



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11) CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0032219

(51)⁷ C01B 7/03; C07C 51/02; C07C 59/265; (13) B
C07C 55/10; C07C 57/13; C07C 57/15;
C01F 5/10; C07C 51/43

-
- (21) 1-2014-00819 (22) 16/08/2012
(86) PCT/NL2012/050574 16/08/2012 (87) WO2013/025107 21/02/2013
(30) 11177633.2 16/08/2011 EP; 61/524,353 17/08/2011 US
(45) 25/06/2022 411 (43) 25/07/2014 316A
(73) PURAC BIOCHEM B.V. (NL)
Arkelsedijk 46, NL-4206 AC Gorinchem, Netherlands
(72) DE HAAN André Banier (NL); VAN BREUGEL Jan (NL); VAN DER WEIDE
Paulus Lodovicus Johannes (NL); JANSEN Peter Paul (NL); VIDAL LANCIS José
María (ES); CERDÀ BARÓ Agustín (ES).
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
-

(54) PHƯƠNG PHÁP THU HỒI AXIT CARBOXYLIC

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi axit carboxylic, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- tạo ra magie carboxylat, trong đó axit carboxylic tương ứng với carboxylat này có độ tan trong nước ở nhiệt độ 20°C bằng 80g/100g nước hoặc nhỏ hơn;
- axit hóa magie carboxylat bằng HCl, để thu được dung dịch chứa axit carboxylic và magie clorua ($MgCl_2$);
- tùy ý cô dung dịch chứa axit carboxylic và $MgCl_2$;
- kết tủa axit carboxylic ra khỏi dung dịch chứa axit carboxylic và $MgCl_2$, để thu được axit carboxylic ở dạng kết tủa và dung dịch $MgCl_2$.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách bổ sung HCl vào muối magie của axit carboxylic và sau đó kết tủa axit carboxylic ra khỏi dung dịch này, có thể tách axit carboxylic ra khỏi dung dịch magie carboxylat với hiệu quả rất cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi axit carboxylic. Quy trình sản xuất axit carboxylic thường tạo ra các sản phẩm phụ không mong muốn khác nhau, đặc biệt là khi sản xuất bằng phương pháp lên men. Các quá trình lên men, trong đó axit carboxylic được tiết ra bởi các vi sinh vật sẽ làm giảm độ pH. Do độ pH giảm có thể gây hại đến quá trình trao đổi chất của vi sinh vật, nên trong thực tế người ta thường bổ sung bazơ vào môi trường lên men để trung hòa độ pH. Vì vậy, axit carboxylic được tạo ra trong môi trường lên men thường có mặt dưới dạng muối của axit carboxylic.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhược điểm của quy trình sản xuất axit carboxylic dưới dạng muối của axit carboxylic bằng cách lên men là cần phải có một hoặc nhiều bước bổ sung để tách axit carboxylic ra khỏi muối, *tức là* chuyển hóa muối thành axit carboxylic, điều này thường gây tổn hao axit carboxylic và/hoặc muối của axit carboxylic và do đó làm giảm tổng hiệu suất của quá trình lên men hoặc quy trình.

Các bước bổ sung như vậy còn có nhược điểm ở chỗ thường tạo ra lượng muối thải đáng kể. Ví dụ, bước tách thường phải sử dụng axit sulphuric để axit hóa muối của axit carboxylic, nên tạo ra muối sulphot dưới dạng sản phẩm thải.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế nhằm giải quyết bước tách axit carboxylic ra khỏi dung dịch muối với hiệu suất chuyển hóa thích hợp.

Mục đích tiếp theo của sáng chế là đề xuất phương pháp không tạo ra hoặc hầu như không tạo ra muối thải.

Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp đặc biệt có hiệu quả để tách axit carboxylic cần tách ra khỏi các dung dịch muối có chất lượng kém.

Nhằm đáp ứng ít nhất một trong số các mục đích này, sáng chế đề xuất phương pháp điều chế axit carboxylic, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- tạo ra magie carboxylat, trong đó axit carboxylic tương ứng với carboxylat này có độ tan trong nước ở nhiệt độ 20°C bằng 80g/100g nước hoặc nhỏ hơn;
- axit hóa magie carboxylat bằng hydro clorua (HCl), ví dụ axit clohydric, để thu được dung dịch chứa axit carboxylic và magie clorua (MgCl_2);
- tùy ý cô dung dịch chứa axit carboxylic và MgCl_2 ;
- kết tủa axit carboxylic ra khỏi dung dịch chứa axit carboxylic và MgCl_2 , để thu được axit carboxylic ở dạng kết tủa và dung dịch MgCl_2 .

Mô tả chi tiết sáng chế

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách bổ sung HCl vào muối magie của axit carboxylic được chọn và sau đó kết tủa axit carboxylic này ra khỏi dung dịch này thì có thể tách rất hiệu quả axit carboxylic ra khỏi dung dịch magie carboxylat nêu trên.

Cụ thể, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng axit carboxylic có thể được kết tủa ra khỏi dung dịch carboxylat được axit hóa bằng HCl với hiệu quả rất cao. Dù không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, các tác giả sáng chế cho rằng hiệu quả kết tủa cao là do hiệu ứng kết tinh muối đặc biệt cao của MgCl_2 trong dung dịch này. Cụ thể, hiệu ứng kết tinh muối được cho là do sự kết hợp đặc hiệu của HCl, magie và axit carboxylic. Do thường khó dự đoán được hiệu ứng kết tinh muối, nên hiệu ứng kết tinh muối đặc biệt cao của các axit này trong phương pháp theo sáng chế được xem như một bất ngờ đối với các tác giả sáng chế.

Do vậy, bằng cách sử dụng phương pháp theo sáng chế, có thể thu được axit carboxylic ở dạng kết tủa với hiệu suất cao từ dung dịch magie carboxylat, dung dịch này, ví dụ, là hỗn hợp lên men thu được trong quá trình lên men.

Hơn thế nữa, axit carboxylic ở dạng kết tủa thu được có độ tinh khiết tương đối cao, do bước kết tủa trong phương pháp theo sáng chế không làm kết tủa lượng lớn các hợp chất không phải là axit carboxylic. Ngoài ra, còn thu được dung dịch magie clorua. Dung dịch này có thể được xử lý tiếp như được mô tả dưới đây.

Hơn thế nữa, việc lựa chọn cụ thể đối với HCl và magie carboxylat có thể làm giảm được muối thải, cụ thể khi kết hợp với bước phân huỷ nhiệt.

Tốt hơn là, phương pháp này còn bao gồm các bước:

- phân huỷ nhiệt dung dịch $MgCl_2$ ở nhiệt độ ít nhất bằng $300^{\circ}C$, để phân huỷ bằng nhiệt $MgCl_2$ thành magie oxit (MgO) và HCl; và
- tùy ý hoà tan HCl được tạo ra ở bước phân huỷ nhiệt trong nước, để thu được dung dịch HCl; và
- tùy ý cho MgO tiếp xúc với nước, để thu được $Mg(OH)_2$, dung dịch $Mg(OH)_2$ này tùy ý được tái tuần hoàn để sử dụng trong quá trình lên men, tốt hơn là quá trình lên men được cung cấp magie carboxylat thu được từ bước thứ nhất.

Các bước bổ sung này có ưu điểm là tạo ra được phương pháp không có hoặc hầu như không có muối thải. Dung dịch HCl này có thể được tái tuần hoàn đến bước axit hóa của phương pháp theo sáng chế. $Mg(OH)_2$ có thể được tái tuần hoàn để sử dụng trong quá trình lên men.

Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ “carboxylat” được dùng để chỉ bazơ liên hợp của axit carboxylic, nói chung bazơ này có thể được đại diện bằng công thức $RCOO^-$. Thuật ngữ “magie carboxylat” được dùng để chỉ muối magie của axit carboxylic cần được điều chế trong phương pháp theo sáng chế.

Thuật ngữ “axit carboxylic tương ứng với carboxylat” được dùng để chỉ axit carboxylic có thể thu được bằng cách axit hóa carboxylat. Axit này cũng là axit carboxylic, sản phẩm của phương pháp theo sáng chế. Do đó, nó còn có thể được gọi là carboxylat đã được axit hóa. Nói chung, axit carboxylic tương ứng với carboxylat này có thể được đại diện bằng công thức $RCOOH$.

Thuật ngữ “kết tủa” như được sử dụng ở đây dùng để chỉ sự tạo ra chất rắn từ trạng thái được hoà tan hoàn toàn. Axit carboxylic có thể được kết tủa ở dạng tinh thể hoặc ở dạng vô định hình. Bằng cách kết tủa axit carboxylic theo phương pháp theo sáng chế, axit carboxylic cũng có thể được tinh chế. Trong trường hợp dung dịch magie carboxylat chứa các tạp chất đã được hoà tan, thì việc kết tủa axit carboxylic thường tách axit carboxylic ra khỏi các tạp chất như vậy.

Thuật ngữ “dung dịch được kết tủa” như được sử dụng ở đây dùng để chỉ dung dịch cần được kết tủa. Thông thường, thuật ngữ này dùng để chỉ dung dịch chứa axit carboxylic và $MgCl_2$ thu được sau khi axit hóa, tùy ý sau khi dung dịch này được cô và/hoặc thực hiện bước bổ sung thêm $MgCl_2$. Tuy nhiên, trong trường hợp kết tủa lần thứ hai hoặc lần tiếp theo, thuật ngữ “dung dịch cần được kết tủa” được dùng để chỉ dung dịch $MgCl_2$ thu được sau bước kết tủa cuối cùng hoặc gần nhất, tùy ý sau khi dung dịch này được bước cô và/hoặc được bổ sung thêm $MgCl_2$. Các dung dịch $MgCl_2$ như vậy có thể vẫn chứa axit carboxylic, axit này có thể thu được bằng cách kết tủa lần thứ hai hoặc lần tiếp theo.

Magie carboxylat bất kỳ có thể được sử dụng, mà ở dạng đã được axit hóa (tức là, axit carboxylic tương ứng) có độ tan trong nước gần với hoặc thấp hơn độ tan trong nước của $MgCl_2$. Do đó, axit carboxylic được kết tủa bằng phương pháp theo sáng chế có độ tan trong nước bằng 80g/100g nước hoặc nhỏ hơn ở nhiệt độ 20°C. Axit carboxylic có độ tan trong nước cao hơn một cách đáng kể so với $MgCl_2$ là không thích hợp để được kết tủa bằng phương pháp theo sáng chế, vì trong trường hợp này lượng lớn $MgCl_2$ sẽ kết tủa khi kết tủa axit carboxylic, khiến việc tách thích hợp cho không thu được.

Tốt hơn là, axit carboxylic tương ứng với carboxylat này có độ tan là thấp hơn so với độ tan của $MgCl_2$, khi được đo trong nước ở nhiệt độ 20°C, tức là có độ tan trong nước nhỏ hơn 54,5g/100g nước ở nhiệt độ 20°C (anhydrat). Tốt hơn nữa là, axit carboxylic có độ tan là thấp hơn một cách đáng kể so với $MgCl_2$, sao cho $MgCl_2$ không kết tủa cùng với axit carboxylic ra khỏi dung

dịch ở bước kết tủa. Do đó, tốt hơn là axit carboxylic có độ tan trong nước ở nhiệt độ 20°C là nhỏ hơn 60g/100 nước, tốt hơn nữa là nhỏ hơn 50g/100g nước, thậm chí còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn 40g/100g nước, thậm chí còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn 30g/100g nước, thậm chí còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn 10g/100g nước, thậm chí còn tốt hơn nữa là nhỏ hơn 7g/100g nước. Giới hạn dưới đối với độ tan của axit carboxylic là không quan trọng.

Axit carboxylic được điều chế bằng phương pháp theo sáng chế có thể được chọn từ nhóm bao gồm axit succinic, axit adipic, axit itaconic, axit 2,5-furandicarboxylic, axit fumaric, axit citric, axit maleic, axit glutaric, axit malonic, axit oxalic và các axit béo có nhiều hơn 10 nguyên tử cacbon. Việc sử dụng axit carboxylic được chọn từ nhóm bao gồm axit adipic, axit itaconic, axit 2,5-furandicarboxylic và axit fumaric, tạo ra các kết quả tốt. Theo một phương án, axit carboxylic không phải là axit succinic.

Magie carboxylat được sử dụng trong sáng chế có thể được chọn từ các muối magie thuộc các nhóm axit carboxylic nêu trên.

Magie carboxylat có thể được tạo ra ở dạng rắn (ví dụ dạng tinh thể). Theo cách khác, magie carboxylat có thể ở dạng hoà tan, ví dụ dưới dạng một phần của dung dịch hoặc huyền phù. Dung dịch hoặc huyền phù chứa magie carboxylat đã được hoà tan như vậy có thể chứa nước và cụ thể có thể thu được từ quá trình lên men. Ví dụ về huyền phù có thể là huyền phù chứa magie carboxylat đã được hoà tan và sinh khối không tan, như dịch lên men. Trong trường hợp magie carboxylat được tạo ra ở dạng hoà tan, thì dung dịch hoặc huyền phù chứa magie carboxylat có thể có nồng độ nằm trong khoảng 1-700g, tốt hơn là nằm trong khoảng 100-600g, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng 200-500g magie carboxylat trong mỗi lít dung dịch hoặc huyền phù.

Trong trường hợp carboxylat được tạo ra dưới dạng dung dịch hoặc huyền phù, thì nồng độ của magie carboxylat mà tại đó xảy ra sự kết tủa axit carboxylic khi axit hóa có thể phụ thuộc vào nồng độ HCl. Ví dụ, khi sử dụng dung dịch HCl với nồng độ HCl cao (ví dụ nằm trong khoảng từ 20 đến 30% khối lượng) để axit hóa carboxylat, sự kết tủa axit carboxylic có thể xảy ra ở

các nồng độ carboxylat tương đối thấp (ví dụ nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng). Tuy nhiên, khi sử dụng nồng độ HCl thấp hơn (ví dụ nằm trong khoảng từ 10 đến 20% khối lượng), thì nồng độ carboxylat cao hơn (ví dụ nằm trong khoảng từ 10 và 50% khối lượng) có thể là cần thiết để kết tủa xảy ra. Vì những lý do thực tế, giới hạn trên của nồng độ magie carboxylat trong dung dịch hoặc huyền phù chứa magie carboxylat là độ tan tối đa của magie carboxylat ở nhiệt độ tối đa bằng 75 độ C. Nồng độ này thường bằng khoảng 20% khối lượng magie carboxylat hoặc nhỏ hơn, tính theo tổng khối lượng của dung dịch hoặc huyền phù. Tuy nhiên, có thể thay đổi carboxylat cụ thể được sử dụng. Các nồng độ cao hơn 20% khối lượng có thể là cần thiết để dung dịch có được nhiệt độ bằng 75°C hoặc cao hơn để magie carboxylat có thể được hoà tan một cách hoàn toàn, nhưng nhiệt độ này lại có hại cho thiết bị do độ nhạy cảm ăn mòn của vật liệu được sử dụng khi có mặt HCl.

Để thu được axit carboxylic với lượng nhiều nhất có thể sau khi axit hóa và kết tủa, thì tốt hơn nếu nồng độ carboxylat để axit hóa là càng cao càng tốt. Trong trường hợp magie carboxylat được tạo ra dưới dạng dung dịch, thì giới hạn trên của nồng độ magie carboxylat được xác định bằng độ tan của magie carboxylat và nhiệt độ mà tại đó thiết bị này vẫn đủ khả năng chịu ăn mòn do HCl. Trong trường hợp carboxylat được tạo ra dưới dạng huyền phù, khả năng khuấy của huyền phù thường xác định giới hạn trên. Trong trường hợp carboxylat được tạo ra dưới dạng bánh rắn, việc tách rắn lỏng và nước hấp thụ thu được thường xác định giới hạn trên. Để trợ giúp cho việc thu được axit carboxylic với hiệu suất cao sau khi axit hóa và kết tủa, tốt hơn nếu nồng độ HCl là cao để đạt được tính khả thi về mặt kinh tế, vì khi đưa thêm nước sẽ làm loãng hệ này. Sự kết hợp của các nồng độ đầu vào nêu trên của carboxylat và HCl là phải làm sao cho $MgCl_2$ vẫn ở lại trong dung dịch và axit carboxylic được kết tủa với lượng nhiều nhất có thể trong bước kết tủa. Chuyên gia trong lĩnh vực này sẽ có thể thay đổi hai nồng độ để thu được kết quả mong muốn. Ví dụ, các kết quả tốt thu được bằng cách kết hợp 15-25% khối lượng HCl và nồng độ magie carboxylat nằm trong khoảng 20-50% khối lượng.

Trong trường hợp dung dịch magie carboxylat hoặc huyền phù thu được từ quá trình lên men mà không có nồng độ magie carboxylat đủ cao, thì dung dịch này có thể được cô, ví dụ bằng cách làm bay hơi.

Theo phương án ưu tiên của sáng chế, magie carboxylat thu được trong quá trình lên men mà sử dụng bazơ trên cơ sở magie cho phản ứng trung hòa để tạo ra một cách trực tiếp magie carboxylat - trái với quá trình lên men diễn ra đầu tiên và sau đó bổ sung bazơ để tạo ra magie carboxylat – để giữ cho quy trình càng đơn giản càng tốt và để ngăn ngừa việc phải sử dụng các bước xử lý bổ sung.

Quá trình lên men trên cơ sở magie cũng có thể được tiến hành trong các điều kiện sao cho sản phẩm lên men thu được là hỗn hợp của axit carboxylic axit và magie carboxylat, điều này sẽ làm cho carboxylat được axit hóa và kết tủa với lượng nhỏ hơn.

Phương pháp theo sáng chế còn bao gồm bước axit hóa, trong đó magie carboxylat được axit hóa bằng HCl, để thu được dung dịch chứa axit carboxylic và $MgCl_2$. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng HCl là được ưu tiên làm chất axit hóa so với các axit khác, như H_2SO_4 . Đầu tiên, việc sử dụng HCl có tác dụng kết tủa một cách hiệu quả, như hiệu ứng kết tinh muối có lợi nêu trên. Cụ thể, sự có mặt của $MgCl_2$ làm giảm độ tan của axit carboxylic, điều này làm cho việc kết tủa axit đạt hiệu quả cao hơn. Hơn thế nữa, phản ứng của magie carboxylat với HCl tạo ra muối ($MgCl_2$) với độ tan tương đối cao, cụ thể khi so với các muối magie khác bao gồm $MgSO_4$ và cũng so với nhiều axit carboxylic. Độ tan cao của muối thu được bằng cách axit hóa là điều mong muốn, vì muối này cần phải được kết tủa càng ít càng tốt ở bước kết tủa. Do đó, nồng độ tối đa của axit carboxylic trong dung dịch cần được kết tủa một phần được xác định bằng độ tan của muối thu được ở bước axit hóa. Do vậy, trong trường hợp muối có độ tan cao, thì nồng độ axit carboxylic cao có thể thu được mà không cần kết tủa muối, điều này dẫn đến việc kết tủa axit carboxylic một cách có hiệu quả.

Quá trình axit hóa thường được tiến hành bằng cách sử dụng HCl với lượng dư. Tốt hơn, nếu lượng dư này là nhỏ, sao cho dung dịch MgCl_2 thu được sau khi kết tủa là không có tính axit cao, mà điều này là không được mong muốn đối với việc xử lý tiếp theo dung dịch như vậy. Ví dụ, lượng dư của HCl được sử dụng có thể là lượng sao cho thu được dung dịch MgCl_2 sau khi kết tủa có độ pH bằng 1 hoặc cao hơn, như độ pH khoảng 1,5. Chuyên gia trong lĩnh vực này biết cách tính hệ số tỷ lệ dựa trên cơ sở phản ứng lượng dư cho phép tối đa đối với độ pH bằng 1 hoặc cao hơn như vậy. Để đạt được việc axit hóa hoàn toàn đầy đủ, dung dịch MgCl_2 thu được tốt hơn là có độ pH dưới 4, tốt hơn nữa là dưới 3.

Việc axit hóa bằng HCl có thể, ví dụ được tiến hành bằng cách cho magie carboxylat tiếp xúc với HCl, ví dụ bằng cách cho magie carboxylat (ở dạng rắn, huyền phù hoặc dung dịch) tiếp xúc với dung dịch nước HCl hoặc bằng cách cho dung dịch magie carboxylat hoặc huyền phù tiếp xúc với khí HCl.

Nếu dung dịch HCl được sử dụng ở bước axit hóa, tốt hơn là nó chứa ít nhất 5% khối lượng, tốt hơn nữa nếu nó chứa ít nhất 10% khối lượng và thậm chí còn tốt hơn nữa nếu nó chứa ít nhất 20% khối lượng HCl. Nói chung, các nồng độ như vậy là đủ để axit hóa magie carboxylat. Các nồng độ HCl cao có thể là mong muốn do muối nêu trên gây ra hiệu ứng. Do điểm sôi thấp của HCl và hỗn hợp đồng sôi HCl/ H_2O , nên nồng độ HCl trong dung dịch HCl sẽ thường không cao hơn 40%, cụ thể khi sử dụng dung dịch HCl ở áp suất khí quyển. Tốt hơn là, nồng độ HCl được sử dụng nằm trong khoảng 15-25% khối lượng HCl, tính theo tổng khối lượng của dung dịch HCl. Tuy nhiên, các nồng độ HCl cao tới 100% cũng có thể được sử dụng, trong trường hợp dung dịch HCl thường được sử dụng dưới áp suất cao (ví dụ ở trên áp suất khí quyển) và/hoặc nhiệt độ thấp (ví dụ dưới 20°C).

Trong trường hợp khí HCl được sử dụng, khí HCl có thể được tiếp xúc bằng cách cho nó tiếp xúc với dung dịch carboxylat hoặc huyền phù. Cụ thể, khí HCl có thể được thổi vào dung dịch hoặc huyền phù. Trong trường hợp khí

HCl được sử dụng, thì HCl có thể thu được từ bước phân hủy nhiệt, như ví dụ được mô tả dưới đây.

Tốt hơn là, việc axit hóa được tiến hành ở nhiệt độ 75°C hoặc nhỏ hơn. Ở nhiệt độ cao hơn, sẽ trở nên không kinh tế nếu làm cho thiết bị thích ứng với các điều kiện khắc nghiệt. Vì điểm đông đặc của nước, việc axit hóa thường được tiến hành ở nhiệt độ trên 0°C. Nhiệt độ trên 20°C có thể được ưu tiên để tránh sử dụng thiết bị làm nguội. Nhiệt độ 40°C hoặc cao hơn, hoặc thậm chí 60°C hoặc cao hơn là được ưu tiên hơn, vì nhiều magie carboxylat có thể được hoà tan ở nhiệt độ cao hơn này. Nhiệt độ của dung dịch magie carboxylat hoặc huyền phù thường được xác định bởi và tương ứng với nhiệt độ mà tại đó việc axit hóa được tiến hành.

Phương pháp theo sáng chế có thể bao gồm bước cô, trong đó dung dịch thu được sau khi axit hóa bằng HCl được cô. Nồng độ cao hơn của axit carboxylic trong dung dịch sẽ làm tăng hiệu quả kết tủa axit carboxylic. Bước cô có thể được tiến hành bằng cách làm bay hơi. Ở bước cô, 10-90% tổng lượng nước có mặt trong dung dịch có thể được loại bỏ. Tuy nhiên, tốt hơn nếu $MgCl_2$ không được kết tủa ở nồng độ này. Do đó, tốt hơn là dung dịch thu được sau khi axit hóa được cô để $MgCl_2$ có nồng độ bằng hoặc thấp hơn điểm bão hòa của $MgCl_2$.

Phương pháp theo sáng chế còn bao gồm bước kết tủa axit carboxylic ra khỏi dung dịch thu được ở bước axit hóa hoặc, nếu có, ra khỏi dung dịch thu được ở bước cô. Bước này có thể được gọi là bước kết tủa (thứ nhất). Việc kết tủa có thể được tiến hành bằng phương pháp kết tủa bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này, như kết tủa bằng cách phản ứng hoặc bằng cách làm nguội, cô đặc, làm bay hơi dung dịch cần được kết tủa hoặc bằng cách bổ sung kháng dung môi vào dung dịch cần được kết tủa.

Tốt hơn, nếu việc kết tủa được tiến hành bằng cách axit hóa magie carboxylat bằng HCl. Loại kết tủa này có thể được gọi là kết tủa bằng phản ứng. Trong kết tủa bằng phản ứng, việc kết tủa xảy ra trong khi axit hóa. Do đó, việc axit hóa magie carboxylat và kết tủa axit carboxylic thu được như vậy

được tiến hành dưới dạng một bước. Do đó, phương pháp theo sáng chế sẽ bao gồm bước tạo ra magie carboxylat thu được tùy ý trong quá trình lên men (như nêu trên); và axit hóa magie carboxylat này bằng HCl (ví dụ dung dịch nước HCl), để thu được axit carboxylic ở dạng kết tủa và dung dịch $MgCl_2$. Cần lưu ý rằng bước kết tủa thực tế tạo ra huyền phù chứa axit carboxylic ở dạng kết tủa có mặt trong dung dịch $MgCl_2$.

Việc kết tủa bằng phản ứng có thể được tiến hành bằng cách chọn các điều kiện ở bước axit hóa để có thể xảy ra quá trình kết tủa tức thời axit carboxylic. Chuyên gia trong lĩnh vực này sẽ biết cách thiết lập các điều kiện như vậy. Cụ thể, nồng độ magie carboxylat có thể được chọn sao cho việc axit hóa bằng HCl sẽ tạo ra axit carboxylic có nồng độ cao hơn điểm bão hòa của axit carboxylic này. Nồng độ chính xác của axit carboxylic ở điểm bão hòa của nó sẽ thay đổi đối với axit carboxylic được sử dụng.

Bước kết tủa cũng có thể được tiến hành bằng cách làm nguội dung dịch cần được kết tủa, ví dụ dung dịch được tạo ra ở bước axit hóa, hoặc, nếu có, dung dịch thu được ở bước cô. Kết tủa loại này có thể được gọi là kết tủa bằng cách làm nguội. Bước làm nguội có thể cần phải đầu tiên gia nhiệt dung dịch cần được kết tủa đến nhiệt độ mà tại đó hầu như toàn bộ $MgCl_2$ và axit carboxylic được hoà tan. Dung dịch cần được kết tủa có thể được làm nguội từ nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ tạo mầm kết tinh của axit carboxylic trong dung dịch đến nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tạo mầm kết tinh của axit carboxylic trong dung dịch. Nhiệt độ tạo mầm kết tinh là nhiệt độ cao nhất mà tại đó các chất rắn, cụ thể, chất kết tủa, được tạo ra. Nhiệt độ này là phụ thuộc vào nồng độ của $MgCl_2$, axit carboxylic và sự có mặt của các thành phần khác. Do đó, không có thể có được một giá trị nhiệt độ cho nhiệt độ tạo mầm kết tinh. Tuy nhiên, nói chung, dung dịch cần được kết tủa được làm nguội từ nhiệt độ ít nhất $35^{\circ}C$ đến nhiệt độ nhỏ hơn $30^{\circ}C$, tốt hơn nếu ít nhất $40^{\circ}C$ đến nhiệt độ nhỏ hơn $25^{\circ}C$. Sự chênh lệch nhiệt độ cao hơn có thể làm tăng hiệu suất của axit carboxylic ở dạng kết tủa. Trong trường hợp kết tủa bằng cách làm nguội axit carboxylic, tốt hơn là nồng độ trước khi làm nguội gần với độ tan để đạt được tính khả thi về

mặt kinh tế. Nồng độ axit carboxylic có thể bằng 5 hoặc lớn hơn, tốt hơn là bằng 10g/L thấp hơn điểm bão hòa của axit carboxylic.

Hơn thế nữa, việc kết tủa có thể được thiết lập bằng cách cô dung dịch chứa axit carboxylic và MgCl_2 , tốt hơn là bằng cách làm bay hơi. Việc làm bay hơi một phần của dung môi trong dung dịch chứa axit carboxylic và MgCl_2 sẽ làm cho nồng độ của axit carboxylic cao hơn và hiệu ứng kết tinh muối mạnh hơn, điều này làm tăng cường quá trình kết tủa.

Hơn thế nữa, việc kết tủa có thể được thiết lập bằng cách bổ sung kháng dung môi vào dung dịch cần được kết tủa. Các ví dụ về các kháng dung môi là rượu, ete và keton.

Tốt hơn là, dung dịch MgCl_2 thu được sau khi kết tủa có thể được kết tủa lần thứ hai và/hoặc tiếp theo, nhờ đó thu được axit carboxylic bổ sung ở dạng kết tủa và dung dịch MgCl_2 thứ hai và/hoặc tiếp theo. Bước kết tủa thứ hai hoặc tiếp theo có thể được tiến hành để thu hồi ít nhất một phần của axit carboxylic còn lại trong dung dịch MgCl_2 thu được ở bước kết tủa trước đó. Trong trường hợp này, bước kết tủa trước này của sáng chế có thể được gọi là bước kết tủa thứ nhất. Dung dịch MgCl_2 thu được ở bước kết tủa thứ nhất của phương pháp có thể vẫn chứa lượng nhỏ axit carboxylic. Để thu hồi ít nhất một phần của axit carboxylic này, bước kết tủa thứ hai có thể được tiến hành. Bước kết tủa thứ hai như vậy có thể được tiến hành trong các điều kiện tương tự như bước kết tủa thứ nhất, bao gồm bước cô và/hoặc bước bổ sung MgCl_2 được tiến hành trước bước kết tủa.

Theo phương án ưu tiên, phương pháp theo sáng chế bao gồm bước kết tủa thứ nhất bằng phản ứng, là bước kết tủa bằng phản ứng, sau khi dung dịch MgCl_2 thu được ở bước này được làm nguội và/hoặc làm bay hơi bước. Sau bước làm nguội và/hoặc làm bay hơi là bước kết tủa, trong đó axit carboxylic bổ sung được kết tủa và do vậy cải thiện được mức độ tổn hao của axit carboxylic và hiệu suất của quy trình.

Trước bước kết tủa bất kỳ, magie clorua có thể được bổ sung vào dung dịch cần được kết tủa hoặc vào dung dịch HCl . Dung dịch cần được kết tủa này

có thể là dung dịch chứa dung dịch magie carboxylat (ví dụ trong trường hợp kết tủa bằng phản ứng) hoặc dung dịch chứa axit carboxylic và magie clorua (như thu được ở bước axit hóa). Magie clorua được bổ sung như vậy có thể làm tăng hiệu ứng kết tinh muối, nhờ đó làm tăng cường quá trình kết tủa axit carboxylic.

Tốt hơn là, phương pháp này còn bao gồm các bước:

- phân huỷ nhiệt dung dịch MgCl_2 ở nhiệt độ ít nhất bằng 300°C , để phân huỷ MgCl_2 thành MgO và HCl ; và
- hoà tan HCl được tạo ra ở bước phân huỷ nhiệt trong nước, để thu được dung dịch HCl ; và
- cho MgO tiếp xúc với nước, để thu được Mg(OH)_2 .

Như nêu trên, ưu điểm của các bước bổ sung này là làm cho có thể thu được phương pháp không tạo ra hoặc hầu như không tạo ra muối thải.

Việc phân huỷ nhiệt clorua thường đã được biết từ công nghiệp thép, trong đó sắt(III)clorua (FeCl_3) được phân huỷ nhiệt thành sắt(II)clorua (FeCl_2) và khí clo (Cl_2). Trong lĩnh vực này, việc phân huỷ nhiệt MgCl_2 thành HCl và MgO cũng đã được biết đến, ví dụ qua tài liệu GB 793,700. Việc phân huỷ nhiệt như được mô tả trong bản mô tả này cũng có thể được áp dụng một cách thích hợp trong phương pháp theo sáng chế. Do đó, bước phân huỷ nhiệt được sử dụng trong sáng chế có thể được tiến hành bằng cách phun dung dịch MgCl_2 để tiếp xúc với dòng khí nóng. Nhiệt độ của khí nóng là bằng nhiệt độ mà tại đó bước phân huỷ nhiệt được tiến hành, như được mô tả dưới đây.

Theo hiểu biết của các tác giả sáng chế, sự kết hợp của bước phân huỷ nhiệt trong bước tách axit/muối ra khỏi magie carboxylat từ quá trình lên men là vẫn chưa được mô tả trước đây. Các tác giả sáng chế đã nhận ra rằng MgCl_2 có thể được phân huỷ nhiệt bằng cách nhiệt phân ở nhiệt độ tương đối thấp (ví dụ trái với CaCl_2 , bắt đầu phân huỷ ở nhiệt độ khoảng 800°C hoặc cao hơn). Điều này là có lợi, vì MgO được tạo ra sẽ vẫn có hoạt tính đủ cao có thể được sử dụng một cách hiệu quả trong. ví dụ, quá trình lên men.

Các thiết bị thích hợp để tiến hành việc phân huỷ nhiệt là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Phân huỷ nhiệt có thể được tiến hành bằng cách sử dụng lò nung, ví dụ lò nung kiểu phun hoặc lò nung kiểu tầng sôi. Các thiết bị như vậy có thể, ví dụ, thu được ở SMS Siemag. Việc sử dụng lò nung kiểu phun là được ưu tiên. Lò nung kiểu phun có chi phí năng lượng thấp (cũng được so sánh với lò nung kiểu tầng sôi), vì nó cần nhiệt độ tương đối thấp (như được mô tả dưới đây). Lò nung kiểu phun còn tạo ra các hạt MgO có khả năng phản ứng, rất thích hợp để sử dụng làm chất trung hoà trong quá trình lên men.

Tốt hơn là, bước phân huỷ nhiệt được tiến hành ở nhiệt độ ít nhất là 300°C, là nhiệt độ tối thiểu mà tại đó MgCl_2 phân huỷ. Tốt hơn là, quá trình phân huỷ nhiệt được tiến hành ở nhiệt độ ít nhất là 350°C, ví dụ ở nhiệt độ nằm trong khoảng 350-450°C. Do chi phí năng lượng, tốt hơn là nhiệt độ này là dưới 1000°C, tốt hơn nữa là dưới 800°C. Ví dụ, nhiệt độ mà tại đó phân huỷ nhiệt được tiến hành có thể là nằm trong khoảng 350-600°C hoặc nằm trong khoảng 300-400°C. Ngoài ra, việc sử dụng nhiệt độ quá cao đối với bước phân huỷ nhiệt là không mong muốn, vì nó sẽ giảm khả năng phản ứng của MgO được tạo ra, khiến cho nó ít thích hợp hơn để sử dụng làm chất trung hoà trong quá trình lên men.

Việc phân huỷ nhiệt như được áp dụng trong phương pháp theo sáng chế tốt hơn là được tiến hành ở áp suất nằm trong khoảng 0,1-10 bar. Tuy nhiên, việc sử dụng áp suất cao có thể là không mong muốn, vì nguy cơ ăn mòn gia tăng do HCl không có khả năng ngưng tụ. Tốt hơn là, bước phân huỷ nhiệt được tiến hành ở áp suất khí quyển, cụ thể khi sử dụng lò nung, để tránh chi phí năng lượng không cần thiết và nhu cầu về thiết bị chịu áp lực cao đắt tiền.

Magie oxit (MgO) là một trong số các sản phẩm phân huỷ nhiệt và thường thu được dưới dạng bột. Magie oxit được hydrat hoá bằng nước, ví dụ bằng cách ngâm MgO trong nước, nhờ đó tạo ra magie hydroxit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ở dạng huyền phù. Tốt hơn là huyền phù magie hydroxit được tái tuần hoàn để sử dụng trong quá trình lên men. Ví dụ, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ có thể được sử dụng làm chất trung hoà trong quá trình lên men. Trong trường hợp này, trước tiên $\text{Mg}(\text{OH})_2$

có thể được rửa bằng nước để loại bỏ ion clorua, thường với hàm lượng nhỏ hơn 1000ppm. Sự có mặt của ion clorua là không mong muốn, vì chúng có thể gây ra các vấn đề ăn mòn khi được bổ sung vào bình lên men. Do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ có độ tan trong nước thấp, bước rửa như vậy sẽ thường không tạo ra sự tổn hao đáng kể lượng $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Theo cách khác, đầu tiên $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được chuyển hóa thành magie carbonat (MgCO_3), sau đó hợp chất này được sử dụng làm chất trung hoà trong quá trình lên men. Việc kết hợp của hai bước này cũng có thể được áp dụng, trong đó phần $\text{Mg}(\text{OH})_2$ được rửa và được tái sử dụng và phần thứ hai được chuyển hóa thành MgCO_3 và sau đó được tái sử dụng trong quy trình. Phần MgO thậm chí có thể được sử dụng một cách trực tiếp trong quá trình lên men.

HCl thu được ở bước phân huỷ nhiệt có thể được hoà tan trong nước, nhờ đó tạo ra dung dịch nước HCl . Tốt hơn là, HCl thu được ở bước phân huỷ nhiệt được tái tuần hoàn bằng cách sử dụng nó ở bước axit hóa trong phương pháp theo sáng chế, ví dụ dưới dạng khí HCl hoặc dưới dạng dung dịch nước HCl .

Magie carboxylat được tạo ra trong phương pháp theo sáng chế có thể thu được trong quá trình lên men. Trong quá trình lên men như vậy, nguồn hydrat cacbon thường được lên men bằng vi sinh vật để tạo ra axit carboxylic. Sau đó, bazơ magie được bổ sung làm chất trung hòa trong khi lên men để tạo ra muối magie của axit carboxylic. Ví dụ về các bazơ magie thích hợp là magie hydroxit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), magie carbonat (MgCO_3) và magie bicarbonat ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$). Ưu điểm của việc sử dụng $\text{Mg}(\text{OH})_2$ là vì hợp chất này là bazơ có thể được tạo ra bằng phương pháp theo sáng chế. Việc sử dụng MgCO_3 cũng có thể là mong muốn và có thể thu được một cách dễ dàng bằng cách chuyển hóa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ thu được trong phương pháp theo sáng chế. Hơn thế nữa, việc sử dụng MgCO_3 hoặc $\text{Mg}(\text{OH})_2$ là mong muốn, vì hydroxit và carbonat được kỳ vọng là có gây tác dụng bất lợi đến hiệu ứng kết tinh muối của phương pháp theo sáng chế (carbonat bất kỳ còn lại sau khi làm trung hòa có thể thoát khỏi dung dịch này dưới dạng khí CO_2).

Quá trình lên men có thể bao gồm bước tinh chế, trong đó magie carboxylat thu được trong khi hoặc sau quá trình kết tinh được kết tinh từ dịch lên men, sau đó có thể được hoà tan trong nước để tạo ra dung dịch nước, thường có nồng độ carboxylat cao hơn so với dịch lên men. Bước tinh chế như vậy có thể có lợi vì có thể thu được hiệu suất cao hơn ở bước kết tủa thứ nhất do nồng độ của magie carboxylat cao hơn.

Tuy nhiên, như nêu trên, tốt hơn là magie carboxylat vẫn ở dạng hoà tan khi bazơ magie được bổ sung làm chất trung hoà. Điều này có ưu điểm vì magie carboxylat là có thể vận chuyển bằng bơm và có thể được sử dụng một cách trực tiếp ở bước axit hóa. Hơn thế nữa, bước axit hóa là dễ kiểm soát khi magie carboxylat ở dạng hoà tan. Cụ thể, magie carboxylat có mặt trong dung dịch magie carboxylat hoặc huyền phù thu được sau khi bổ sung bazơ magie chứa ít nhất 95% khối lượng, tốt hơn nếu ít nhất 99% khối lượng magie carboxylat ở dạng hoà tan. Lượng nhỏ chất rắn (đến 10% khối lượng) có thể vẫn không gây ra các tác động bất lợi nêu trên.

Quá trình kết tinh có thể bao gồm ít nhất một bước cô, như bước làm bay hơi nước, bước làm nguội, bước tạo mầm, bước tách, bước rửa và bước tái kết tinh. Việc cô có thể được thực hiện dưới dạng bước riêng rẽ hoặc cùng với bước kết tinh (ví dụ quá trình kết tinh-bay hơi).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế còn được minh họa bằng các ví dụ sau.

Ví dụ 1: Điều chế magie đicarboxylat

Magie hydroxit được bổ sung vào dung dịch chứa axit đicarboxylic trong nước và được gia nhiệt để hòa tan hoàn toàn. 4 axit carboxylic khác nhau được sử dụng: axit adipic, axit fumaric, axit itaconic và axit 2,5-furandicarboxylic. Lượng của mỗi thành phần được nêu trong bảng 1. Dung dịch đicarboxylat thu được là giống với dung dịch magie đicarboxylat thu được trong quá trình lên men. Mặc dù dung dịch magie đicarboxylat thu được trong quá trình lên men nói chung chứa các hợp chất không phải là magie đicarboxylat, như lượng tương đối lớn của các tạp chất, dung dịch magie đicarboxylat được điều chế trong ví dụ này được xem là hoàn toàn giống với dung dịch magie đicarboxylat thu được trong quá trình lên men để thể hiện nguyên lý làm việc của sáng chế.

Bảng 1

Loại axit đicarboxylic	Magie oxit	Axit đicarboxylic	Nước
	[g]	[g]	[g]
Axit adipic	47	171	767
Axit fumaric	6,4	18,6	1082
Axit itaconic	51	164	745
Axit 2,5-furandicarboxylic	2,4	9,5	528

Ví dụ 2: Kết tủa axit đicarboxylic

Lượng nhất định dung dịch nước chứa HCl được bổ sung vào dung dịch magie đicarboxylat thu được trong Ví dụ 1, như được thể hiện trong bảng 2. Nhiệt độ của các hỗn hợp thu được như vậy cũng được thể hiện trong bảng 2. Hỗn hợp này được làm nguội đến 20°C và chất kết tủa được tạo ra. Trong khi

làm nguội, các mẫu được lấy ra khỏi dung dịch sau mỗi 10 ± 1 độ C. Thành phần của các mẫu và tổng lượng chất kết tủa tạo ra được xác định.

Bảng 2

Loại axit đicarboxylic	Dung dịch magie đicarboxylat	Nồng độ HCl	HCl	T, o
	[g]	[% (g/g)]	[g]	[°C]
Axit adipic	985	37	231	80
Axit fumaric	1107	34,4	36	60
Axit itaconic	960	37	249	60
Axit 2,5- furandicarboxylic	541	37	12	50

Các mẫu được lấy ra khỏi dung dịch (để lấy mẫu, máy khuấy được dừng lại vài giây, và sau khi để lắng tĩnh thể, mẫu được lấy ra khỏi lớp bên trên). Magie và axit dicarboxylic trong dung dịch được phân tích và biểu thị bằng g/g nước. Lượng tinh thể được tạo ra được tính toán là lượng chênh lệch giữa khối lượng dicarboxylic ban đầu và khối lượng dicarboxylic còn lại trong dung dịch.

Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3 - Bảng 6 lần lượt đối với axit adipic, axit fumaric, axit itaconic và axit 2,5 furandicarboxylic.

Bảng 3

Nhiệt độ (°C)	Nồng độ axit adipic trong dung dịch (% khối lượng)	Nồng độ Mg trong dung dịch (% khối lượng)	Lượng chất kết tủa được tạo ra (g)
81	14,2	2,7	0
70	11,5	2,6	37,1
60	6,1	2,7	104,9
51	3,5	2,8	134,8
40	2	2,7	151,3
30	1,2	2,8	160,0
20	0,7	2,8	165,3

Bảng 4

Nhiệt độ (°C)	Nồng độ axit fumaric trong dung dịch (% khối lượng)	Nồng độ Mg trong dung dịch (mg/kg)	Lượng chất kết tủa được tạo ra (g)
60	1,6	3420	0
50	1,1	3450	5,8
39	0,7	3450	10,4
30	0,5	3450	12,6
20	0,5	3470	12,6

Bảng 5

Nhiệt độ (°C)	Nồng độ axit itaconic trong dung dịch (% khối lượng)	Nồng độ Mg trong dung dịch (%[g/g])	Lượng chất kết tủa được tạo ra (g)
60	13,2	2,6	0
50	9,4	2,8	50,7
41	6,0	2,7	92,6
30	4,1	2,8	114,7
20	2,6	2,4	131,5

Bảng 6

Nhiệt độ (°C)	Nồng độ axit 2,5-furandicarboxylic trong dung dịch (%)	Nồng độ Mg (% khối lượng)	Lượng chất kết tủa được tạo ra (g)
84	0,52	3260	6,6
72	0,19	3350	8,4
62	0,38	3330	7,3
53	0,25	2930	8,0
42	0,33	3420	7,6
32	0,14	3340	8,6
22	0,06	1190	9,1

Các số liệu phát hiện được này tương ứng với tổng hiệu suất thu hồi trên 97% đối với axit adipic, 72% đối với axit fumaric, 80% đối với axit itaconic và 96% đối với axit 2,5-furandicarboxylic.

Ví dụ này cho thấy rằng axit adipic, axit fumaric, axit itaconic và axit 2,5-furandicarboxylic có thể thu được một cách có hiệu quả bằng cách sử dụng phương pháp theo sáng chế. Trong khi kết tủa, phần lớn axit dicarboxylic ở

dạng kết tủa, trong khi hầu như toàn bộ ion magie vẫn còn trong dung dịch. Có thể kết luận rằng việc axit hóa bằng HCl và sau đó kết tinh có thể tách được một cách hiệu quả axit đicarboxylic ra khỏi dung dịch magie đicarboxylat.

Ví dụ 3: Kết tủa axit xitric

Trong thử nghiệm thứ nhất với axit xitric, 5g axit xitric được bổ sung vào dung dịch bão hoà chứa $MgCl_2$.

Trong thử nghiệm thứ hai với axit xitric, 15g axit xitric được bổ sung vào dung dịch bão hoà chứa $MgCl_2$.

Trong thử nghiệm thứ ba với axit xitric, 5g magie clorua được bổ sung vào dung dịch bão hoà chứa axit xitric.

Trong thử nghiệm thứ tư với axit xitric, 15g magie clorua được bổ sung vào dung dịch bão hoà chứa axit xitric.

Trong tất cả 4 thử nghiệm, chất kết tủa được tạo ra. Hàm lượng chất kết tủa axit xitric và Mg được phân tích bằng cách sử dụng HPLC. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 7.

Bảng 7

Thử nghiệm	Axit xitric (% khối lượng)	Mg (% khối lượng)	$MgCl_2$ (% khối lượng)*
1	97,4	0,76	2,99
2	92,7	1,18	4,62
3	93,0	0,14	0,56
4	86,9	0,93	3,65

* Lượng $MgCl_2$ được tính toán dựa trên cơ sở nồng độ Mg xác định được.

Thử nghiệm này cho thấy rằng axit xitric có thể được kết tủa từ dung dịch magie clorua.

Ví dụ 4: Điều chế axit succinic

Magie hydroxit (99g) được bổ sung vào dung dịch chứa 200g axit succinic trong 888 g nước ở nhiệt độ trong phòng và được gia nhiệt để hòa tan

hoàn toàn (bằng cách quan sát bằng mắt). 333g dung dịch nước chứa HCl (37% khối lượng% khối lượng) được bổ sung vào dung dịch magie succinat được điều chế như vậy. Nhiệt độ của hỗn hợp thu được như vậy vào lúc đầu là bằng 62°C. Hỗn hợp này được làm nguội đến 20°C và chất kết tủa được tạo ra. Trong khi làm nguội, các mẫu được lấy ra khỏi dung dịch và kết tủa hỗn hợp ở nhiệt độ 62, 52, 40, 31 và 20°C. Thành phần của các mẫu và tổng lượng chất kết tủa được tạo ra được xác định.

Các mẫu được lấy ra khỏi dung dịch (để lấy mẫu, máy khuấy được dừng lại vài giây, và sau khi để lắng tinh thể, mẫu được lấy ra khỏi dịch nổi bề mặt). Magie và axit succinic trong dung dịch được phân tích và biểu thị bằng g/g nước. Lượng tinh thể được tạo ra được tính toán là lượng chênh lệch giữa khối lượng axit succinic ban đầu và khối lượng axit succinic còn lại trong dung dịch.

Các kết quả được thể hiện trong Bảng 8.

Bảng 8

Nhiệt độ (°C)	Nồng độ axit succinic trong dung dịch (% khối lượng)	Nồng độ Mg trong dung dịch (% khối lượng)	Lượng axit succinic được tạo ra (g)
62	13,13	2,71	0
52	8,20	1,82	82
40	5,00	3,15	130
31	3,40	3,20	153
20	2,10	3,19	171

Hơn thế nữa, còn xác định được lượng axit succinic trong 182g chất kết tủa được tạo ra trong bước làm nguội, là 94,4% tương ứng với 172g. Phần còn lại của chất kết tủa chủ yếu chứa nước (4,4%) và magie clorua. Các số liệu phát hiện được này tương ứng với tổng hiệu suất thu hồi của axit succinic trên 85%.

Ví dụ này cho thấy rằng trong quá trình kết tủa, phần lớn axit succinic ở dạng kết tủa, trong khi hầu như toàn bộ ion magie vẫn trong dung dịch. Có thể kết luận rằng việc axit hóa bằng HCl và sau đó kết tinh có thể tách axit succinic ra khỏi dung dịch magie succinat một cách có hiệu quả.

Ví dụ 5: Kết tủa sau khi cô

Dung dịch magie succinat như được điều chế trong Ví dụ 4 được bổ sung dung dịch nước chứa HCl (37% khối lượng), để thu được 500g dung dịch chứa 2,1% khối lượng axit succinic và 12,6% khối lượng $MgCl_2$ (tương ứng với nồng độ $MgCl_2$ bằng 14,8g/100g nước). Sau đó, dung dịch này được cô bằng cách làm bay hơi nước, để thu được 199g dung dịch chứa 5,3% khối lượng axit succinic và 31,7% khối lượng magie clorua (tương ứng với nồng độ $MgCl_2$ bằng 50,2g/100g nước, nồng độ này gần với điểm bão hòa của $MgCl_2$ trong nước, là 55g/100g nước ở nhiệt độ 20°C). Các giá trị ban đầu và cuối cùng của dung dịch này được tóm tắt trong bảng 9.

Bảng 9

	Khối lượng (g)	Nồng độ (% khối lượng)		Tỷ lệ $MgCl_2$ với nước (trên cơ sở ban đầu)
		$MgCl_2$	Succinic	g/100g H_2O
Ban đầu	500	12,6	2,1	14,8
Cuối cùng	199	31,7	5,3	50,2

Sau đó, dung dịch này được làm nguội ở nhiệt độ từ 115°C xuống 20°C. Kết tủa bắt đầu xuất hiện ở 82°C và được tiếp tục đến 20°C. Chất kết tủa được tách ra khỏi dung dịch bằng cách lọc nhờ sử dụng bộ lọc tự chảy tiêu chuẩn. Thành phần của chất kết tủa và dung dịch được thể hiện trong bảng 10.

Bảng 10

	Hàm lượng succinic (%)	Cl^- (% khối lượng)	Mg^{+2} (% khối lượng)	Nước (% khối lượng)
Dung dịch	0,22	25,0	6,6	--

Axit succinic có mặt trong phần dịch lọc được xác định bằng cách sử dụng phương pháp sắc ký lỏng tính năng cao (HPLC) và là 0,22% khối lượng. Giả sử rằng tất cả axit succinic không có mặt trong phần dịch lọc sẽ có mặt

trong chất kết tủa, thì giá trị 0,22% khối lượng này sẽ tương ứng với hiệu suất của axit succinic trong chất kết tủa là hơn 90%.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi axit carboxylic, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a) điều chế magie carboxylat ở dạng hoà tan, dưới dạng một phần của dung dịch nước hoặc huyền phù trong nước, trong đó axit carboxylic tương ứng với carboxylat có độ tan trong nước ở nhiệt độ 20°C bằng 80 g/100 g nước hoặc nhỏ hơn;

b) axit hóa magie carboxylat bằng hydro clorua (HCl), để thu được dung dịch chứa axit carboxylic và magie clorua ($MgCl_2$), trong đó việc axit hóa này bao gồm việc cho magie carboxylat này ở dạng rắn, huyền phù hoặc dung dịch tiếp xúc với dung dịch nước HCl hoặc cho dung dịch magie carboxylat hoặc huyền phù tiếp xúc với khí HCl;

- tùy ý cô dung dịch chứa axit carboxylic và $MgCl_2$; và

c) kết tủa axit carboxylic ra khỏi dung dịch chứa axit carboxylic và $MgCl_2$, để thu được axit carboxylic ở dạng kết tủa và dung dịch $MgCl_2$,

trong đó trong huyền phù trong nước của magie carboxylat được điều chế ở bước a), ít nhất 95% khối lượng magie carboxylat ở dạng hoà tan.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó axit carboxylic có độ tan trong nước ở nhiệt độ 20°C thấp hơn so với độ tan trong nước của $MgCl_2$.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó axit carboxylic có độ tan trong nước ở nhiệt độ 20°C nhỏ hơn 60g/100g nước.

4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó axit carboxylic có độ tan trong nước ở nhiệt độ 20°C nhỏ hơn 30 g/100 g nước.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó axit carboxylic được chọn từ nhóm bao gồm axit adipic, axit itaconic, 2,5-

furandicarboxylic axit, axit fumaric, axit xitric, axit maleic, axit glutaric, axit malonic, axit oxalic và axit béo có nhiều hơn 10 nguyên tử cacbon.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó magie carboxylat được tạo ra ở dạng hoà tan, dưới dạng một phần của dung dịch nước hoặc huyền phù trong nước thu được trong quá trình lên men.

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó dung dịch nước hoặc huyền phù trong nước thu được trong quá trình lên men còn chứa axit carboxylic nêu trên.

8. Phương pháp theo điểm 6 hoặc 7, trong đó magie carboxylat thu được trực tiếp ở dạng hoà tan trong quá trình lên men bằng cách trung hoà axit carboxylic thu được dưới dạng sản phẩm lên men bằng bazơ magie.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 8, trong đó magie carboxylat này được tạo ra ở dạng hoà tan dưới dạng một phần của huyền phù trong nước thu được trong quá trình lên men bằng cách trung hoà axit carboxylic với bazơ magie và trong đó, trong huyền phù trong nước này, ít nhất 99% khối lượng magie carboxylat này ở dạng hoà tan.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 9, trong đó nêu trên huyền phù trong nước được cấu thành bởi magie carboxylat đã được hoà tan và sinh khối không tan.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 6 đến 10, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- điều chế magie carboxylat ở dạng hoà tan, dưới dạng một phần của dung dịch nước hoặc huyền phù trong nước thu được trong quá trình lên men, trong đó axit carboxylic tương ứng với carboxylat có độ tan trong nước ở nhiệt độ 20°C bằng 80 g/100 g nước hoặc nhỏ hơn;

- thu lấy magie carboxylat dạng rắn từ dung dịch hoặc huyền phù này và axit hóa magie carboxylat bằng hydro clorua (HCl), để thu được dung dịch chứa axit carboxylic và magie clorua (MgCl_2); và

- kết tủa axit carboxylic ra khỏi dung dịch chứa axit carboxylic và MgCl_2 , để thu được axit carboxylic ở dạng kết tủa và dung dịch MgCl_2 .

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó magie carboxylat dạng rắn này thu được ở dạng tinh thể và tùy ý được tái hoà tan trong nước để tạo ra dung dịch nước trước khi axit hóa.

13. Phương pháp theo điểm 11, trong đó magie carboxylat dạng rắn này thu được dưới dạng bánh sau khi tách rắn-lỏng.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước cô trung gian nằm giữa bước axit hóa và bước kết tủa, trong đó dung dịch này chứa axit carboxylic và MgCl_2 được cô.

15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó dung dịch này chứa axit carboxylic và MgCl_2 được cô để thu được nồng độ axit carboxylic bằng hoặc tối đa 5 g/L thấp hơn điểm bão hòa của axit carboxylic nêu trên.

16. Phương pháp theo điểm 14, trong đó dung dịch này chứa axit carboxylic và MgCl_2 được cô để thu được nồng độ axit carboxylic bằng hoặc tối đa 10 g/L thấp hơn điểm bão hòa của axit carboxylic nêu trên.

17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13, trong đó việc axit hóa magie carboxylat và kết tủa axit carboxylic được tạo ra như vậy được tiến hành trong một bước.

18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 17, trong đó magie carboxylat được axit hóa bằng dung dịch HCl.

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó dung dịch HCl này chứa ít nhất 5% khối lượng HCl.

20. Phương pháp theo điểm 18, trong đó dung dịch HCl này chứa ít nhất 10% khối lượng HCl.

21. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 20, trong đó dung dịch MgCl_2 hoặc dung dịch MgCl_2 đã được cô đặc được thực hiện bước kết tủa thứ hai để thu hồi ít nhất một phần axit carboxylic còn lại trong dung dịch MgCl_2 được tạo ra ở bước kết tủa thứ nhất.

22. Phương pháp theo điểm 21, trong đó bước kết tủa thứ hai được tiến hành bằng cách làm nguội và/hoặc cô dung dịch MgCl_2 .

23. Phương pháp theo điểm 22, trong đó bước kết tủa thứ hai được tiến hành bằng cách làm nguội dung dịch MgCl_2 từ nhiệt độ ít nhất là 30°C đến nhiệt độ thấp hơn 25°C .

24. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 21 đến 23, trong đó MgCl_2 bổ sung được bổ sung vào dung dịch MgCl_2 trước bước kết tủa thứ hai.

25. Phương pháp theo điểm 5, trong đó:

magie carboxylat này được tạo ra dưới dạng dung dịch nước hoặc huyền phù trong nước chứa ít nhất 10% khối lượng, magie carboxylat, tính theo tổng khối lượng của dung dịch hoặc huyền phù; và

dung dịch chứa axit carboxylic và MgCl_2 chứa ít nhất 5% khối lượng MgCl_2 , tính theo tổng khối lượng của dung dịch chứa axit carboxylic.

26. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 25, trong đó dung dịch nước hoặc huyền phù trong nước chứa từ 10 đến 50% khối lượng, magie carboxylat, tính theo tổng khối lượng của dung dịch hoặc huyền phù.
27. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 25, trong đó dung dịch nước có nồng độ tối đa của magie carboxylat như được xác định bởi độ tan của magie carboxylat này đến nhiệt độ tối đa 75°C.
28. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 25, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước phân huỷ nhiệt dung dịch MgCl_2 ở nhiệt độ ít nhất là 300°C, để phân huỷ MgCl_2 thành magie oxit (MgO) và HCl .
29. Phương pháp theo điểm 28, trong đó HCl thu được ở bước phân huỷ nhiệt được sử dụng trong bước axit hóa nêu trên dưới dạng khí HCl hoặc dưới dạng dung dịch nước HCl , dung dịch này thu được bằng cách hoà tan HCl được tạo ra ở bước phân huỷ nhiệt trong nước.
30. Phương pháp theo điểm 28 hoặc 29, trong đó ít nhất một phần của MgO nêu trên được tái tuần hoàn để sử dụng trong quá trình lên men nêu trên.
31. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 28 đến 30, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước cho ít nhất một phần của MgO nêu trên tiếp xúc với nước, để thu được $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
32. Phương pháp theo điểm 31, trong đó ít nhất một phần của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nêu trên được tái tuần hoàn để sử dụng trong quá trình lên men nêu trên.
33. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 28 đến 32, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

- cho ít nhất một phần của MgO nêu trên tiếp xúc với nước, để thu được $\text{Mg}(\text{OH})_2$; và

- chuyển hóa ít nhất một phần của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nêu trên thành MgCO_3 , mà sau đó được sử dụng làm chất trung hoà trong quá trình lên men nêu trên.

34. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 28 đến 33, trong đó bước phân huỷ nhiệt được tiến hành bằng cách sử dụng lò nung kiểu phun.

35. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 28 đến 34, trong đó bước phân huỷ nhiệt được tiến hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10 bar (10 đến 1000KPa).

36. Phương pháp theo điểm 35, trong đó bước phân huỷ nhiệt được tiến hành ở áp suất khí quyển.

37. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 28 đến 36, trong đó bước phân huỷ nhiệt được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng 300-450°C.

38. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 28 đến 37, trong đó bước phân huỷ nhiệt được tiến hành bằng cách phun dung dịch MgCl_2 để tiếp xúc với dòng khí nóng.