etapa de desvolatilización adicional. El condensado 156 de esta etapa 150 de condensación adicionales alimentado ya sea dentro de la corriente 145 de condensado o directamente en el aparato de cristalización para realizar la etapa 100 de cristalización.

La figura 3 muestra una variante del procedimiento como se muestra en la figura 2. La etapa de condensación 140,
35 150 y la etapa 100 de cristalización se sustituye por una etapa 200 de desublimación. Por lo tanto, la condensación y cristalización se producen en el mismo aparato debido al hecho de que la corriente de fase gaseosa evaporada se solidifica directamente a partir de la corriente de fase gaseosa.

De manera alternativa se pueden prever una pluralidad de etapas de desublimación, particularmente si se prevén una pluralidad de etapas de desvolatilización. Una etapa 210 de desublimación adicional se muestra en la figura 3
40 como una alternativa opcional en las líneas discontinuas. La corriente 215 de purga es una corriente de residuos, sin embargo, es posible reciclar al menos una porción de la misma a la etapa 50 de purificación de lactida cruda, la etapa 40 de prepolimerización y dimerización o la etapa 30 de retirada de disolvente.

Tal desublimación 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 la fase sólida es posible a lo largo de la curva 220. La curva 220 se extiende desde el
45 eje y, que 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.

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 135 en fase gaseosa evaporada por medio de cristalización. En la
50 figura 5, las etapas las cuales ya se han discutido en relación con la figura 1 o la figura 2 no se explican nuevamente. Las etapas, mediante las cuales las mismas tareas que en la figura 1 o la figura 2 se realizan, presentan los mismos números de referencia y no se explican con detalle adicional. El PLA crudo 65 a partir de la etapa 60 de polimerización con apertura de anillo se purifica en una etapa 170 de purificación. Esta etapa 170 de purificación se realiza como una desvolatilización en un desvolatilizador a una presión parcial de lactida de menos de 20 mbar, preferentemente menos de 10 mbar, particularmente preferida menos de 5 mbar. La corriente 135 en fase gaseosa evaporada que contiene la fracción con un punto de ebullición bajo de la etapa de desvolatilización se
55 enfría y condensa en una etapa 140 de condensación. El condensado 145 se alimenta dentro del equipo para realizar la etapa 50 de purificación de lactida, que puede incluir una etapa de cristalización. La purga de solidificación tiene lugar por cristalización de la lactida sobre las superficies de intercambio de calor del aparato de cristalización de capa. Posteriormente, la masa solidificada se funde después de haber sido transportada al aparato de cristalización de capa por calentamiento del recipiente para formar una masa fundida. Después la masa fundida se
60 cristaliza de capa por calentamiento del recipiente para formar una masa fundida. Después la masa fundida se

retroalimenta en el procedimiento, esto es, en el aparato de polimerización con apertura del anillo.

La etapa de cristalización para esta prueba se ha realizado dos veces, como se muestra en la tabla 1 a. 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 procedimiento 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 pureza del componente principal en la mezcla de acuerdo con el diagrama de fases de lactida, de acuerdo con la figura 4 y en consecuencia permite analizar el progreso de la purificación. La pureza alcanzada por la lactida después de la primera etapa de exudación de la primera etapa de cristalización ha sido de 99,5 %. Se ha alcanzado una pureza de 99,6 % después de la segunda etapa de exudación de la segunda etapa de cristalización.

Para la segunda prueba, el análisis para impurezas particulares, es decir, iones Sn y ácidos libres, se ha realizado para todas las fracciones, esto es, la alimentación, el residuo, la fracción de exudación y la masa solidificada que forma el cristalizado. Los resultados de esta segunda prueba se muestran en la tabla 1 b. En esta prueba, la etapa de exudación se ha realizado solo una vez.

En la tercera prueba, el cristalizado de la segunda prueba se ha fundido nuevamente y se ha cristalizado. En esta prueba, únicamente el residuo ha sido descargado y la etapa de exudación no se ha realizado. Los resultados de esta cristalización se resumen en la tabla 2.

Los iones Sn provienen del catalizador. Bajo ácidos libres, se pretende que cualquier ácido el cual pueda actuar como un bloqueador de cadena durante la polimerización. Además, la coloración y los olores de la alimentación y el cristalizado obtenido por cada una de las etapas de exudación se comparan entre sí en la tabla 1 a y en la tabla 1 b.

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

Fracción	Masa, g	Punto de solidificación	Coloración	Olor
Alimentación	3560	95,76	amarillento	fuerte, "atípico"
Residuo	940	92,36	-	-
Fracción 1 de exudación	418	95,95	-	-
Fracción 2 de exudación	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 desvolatilización de acuerdo con la segunda prueba

Fracción	Masa, g	Punto de solidificación,	Sn, ppm	Acido 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"

tabla 2: Resultados de la cristalización repetida

Fracción	Masa, g	Punto de solidificación,	Sn, ppm	Acido libre, mmol/kg	Coloración	Olor
Alimentación	3240	97,01	3	22,2	Casi incoloro	débil, "atípico"
Residuo	1367	96,47	6	54,4	-	-

(continuación)

Fracción	Masa, g	Punto de solidificación,	Sn, ppm	Acido libre, mmol/kg	Coloración	Olor
Cristalizado	1873	97,15	<2	7	incolore	débil, "típico"

Ejemplo 2

Desublimación

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

La corriente en fase gaseosa evaporada a partir de la polimerización con apertura de anillo, que también se ha usado para las pruebas del ejemplo 1 se ha alimentado en un tubo que tiene un diámetro interno de 50 mm y una longitud de 3 m, en el que la lactida ha sido desublimada, por lo tanto ha solidificado directamente de la fase gaseosa para formar un cristalizado sobre las superficies de intercambio de calor del aparato de cristalización de capa, que ha sido usado para las pruebas de acuerdo con el ejemplo 1. El residuo ha sido retroalimentado en la corriente de procedimiento principal, por lo tanto una etapa de desvolatilización posterior.

Una capa sólida de un espesor 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 ha sido descargada del tubo y se ha fundido para formar una masa fundida. El punto de solidificación de esta masa fundida se ha determinado. El punto de solidificación se ha medido y es de 969,7 °C. La masa fundida solidificada es casi incolora y tiene solo 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 es de aproximadamente 995, %. Para la L-lactida, el punto de fusión está en 977, °C.

Las pruebas se han llevado a cabo en un cristizador estático de prueba de laboratorio con los siguientes detalles de diseño mencionados en lo siguiente. Un cristizador estático es una realización especial de un aparato de cristalización de capa en el que el fundido no se somete a fuerza de conversión alguna durante la cristalización. El cristizador estático de prueba consiste de un tubo de 80 mm de diámetro con una chaqueta colocada verticalmente con una longitud de 1,200 mm y que tiene un volumen nominal de 6 l. El tubo tiene una tapa que cierra herméticamente en la parte superior lo que permite el llenado del fundido introducido en el tubo y cierra 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 extraídas por drenado del tubo por gravedad. En la chaqueta del tubo, se hace circular un medio de transferencia de calor que suministra energías de enfriamiento o calentamiento para la cristalización y las etapas subsecuentes de exudación y fundido. 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 la abertura de llenado. Después se hace descender la temperatura del medio de transferencia de calor a un valor para el inicio de cristalización y después se hace disminuir de acuerdo con un perfil de temperatura/tiempo programado al valor final de cristalización. Durante este enfriamiento, los cristales forman núcleos y comienzan a crecer sobre la pared interior del tubo de cristalización. Después de finalizar la cristalización, el residuo que no ha cristalizado es drenado a un recipiente receptor al abrir la válvula de drenado en la parte inferior del tubo. La fracción de exudación se recolecta en diferentes recipientes, si se requiere en varios cortes. Después de que ha terminado la exudación se cierra la válvula de drenado y los cristales remanentes se funden y se extraen por drenado del tubo cristizador al recipiente correspondiente al abrir nuevamente la válvula de drenado.

Cuando se gestionan las dos primeras etapas, ha sido sometido a las siguientes condiciones de operación: el tubo cristizador se ha preenfriado a 95 °C para el inicio de la cristalización. La temperatura del medio de transferencia de calor ha disminuido gradualmente hasta un valor final de 90 °C en las siguientes seis horas posteriores. Se ha realizado durante este periodo la cristalización de la lactida sobre las superficies de intercambio de calor. 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 drenado se ha abierto para descargar el residuo líquido, y de esta manera el licor madre.

Después de abrir la válvula de drenado para el drenaje del 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 ha descargado al abrir la válvula de drenado.

Posteriormente el cristalizado ha sido retirado de las superficies de intercambio 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 drenado se ha mantenido cerrada y se ha abierto únicamente después de finalizar la etapa de fundido para descargar el fundido del recipiente de cristalización.

5 Durante la segunda etapa, el tubo cristizador se preenfrió a 96 °C para el inicio de la cristalización. La temperatura del medio de transferencia de calor después disminuyó gradualmente hasta un valor final de 92 °C en las siguientes seis horas. Después de abrir la válvula de drenado para el drenaje del residuo, la temperatura del medio de transferencia de calor se incrementó gradualmente hasta 98 °C al final de la exudación. La exudación duró cinco horas. El fundido se realizó a una temperatura de 120 °C.

10 Se usa la cristalización en estado fundido libre de disolvente a escala comercial. Un aparato de cristalización que comprende cristalizadores de película descendentes como se describe, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 3621664 se comercializa por Sulzer Chemtech Ltd. Suiza.

15 Alternativamente, el aparato de cristalización puede comprender cristalizadores estáticos como se describe, por ejemplo, en los documentos EP0728508 (AI); EP1092459 (B1); EP0891798 (B1) y se comercializa, por ejemplo, por Litwin, Francia; Sulzer Chemtech Ltd., Suiza. El cristizador estático consiste esencialmente de un tanque, en el que 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 un conjunto de tubos como se muestra en la figura 10. Los cristales crecen en las paredes externas de estas superficies intercambiadoras de calor.

20 Alternativamente, el aparato de cristalización puede comprender un aparato de cristalización por suspensión como se describe, por ejemplo, en los documentos de Estados Unidos 6,719,954 B2, EP 1 245 951 A1, Estados Unidos 6,241,954 B1, Estados Unidos 6,467,305 B1, Estados Unidos 7,179,435 B2, Estados Unidos 2010099893 (AI) y se comercializa por GEA Messo PT, Alemania y Sulzer Chemtech Ltd., Suiza. En tal aparato de cristalización por suspensión se generan cristales pequeños, que crecen en suspensión en un recipiente de crecimiento. El recipiente de crecimiento y el aparato de cristalización por suspensión pueden fusionarse juntos como una unidad. Después, la suspensión después se transporta a una columna de lavado en la que los cristales se lavan por flujo a contracorriente, regresa parcialmente la fracción de cristal fundido y el licor madre, se cargan con los componentes no deseados y son rechazadas como residuo. El residuo de un primer aparato de cristalización por suspensión puede recolectarse y cristalizarse de nuevo y se lava nuevamente en un segundo aparato de cristalización por suspensión de configuración similar de manera que se recupere cualquier lactida del residuo del primer montaje.

25 En la figura 6, se muestra un aparato de cristalización de capa de fundido que comprende un cristizador 1 de conjunto de placa estática. La configuración de este cristizador puede tener elementos iguales o correspondientes al aparato de cristalización como se muestra en la figura 9. El cristizador 1 se carga con un lote de masa fundida que va a ser cristalizada por una línea 2 por medio de una bomba 3 desde un recipiente 4 de alimentación de lactida. La alimentación proviene del recipiente de alimentación por una línea 5 de alimentación. Esta alimentación puede ser ya sea una corriente gaseosa o una corriente fundida. En particular, la alimentación puede ser una corriente en fase gaseosa evaporada desde una unidad de desvolatilización (70, 170), como se muestra en la figura 1, la figura 2, la figura 3 y la figura 5.

30 El residuo del cristizador 1 así como la fracción de exudación y la fracción de cristal fundido se drenan a los recipientes apropiados 4, 6 y 7, respectivamente, por la línea 8 de salida y la válvula 9 de drenado. Un encabezador 10 con las válvulas necesarias permite dirigir las fracciones particulares que van a ser drenadas a los recipientes apropiados. El encabezador tiene la función de un distribuidor de líquido. El residuo se recolecta en el recipiente 6. La fracción de cristal fundido, que contiene la lactida purificada se drena al recipiente 7. El residuo y la lactida purificada pueden transferirse a sus destinos por las bombas de transferencia 11 y 12. La fracción de exudación puede recolectarse en el recipiente 6 y puede descargarse de la misma manera que el residuo o puede recolectarse en el recipiente 4 para ser reciclada al cristizador 1 por la línea 2. El conjunto de placas, como se muestra en la figura 9 se recolecta y se calienta por un medio de transferencia de calor que proviene de la línea 21 Y que sale del conjunto por la línea 22. La bomba 23 de circulación permite que el medio de transferencia de calor circule continuamente en el sistema de energía. Las energías de enfriamiento y de calentamiento se suministran por medio de intercambiadores de calor 24 y 25. Los intercambiadores de calor que aquí se muestran representan únicamente una posibilidad única del suministro de energía al sistema de cristalización. Existen otras soluciones posibles, como sistemas con recipientes amortiguadores de energía y otros sistemas de suministro de energía que son bien conocidos por las personas expertas en el ámbito a partir de la práctica industrial.

35 En la realización de acuerdo con la figura 7, la lactida licuada de la desvolatilización se alimenta continuamente vía la línea 301 dentro de la sección de cristalización del aparato de cristalización por suspensión de fundido. El aparato de cristalización por suspensión de fundido comprende: un cristizador y/o una unidad 302 raspadora y un recipiente 303 para hacer crecer cristales. Una línea 305 de transferencia se dirige desde el cristizador 302 al recipiente 303. Una línea 306 de transferencia desde el recipiente 303 al cristizador 302. Una bomba 304 de circulación puede colocarse en la línea 306 de transferencia, que permite que la suspensión circule entre el cristizador 302 y el recipiente 303. El cristizador y/o la unidad raspadora tienen una chaqueta 321 de enfriamiento

para enfriar las paredes de la unidad cristalizadora. 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 322 raspador. Los núcleos de cristal se permite que crecen mientras están suspendidos en el fundido el cual es un fundido de lactida, de acuerdo con la aplicación preferida.

5 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 puede dirigirse al cristizador 302 o a una 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 por suspensión de fundido disponibles en el mercado se conocen por las personas expertas en la materia.

10 Una parte de la corriente de la suspensión se divide en la línea 306 de circulación a la línea 307 que se alimenta a la columna 308 de lavado. El caudal de esta parte de la corriente se controla por una 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 son obligados 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 como un transportador de tornillo o por un pistón con una cabeza en forma de tamiz, el cual de manera repetida impulsa a los
15 cristales en una dirección lo que permite que el fundido pase en la dirección opuesta. En otro tipo de columna 308 de lavado disponible en el mercado, el cristal requerido y los patrones de flujo de fundido se establecen por diseño apropiado de las partes internas del recipiente de manera tal que no se necesitan partes móviles.

20 La suspensión de cristal es dirigida por el elemento 310 mecánico a un extremo de columna, en este ejemplo, el extremo inferior o sumidero y después se desecha al circuito 311 de circulación. Una circulación forzada de la suspensión de cristal se mantiene por la bomba 312 de circulación. 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 esta masa fundida es descargada continuamente vía la línea 314 de descarga y la válvula 315 de control. Esta parte está en la aplicación preferida en una planta de polimerización para la producción de ácido poliláctico, la lactida purificada que después
25 regresa al reactor de polimerización o a la desvolatilización. La parte remanente fluye por medio de la línea 316 de retorno de regreso a la columna de lavado. Esta parte se usa para mantener el flujo de 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 por medio de la línea 317 y la válvula 318. Este fundido residual es la corriente de purga.

30 En la realización de acuerdo con la figura 8, el vapor de lactida proviene por medio de la línea 401 de suministro desde la etapa de desvolatilización vía la válvula 402 abierta y la línea 403 de rama al dispositivo 404 de solidificación en el que solidifica sobre las superficies 405 enfriadas. El dispositivo de solidificación puede ser, por ejemplo, al menos uno de una unidad de desublimación o un cristizador. El vapor residual no solidificado puede fluir vía la línea 406 de regreso a la corriente de proceso principal, por ejemplo, a la segunda etapa de
35 desvolatilización o se puede desechar. El sistema de intercambio de calor es similar al descrito en la figura 6 y no se describe adicionalmente aquí. Se hace referencia a la descripción de la figura 6.

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

45 El dispositivo 404 de solidificación se presuriza al permitir que un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, fluya por medio de la válvula 409 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 las lactidas, la fracción de lactida y es el cristalizado. 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 es desechada por medio de la válvula 410 al recipiente 411 de recolección desde el que puede ser transferido por la bomba 412 a las etapas de polimerización o de desvolatilización.

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

50 Existen un mínimo de dos dispositivos de solidificación necesarios para asegurar recepción de vapor de lactida continua, sin embargo, el número de tales dispositivos puede ser mayor y no se limita.

55 Si no se prevé una etapa de desvolatilización posterior, el residuo es una corriente de desperdicio la cual en consecuencia va a ser tratada en un proceso de tratamiento de desperdicio. Opcionalmente, se puede prever una etapa de exudación. La superficie de intercambio de calor puede formarse ventajosamente como un tubo, que 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 sobre la superficie interior del tubo se mantiene por debajo del punto de sublimación para la presión parcial dada del vapor que se va a desublimar, en particular la lactida.

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

Los espacios 256 intermedios entre los elementos 255 de pared se rellenan en operación con el fundido el cual contiene la lactida que va a ser purificada. El fundido se distribuye sobre la totalidad de los elementos de pared por medio de los flujos de entrada 261 los cuales se abren dentro de los elementos 262 de distribución de flujo de entrada de manera que los elementos 255 de pared están rodeados por completo por el fundido. Después de rellenado del aparato 250 de cristalización con el fundido, el medio de intercambio de calor fluido es transportado como un refrigerante a través de los canales 257, por lo que los elementos 255 de pared se enfrían. El fundido cristaliza en los elementos 255 de pared 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 un alto punto de fusión. La lactida sólida se deposita desde el inicio en las superficies de cristalización de los elementos 255 de pared, 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 permite que salga vía los flujos de salida, que se localizan en la región 264 de base del dispositivo 250 de cristalización. La fase líquida también se denomina el licor madre. Las impurezas que funden a temperatura menor que la lactida se concentran en el licor madre. En este caso, el licor madre contiene un producto de desecho.

Los elementos 255 de pared se calientan nuevamente en la segunda fase de la cristalización. Durante esta segunda fase, además un fundido parcial de la capa de cristalizado, la denominada fase de exudación puede tener lugar. Una fracción de lactida que aún contiene algunas impurezas que resultan de las inclusiones del licor madre entre las superficies de cristal durante el crecimiento de cristal pueden separarse 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 de fundido individual son separadas por extracción. Las impurezas con punto de fusión bajo, que acaban de ser liberadas 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 255 de pared preferentemente aumenta continuamente durante la fase de exudación. En este caso, una pluralidad de fracciones también puede separarse por extracción durante la fase de exudación.

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

La figura 10 muestra un aparato 270 de cristalización de película descendente. El aparato 270 de cristalización de película descendente comprende un recipiente 271 que contiene una pluralidad de tubos que forman un conjunto 272 de tubos. El recipiente recibe la lactida de la desvolatilización, que se alimenta en el recipiente como una corriente en fase gaseosa evaporada o una corriente de fundido. La corriente de alimentación entra al aparato de cristalización vía el tubo 273 de entrada. Los tubos del conjunto 272 de tubo son huecos de manera que forman un conducto para el fluido de intercambio de calor. El fluido de intercambio de calor entra al conjunto de tubos por medio del conducto 275 de entrada y salen del conjunto de tubos por medio del conducto 276 de salida. Los conductos de entrada se abren 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 enfriamiento, dependiendo del modo de operación del aparato de cristalización. En el modo de cristalización un fluido de enfriamiento se hace circular en los tubos y de esta manera se disminuye la temperatura de las superficies exteriores del tubo con respecto a la temperatura de alimentación. La temperatura se hace descender que hace cristalizar los compuestos que tengan los puntos de fusión más altos. La fracción líquida, la cual no ha cristalizado, de esta manera son el licor madre, abandona el recipiente en el sumidero, cuando el aparato de cristalización está en el modo de cristalización. Bajo el modo de cristalización se entiende la realización de la etapa de cristalización. Ambos aparatos de cristalización, el de la figura 9 y el de la figura 10 están diseñados para operación por lotes. Esto significa que después de que se realiza la etapa de cristalización, se realiza una etapa de fundido para fundir la fracción de cristal y drenarla al sumidero desde la cual se descarga por el tubo 274 de descarga. 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 de preparación de un ácido poliláctico que comprende las etapas de:
 - (i) realizar una polimerización con apertura de anillo usando un catalizador y bien sea un compuesto inactivador de catalizador o un aditivo para rematar extremos para obtener un ácido poliláctico crudo con un PM mayor de 10,000 g/mol,
 - (ii) purificar el ácido poliláctico crudo al quitar y separar los compuestos de punto de ebullición bajo que comprenden lactida e impurezas del ácido poliláctico crudo por desvolatilización de los compuestos con punto de ebullición bajo como una corriente en fase gaseosa, en el que la desvolatilización opera a una presión parcial de lactida de 20 mbar, preferentemente menor de 10 mbar, particularmente menor de 5 mbar,
 - (iii) purificar la lactida de la desvolatilización y retirar las impurezas de la corriente en fase gaseosa de los compuestos con punto de ebullición bajo evaporados por medio de condensación de la corriente en fase gaseosa evaporada para proporcionar una corriente condensada y una cristalización en estado fundido subsecuente de la corriente condensada, en el que la lactida se purifica y las impurezas eliminadas incluyen un residuo de catalizador y un compuesto que contiene al menos un grupo hidroxilo de manera que la lactida purificada es polimerizada mediante retroalimentación en la polimerización con apertura del anillo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la cristalización en estado fundido se realiza por medio de una cristalización en capa o cristalización por suspensión.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que la corriente en fase gaseosa evaporada de la desvolatilización contiene al menos 30 % de lactida, preferentemente al menos 60 % y de manera más preferible al menos 90 %.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que un cristal que resulta de la cristalización en estado fundido de la corriente condensada es cristalizado en una etapa de cristalización adicional.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que la cristalización de capa comprende una etapa de exudación seguida por una etapa de fusión de una fracción solidificada presente en una forma cristalina sobre una superficie de cristalización.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las impurezas separadas incluyen ya sea un compuesto organometálico o un ácido carboxílico.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que un aparato se utiliza para la cristalización en estado fundido el cual no tiene una corriente de gas inerte.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que al menos una porción de una corriente de purga de la cristalización se recicla a una etapa de purificación de lactida cruda, una etapa de prepolimerización y de dimerización o una etapa de eliminación de disolvente en la producción de una lactida purificada.
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el licor madre de la cristalización y/o un líquido de la etapa de exudación se recolecta y recristaliza con el fin de recuperar la lactida.
10. 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 crudo,
 - un aparato de desvolatilización para retirar y separar compuestos con punto de ebullición bajo que comprenden lactida e impurezas a partir de un ácido poliláctico crudo,
 - y un aparato de cristalización para purificar una lactida para retirar impurezas de una corriente condensada, en el que un condensador para condensar una corriente en fase gaseosa para proporcionar una corriente condensada se dispone entre el aparato de desvolatilización y el aparato de cristalización.
11. El aparato de la reivindicación 10, en el que el aparato de cristalización es un aparato de cristalización de capa o un aparato de cristalización por suspensión.
12. El aparato de la reivindicación 11, en el que el aparato de cristalización de capa es un aparato de cristalización estático o de película descendente.
13. El aparato de la reivindicación 11, en el que el aparato de cristalización por suspensión contiene una columna de lavado.

Fig.1

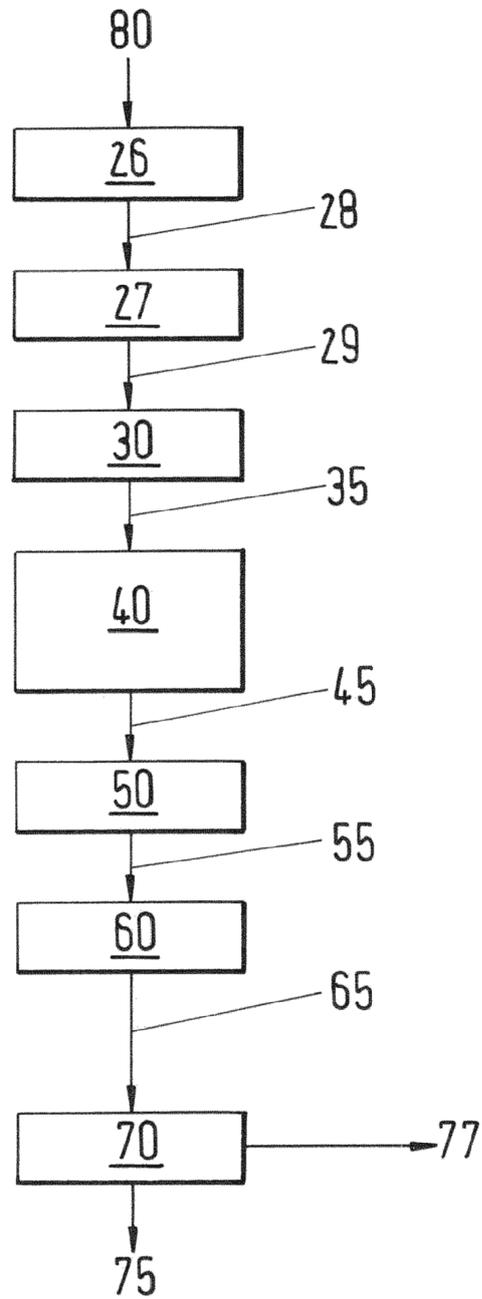


Fig.2

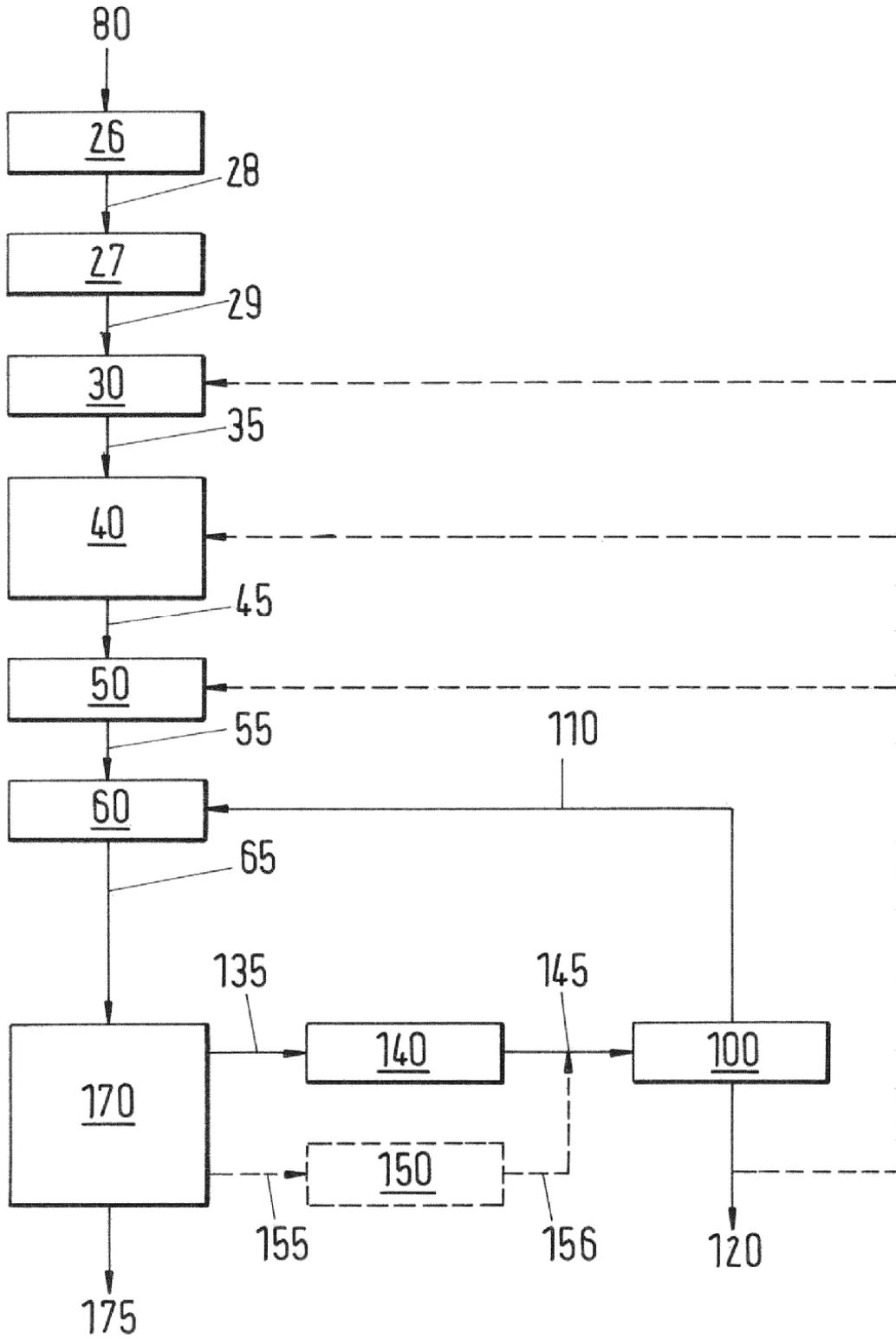


Fig.3

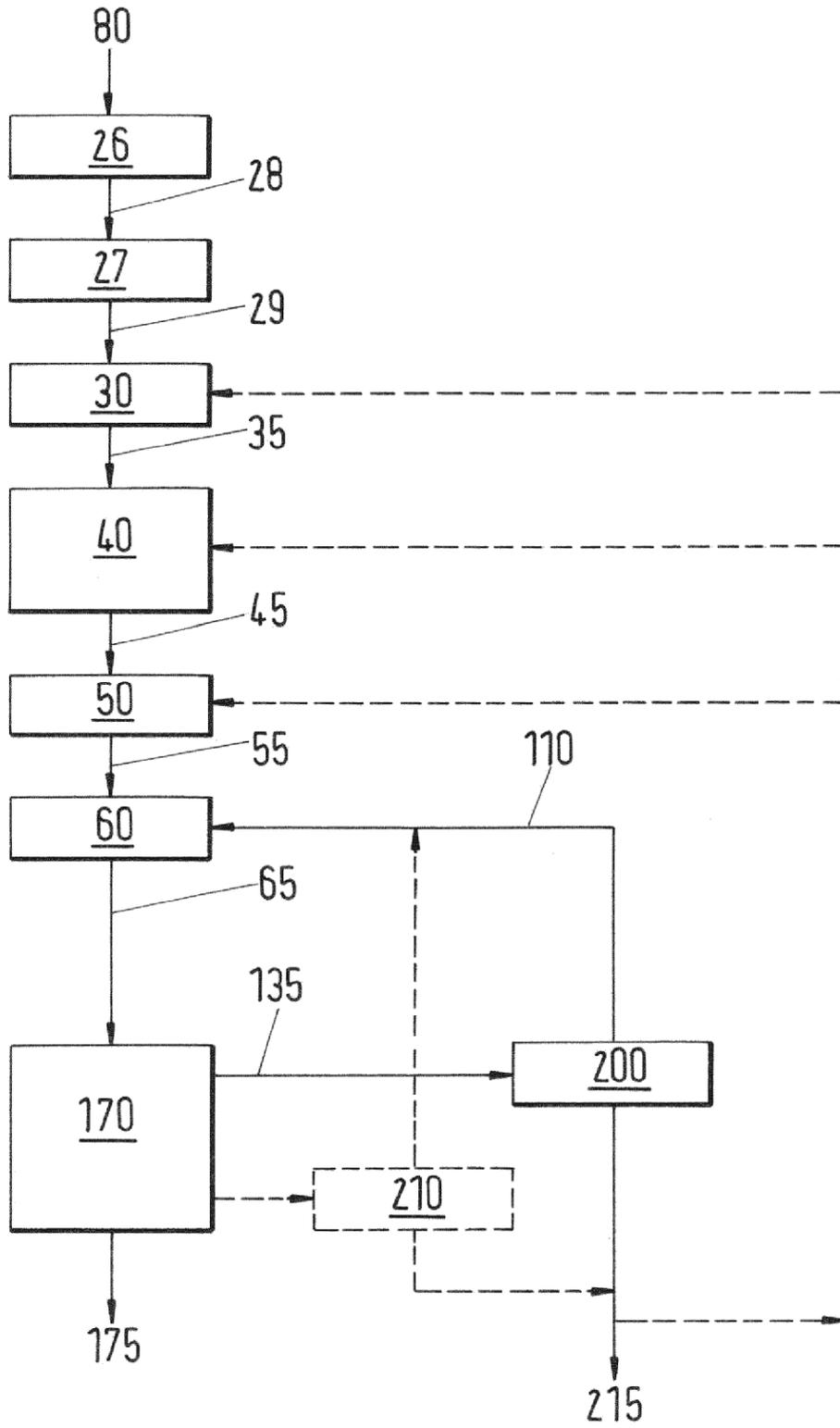


Fig.4

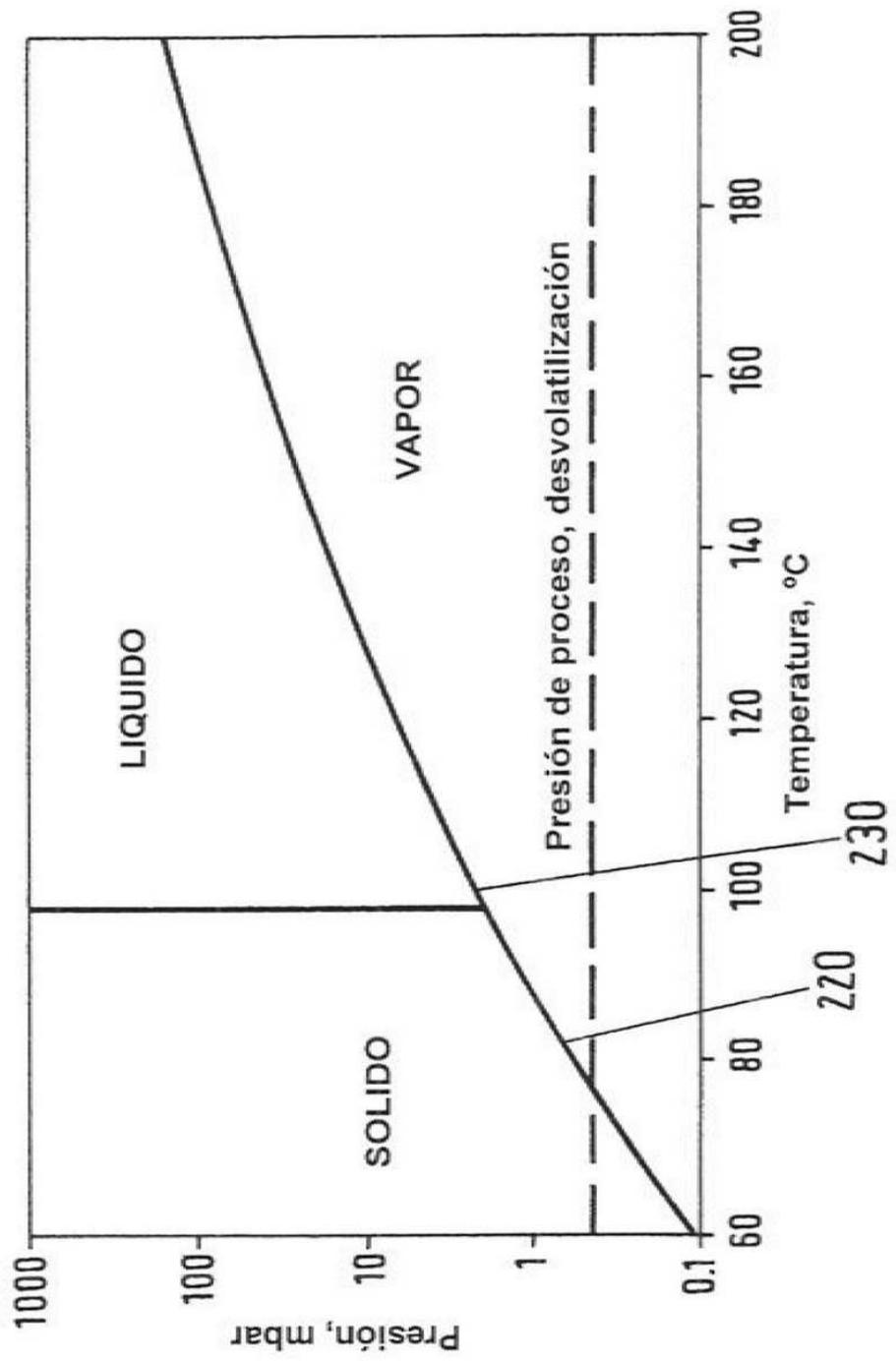


Fig.5

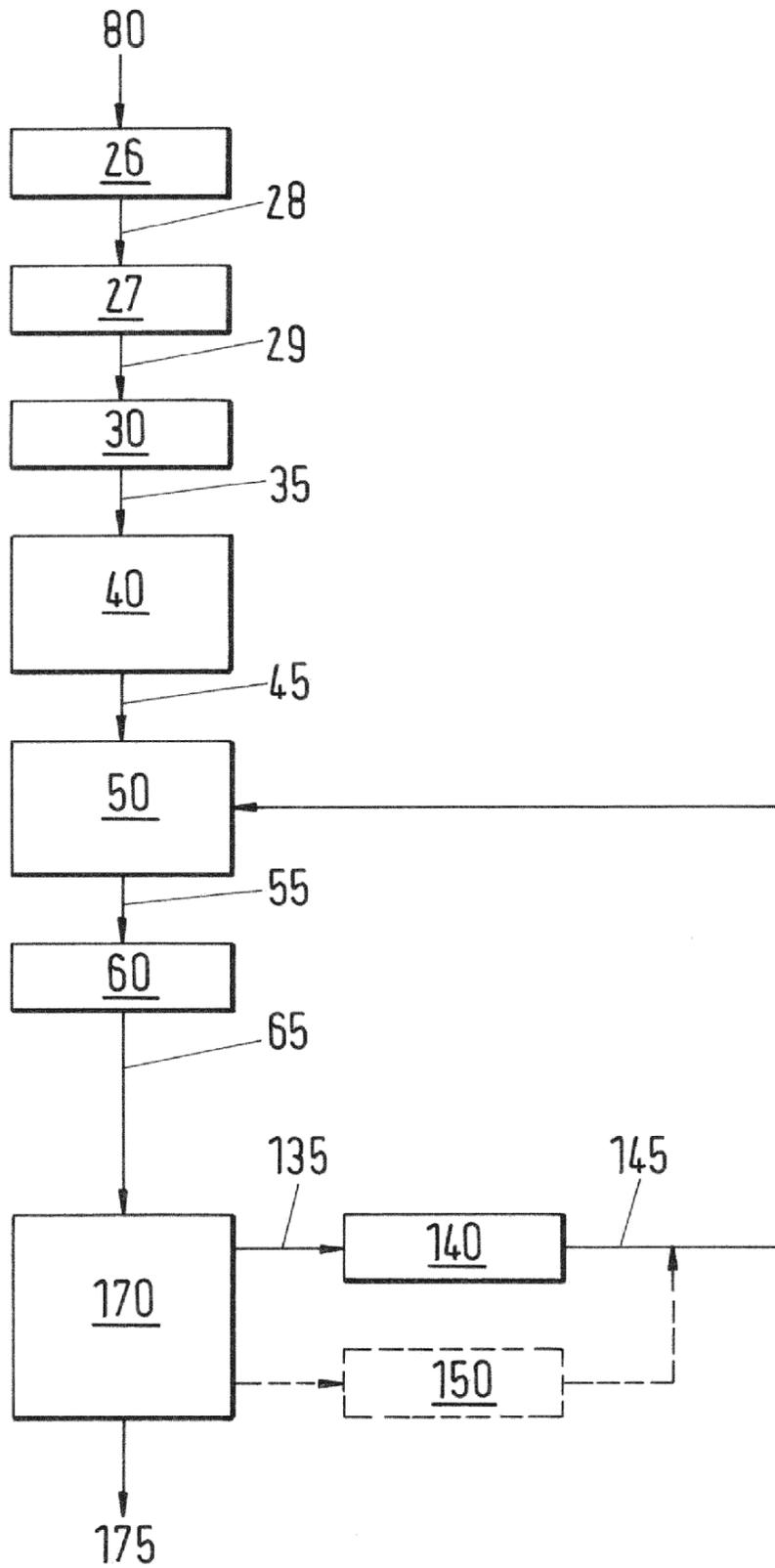


Fig.6

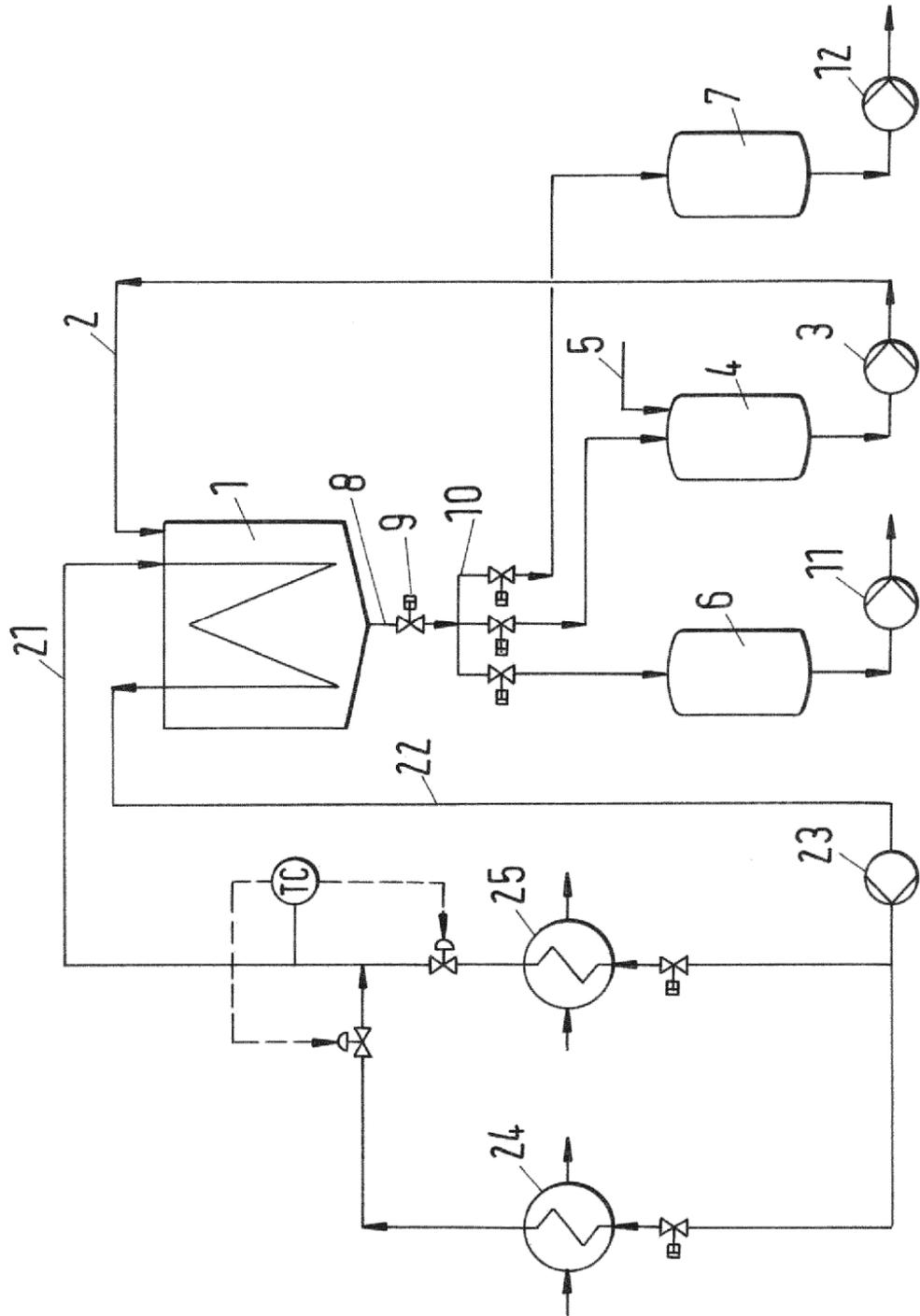
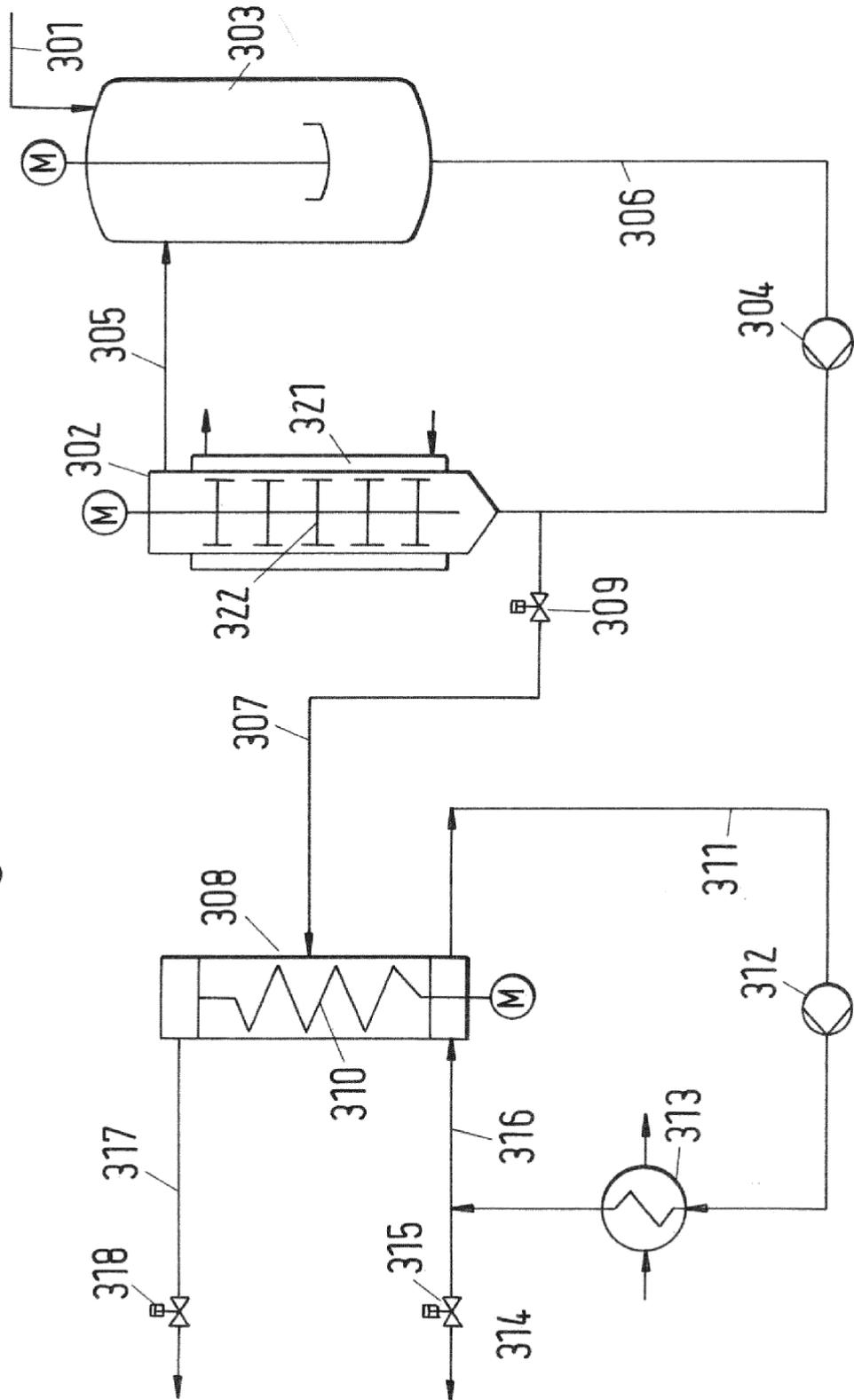


Fig.7



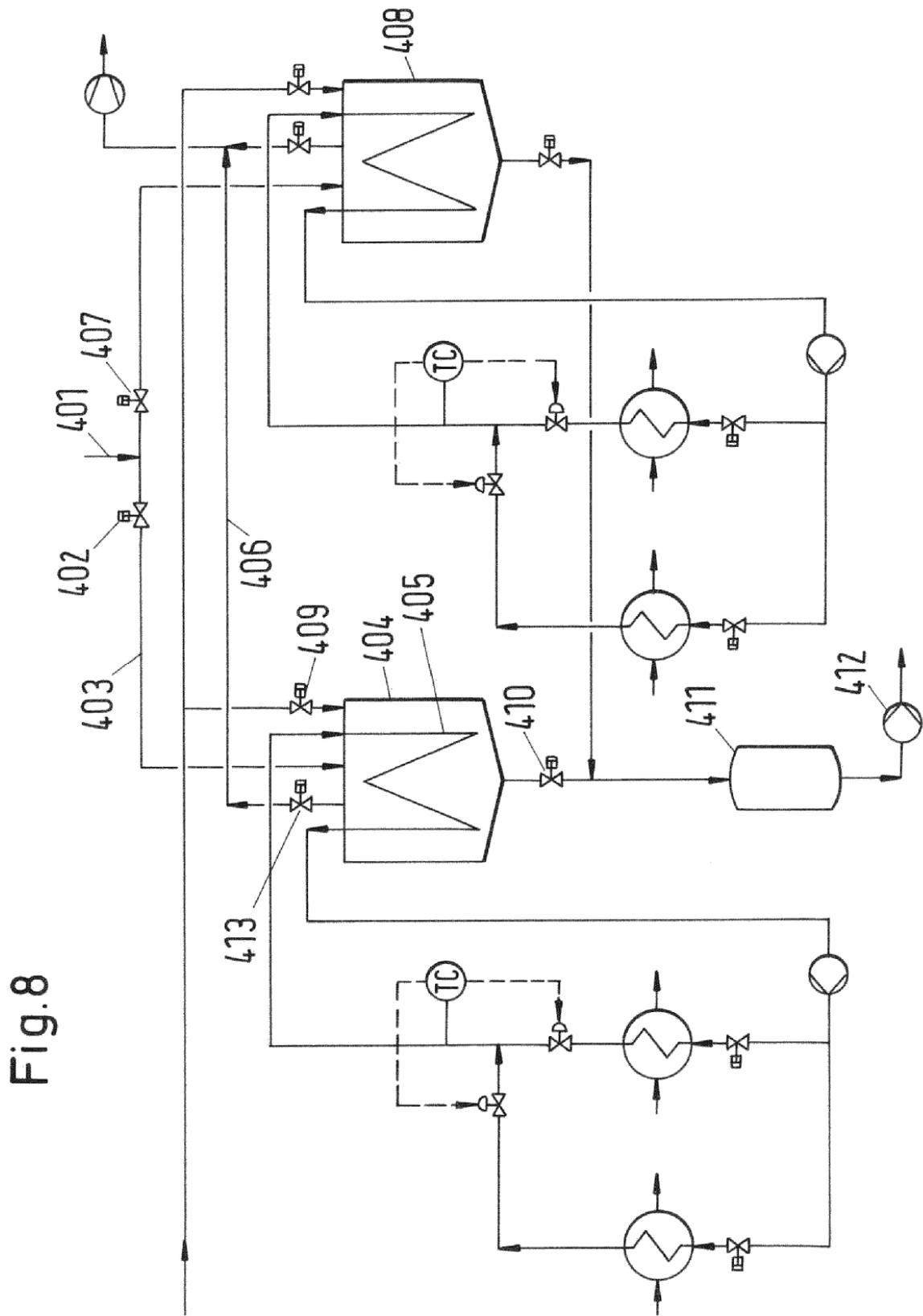


Fig.8

Fig.9

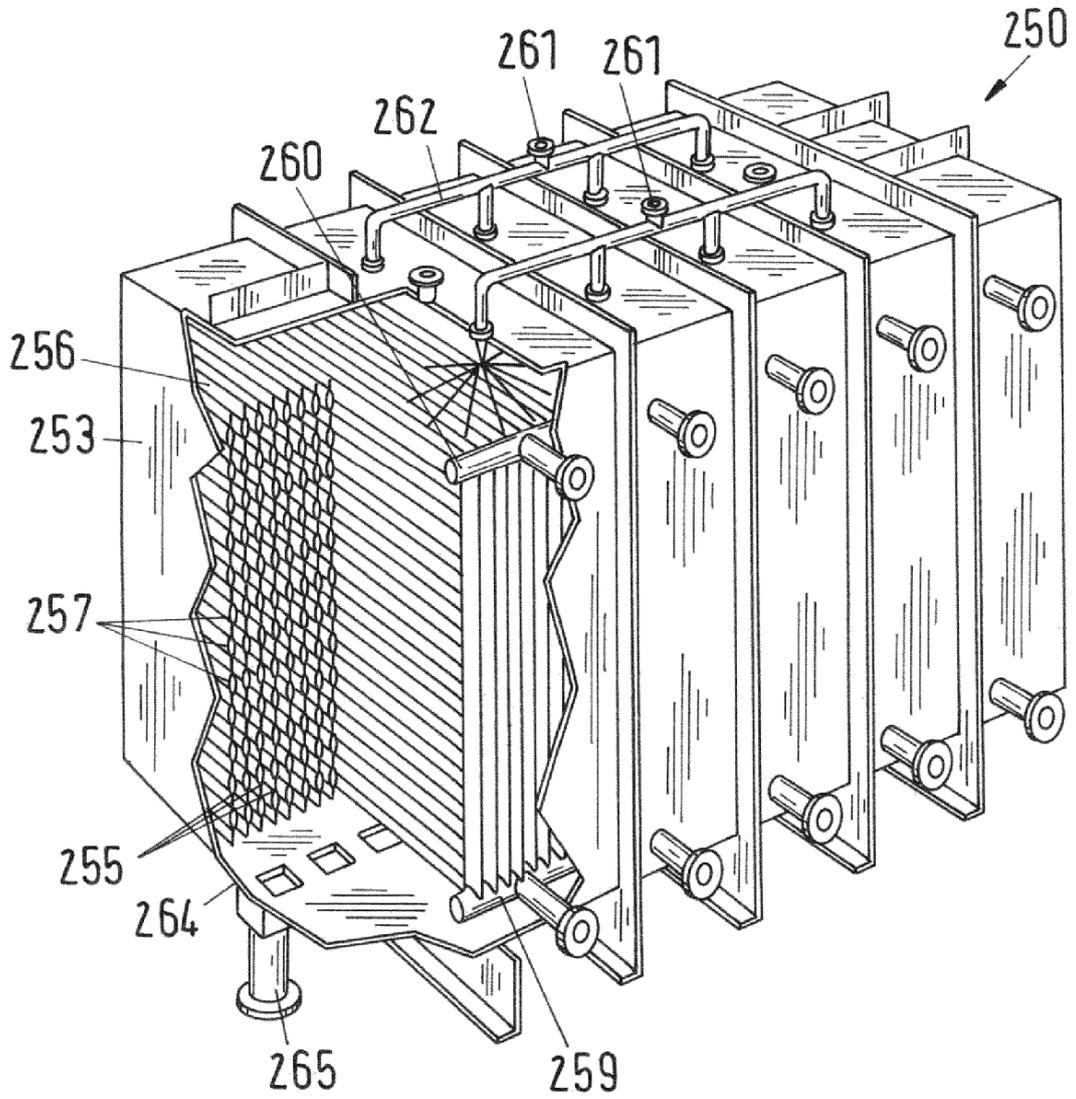


Fig.10

