

一步法合成丙交酯

任 杰, 翁一明, 陶思婧

(同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要: 聚乳酸(PLA)是最有前途的可生物降解聚合物之一。国家“禁塑令”的颁布,使得PLA产量和应用领域得到史无前例的扩大。丙交酯(LD)作为生物塑料PLA的关键中间体,其化学纯度、光学纯度和生产成本直接决定PLA的质量和经济效益。目前工业上常见的是两步法合成技术,预聚-解聚的方法可保证乳酸的转化率,但是难以避免LD外消旋化反应,选择性低,能源成本高。一步法作为一种替代策略,很好地克服了两步法合成LD的一些缺点。因此,文中重点介绍一步法合成LD,并对不同的方法进行了介绍和技术比较。

关键词: 乳酸;丙交酯;一步法;分子筛

中图分类号: TQ235

文献标志码: A

One-Step Synthesis of Lactide

REN Jie, WENG Yiming, TAO Sijing

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: Polylactic acid (PLA) is widely considered to be one of the most promising biodegradable polymers. The promulgation of the national “banning plastic bags” has led to an unprecedented expansion of PLA production and application areas. The chemical purity, optical purity, and production cost of lactide (LD), a key intermediate of bioplastic PLA, directly determine the quality and economic value of PLA. The two-step synthesis technology is standard in the industry nowadays, and the pre-polymerization-depolymerization approach ensures the conversion rate of lactic acid. Still, its main problems are LD racemization, low selectivity, and high energy cost. The one-step method as an alternative strategy is well suited to overcome some disadvantages of the two-step LD synthesis. Therefore, this review focuses on the one-step synthesis of LD and describes and compares the different methods technically.

Key words: lactic acid; lactide; one-step method;

molecular sieve

在过去几十年中,由于全球人口的增加和消费水平的提升,人类的需求使得塑料产量呈指数级增长。塑料垃圾因其不可降解的特性给环境带来了巨大灾难^[1]。这些问题主要是由包装和一次性短期应用的塑料造成的,可降解材料可以有效缓解这一现状^[2-3]。聚乳酸(PLA)作为一种具有代表性的生物可降解聚酯,其力学性能优良,与聚丙烯(PP)塑料类似,可以在一些领域替代PP和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料,同时兼有与聚苯乙烯相似的光泽度、透明度和加工性,并且其降解产物如二氧化碳、水等无毒无害,因此在包装、纤维和组织工程等领域具有广泛的应用前景^[4-6]。

目前PLA的合成路径有两种(图1),一种是直接缩聚,即乳酸在高温高压的条件下直接脱水缩聚,此生产工艺简单,成本低,但是随着乳酸转化率提升,反应体系黏度过大,水分积累,产生反应平衡问题,因此很难制备出力学性能优良的高相对分子质量PLA。Achmad等^[7]为了降低PLA的生产成本,设计了一套安全且简单的连续化生产工艺。实验中只控制温度和压力,在真空条件下无催化剂、溶剂和引发剂直接聚合制备PLA。结果发现,PLA的产率随温度的升高而降低,实验条件在200℃减压下,PLA相对分子质量达到最大 90×10^3 。但是反应要形成高相对分子质量的PLA需要较长的反应时间,并且反应产物多分散系数大,解聚反应严重。现工业PLA通过中间体丙交酯(LD)生产。即先将乳酸(LA)脱水缩聚得到乳酸低聚物,再经过低聚物自身环化反应,合成中间产物LD,再经过环状二聚体LD通过开环聚合以可控的方式转化成高相对分子质量的PLA,但是增加反应步骤使得工艺路线较一步法

收稿日期: 2023-08-11

第一作者: 任 杰(1965—),男,教授,博士生导师,工学博士,主要研究方向为聚乳酸的制备、改性、加工与应用。

E-mail: renjie@tongji.edu.cn

通信作者: 翁一明(1998—),男,硕士生,主要研究方向为聚乳酸的改性加工。E-mail: 2130622@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

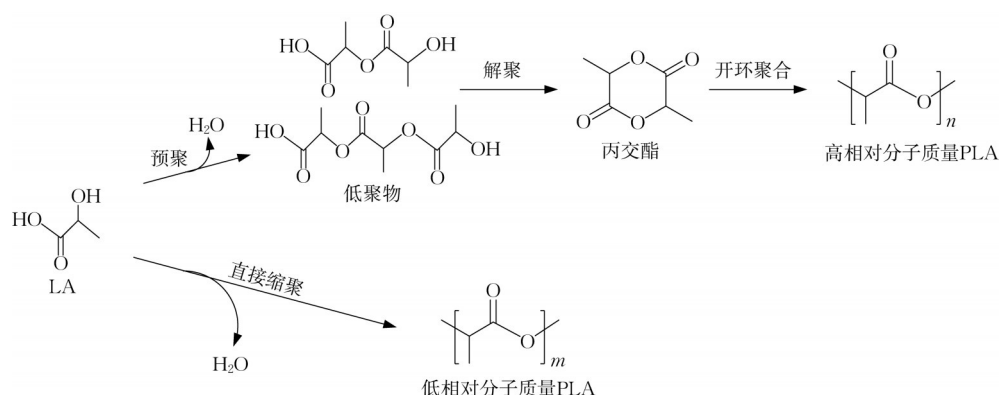


图 1 从乳酸到PLA的合成过程

Fig. 1 Synthesis process from lactic acid to PLA

复杂,并且中间体LD易吸水,提纯复杂。早在1954年,DuPont公司就开始使用间接法制备PLA,即将制备好的LD纯化后进行开环聚合,从而得到高相对分子质量的PLA^[8]。最近,Chellali等^[9]报道了一系列锌类催化剂 $\text{Zn}(\text{R}_1/\text{R}_2\text{L})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ (R_1/R_2 表示配体种类,如 $\text{R}_1/\text{R}_2 = \text{Dipp/Bn}$ 、 Dipp/MeBn 、 Dipp/Bzh 、 Dibzhp/Bn)用于催化LD开环聚合。结果表明,不对称的 $\text{R}_1/\text{R}_2 = \text{Ar/Alk}$ 系列设计可以提高催化剂的稳定性,并且在低催化剂负载下实现高活性。其中 $\text{Zn}(\text{Dipp/BnL})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ 在LD开环聚合中表现出异常的活性,转换频率可以达到 $13\,950\text{ h}^{-1}$,目标相对分子质量可达 $M_r = 7 \sim 521 \times 10^3$ 。使用LD作为原料,通过离子聚合或配位聚合可得到上百万相对分子质量的PLA,因此两步法成为当前制备PLA的首选方法^[10-12],LD成为合成PLA的重要中间体。现在越来越多的学者将注意力转移到一步法直接制备LD。本文重点介绍一步法合成LD领域中的典型工作,并按照反应物的相态进行分类讨论。

1 丙交酯发展现状

2020年,国内PLA市场需求量约为21.0万t,但是国内产能仅为18.5万t,并且随着“限塑令”等环保政策落地,预计未来国内对PLA的需求量将以每年15%~25%的速度增加,需求巨大^[13-14]。此外,由于国内LD产业起步较晚,在技术研发、产业化以及成本控制方面仍有较大空白^[15]。作为PLA的重要单体原料LD,其化学纯度、光学纯度和生产成本直接决定PLA的质量和经济效益。根据公开资料显示,截至2021年6月,全球LD产能为33.5万t,而中国产能仅为10.5万t,其余23.0万t产能基本被美国的Nature Works公司和泰国Total-Corbion公司占据,

并且这两家生产的LD均不外售。现如今,各国正加大研究开发力度,专利申请数量逐年上升(图2)。与此同时,国内企业正逐步突破技术限制,加速孵化LD产业。目前工业上主要采取两步法制备LD,首先将乳酸脱水缩合形成乳酸低聚物,再提高反应温度,低聚物裂解得到LD。在两步法工艺中,由于第一步生成的乳酸低聚物的聚合度具有不确定性,致使第二步解聚过程中温度难以控制,可能造成LD部分发生消旋化反应,也可能造成物料分解、碳化、焦化及氧化等,使得最终的LD产品化学纯度和光学纯度降低,分离和纯化成本提高^[16]。尽管LD的合成在学术文献中报道较少,但近年来专利数量的增加表明迫切需要替代合成策略来提高生物塑料PLA的产量。

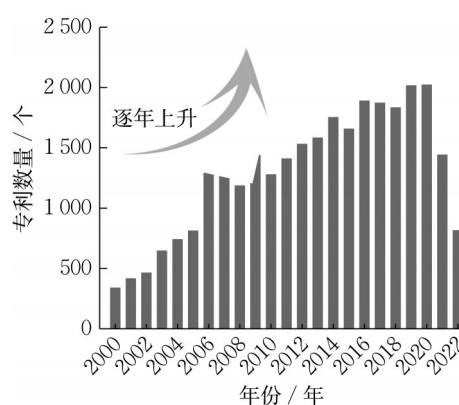


图 2 全球丙交酯相关专利申请量(2000—2022年)

Fig. 2 Number of global patent applications related to lactide(2000—2022)

2 一步气相法

为了克服两步法中乳酸单体制备LD步骤繁琐、

能耗高、生产效率低等问题,国内外开发了多种一步法合成LD技术。其中气相催化法凭借反应过程简单、生产效率高等优点受到广泛关注^[17]。简单来说,一步气相法是将乳酸或乳酸酯类加热汽化,与惰性气体混合形成混合气流通入有催化剂的固定床反应器或流化床反应器,催化反应生成LD。Heo等^[18]对一步气相法生产工艺进行了LD转化成本和全球变暖潜势评估,与传统的两步法相比,采用一步气相法生产1 t的LD成本降低47.0%,CO₂排放量降低50.0%,表明其具有更高的经济价值和可持续生产能力。

早在1992年,DuPont和Biopak公司就为一步气相连续生产LD工艺申请了专利。该工艺将乳酸水溶液加热成蒸汽,在Al₂O₃或SiO₂/Al₂O₃催化剂下通过固定反应床生成LD^[19]。与传统的两步法路线相比,这种简单的反应途径可以有效地节约生产时间,降低能耗。因为乳酸可以直接转化成LD,而不生成低聚物中间体,并且整个过程可以在常压下进行。同时,专利中给出了多种催化剂选择,例如氧化锡(SnO)和其他含有IIIA、IVB、VB或VIII族金属的氧化物。然而,传统的酸性金属氧化物与一些硫酸、磷酸等水溶性酸催化剂催化效果类似,主要生成的是乳酸低聚物,而不是LD^[20]。专利案例中LD的收率均低于40%。Herman等^[21]在此基础上,改变了原料组成。将原料蒸汽改为乳酸及其二聚体,结果表明,含乳酸二聚体的原料可以在没有催化剂的条件下生成LD;加入催化剂后,乳酸转化率提高,但是会产生CO、乙醛等副产物,可能是催化剂中Brønsted酸位点造成乳酸脱羰基化^[22],这一点在研究案例中得到验证,当使用典型的酸性催化剂如磷酸时,会导致更高的CO产率。因此,在报告的样例中,LD的最高收益只有44%。

现有LD生产工艺中主流催化剂为金属催化剂,主要是锡和锌的化合物,如氧化锡、辛酸亚锡、氧化锌等。早在1959年,锡类化合物就凭借优越的催化性能受到关注^[10]。锡类化合物作为一种金属类酸性催化剂,与传统的酸性酯化催化剂如硫酸相比,锡类化合物不会对反应设备造成腐蚀,发生的副反应少,可有效减少产物的外消旋化。Hwang等^[23]在专利中描述了一种气相制备LD方法,即使用SnO₂/SiO₂纳米复合催化剂。在固定床反应器中,惰性气体流被用来稀释含水的乳酸蒸汽,减少了乳酸低聚物产生。该专利实现了94%的收率,近乎100%的对映选择性,但是生产效率低,只有在低质量空速(WHSV)下

才能获得高收率。在之后的研究中,他们进一步将反应条件优化,考察了复合催化剂中SnO₂负载量对LD产率的影响^[24]。当复合催化剂中SnO₂负载量为80%时,LD产率最大。根据密度泛函理论(DFT)模拟了由LA到LD的动力学过程,验证了此催化剂在催化方向上具有选择性。从接触位点来看,形成LD过程中构象转变程度最低,分子势能减少最多,因此反应朝利于生成LD的方向进行。

虽然锡类催化剂效果好,但是毒性大,反应后处理繁琐并且成本高。作为第一个用于合成LD的金属催化剂,氧化锌(ZnO)在工业生产中常被用来替代锡类催化剂。由于ZnO具备稳定的催化性能,可以有效降低反应时间,并且与锡类化合物相比,ZnO无毒且生物相容性较好。李荣杰等^[25]以D-乳酸甲酯为原料,催化剂固载在流化床上,在200~280℃,WHSV=2~5 h⁻¹,反应压力0.1~1.0 MPa下,催化D-乳酸甲酯质量分数为6%的混合气流制备D-LD。结果表明,乳酸酯在惰性气体保护下发生酯交换反应。研究测试了6组催化剂,其中,在250℃,WHSV=5 h⁻¹,减压条件下,选用GeO₂/ZnO复配催化剂组,反应过程加快,生产效率更高,D-乳酸甲酯的转化率接近50%,反应得到的D-LD纯度达到86%。此外,他们提供一种连续制备及提纯一体化的合成D-LD的反应系统^[26],在制备D-LD的过程中分离出来的保护气体、烷基醇和未反应的D-乳酸烷基酯可以回收利用(图3)。康小玲等^[27]发明了一种类似的方法用于合成L-LD。在报道的案例中,使用不同TiO₂的TiO₂/SiO₂和不同Al₂O₃的Al₂O₃/SiO₂固载在固定床上催化L-乳酸甲酯,两种催化剂对LD都具有很高的选择性,但是L-乳酸甲酯的转化率却只有一半。上述两者都选用乳酸烷基酯为原料,相较于乳酸,选用乳酸烷基酯更具优势。在气相催化时,乳酸烷基酯较乳酸更易汽化,并且乳酸烷基酯可以直接从糖中催化得到,而制备乳酸还需水解过程。总的来说,以乳酸烷基酯为原料可大大提高LD的生产效率,降低生产成本,更经济节能。

Park等^[28]设计了一种气相填充床反应器系统。与之前不同的是,后者在反应器前加一预热装置,并探究了预热温度对转化率和选择性的影响。研究中原料选用高浓度乳酸水溶液,采用低成本商业化催化剂SiO₂/Al₂O₃,控制预热温度为140~180℃,反应温度为200~260℃,N₂流速为150~250 mL·min⁻¹,WHSV为1~5 h⁻¹下进行探究。结果发现,当反应器预热温度为160℃,反应温度为240℃,WHSV=

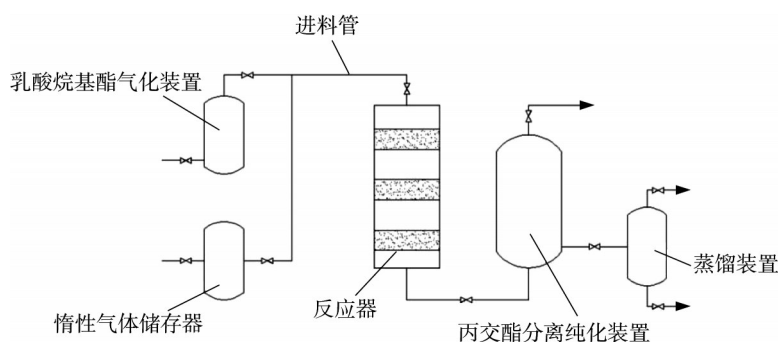


图 3 气相合成 D-LD 反应系统

Fig. 3 Gas phase synthesis D-LD reaction system

3 h^{-1} , 氮气流速为 $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 效果最佳, 此时乳酸转化率要高于 SnO_2 组。为了进一步减少低聚物生成, 分析发现当蒸汽从预热器进入反应器时, 突然的温度变化会触发低聚物形成, 因此对系统进行改进, 在催化剂床下设置玻璃珠填充惰性层。改进后的装置乳酸转化率为 90%, LD 选择性为 99%, 并且催化剂可以稳定工作 120 h。

与常规的固体酸性催化剂相比, 具有形状选择性的分子筛^[29]正成为近年来的研究热点之一。分子筛是一种具有均一孔道和三维骨架结构的硅铝酸盐, 具有比面积大、孔道结构均匀等特点。由于孔隙约束, 尺寸合适的反应物才能通过孔道进入其内部发生催化反应, 使其具备形状选择性; 不同大小孔道之间连接, 使得反应结束后的生成物从较大孔穴中流出, 从而防止反扩散限制^[30]。Dusselier 等^[20]首次将 Brønsted 酸性分子筛(H-Beta)用于催化乳酸合成 LD。利用低聚物和 LD 在尺寸和功能上的差异以及分子筛的形状选择性, 实现乳酸的快速转化。此后关于分子筛一步催化合成 LD 的研究逐渐丰富起来。国内孙红影等^[31]将分子筛酸化脱铝, 共混无水四氯化锡煅烧得到含锡分子筛(Sn-Beta), 在固定反应床气相常压催化乳酸酯合成 LD。得益于金属锡的高催化活性以及分子筛的选择性, 反应案例中的乳酸酯转化率均在 98% 以上, LD 的选择性大于 92%。相较于之前的研究, 常压法不需要高真空的设备, 降低了生产能耗。由于制备锡分子筛需要在高温下进行气相处理, 致使催化剂生产成本提高, 并且整个制备流程工艺复杂, 耗时长。此外, 案例中 WHSV $\leq 3\text{ h}^{-1}$, 生产效率较低, 离批量生产有一定距离。

Bert F 课题组自首次提出分子筛催化合成 LD 后, 他们后续研究主要集中在如何利用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 气相催化乳酸酯^[32]。相较于之前的气相生产工艺^[19, 21, 24]以含水乳酸为原料, 该研究中提出以纯乳酸

酯(MLA)为原料, 加热汽化直接生产 LD, 使得时空收率得到很大程度提升, 此外无溶剂工艺方便进行产品分离和未反应材料的回收。研究将 TiO_2 负载在无定形 SiO_2 表面, 发现催化活性与其光学特性密切相关, 并且 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 表现出有高能带隙, 催化剂表面形成的 Ti-O-Si 键使得每个 Ti 位点显示出高的周转频率, 进而更利于产生 LD, LD 选择性超过 90% 并且外消旋程度极低。在后续工作中, 他们比较了几种 Ti-Si 催化剂: 结晶 SiO_2 负载 TiO_2 、非晶 SiO_2 负载 TiO_2 、溶胶-凝胶法制备的 TiO_2 - SiO_2 干凝胶和两种含钛分子筛($\text{Ti-}\beta$ 、 Ti-1)在气相催化 MLA 的活性和对 LD 的选择性。结果发现, 除了 $\text{Ti-}\beta$, 其余几种催化剂都对 LD 表现出 85%~92% 的高选择性, 这归因于 Ti 位点显示出高的周转频率。另外, 相较于传统 TiO_2 聚集态八面体 TiO_6 的中心 Ti 原子, 在载体 SiO_2 表面形成的 Ti-O-Si 键中四面体 TiO_4 的 Ti 原子更具有催化活性。在催化转化 MLA 过程中, 反应速率与 TiO_2 表面的空活性位数量成正比, 并且四面体 TiO_4 中剩余两个空位点多于聚集态八面体 TiO_6 , 因此在晶型 SiO_2 表面负载 TiO_2 比表面积更高, 活性位点更多。但是由于原料 MLA 纯度高, WHSV 过大, 在气相催化中 MLA 转化率有待提高。气相催化工艺已被提出作为一种替代策略, 以克服与二步法合成 LD 相关的一些缺点。水的去除和丙交酯的形成都发生在同一阶段, 这意味着去除水所需的能源投入占主要比重。在这方面, 一步液相合成 LD 更具发展潜力, 因为能量输入最小。

3 一步液相法

一步液相法合成 LD 最早是由 Dusselier 等^[20]提出, 在乳酸水溶液中通过非均相催化剂直接催化闭环得到 LD。在进行液相合成时, 水分子的脱除对

LD 产率至关重要。研究通过有机溶剂与水共沸,形成的蒸汽在冷凝装置中冷凝、分层,有机溶剂持续共沸、回流从而实现不断去水的目的(图 4)。比较得出邻二甲苯最适合作为反应的有机溶剂。研究中也首次将用于石油催化的沸石催化剂用于生物塑料的合成。依靠 H-Beta 分子筛的形状选择性,当乳酸完全转化时,LD 的收率接近 80%,立体选择性大于 99%,有效解决了高温下 LD 易发生内消旋化的问题。为了实现生物质直接连续转化为 LD, Gao 等^[33]首次提出在液相中以一锅两步法催化多糖转化生产 LD。在水溶液中首先由 Lewis 沸石催化糖生成消旋乳酸,接着在 H-Beta 分子筛作用下,合成的外消旋乳酸溶液通过上述液相过程直接生产 LD。在第二步催化实验中,与 H-ZSM-5 和 USY 分子筛相比, H-Beta 分子筛显示出更高的 LD 产率和乳酸转化率。此外,研究发现,在第一步使用的 Sn-DeAl-Beta 沸石催化方向选择性低,催化糖生成的外消旋乳酸在第二步 H-Beta 分子筛作用下都得到催化,对比之前研究中原料只针对 L-乳酸,进一步证实 H-Beta 分子筛适用范围大。该研究揭示了应用多种生物质碳水化合物连续催化生产 LD 的潜质,因此该方法具有进一步工业化的前景。

赵英杰等^[34]受此启发,同样基于催化剂的形状选择性,开发出一种结晶多孔聚合物(COF-Z)用于催化 LD(图 5)。不同于常见的金属催化剂,此类催化剂在液相中可实现均相催化,且对环境友好。实验中沿用先前研究中的液相发生装置和有机溶剂,结果发现,聚合物催化 L-乳酸合成 L-LD 产率达 85.6%,高出现有报导的 H-Beta 分子筛 10%,此外, COF-Z 催化剂在邻二甲苯中可连续催化 7 次,产率

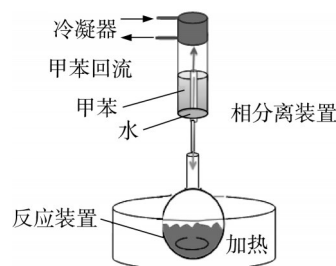


图 4 一步液相反应装置示意图

Fig. 4 One-step liquid phase reactor

依然达 70.0% 以上。由于 COF-Z 具有大量的羧基和羟基,能在邻二甲苯中电离出氢离子,且 COF-Z 孔径约 2.1 nm, L-乳酸长度 0.4 nm, 因此 COF-Z 可以择型催化,且电离的氢离子促使二聚体环化形成 LD。

商业化高浓乳酸中除了含有乳酸单体外,还含有乳酸低聚物,这些低聚物在反应时由于催化剂的空间选择性并未得到催化,因此 H-Beta 分子筛等择型催化剂存在严重的传质受限问题,从而造成 LD 总收率低于 60.0%。Ghadamyari 等^[35]采用两种催化剂复配使用,以协同催化的方式显著提高 LD 收率。研究测试了金属有机框架(MOF)作为非均相和碱作为均相催化剂。结果证实在催化乳酸环化过程中,催化剂的结构选择性是有效的。在 MOF 孔隙内的乳酸与中心金属配位催化,升高体系温度,可以很大程度提高乳酸转化率。然而, MOF 作为择型催化剂同样存在传质受限问题,并且在酸性体系中, MOF 的稳定性较低,限制其催化效率。他们首次提出将普通碱用于催化合成 LD, 碱的加入不仅可以催化乳酸低聚物解聚环化(图 6),而且可以提高介质 pH, 稳定 MOF 催化剂。结果发现,在 ZIF-8 和

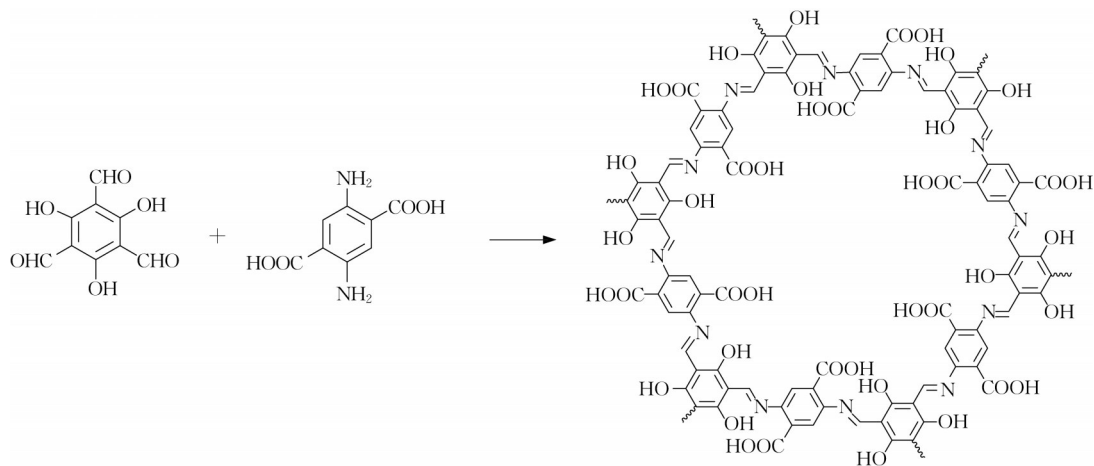


图 5 COF-Z 合成反应式

Fig. 5 COF-Z synthesis reaction equation

Cs_2CO_3 复配催化下, LD 的选择性较没有碱时提高 10%, 催化产物几乎完全转化成 LD, 因此该复配催化剂具有高活性和选择性。

为了克服乳酸低聚体传质受限问题, 提高 LD 产率, Zhang 等^[36]对 H-Beta 分子筛催化乳酸进行了更细致的机理探究。实验通过赖氨酸辅助两步结晶在浓缩凝胶体系中成功制备了硅铝质量比为 6~300 的纳米 Beta 分子筛。赖氨酸分子可以有效地与硅、铝原子螯合, 导致非晶态铝硅酸盐凝胶颗粒以非致密的方式聚集, 形成特定间隙孔。比较不同硅铝质量比纳米 Beta 分子筛催化高质量分数乳酸 (105 %), 结果发现硅铝质量比为 15.5, 尺寸为 10.1 nm 的 β -15-10 催化剂的 LD 最高产率为 74.0%。在纳米级分子筛中, 不仅发生乳酸单体闭环生成 LD, 而且发生二聚体 (L_2A) 和乳酸形成三聚体 (L_3A), 三聚体进一步解聚形成 LD, 致使乳酸、 L_2A 、 L_3A 均可转化为 LD, 提高了 LD 产率。相较于大尺寸晶粒分子筛, 纳米级分子筛缩短了反应物的扩散路径, LD 易于扩散出来, 减轻了开环、聚合的副反应。同样为了提高乳

酸低聚体在分子筛中的传质效率, 徐云龙等^[37]通过在微孔 Sn-beta 分子筛中引入介孔合成多级分子筛, 提高大分子低聚物的催化机率。他们对 Al-beta 分子筛深度脱铝, 以二氯甲烷为溶剂, 精确控制分子筛中 Sn 含量, 合成了多级孔 Sn-beta-M 分子筛, 将其用于催化高质量分数乳酸 (97 %)。实验选取均三甲苯作为有机溶剂, 烧瓶上方配置相分离器, 均三甲苯沸腾将反应体系的水带出, 经相分离器后, 均三甲苯回流至单口烧瓶中, 水则在相分离器的底部收集, 达到持续脱水目的。由于存在丰富的微介孔结构, 使得不同链长的低聚物 (L_nA) 最大程度地扩散进分子筛中得到催化, 此外, Sn-beta-M 分子筛骨架中四配位 Sn 展现强 Lewis 酸性, 与周围的 O 共同构成酸碱中心, 协同催化 L_2A 及 L_nA 环化生成 LD (图 7)。反应 3 h, LD 产率达 86.5%, 与常见分子筛相比, Sn-beta-M 增加了反应物与活性位点的可接触性, 加快了生成物的扩散速度, 展现出优异的催化效果。

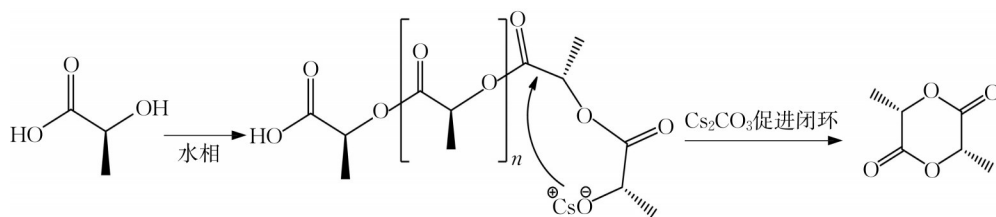


图 6 Cs_2CO_3 催化合成 LD 反应机理

Fig. 6 Mechanism of Cs_2CO_3 -catalyzed synthesis of LD reaction

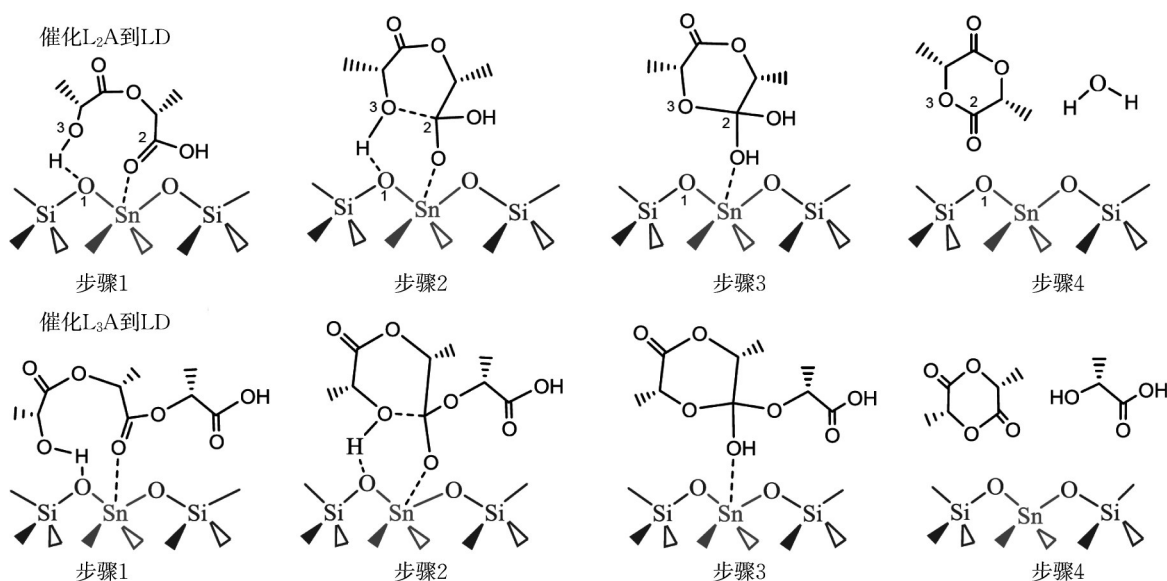


图 7 Sn-beta-M 催化 L_2A 和 L_3A 合成 LD 的机理

Fig. 7 Mechanism of Sn-beta-M catalyzed synthesis of LD from L_2A and L_3A

4 结语

时至今日,设计糖类等可再生资源催化路线或者生物发酵技术,在乳酸生产方面都取得了重大进展。但是目前LD的生产和纯化费时费力,是大规模生产PLA的主要障碍。本文总结LD技术合成现状,重点分析一步气相、液相的工艺条件,催化机理和LD产率等方面的研究成果和不足,主要结论如下:

(1)LD大规模生产技术应具有低成本和环保的特点。一步气相法以乳酸酯为原料,减少了乳酸脱水以及裂解等环节,能耗更低,并且未反应气体可以重新回收利用,减少污染和原料的浪费。虽然气相法可以达到较高的产量,但是由于原料在惰性气流中被高度稀释,容积生产率非常低。此外,LD的产率和纯度是评价工艺能否规模化应用的关键,很大程度上取决于催化剂的设计。

(2)常用于石化领域的分子筛催化剂用于液相转化乳酸,可减少外消旋反应,提高乳酸转化率和LD选择性。但是在液相反应中,为了保证反应介质连续回流,需要不断的能量输入,成本问题突出。并且金属催化剂活性、传质效率及残留和溶剂选择等因素显著影响液相法中LD的产率和纯度,高效非金属有机催化剂、酶催化剂的研究以及快速合成技术的开发是重要的研究方向。

今后研究工作应该投入到如何改进LD的制备工艺,需要对催化剂类型及用量、反应器选择、反应条件控制及反应后LD的分离做系统集成式思考和研究。同时,还需结合新技术、新工艺、新设备进一步探寻其他一步转化LD手段以及可高效提升LD产率的策略,以进一步降低PLA合成成本,为PLA的大力推广应用铺平道路。

作者贡献声明:

任杰:研究方向提出及文章修改。

翁一明:文献搜集及初稿撰写。

陶思婧:文章修改。

参考文献:

- [1] LAW K L, THOMPSON R C. Microplastics in the seas [J]. Science, 2014, 345 (6193): 144. DOI: 10.1126/science.1254065.
- [2] ZHU Y, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Sustainable polymers from renewable resources [J]. Nature, 2016, 540(7633): 354. DOI: 10.1038/nature21001.
- [3] HILLMYER M A. The promise of plastics from plants [J]. Science, 2017, 358 (6365): 868. DOI: 10.1126/science.aao6711.
- [4] CASTRO-AGUIRRE E, INIGUEZ-FRANCO F, SAMSUDIN H, *et al.* Poly (lactic acid) -mass production, processing, industrial applications, and end of life [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107: 333. DOI: 10.1016/j.addr.2016.03.010.
- [5] HAMAD K, KASEEM M, YANG H W, *et al.* Properties and medical applications of polylactic acid: a review [J]. Express Polymer Letters, 2015, 9 (5): 435. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.42.
- [6] LASPRILLA A J R, MARTINEZ G A R, LUNELLI B H, *et al.* Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - a review [J]. Biotechnology Advances, 2012, 30(1): 321. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2011.06.019.
- [7] ACHMAD F, YAMANE K, QUAN S, *et al.* Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents, and initiators [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151 (1): 342. DOI: 10.1016/j.cej.2009.04.014.
- [8] LOWE C E. Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester: US2668162[P]. 1954-02-02.
- [9] CHELLALI J E, ALVERSON A K, ROBINSON J R. Zinc aryl/alkyl β -diketiminates: balancing accessibility and stability for high-activity ring-opening polymerization of rac-Lactide [J]. ACS Catalysis, 2022, 12(9): 5585. DOI: 10.1021/acscatal.2c00858.
- [10] KLEINE V J, KLEINE H H. Über hochmolekulare, insbesondere optisch aktive polyester der milchsäure, ein beitrag zur stereochemie makromolekularer verbindungen [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1959, 30(1): 23. DOI: 10.1002/macp.1959.020300102.
- [11] TSURUTA T, MATSUURA K, INOUE S. Preparation of some polyesters by organometallic-catalyzed ring opening polymerization [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1964, 75 (1): 211. DOI: 10.1002/macp.1964.020750119.
- [12] DITTRICH V W, SCHULZ R C. Kinetik und mechanismus der ringöffnenden Polymerisation von L (-) -lactid [J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1971, 15 (1): 109. DOI: 10.1002/apmc.1971.050150109.
- [13] 刘春阳, 叶强. 聚乳酸产业发展机遇与挑战[J]. 当代石油石化, 2022, 30 (1): 22. DOI: 10.3969/j. issn. 1009-6809.2022.01.004.
LIU Chunyang, YE Qiang. Development opportunities and challenges of polylactic acid industry [J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2022, 30 (1): 22. DOI: 10.3969/j. issn. 1009-6809.2022.01.004.
- [14] 刘玲, 任国庆, 潘鑫, 等. 聚乳酸生产技术与市场分析[J]. 化学工业, 2021, 39 (3): 87. DOI: 10.3969/j. issn. 1673-9647.2021.03.013.
LIU Ling, REN Guoqing, PAN Xin, *et al.* Analysis of polylactic acid production technology and market demand [J]. Chemical Industry, 2021, 39 (3): 87. DOI: 10.3969/j.

- issn. 1673-9647. 2021. 03. 013.
- [15] 佟毅, 李义, 刘勇, 等. 丙交酯产业现状及关键过程技术难点 [J]. 当代化工, 2020, 49 (9): 1925. DOI: 10.3969/j.issn.1671-0460.2020.09.022.
- TONG Yi, LI Yi, LIU Yong, *et al.* Industrialization status and key process technical difficulties of lactide production [J]. Contemporary Chemical Industry, 2020, 49 (9): 1925. DOI: 10.3969/j.issn.1671-0460.2020.09.022.
- [16] 孙启梅, 王崇辉, 王领民, 等. 一种由乳酸制备丙交酯的催化剂及由乳酸制备丙交酯的方法: CN109894109B [P]. 2021-08-31.
- SUN Qimei, WANG Chonghui, WANG Lingmin, *et al.* A catalyst for preparing propyl cross-ester from lactic acid and a method for preparing propyl cross-ester from lactic acid: CN109894109B [P]. 2021-08-31.
- [17] VAN WOUWE P, DUSSELIER M, VANLEEUEW E, *et al.* Lactide synthesis and chirality control for polylactic acid production [J]. ChemSusChem, 2016, 9 (9): 907. DOI: 10.1002/cssc.201501695.
- [18] HEO S, PARK H W, LEE J H, *et al.* Design and evaluation of sustainable lactide production process with an one-step gas phase synthesis route [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7 (6): 6178. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06383.
- [19] GRUBER P R, HALL E S, KOLSTAD J J, *et al.* Continuous process for the manufacture of a purified lactide from esters of lactic acid: US5247059 [P]. 1993-09-21.
- [20] DUSSELIER M, VAN WOUWE P, DEWAELE A, *et al.* Shape-selective zeolite catalysis for bioplastics production [J]. Science, 2015, 349 (6243): 78. DOI: 10.1126/science.aaa7169.
- [21] HERMAN B, RICHARD M, RICHARD S. Catalytic production of lactide directly from lactic acid: DE69105144 [P]. 1995-3-23.
- [22] MURPHY B M, LETTERIO M P, XU B. Selectivity control in the catalytic dehydration of methyl lactate: the effect of pyridine [J]. ACS Catalysis, 2016, 6 (8): 5117. DOI: 10.1021/acscatal.6b00723.
- [23] HWANG D W, CHANG J S, UPARE P P, *et al.* Method for producing lactide directly from lactic acid and a catalyst used therein: US9561492 [P]. 2017-02-07.
- [24] UPARE P P, YOON J W, HWANG D W, *et al.* Design of a heterogeneous catalytic process for the continuous and direct synthesis of lactide from lactic acid [J]. Green Chemistry, 2016, 18: 5978. DOI: 10.1039/C6GC02405J.
- [25] 李荣杰, 郑伯川, 宋家林, 等. 一步气相反应制备丙交酯的方法: CN111533727B [P]. 2022-02-25.
- LI Rongjie, ZHENG Bochuan, SONG Jialin, *et al.* One-step gas-phase reaction for the preparation of lactide: CN111533727B [P]. 2022-02-25.
- [26] 李荣杰, 郑伯川, 宋家林, 等. 一种合成D-丙交酯的反应系统: CN211035762U [P]. 2020-07-17.
- LI Rongjie, ZHENG Bochuan, SONG Jialin, *et al.* A reaction system for the synthesis of D-lactide: CN211035762U [P]. 2020-07-17.
- [27] 康小玲, 梁勇军. 一种连续合成L-丙交酯的方法: CN112442006A [P]. 2021-03-05.
- KANG Xiaoling, LIANG Yongjun. A method for the continuous synthesis of L-lactide: CN112442006A [P]. 2021-03-05.
- [28] PARK H W, CHANG Y K. Economically efficient synthesis of lactide using a solid catalyst [J]. Organic Process Research & Development, 2017, 21 (12): 1980. DOI: 10.1021/acs.oprd.7b00264.
- [29] WEISZ P B. Molecular shape selective catalysis [M]// Studies in Surface Science and Catalysis. [S. l.]: Elsevier, 1981: 3-20. DOI: 10.1016/S0167-2991(09)60257-3.
- [30] MOLINER M, MARTÍNEZ C, CORMA A. Multipore zeolites: synthesis and catalytic applications [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54 (12): 3560. DOI: 10.1002/anie.201406344.
- [31] 孙红影, 李进, 王炳春, 等. 一种一步合成丙交酯的方法: CN112028869B [P]. 2022-04-15.
- SUN Hongying, LI Jin, WANG Bingchun, *et al.* A one-step method for the synthesis of lactide: CN112028869B [P]. 2022-04-15.
- [32] DE CLERCQ R, DUSSELIER M, MAKSHINA E, *et al.* Catalytic gas-phase production of lactide from renewable alkyl lactates [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57 (12): 3074. DOI: 10.1002/anie.201711446.
- [33] GAO L, DU K, YAN T, *et al.* One-pot two-step process directly converting biomass-derived carbohydrate to lactide [J]. Chemical Communications, 2022, 58 (29): 4627. DOI: 10.1039/D2CC00093H.
- [34] 赵英杰, 郭光明, 赵劲宇. 结晶多孔聚合物材料限域催化丙交酯的合成方法: CN113788937A [P]. 2021-12-14.
- ZHAO Yingjie, GUO Guangming, ZHAO Jinyu. Synthesis of crystalline porous polymeric materials with restricted domain catalytic lactide: CN113788937A [P]. 2021-12-14.
- [35] GHADAMYARI M, CHAEMCHUEN S, ZHOU K, *et al.* One-step synthesis of stereo-pure L, L lactide from L-lactic acid [J]. Catalysis Communications, 2018, 114: 33. DOI: 10.1016/j.catcom.2018.06.003.
- [36] ZHANG Q, XIANG S, ZHANG Q, *et al.* Breaking the Si/Al limit of nanosized β zeolites: promoting catalytic production of lactide [J]. Chemistry of Materials, 2020, 32 (2): 751. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04023.
- [37] 徐云龙, 李月茹, 吉瑞翔, 等. 多级孔 Sn-beta 分子筛催化高浓乳酸一步法合成丙交酯 [J]. 中国科学: 化学, 2022, 52 (7): 1127. DOI: 10.1360/SSC-2022-0048.
- XUN Yunlong, LI Yueru, JI Ruixiang, *et al.* Multi-stage pore Sn-beta molecular sieve catalyzed one-step synthesis of lactide from highly concentrated lactic acid [J]. Scientia Sinica Chimica, 2022, 52 (7): 1127. DOI: 10.1360/SSC-2022-0048.