



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

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

(11) 
1-0019390

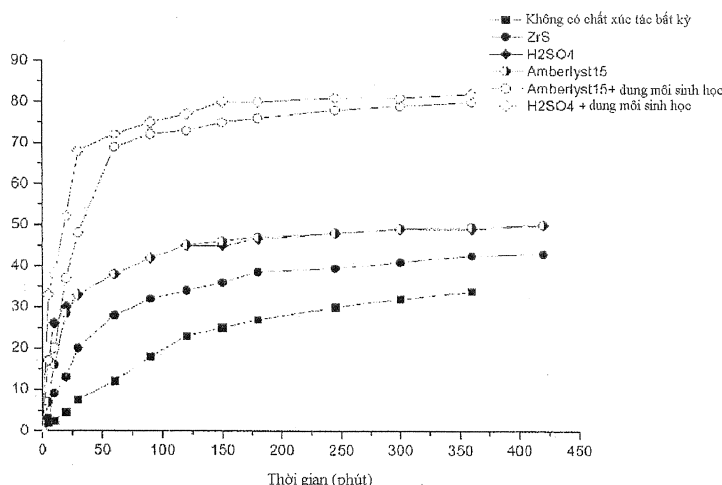
(51)⁷ **C07C 67/08, 67/58**

(13) **B**

- (21) 1-2012-02723 (22) 03.03.2011
(86) PCT/FR2011/050441 03.03.2011 (87) WO2011/107712 09.09.2011
(30) 10 51570 04.03.2010 FR
(45) 25.07.2018 364 (43) 25.07.2013 304
(73) 1. CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) (FR)
3, rue Michel Ange, FR-75016 Paris, France
2. UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1 (FR)
43, boulevard du 11 novembre 1918, F-69100 Villeurbanne, France
3. VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP VIỆT NAM (VN)
Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội.
(72) ESSAYEM, Nadine (FR), SAPALY, Gilbert (FR), VU, Thi Thu Ha (VN), NGUYEN,
Thi Thu Trang (VN), NGUYEN, Thi Thuy Ha (VN)
(74) Văn phòng luật sư Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) **PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ HỖN HỢP CHỨA DUNG MÔI SINH HỌC BẰNG CÁCH ESTE HÓA**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế hỗn hợp chứa ít nhất một este của axit có nguồn gốc từ sinh khối và dung môi sinh học hữu cơ. Phương pháp này bao gồm bước tiến hành phản ứng este hóa giữa ít nhất một axit có nguồn gốc từ sinh khối và ít nhất một rượu, với sự có mặt của chất xúc tác axit và dung môi sinh học hữu cơ, dung môi sinh học hữu cơ này là chọn lọc với este hoặc các este được tạo ra từ axit hoặc các axit ban đầu và không trộn lẫn với dung dịch chứa rượu và axit có nguồn gốc từ sinh khối.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế hỗn hợp chứa dung môi sinh học, bằng cách este hóa theo một bước các axit có nguồn gốc từ sinh khối. Sáng chế còn đề cập đến hỗn hợp chứa dung môi sinh học thu được từ đó. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp làm tăng giá trị của axit carboxylic có nguồn gốc từ sinh khối, tốt hơn là các axit lên men.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Dung môi là nhóm chất được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kinh tế với nhiều vai trò khác nhau. Chúng là chất lỏng có khả năng hoà tan, pha loãng hoặc tách chiết các hợp chất khác mà không gây ra các biến đổi hóa học. Tuy nhiên, các dung môi truyền thống là các hợp chất hữu cơ phổ biến dễ bay hơi, có hại đối với sức khỏe và môi trường. Ngày nay, các quy định về bảo vệ môi trường kêu gọi việc sử dụng các dung môi thay thế, đặc biệt là trong ngành công nghiệp. Trong tình hình này, các dung môi mới được gọi là các dung môi sinh học, có nguồn gốc từ các nguyên liệu thô có thể tái tạo được, không độc và dễ phân huỷ sinh học, đã có mặt trên thị trường. Chúng có ưu điểm một mặt là thay thế nguồn nguyên liệu hóa thạch, đặc biệt là nguồn tài nguyên dầu mỏ và mặt khác là tác động tích cực đến môi trường.

Dung môi sinh học chủ yếu được dùng trong các chế phẩm làm sạch, các sản phẩm thực vật tăng cường sức khỏe, mực in, sơn, vecni hoặc chất kết dính bitum là các este của các axit hữu cơ lên men, chẳng hạn etyl lactat, este của axit béo, etanol, các dẫn xuất terpen, glyxerol hoặc các dẫn xuất của đường. Trong các hợp chất có nguồn gốc sinh học này, etyl lactat và este của axit béo đã được biết là có các đặc tính dung môi, được sử dụng dưới dạng đơn chất hoặc hỗn hợp. Theo US 6,284,720, hỗn hợp chứa dung môi sinh học đặc biệt được biết là chứa este có 1-4 nguyên tử cacbon của axit lactic, tốt hơn là etyl lactat, với lượng từ 40% đến 70% khối lượng và este có 16-20 nguyên tử cacbon của axit béo có 1-4 nguyên tử cacbon có điểm nóng chảy dưới -10°C , tốt hơn là este etyl, với lượng từ 1% đến 30% khối lượng (có ưu điểm là 100% có nguồn gốc sinh học, etanol được tạo ra bằng cách lên men đường trong khi đó methanol có nguồn gốc từ dầu mỏ) hoặc este metyl của các axit béo từ dầu thực vật. Hỗn hợp này có thể còn chứa các chất phụ gia, chất hoạt động

bề mặt, v.v. Theo US 6,191,087, hỗn hợp dung môi sinh học cũng được biết là chứa este có 16-20 nguyên tử cacbon của axit béo có điểm nóng chảy dưới -10°C với lượng từ 10% đến 60% khối lượng, este có 1-4 nguyên tử cacbon của axit lactic với lượng từ 20% đến 75% khối lượng, chất hoạt động bề mặt với lượng từ 0% đến 20% khối lượng, chất làm đặc với lượng từ 0% đến 20% khối lượng và dung môi hữu cơ với lượng từ 0 đến 50% khối lượng. Công bố của Datta và các đồng tác giả (Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006, 81, 1119-1129) mô tả các ứng dụng khác nhau của axit lactic và các dẫn xuất của nó, đặc biệt là việc sử dụng etyl lactat trong hỗn hợp chứa dung môi sinh học.

Hỗn hợp chứa dung môi sinh học được điều chế bằng cách trộn etyl lactat với este của axit béo mong muốn. Etyl lactat được tạo ra bằng cách este hóa axit lactic với etanol. Tuy nhiên, vấn đề chủ yếu của phản ứng này là nó là phản ứng cân bằng. Do đó, cần phải chuyển dịch cân bằng để thu được hiệu suất thích hợp. Điều này đặc biệt có thể thực hiện được bằng cách sử dụng etanol với lượng dư hoặc bằng cách liên tục loại nước được tạo ra trong suốt quá trình phản ứng. Các giải pháp hiện được đưa ra để giải quyết vấn đề chủ yếu này xuất phát từ sự tăng đáng kể giá thành của etyl lactat. Một vấn đề khác là sự polyme hóa ở mức thấp của axit lactic trong quá trình phản ứng.

Nhiều nghiên cứu đã được tiến hành để tìm cách giải quyết các vấn đề này và cải thiện hiệu suất tạo ra etyl lactat. GB 1,282,926 bộc lộ phương pháp tách các axit bao gồm việc este hóa các axit, tách các este thu được và thu lại axit tương ứng. Phương pháp được mô tả này bao gồm các bước sau: trộn dung dịch nước chứa axit lactic với rượu trộn lẫn được với nước; chiết dung dịch thu được bằng cách đun nóng ở mức độ vừa phải với dung môi hữu cơ không trộn lẫn được với nước; chuyển hóa axit lactic được chứa trong pha nước thành este của axit lactic, este này chuyển sang pha hữu cơ; sau đó, cất pha hữu cơ này để thu dung môi không trộn lẫn; sau đó, cất cạn để thu este của axit lactic ở dạng tinh khiết rồi chuyển thành axit. Bằng phương pháp này có thể chiết este được tạo ra từ pha nước, làm chuyển dịch cân bằng về phía tạo ra este. Tuy nhiên, các dung môi được sử dụng là các dung môi hữu cơ phi sinh học và một số trong số chúng có tính độc (benzen, clorofom, v.v.).

US 1,651,666 bộc lộ phương pháp điều chế este bằng phản ứng giữa hỗn hợp chứa rượu, axit và dung môi của este tương ứng. Tuy nhiên, dung môi của este này là dầu có nguồn gốc từ dầu mỏ có điểm sôi cao. Bằng phương pháp này, không thể thu được hỗn hợp dung môi sinh học chứa các este theo một bước.

US 2005/0143599 cũng bộc lộ việc sử dụng dung môi có nguồn gốc từ dầu mỏ để este hóa và chiết axit được pha loãng trong nước. Phương pháp này đặc biệt nhằm mục đích tách các axit và không cho phép điều chế dung môi sinh học chứa các este theo một bước.

US 5,723,639 bộc lộ phương pháp điều chế etyl lactat bằng cách cho amoni lactat phản ứng với etanol, sau đó cho dung dịch thu được đi qua màng bốc hơi thẩm thấu. Màng bốc hơi thẩm thấu này có khả năng cho nước và amoniac được tạo ra đi qua nhưng không cho rượu và este được tạo ra đi qua. Do đó, nó liên tục chiết nước ra. Công bố của Budd và các đồng tác giả (Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 1863-1867) cũng mô tả việc sử dụng màng bốc hơi thẩm thấu cho phản ứng este hóa giữa axit lactic và etanol. Tuy nhiên, các màng này tương đối dễ hỏng và có giá thành cao. Do đó, phương pháp điều chế etyl lactat bằng phương pháp này không kinh tế lắm.

WO 2004/052826 bộc lộ phương pháp điều chế etyl lactat bằng cách este hóa axit lactic và etanol. Phương pháp này dựa trên sự tồn tại của hỗn hợp đồng sôi nước/etanol. Trong quy trình này, hỗn hợp khí nước-etanol được chiết liên tục, phần chiết được loại nước và cho phép thu hồi dòng etanol mà có thể được quay vòng. Một lần nữa, phương pháp này đòi hỏi phải có thêm thiết bị và việc xử lý để chuyển dịch cân bằng, làm tăng chi phí sản xuất etyl lactat.

Cuối cùng, WO 01/47860 bộc lộ phương pháp sản xuất etyl lactat theo hai bước. Bước thứ nhất là sự chuyển hóa, kết hợp loại nước, hỗn hợp chứa axit lactic thành hỗn hợp oligome của axit lactic. Bước thứ nhất này cho phép sự loại nước mà có thể được tạo ra. Bước thứ hai là quá trình este hóa tất cả hoặc một phần axit lactic được chứa, thành dạng monome, dime, oligome hoặc polyme, bằng chất xúc tác chuyển hóa este. Phương pháp này có hạn chế là phải thực hiện theo hai bước, làm tăng thời gian phản ứng cũng như chi phí của phương pháp này.

Tóm lại, từ khi nộp đơn patent GB 1,282,926, các phương pháp tổng hợp etyl lactat bằng cách este hóa đã trở nên ngày càng phức tạp, dẫn đến phương pháp gồm hai bước hoặc phương pháp có sử dụng thêm thiết bị hoặc thậm chí thiết bị chính xác và đắt tiền (màng bốc hơi thẩm thấu).

Hỗn hợp chứa dung môi sinh học bao gồm etyl lactat được điều chế theo 2 bước, bước thứ nhất là tạo ra etyl lactat và bước thứ hai là trộn lactat này với các dung môi sinh học. Phương pháp gồm hai bước này về cơ bản làm tăng giá thành của hỗn hợp cuối, ngoài ra còn đòi hỏi bước bổ sung, đặc biệt là tinh chế etyl lactat.

Do đó, cần phải tìm ra phương pháp điều chế dung môi sinh học trên cơ sở etyl lactat cạnh tranh hơn cả về mặt chất thải môi trường và về mặt chi phí, và đặc biệt là cần tìm ra phương pháp tổng hợp hỗn hợp chứa dung môi sinh học chỉ trong một bước.

Mục đích cũng là tìm kiếm phương pháp có thể dùng được cho các axit khác có nguồn gốc từ sinh khối.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp điều chế hỗn hợp chứa dung môi sinh học theo một bước từ các axit hữu cơ có nguồn gốc từ sinh khối, có khả năng khắc phục được các nhược điểm nêu trên, và đặc biệt không đòi hỏi việc sử dụng rượu với lượng dư hay việc chiết liên tục nước được tạo ra.

Một mục đích khác của sáng chế là đề xuất phương pháp làm tăng giá trị của sinh khối, và đặc biệt cho các axit có nguồn gốc từ sinh khối, ví dụ, được tạo ra trong quá trình lên men, trong hỗn hợp chứa dung môi sinh học.

Các mục đích khác sẽ được đề cập trong phần mô tả.

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế hỗn hợp chứa ít nhất một este của axit có nguồn gốc từ sinh khối và ít nhất một dung môi sinh học hữu cơ, phương pháp này bao gồm bước tiến hành phản ứng este hóa giữa ít nhất một axit có nguồn gốc từ sinh khối và ít nhất một rượu, với sự có mặt của chất xúc tác axit và dung môi sinh học hữu cơ, dung môi sinh học hữu cơ này là chọn lọc với este được tạo ra từ axit ban đầu và đặc biệt là không trộn lẫn với dung dịch chứa rượu và axit có nguồn gốc từ sinh khối.

Do đó, hỗn hợp thu được bằng phương pháp theo sáng chế chứa ít nhất một axit có nguồn gốc từ sinh khối, ít nhất một rượu và một dung môi sinh học hữu cơ, axit và rượu này phản ứng để tạo ra este, este này sẽ được hoà tan trong dung môi sinh học hữu cơ. Bằng cách tách hai pha, một pha là hỗn hợp axit/rượu, pha kia là hỗn hợp dung môi sinh học hữu cơ/este, có thể thu được hỗn hợp dung môi sinh học hữu cơ/este tương ứng với hỗn hợp theo sáng chế.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Fig. 1 thể hiện hiệu suất tạo ra etyl lactat theo thời gian bằng phản ứng este hóa giữa axit lactic và etanol, mà không có chất xúc tác hoặc dung môi sinh học bất kỳ (a), với sự có mặt của ziricon oxit được sulfat hóa làm chất xúc tác và không có dung môi sinh học bất kỳ (b), với sự có mặt của axit sulfuric làm chất xúc tác và

không có dung môi sinh học bất kỳ (c), với sự có mặt của Amberlyst-15® làm chất xúc tác và không có dung môi sinh học bất kỳ (d), với sự có mặt của Amberlyst-15® làm chất xúc tác và dung môi sinh học (e), với sự có mặt của axit sulfuric làm chất xúc tác và dung môi sinh học (f).

Mô tả chi tiết sáng chế

Sinh khối là toàn bộ nguyên liệu hữu cơ (hydrat cacbon) có nguồn gốc thực vật hoặc động vật, cũng như sản phẩm hoặc dòng chất lỏng có nguồn gốc từ sự chuyển hóa cơ học, nhiệt hóa học, enzym của nó hoặc từ các phương pháp lên men cũng như từ các hỗn hợp của chúng.

Các axit có thể có nguồn gốc từ sinh khối qua các quá trình lên men (đặc biệt của đường), ví dụ, các axit lactic, citric, succinic, levulinic hoặc bằng cách ép sinh khối, ví dụ, axit aconitic có nguồn gốc từ việc ép cây mía.

Trước khi tiến hành phương pháp theo sáng chế, các axit có thể được tách khỏi sinh khối bằng các phương pháp đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này.

Các axit này có thể được dùng dưới dạng tinh chế hoặc không được tinh chế. Do đó, các axit này, đặc biệt là axit không được tinh chế, có thể còn chứa nước, với lượng tùy thuộc vào quy trình tạo ra chúng.

Các rượu cũng có thể được dùng dưới dạng tinh chế hoặc không được tinh chế. Do đó, các rượu này có thể còn chứa nước, với lượng tùy thuộc vào quy trình tạo ra chúng.

Trong phương pháp theo sáng chế, “dung môi sinh học hữu cơ chọn lọc với este hoặc các este được tạo ra từ axit hoặc các axit ban đầu” có nghĩa là dung môi sinh học hữu cơ có thể hòa tan este hoặc các este này và không tan trong hỗn hợp rượu/axit. Dung môi sinh học không tan trong hỗn hợp rượu/axit như vậy sẽ tạo ra môi trường hai pha. Este hoặc các este được tạo ra tan trong dung môi sinh học hữu cơ tốt hơn nhiều so với trong hỗn hợp rượu/axit, nhờ vậy có thể chiết (các) este này vào dung môi sinh học. Este được tạo ra có độ hòa tan trong dung môi sinh học hữu cơ lớn hơn so với trong hỗn hợp rượu/axit ban đầu.

Môi trường hai pha cho phép hòa tan và chiết một cách thuận lợi (các) este này bằng cách chuyển pha.

Độ hòa tan của este hoặc của các este được tạo ra trong dung môi sinh học lớn hơn so với trong hỗn hợp rượu/axit cho phép dịch chuyển sự cân bằng và thu gom pha hữu cơ đủ giàu este sao cho không cần quay vòng hoặc tái xử lý pha nước.

Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, với trình độ hiểu biết chung, có thể xác định được dung môi sinh học có tính không hòa tan trong hỗn hợp axit và rượu đủ để sử dụng trong phương pháp theo sáng chế này. Do đó, tất cả các dung môi sinh học không tan trong dung dịch chứa rượu và axit có nguồn gốc từ sinh khối, tạo ra môi trường phản ứng hai pha và có khả năng hoà tan este hoặc các este được tạo ra bởi phản ứng giữa axit và rượu này, có thể được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế này.

Hỗn hợp hai pha sẽ tạo ra giữa một bên là {rượu + axit có nguồn gốc từ sinh khối} và bên kia là dung môi sinh học hữu cơ. Không bị ràng buộc bởi lý thuyết bất kỳ, dường như là rượu và axit phản ứng để tạo ra este, este này sẽ được hoà tan trong dung môi sinh học hữu cơ ngay khi nó được tạo ra. Sự hoà tan của este mới được tạo ra này làm dịch chuyển phản ứng theo hướng tạo ra este, từ đó cho phép làm tăng hiệu suất tạo este.

Bản chất hai pha của hỗn hợp phản ứng này cũng có lợi do nó cho phép tách các pha nếu cần, ví dụ, bằng các phương pháp đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này, chẳng hạn bằng cách lắng gạn và/hoặc bằng cách bổ sung nước vào môi trường để loại các axit và rượu dư, và có thể thu được chế phẩm chứa dung môi sinh học dưới dạng hỗn hợp của (các) este được tạo ra và dung môi sinh học hữu cơ. Chế phẩm này có thể được sử dụng trực tiếp mà không cần bước xử lý bổ sung bất kỳ, đặc biệt là bước tinh chế.

Hỗn hợp rượu/axit cũng có thể bao gồm nước.

Theo một phương án, dung môi sinh học hữu cơ không phải là axit pelargonic.

Theo phương pháp theo sáng chế, các dung môi sinh học hữu cơ mà có thể được sử dụng được chọn từ este của axit béo có nguồn gốc tự nhiên và ete glyxerol alkyl, dưới dạng đơn chất hoặc hỗn hợp.

Các este của axit béo có nghĩa là este béo có mạch cacbon chứa 4 đến 28 nguyên tử cacbon. Tốt hơn nếu các axit béo này được chọn từ các este béo có mạch cacbon chứa 12 đến 22 nguyên tử cacbon.

Chúng có thể được điều chế bằng các phương pháp đã biết, ví dụ, chuyển hóa este từ các chất béo có nguồn gốc thực vật hoặc động vật bằng metanol hoặc etanol (các phương pháp thông thường để tổng hợp dầu diesel sinh học).

Theo phương pháp theo sáng chế, este của axit béo có nguồn gốc tự nhiên tốt hơn là các este được tạo ra bằng cách chuyển hóa este bằng etanol hoặc metanol của dầu thực vật hoặc chất béo động vật, tốt hơn là các este etyl và metyl của axit béo,

dưới dạng đơn chất hoặc hỗn hợp, đặc biệt là este metyl hoặc etyl của axit béo có 12-22 nguyên tử cacbon.

Theo phương pháp theo sáng chế, este của axit béo tốt hơn là được chọn từ este metyl hoặc etyl của dầu hạt cải, dầu cọ, dầu mè, dầu oliu, dầu vừng, dầu lạc, dầu ngô, dầu cây anh túc, dầu rum, dầu đậu tương, dầu hướng dương, dầu thực vật hoặc chất béo động vật đã sử dụng, dưới dạng đơn chất hoặc hỗn hợp.

Theo sáng chế, ete glyxerol là ete của glyxerol có mạch béo. Tốt hơn là, các ete glyxerol được chọn từ các ete mono-, di- hoặc tri-alkyl glyxerol, với mạch alkyl, tốt hơn là mạch alkyl no hoặc không no có 12-22 nguyên tử cacbon, dưới dạng đơn chất hoặc hỗn hợp.

Mạch alkyl không no có nghĩa là mạch alkyl không bão hòa hoàn toàn hoặc một phần.

Lượng dung môi sinh học hữu cơ được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế phải đủ để cho phép hòa tan/chiết được (các) este được tạo ra.

Đặc tính của hỗn hợp dung môi sinh học, thu được hoặc có thể thu được, bằng phương pháp theo sáng chế, phụ thuộc vào tỷ lệ của các thành phần khác nhau của nó. Do đó, lượng dung môi sinh học hữu cơ được xác định theo các đặc tính mong muốn của hỗn hợp.

Tốt hơn là tỷ lệ khối lượng hỗn hợp dung môi sinh học hữu cơ/{rượu+axit có nguồn gốc từ sinh khối} là lớn hơn hoặc bằng 1:1.

Tốt hơn là axit từ sinh khối là axit từ quá trình lên men sinh khối.

Theo phương pháp theo sáng chế, axit carboxylic (mono-axit, điaxit hoặc triaxit) có nguồn gốc từ sinh khối (tốt hơn là thu được qua con đường lên men) được chọn từ axit lactic, axit levulinic, axit behenic, axit gadoleic, axit succinic, axit adipic, axit glutaric, axit xitric, axit aconitic, axit itaconic, dưới dạng đơn chất hoặc hỗn hợp.

Phương pháp theo sáng chế có thể được thực hiện dưới tác dụng của chất xúc tác axit đồng thể hoặc dị thể.

Theo một phương án, chất xúc tác là chất xúc tác axit đồng thể. Theo một phương án cụ thể, chất xúc tác axit đồng thể được chọn từ các axit vô cơ mạnh, tốt hơn là axit sulphuric, axit metan-sulfonic, axit triflic, axit triflometan-sulfonic, axit clohydric, dưới dạng đơn chất hoặc hỗn hợp.

Các axit mạnh có nghĩa là các axit đồng thể hoặc dị thể được đặc trưng bởi độ axit Hammett - $H_o > 3$.

Theo một phương án, chất xúc tác là chất xúc tác axit dị thể.

Theo một phương án, chất xúc tác axit dị thể được chọn từ nhóm gồm các nhựa trao đổi ion axit, tốt hơn là nhựa trao đổi ion sulfonic, đặc biệt là nhựa mà nền là copolyme có liên kết ngang lớn giữa styren và divinylbenzen, có khả năng mang các nhóm chức khác nhau (Amberlyst® 15, 35... do Rohm & Hass đưa ra thị trường). Trong các phương pháp này, cũng có thể sử dụng nhựa trao đổi ion được perflo hóa loại Nafion® do du Pont de Nemours đưa ra thị trường.

Theo một phương án khác, chất xúc tác được chọn từ nhóm gồm các chất dị thể axit gắn trên than, tốt hơn là các chất dị thể axit có cấu trúc Keggin $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$; các muối axit kiềm của các chất dị thể axit này tốt hơn là có công thức $AxH_3-xPM_{12}O_{40}$ với $A = Cs^+, K^+, Rb^+, NH_4^+$ và $M=W$ hoặc Mo ; hoặc có công thức $AxH_4-xSiM_{12}O_{40}$ với $A = Cs^+, K^+, Rb^+, NH_4^+$ và $M=W$ hoặc Mo ; các chất xúc tác trên nền than được sulfon hóa; các chất xúc tác trên nền oxit (ziricon, titan, nhôm, niobi oxit) được biến đổi bởi các oxoanion (sulfat, tungstat, phosphat...); các chất xúc tác loại zeolit axit (H-Beta, H-ZSM5...), silic oxit-alumin hoặc các oxit được trộn axit khác, đất sét cation.

Tốt hơn là chất xúc tác được chọn từ nhóm gồm các chất dị thể axit gắn trên than, tốt hơn là các chất dị thể axit có cấu trúc Keggin $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$; các muối axit kiềm của các chất dị thể axit này tốt hơn là có công thức $AxH_3-xPM_{12}O_{40}$ với $A = Cs^+, K^+, Rb^+, NH_4^+$ và $M=W$ hoặc Mo ; hoặc có công thức $AxH_4-xSiM_{12}O_{40}$ với $A = Cs^+, K^+, Rb^+, NH_4^+$ và $M=W$ hoặc Mo ; các chất xúc tác trên nền than được sulfon hóa; các chất xúc tác trên nền oxit (ziricon, titan, nhôm, niobi oxit) được biến đổi bởi các oxoanion (sulfat, tungstat, phosphat...); các chất xúc tác loại zeolit axit (H-Beta, H-ZSM5...).

Một trong các ưu điểm chủ yếu của việc sử dụng các chất xúc tác axit dị thể là có thể loại bỏ chúng một cách dễ dàng và nhanh chóng khỏi môi trường phản ứng. Thực vậy, việc lọc đơn giản là đủ để loại bỏ các chất xúc tác này khỏi sản phẩm thu được.

Chất xúc tác, đồng thể hoặc dị thể, có mặt với lượng vừa đủ, đặc biệt là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% khối lượng tính theo axit hoặc hỗn hợp các axit có nguồn gốc từ sinh khối, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% khối lượng, tốt hơn nữa là 1% khối lượng.

Tốt hơn là rượu được chọn từ etanol, metanol, propanol, butanol, dưới dạng đơn chất hoặc hỗn hợp.

Dễ thấy rằng không có giới hạn trên đối với lượng rượu được sử dụng trong phương pháp này. Thực vậy, lượng rượu càng lớn thì khả năng phản ứng càng lớn

và do đó, hiệu suất este càng lớn. Tuy nhiên, hỗn hợp dung môi sinh học cuối chỉ có thể chứa một lượng nhỏ rượu, vì nếu lượng này quá lớn thì nó có thể làm thay đổi các đặc tính của hỗn hợp. Do đó, các đặc tính mong muốn của hỗn hợp dung môi sinh học cuối có thể đòi hỏi phải giới hạn lượng rượu được sử dụng.

Theo một phương án, tỷ lệ rượu/axit có lợi nằm trong khoảng từ 1 đến 5, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 5, ví dụ, tỷ lệ này bằng 3.

Phương pháp theo sáng chế có thể được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau. Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ mà ở đó phản ứng được thực hiện, do đó, nhiệt độ càng thấp thì phản ứng càng chậm. Ngược lại, việc tăng nhiệt độ cho phép làm tăng tốc độ phản ứng.

Nhiệt độ để thực hiện phương pháp theo sáng chế, không kể những yếu tố khác, phụ thuộc vào bản chất của các hợp chất được đưa vào và đặc biệt là độ ổn định nhiệt của chúng. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ xác định được nhiệt độ tối ưu để thực hiện phương pháp này.

Tốt hơn là phương pháp này được thực hiện ở nhiệt độ sôi của hỗn hợp phản ứng, vì ở nhiệt độ này có sự tương quan tốt giữa tốc độ phản ứng và các điều kiện phản ứng. Tuy nhiên, như đã nêu trên, phương pháp này có thể được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn, vì vậy, làm giảm tốc độ phản ứng. Phương pháp này cũng có thể được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của hỗn hợp nhưng phải thấp hơn nhiệt độ ổn định giới hạn của chất xúc tác.

Ví dụ, khi chất xúc tác là chất xúc tác đồng thể, thì nhiệt độ này có thể nằm trong khoảng từ 40°C đến 200°C.

Ví dụ, khi chất xúc tác là chất xúc tác dị thể, thì nhiệt độ này có thể nằm trong khoảng từ 40°C đến nhiệt độ ổn định tối đa của chất xúc tác.

Đối với Amberlyst[®], nhiệt độ ổn định tối đa là khoảng 130°C.

Ví dụ, đối với các chất dị đa axit gắn trên than, nhiệt độ này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 40°C đến 300°C.

Tương tự, phương pháp này có thể được thực hiện ở khoảng áp suất khác nhau.

Theo một phương án, phương pháp này được thực hiện ở áp suất khí quyển, ở áp suất giảm hoặc ở áp suất tự sinh của môi trường. Tốt hơn là phương pháp này được thực hiện ở áp suất khí quyển.

Theo một phương án theo sáng chế, phương pháp này còn bao gồm bước thu gom hỗn hợp dung môi sinh học được tạo ra. Theo một phương án, bước thu gom này là lắng gạn.

Theo một phương án theo sáng chế, phương pháp này còn bao gồm bước loại chất xúc tác. Bước loại chất xúc tác này có thể được thực hiện bằng các phương pháp bất kỳ đã biết đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này. Trong trường hợp chất xúc tác axit dị thể, việc loại chất xúc tác có thể đạt được bằng cách lọc đơn giản.

Sáng chế cũng đề cập đến hỗn hợp dung môi sinh học thu được bằng phương pháp theo sáng chế.

Một cách thuận lợi, hỗn hợp thu được hoặc có thể thu được bằng phương pháp theo sáng chế đặc biệt có thể được sử dụng làm các sản phẩm để làm sạch mực in, để tẩy nhòe các bộ phận kim loại, làm dung môi cho sơn móng tay chân, sản phẩm làm sạch các lớp phủ, dung môi cho sơn, giống như các dung môi trong chế phẩm mực in, chế phẩm thuốc trừ loài gây hại và chất bảo vệ thực vật, sản phẩm làm sạch dùng trong gia đình hoặc công nghiệp, trong các sản phẩm mỹ phẩm, các chất kết dính bitum, chế phẩm chứa este “làm khô”.

Sáng chế còn đề cập đến phương pháp làm tăng giá trị của các axit carboxylic có nguồn gốc từ sinh khối bằng cách este hóa bằng phương pháp theo sáng chế để điều chế các hỗn hợp dung môi sinh học.

Các ví dụ dưới đây sẽ minh họa phương pháp theo sáng chế và các ưu điểm của nó. Phần dưới đây được đưa ra để minh họa mà không giới hạn phạm vi của sáng chế.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ so sánh

Các ví dụ này được thực hiện với axit lactic với sự có mặt của etanol. Các thử nghiệm này được thực hiện với các chất xúc tác khác nhau hoặc khi không có chất xúc tác bất kỳ hoặc khi không có dung môi sinh học hữu cơ bất kỳ.

Ví dụ a: Phương pháp được thực hiện khi không có chất xúc tác bất kỳ và không có dung môi sinh học hữu cơ bất kỳ

Việc tổng hợp etyl lactat được thực hiện trong bình Pyrex[®] được trang bị bộ phận ngưng tụ.

Lượng các chất phản ứng sau được đưa vào bình phản ứng: 66,7g etanol, 39,1g axit lactic (LA) (tỷ lệ mol EtOH/LA = 3,3). Môi trường phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ. Môi trường phản ứng được điều chỉnh đến nhiệt độ phản ứng bằng bể dầu 80°C ổn định. Quá trình phản ứng được theo dõi bằng cách lấy mẫu.

Hiệu suất mol của etyl lactat được xác định bằng cách phân tích sắc ký khí (gas chromatography - GC).

Hiệu suất tạo ra etyl lactat theo thời gian phản ứng được minh họa trên Fig. 1, đường cong a.

Ví dụ b: Phương pháp được thực hiện với sự có mặt của ziricon oxit được sulfat hóa làm chất xúc tác và không có dung môi sinh học hữu cơ bất kỳ

Việc tổng hợp etyl lactat được thực hiện trong bình Pyrex[®] được trang bị bộ phận ngưng tụ.

Lượng các chất phản ứng sau được đưa vào bình phản ứng: 66,7g etanol, 39,1g axit lactic (tỷ lệ mol EtOH/LA = 3,3). Bổ sung 1,2g ziricon oxit được sulfat hóa (0,75 mmol H⁺), được loại nước trước một đêm trong lò ở nhiệt độ 110°C, vào các chất phản ứng. Môi trường phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ. Môi trường phản ứng được điều chỉnh đến nhiệt độ phản ứng bằng bể dầu 80°C ổn định. Quá trình phản ứng được theo dõi bằng cách lấy mẫu. Hiệu suất mol của etyl lactat được xác định bằng cách phân tích GC.

Hiệu suất tạo ra etyl lactat theo thời gian phản ứng được minh họa trên Fig. 1, đường cong b.

Ví dụ c: Phương pháp được thực hiện với sự có mặt của axit sulfuric làm chất xúc tác và không có dung môi sinh học hữu cơ bất kỳ

Việc tổng hợp etyl lactat được thực hiện trong bình Pyrex[®] được trang bị bộ phận ngưng tụ.

Lượng các chất phản ứng sau được đưa vào bình phản ứng: 66,7g etanol, 39,1g axit lactic (tỷ lệ mol EtOH/LA = 3,3). Bổ sung 0,33g axit sulfuric 96% (6,46 mmol H⁺) vào các chất phản ứng. Môi trường phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ. Môi trường phản ứng được điều chỉnh đến nhiệt độ phản ứng bằng bể dầu 80°C ổn định. Quá trình phản ứng được theo dõi bằng cách lấy mẫu. Hiệu suất mol của etyl lactat được xác định bằng cách phân tích GC.

Hiệu suất tạo ra etyl lactat theo thời gian phản ứng được minh họa trên Fig. 1, đường cong c.

Ví dụ d: Phương pháp được thực hiện với sự có mặt của Amberlyst-15[®] làm chất xúc tác và không có dung môi sinh học hữu cơ bất kỳ

Việc tổng hợp etyl lactat được thực hiện trong bình Pyrex[®] được trang bị bộ phận ngưng tụ.

Lượng các chất phản ứng sau được đưa vào bình phản ứng: 66,7g etanol, 39,1g axit lactic (tỷ lệ mol EtOH/LA = 3,3). Bổ sung 1,4g Amberlyst-15[®] (6,6 mmol H⁺), được loại nước trước một đêm trong lò ở nhiệt độ 110°C, vào các chất phản ứng. Môi trường phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ. Môi trường phản ứng được điều chỉnh đến nhiệt độ phản ứng bằng bể dầu 80°C ổn định. Quá trình phản ứng được theo dõi bằng cách lấy mẫu. Hiệu suất mol của etyl lactat được xác định bằng cách phân tích GC.

Hiệu suất tạo ra etyl lactat theo thời gian phản ứng được minh họa trên Fig. 1, đường cong d.

Các phương pháp làm ví dụ theo sáng chế

Các ví dụ dưới đây được thực hiện với axit lactic và etanol với sự có mặt của dung môi sinh học, theo sáng chế.

Ví dụ d': Điều chế dung môi sinh học: este metyl của dầu hạt cải

Các chất phản ứng sau được trộn trong bình Pyrex[®]: 330g dầu hạt cải, 120g MeOH, 3g KOH. Việc khuấy được duy trì bằng bộ phận khuấy cơ học. Bình có trang bị bộ phận ngưng tụ, được đặt trong bể dầu 80°C ổn định. Phản ứng được làm ngừng sau 2 giờ 30 phút, este metyl được tách khỏi glyxerol bằng cách lắng gạn. Thực hiện phân tích GC đối với pha este metyl để kiểm tra xem có chuyển hóa hoàn toàn không.

Ví dụ e: Phương pháp được thực hiện với sự có mặt của Amberlyst-15[®] làm chất xúc tác và dung môi sinh học hữu cơ

Việc tổng hợp etyl lactat được thực hiện trong bình Pyrex[®] được trang bị bộ phận ngưng tụ.

Lượng các chất phản ứng sau được đưa vào bình phản ứng: 66,7g etanol, 39,1g axit lactic (EtOH/LA = 3,3). Đưa 34g este metyl dầu hạt cải thu được theo ví dụ d' (dung môi sinh học) vào bình. Trong bình Pyrex[®], bổ sung 1,4g Amberlyst-15[®] (6,6 mmol H⁺), được loại nước trước một đêm trong lò ở nhiệt độ 110°C, vào các chất phản ứng. Môi trường phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ. Môi trường phản ứng được điều chỉnh đến nhiệt độ phản ứng bằng bể dầu 80°C ổn định.

Quá trình phản ứng được theo dõi bằng cách lấy mẫu. Hiệu suất mol của etyl lactat được xác định bằng cách phân tích GC.

Hiệu suất tạo ra etyl lactat theo thời gian phản ứng được minh họa trên Fig. 1, đường cong e.

Ví dụ f: Phương pháp được thực hiện với sự có mặt của axit sulfuric làm chất xúc tác và dung môi sinh học hữu cơ

Việc tổng hợp etyl lactat được thực hiện trong bình Pyrex[®] được trang bị bộ phận ngưng tụ.

Lượng các chất phản ứng sau được đưa vào bình phản ứng: 66,7g etanol, 39,1g axit lactic (tỷ lệ mol EtOH/LA = 3,3). Đưa 34g este metyl dầu hạt cải thu được theo ví dụ d' (dung môi sinh học) vào. Bổ sung 0,33g H₂SO₄ 96% (6,46 mol H⁺) vào các chất phản ứng. Môi trường phản ứng được khuấy bằng máy khuấy từ. Môi trường phản ứng được điều chỉnh đến nhiệt độ phản ứng bằng bể dầu 80°C ổn định. Quá trình phản ứng được theo dõi bằng cách lấy mẫu. Hiệu suất mol của etyl lactat được xác định bằng cách phân tích GC.

Hiệu suất tạo ra etyl lactat theo thời gian phản ứng được minh họa trên Fig. 1, đường cong f.

Nghiên cứu các kết quả thu được bằng các phương pháp khác nhau

Fig. 1, tập hợp các kết quả từ các ví dụ khác nhau, thực sự thể hiện rằng việc sử dụng chất xúc tác cho phép làm tăng hiệu suất tạo ra etyl lactat khi dung môi sinh học được sử dụng.

Fig. 1 cũng thể hiện sự ảnh hưởng của việc sử dụng dung môi sinh học và chất xúc tác trong phương pháp này. Theo đó, mức tăng hiệu suất được nhận thấy sau 350 phút là gần 30% (so sánh các đường cong c và d và e và f).

Lưu ý thú vị là bản chất của chất xúc tác đồng thể (loại axit sulfuric) hoặc dị thể (loại Amberlyst-15[®]) không ảnh hưởng đến hiệu suất thu được (so sánh các đường cong e và f).

Cuối cùng, Fig. 1 cho thấy rằng mức hiệu suất tạo ra etyl lactat lớn hơn nhiều khi có mặt chất xúc tác và dung môi sinh học.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế hỗn hợp chứa ít nhất một este của axit có nguồn gốc từ sinh khối và dung môi sinh học hữu cơ được chọn từ các este của axit béo có nguồn gốc tự nhiên hoặc hỗn hợp của chúng, phương pháp này bao gồm các bước:

este hóa ít nhất một axit có nguồn gốc từ sinh khối với ít nhất một rượu, với sự có mặt của chất xúc tác axit và dung môi sinh học hữu cơ, dung môi sinh học hữu cơ này là chọn lọc với este được tạo ra từ axit ban đầu và không trộn lẫn với dung dịch chứa rượu và axit có nguồn gốc từ sinh khối,

trong đó sự este hóa xảy ra theo một bước, và

trong đó phương pháp này không bao gồm thêm bước tinh chế bổ sung.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó este được tạo ra có độ hòa tan trong dung môi sinh học hữu cơ lớn hơn so với trong hỗn hợp rượu/axit ban đầu.

3. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hỗn hợp rượu/axit còn chứa nước.

4. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung môi sinh học hữu cơ được chọn từ các este béo có mạch cacbon chứa 12 đến 22 nguyên tử cacbon.

5. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung môi sinh học hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm các este metyl hoặc etyl của axit béo, và hỗn hợp của chúng.

6. Phương pháp theo điểm 1, trong đó dung môi sinh học hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm các este metyl hoặc etyl có nguồn gốc từ dầu hạt cải, dầu cọ, dầu mè, dầu oliu, dầu vừng, dầu lạc, dầu ngô, dầu cây anh túc, dầu rum, dầu đậu tương, dầu hướng dương, dầu thực vật hoặc chất béo động vật đã sử dụng, và hỗn hợp của chúng.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó rượu được chọn từ nhóm bao gồm etanol, metanol, propanol, butanol, và hỗn hợp của chúng.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó axit có nguồn gốc từ sinh khối được chọn từ nhóm bao gồm axit lactic, axit levulinic, axit behenic, axit gadoleic, axit succinic, axit aconitic, axit itaconic, axit glutaric, và hỗn hợp của chúng.

9. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất xúc tác là chất xúc tác axit đồng thể hoặc chất xúc tác axit dị thể.

10. Phương pháp theo điểm 9, trong đó chất xúc tác này là nhựa sulfonic.

11. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng giữa rượu và axit nằm trong khoảng từ 1 đến 5.

12. Phương pháp theo điểm 1, trong đó lượng chất xúc tác nằm trong khoảng từ 0,1% đến 10% khối lượng, tính theo lượng axit hoặc hỗn hợp của các axit ban đầu.

13. Phương pháp theo điểm 1, trong đó tỷ lệ khối lượng dung môi sinh học hữu cơ/hỗn hợp {rượu+axit có nguồn gốc từ sinh khối} là lớn hơn hoặc bằng 1:1.

1/1

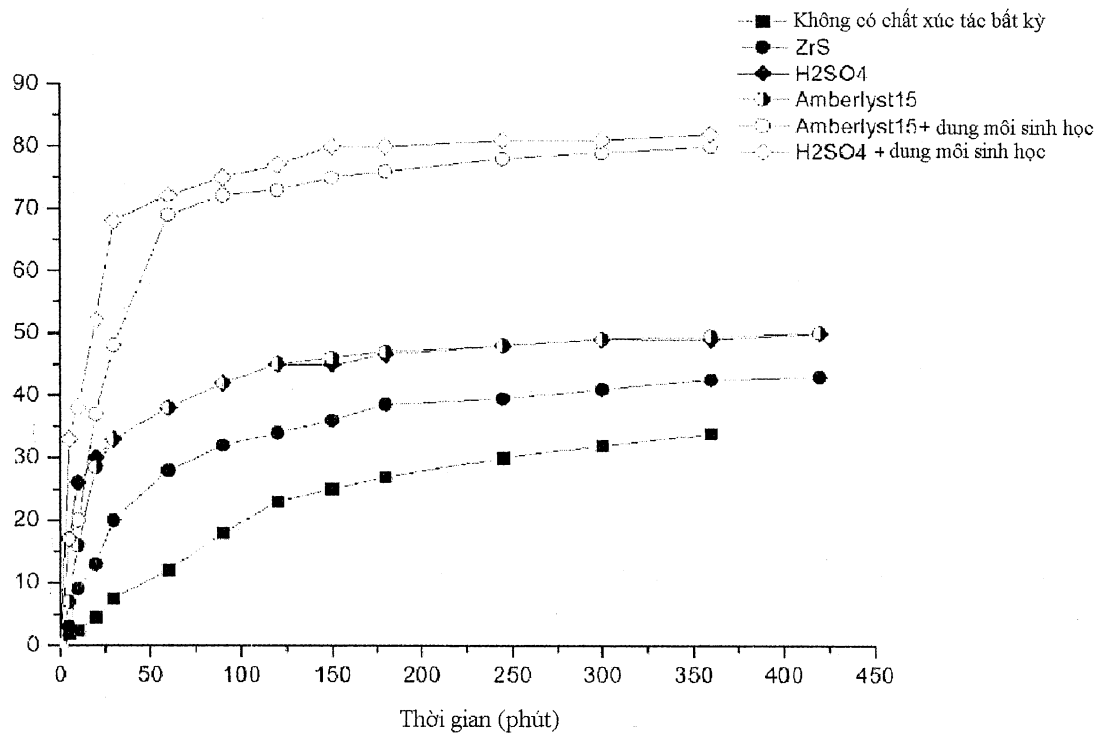


Fig. 1