



(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)



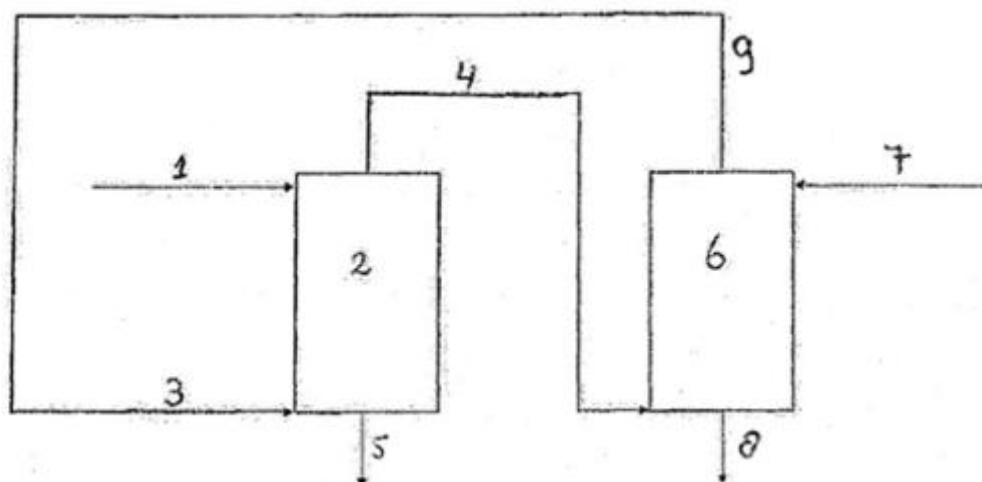
1-0023751

(51)⁷ C07C 55/10; C07C 51/48; C12P 7/00; (13) B
C07C 57/13; C07C 57/15; B01D 11/04

(21) 1-2014-02254 (22) 21/12/2012
(86) PCT/EP2012/076735 21/12/2012 (87) WO2013/093043 27/06/2013
(30) 61/579,730 23/12/2011 US; 11195691.8 23/12/2011 EP
(45) 25/05/2020 386 (43) 27/10/2014 319A
(73) PURAC BIOCHEM BV (NL)
Arkelsedijk 46, NL-4206 AC Gorinchem, The Netherlands
(72) DE HAAN André Banier (NL); VAN KRIEKEN Jan (NL); ĐEKIC ŽIVKOVIC
Tanja (NL)
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) PHƯƠNG PHÁP THU HỒI AXIT POLYCARBOXYLIC TỪ HỖN HỢP NƯỚC

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi axit polycarboxylic từ hỗn hợp nước bao gồm các bước: tạo ra hỗn hợp nước gồm axit polycarboxylic và ít nhất là 5% khối lượng muối halogenua đã hòa tan, tính theo tổng khối lượng của nước và chất liệu đã hòa tan trong hỗn hợp nước này, chiết axit polycarboxylic từ hỗn hợp nước này vào chất lỏng hữu cơ thứ nhất chứa dung môi hữu cơ được chọn từ nhóm gồm các keton và các ete, nhờ đó tạo ra dung dịch axit polycarboxylic hữu cơ và chất lỏng thải trong nước chứa muối halogenua, và chiết axit polycarboxylic từ dung dịch axit carboxylic hữu cơ vào dung dịch nước, nhờ đó tạo ra dung dịch axit polycarboxylic trong nước và chất lỏng hữu cơ thứ hai. Phương pháp theo sáng chế cho phép kết hợp bước tinh chế và cô đặc cho các dung dịch cấp các axit polycarboxylic.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế dung dịch axit polycarboxylic bằng cách sử dụng quá trình chiết.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc tách riêng các axit carboxylic từ hỗn hợp nước bao gồm các tạp chất như các muối có thể là khó khăn. Các axit carboxylic, có thể được sản xuất nhờ quá trình lên men nguồn cấp cacbon, như các hydrat cacbon hoặc glyxerol, bởi các vi sinh vật. Trong một quy trình lên men như vậy, nguồn cấp hydrat cacbon được lên men một cách thông thường bởi vi sinh vật để tạo ra axit carboxylic. Chất lỏng trong đó nguồn cấp hydrat cacbon lên men được gọi là dịch lên men hoặc môi trường lên men.

Sự tạo thành của axit carboxylic trong quá trình lên men sẽ dẫn đến sự giảm độ pH của dịch lên men. Do sự giảm độ pH như vậy có thể gây hại cho quá trình trao đổi chất của vi sinh vật, nên thường là sẽ phải bổ sung chất trung hòa, tức là một bazơ, trong các môi trường lên men nhằm trung hòa độ pH. Do đó, axit carboxylic được tạo ra trong các môi trường lên men thường là có mặt dưới dạng muối carboxylat. Mặc dù có nhiều vi sinh vật có tính bền đáng kể với các môi trường axit, nhờ đó quá trình lên men có thể thực hiện được ở độ pH thấp (ví dụ, ở độ pH bằng 3), song ngay cả trong các quá trình như vậy ít nhất một phần của axit carboxylic được tạo ra dưới dạng muối carboxylat.

Để thu hồi axit carboxylic từ dịch lên men sau quá trình lên men, việc xử lý tiếp sau là cần thiết. Trong quá trình xử lý như vậy, muối carboxylat trong dịch lên men cần phải được chuyển hóa thành axit carboxylic. Ngoài ra, axit carboxylic (hoặc carboxylat nếu chưa được chuyển hóa) cần phải được tách ra từ dịch lên men. Do dịch lên men bao gồm nhiều hợp chất, chứa các lượng đáng kể của sinh khối (như các vi sinh vật) và muối (có nguồn gốc từ chất trung hòa), nên việc thu hồi và tách axit carboxylic có thể là khá phức tạp, thường đòi hỏi nhiều bước xử lý và tạo ra chất liệu phế thải, đặc biệt là phế thải muối.

Đối với các axit polycarboxylic, các vấn đề đặc biệt xảy ra. Các polyaxit nói chung có độ tan thấp trong nước. Một mặt, điều này có nghĩa là khối lượng chủ yếu của các polyaxit có thể được loại bỏ ra khỏi nước tương đối dễ dàng bằng cách sử dụng các phương pháp như kết tủa hoặc kết tinh. Mặt khác, điều này dẫn tới sự tạo thành của các dung dịch axit loãng mà vì các lý do kinh tế và các lý do an toàn, sức khỏe và môi trường HSE (HEALTH, SAFETY AND ENVIRONMENT) vẫn mong muốn nếu loại bỏ polyaxit. Mặc dù có thể loại bỏ các phân đoạn cuối ngoài việc bởi quá trình kết tinh hoặc quá trình kết tủa thì nó còn bao gồm công đoạn nhiều giai đoạn đòi hỏi các điều kiện vận hành và thiết bị đắt tiền. Do đó, có nhu cầu về phương pháp để loại bỏ các axit polycarboxylic ra khỏi các dung dịch nước kết hợp việc loại bỏ hiệu quả cùng với việc vận hành có chi phí tương đối thấp.

WO95/03268 đề xuất quy trình thu hồi axit hữu cơ, bao gồm các mono-, di- và tri-axit carboxylic có 3-8 nguyên tử cacbon từ dịch lên men bởi việc làm trong dịch này để loại bỏ ít nhất phần đáng kể của các tạp chất có trong nó, tạo ra liệu cấp đã làm trong; axit hóa liệu cấp đã làm trong bằng cách bổ sung một lượng axit vô cơ đủ hiệu quả để hạ thấp độ pH của liệu cấp nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,5, tạo ra liệu cấp đã axit hóa về cơ bản đã bão hòa đối với ít nhất một chất điện phân được chọn từ nhóm gồm MHSO_4 , M_2SO_4 , M_3PO_4 , M_2HPO_4 , MH_2PO_4 , và MNO_3 , trong đó M được chọn từ nhóm gồm Na, NH_4 , và K; chiết liệu cấp đã axit hóa này bằng hỗn hợp chiết gồm (a) nước, (b) axit vô cơ, với lượng đủ hiệu quả để duy trì độ pH của liệu cấp nằm trong khoảng từ 1,0 đến 4,5, và (c) dung môi bão hòa oxy có khả năng trộn lẫn với nước hạn chế. Quá trình chiết này tạo ra phần chiết dung môi và dịch tàn dư thứ nhất. Phần chiết dung môi này được thực hiện chiết ngược bằng dung dịch nước, nhờ đó tạo ra phần chiết nước giàu axit hữu cơ và dịch tàn dư dung môi nghèo axit hữu cơ.

WO00/17378 đề cập đến quy trình thu hồi axit lactic trong đó dung dịch axit lactic chứa ít nhất là 5% khối lượng muối như MgCl_2 được chiết bằng dung môi được chọn từ các amin, rượu và ete, trước khi chiết ngược axit này và nhiệt phân muối vô cơ đã được thu hồi. Tuy nhiên, nó chưa từng nói đến việc thu hồi axit polycarboxylic hoặc việc sử dụng các keton làm dung môi cho quá trình chiết đầu tiên.

Patent Mỹ No. 3,786,096 đề cập đến quy trình thu hồi axit adipic từ dung dịch nước. Cụ thể là, điều được nhắc đến ở cột 5, các dòng 4-20 là axit adipic có thể được chiết từ dung dịch nước bằng xyclohexanon và/hoặc xyclohexanol trước khi chiết ngược phần chiết thu được bằng nước, và việc muối như NaCl trong pha nước có thể có lợi. Tuy nhiên, patent này không đề cập đến sự có mặt của ít nhất là 5% khối lượng của muối halogenua đã hoà tan trong dung dịch nước cần được chiết.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề đối với trình tự chiết trước khi chiết ngược là sự tạo thành của các chất lỏng loãng. Nói chung, khi một hợp chất được chiết từ nước bằng cách sử dụng chất lỏng hữu cơ, và sau đó được chiết từ chất lỏng hữu cơ bằng cách sử dụng nước, thì nồng độ của hợp chất này trong chất lỏng trong nước sản phẩm là thấp hơn so với trong chất lỏng trong nước ban đầu. Điều này tất nhiên là một bất lợi, bởi vì sẽ tạo ra các chất lỏng loãng đòi hỏi việc cô tiếp sau. Điều này đặc biệt quan trọng khi chất lỏng ban đầu đã có nồng độ axit tương đối thấp, như trong trường hợp các polyaxit hầu như không tan. Do đó, có nhu cầu trong lĩnh vực kỹ thuật này cần đến các quy trình chiết/chiết ngược cho các axit polycarboxylic, cho phép tách ra axit polycarboxylic từ dung dịch muối, ngay cả khi nồng độ của polyaxit tương đối thấp, mà không có sự tạo thành của nhiều dung dịch axit loãng. Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình khắc phục các vấn đề như vậy.

Sáng chế đề cập đến phương pháp thu hồi axit polycarboxylic từ hỗn hợp nước bao gồm các bước:

- tạo ra hỗn hợp nước gồm axit polycarboxylic và ít nhất là 5% khối lượng muối halogenua đã hoà tan, tính theo tổng khối lượng của nước và chất liệu đã hoà tan trong hỗn hợp nước này,
- chiết axit polycarboxylic từ hỗn hợp nước này vào chất lỏng hữu cơ thứ nhất chứa dung môi hữu cơ được chọn từ nhóm gồm các keton và các ete, nhờ đó tạo ra dung dịch axit polycarboxylic hữu cơ và chất lỏng thải trong nước chứa muối halogenua, và

- chiết axit polycarboxylic từ dung dịch axit carboxylic hữu cơ vào dung dịch nước, nhờ đó tạo ra dung dịch axit polycarboxylic trong nước và chất lỏng hữu cơ thứ hai.

Mô tả văn tắt hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ thể hiện dạng sơ đồ của một phương án theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Điều được lưu ý là CN101979368 mô tả quá trình chiết axit từ dung dịch chứa muối. Chất chiết là metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, axeton, etylen glycol, dietyl ete, metyl axetat hoặc etyl axetat.

JP8-337552 mô tả quá trình chuyển hóa muối axit thành axit, tiếp đó là thực hiện quá trình chiết bằng dung môi loại dị vòng đã bão hòa chứa oxy.

Không một viện dẫn nào đề cập đến quy trình chiết ngược. Do đó, các viện dẫn này không được trích dẫn.

Điều được chỉ ra là quy trình theo sáng chế được đặc tả bởi việc sử dụng axit carboxylic đặc biệt, tức là axit polycarboxylic, kết hợp với một muối đặc biệt, tức là muối halogenua, với một lượng đặc biệt, cụ thể là với lượng ít nhất là 5% khối lượng muối halogenua đã hòa tan, dẫn đến quy trình mà trong đó nồng độ của axit carboxylic trong dung dịch nước thu được sau khi chiết xuôi và chiết ngược là cao hơn so với nồng độ này trong hỗn hợp nước trước khi chiết. Hiệu quả cô đặc này, ví dụ, là có lợi khi dung dịch axit carboxylic trong nước được tạo ra sau khi chiết ngược cần phải được cô, trong trường hợp này chi phí về năng lượng được tiết kiệm bởi phải làm bay hơi ít hơn nước để tạo ra một nồng độ axit carboxylic nhất định. Hơn thế, sản phẩm thu được trong quy trình theo sáng chế có độ tinh khiết cao. Các lợi ích khác theo sáng chế sẽ trở nên rõ ràng hơn qua phần mô tả ở dưới.

Mặc dù không muốn gắn liền với lý thuyết, song điều tin chắc là một hoặc nhiều hiệu quả dưới đây có thể xuất hiện trong quy trình chiết ngược theo sáng chế.

Có thể là sự có mặt của muối halogenua trong hỗn hợp nước này tăng cường cho quá trình chiết axit carboxylic từ hỗn hợp nước này vào chất lỏng hữu cơ thứ nhất. Điều này sẽ góp phần hiệu quả cô đặc được mô tả ở trên.

Thứ hai là có thể là muối halogenua đã hòa tan làm giảm độ tan của dung môi hữu cơ trong nước. Cụ thể, với các nồng độ cao của muối halogenua đã hòa tan, ít dung môi trên cơ sở keton hơn (ví dụ như MIBK: *metyl isobutyl keton*) phải hoà tan trong hỗn hợp nước này. Hiệu quả này có thể là mạnh mẽ hơn ở nhiệt độ cao hơn, cụ thể là trong khoảng nhiệt độ từ 20°C đến 100°C. Do đó, quá trình chiết xuôi và/hoặc ngược được ưu tiên tiến hành ở nhiệt độ ít nhất là 25°C, tốt hơn là ít nhất là 30°C, tốt hơn nữa ít nhất là 40°C. Dự định rằng hiệu quả này cũng đúng đối với các keton và các ete nói chung. Độ tan thấp của của chất lỏng hữu cơ trong nước sẽ dẫn đến việc các dòng có độ tinh khiết cao và mất ít dung môi hơn trong cả hai quá trình chiết xuôi và chiết ngược và do vậy có thể dẫn đến một quy trình có hiệu quả hơn. Trái lại, độ tan của nước trong rượu và độ tan của rượu trong nước tăng khi tăng nhiệt độ ở trong khoảng nhiệt độ từ 25°C đến 100°C.

Thứ ba là, độ tan của nước trong dung môi hữu cơ trong quá trình chiết cũng có thể được giảm bởi sự có mặt của muối halogenua đã hòa tan.

Thứ tư là, đã thấy rằng muối halogenua đã hòa tan có thể ức chế sự tạo thành nhũ tương, nhờ đó tăng cường sự tách pha giữa nước và các chất lỏng hữu cơ. Điều này đặc biệt có lợi khi hỗn hợp nước bao gồm các vi lượng sinh khối. Sinh khối có nguồn gốc từ quy trình lên men thường chứa các hợp chất có thể đóng vai trò làm các chất hoạt động bề mặt. Do đó, khi hỗn hợp nước chứa sinh khối được cho tiếp xúc với dung môi hữu cơ, thì thường là nhũ tương sẽ được tạo ra. Sự tạo nhũ tương như vậy là không được mong muốn, do nó có thể làm gián đoạn quy trình chiết và quá trình tách pha.

Các phương án được ưu tiên khác theo sáng chế sẽ được mô tả ở dưới.

Fig.1 là hình vẽ thể hiện dạng sơ đồ của một phương án theo sáng chế. Trong Fig.1, số chỉ dẫn 1 thể hiện cho hỗn hợp đầu vào trong nước, nó được cung cấp vào thiết bị phản ứng chiết 2, ở đó nó được cho tiếp xúc với chất lỏng hữu cơ 3. Dòng 4, bao gồm bao gồm axit carboxylic trong chất lỏng hữu cơ được tháo ra từ thiết bị phản ứng chiết 2. Chất lỏng thải trong nước 5 cũng được tháo ra từ thiết bị phản ứng chiết 2. Dòng 4 bao gồm axit carboxylic trong chất lỏng hữu cơ được cung cấp vào thiết bị phản ứng chiết ngược 6, ở đó nó được cho tiếp xúc với chất lỏng trong nước được cấp qua đường ống 7. Dung dịch axit carboxylic trong nước sản phẩm được tháo qua đường ống 8. Chất lỏng hữu cơ được tháo qua đường ống

9, và được tái tuần hoàn vào thiết bị phản ứng chiết 2 qua đường ống 3, tùy ý sau các bước tinh chế trung gian (không được thể hiện).

Thuật ngữ “chiết” khi được sử dụng ở đây dùng để chỉ sự chiết lỏng-lỏng, còn được gọi là quá trình chiết bằng dung môi. Quá trình chiết bằng dung môi là một phương pháp chiết dựa trên cơ sở sự khác nhau về độ tan của một hợp chất trong hai chất lỏng khác nhau, cụ thể trong trường hợp này là độ tan của axit carboxylic trong nước (có mặt trong hỗn hợp nước và chất lỏng trong nước) khác với độ tan của axit carboxylic trong dung môi hữu cơ (có mặt trong chất lỏng hữu cơ). Quá trình chiết xuôi là quy trình mà trong đó hợp chất cần được chiết được chiết từ hỗn hợp nước vào chất lỏng hữu cơ. Quá trình chiết ngược là quy trình mà trong đó hợp chất cần được chiết được chiết từ chất lỏng hữu cơ vào dung dịch nước.

Thuật ngữ “độ tan” khi được sử dụng ở đây dùng để chỉ hàm lượng theo khối lượng tối đa của một hợp chất có thể hòa tan được trong một lượng nhất định của hỗn hợp nước ở một nhiệt độ nhất định.

Quá trình chiết xuôi và quá trình chiết ngược khi được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế là dựa trên cơ sở sự khác nhau về độ tan của axit carboxylic trong nước và dung môi hữu cơ ở các nhiệt độ khác nhau. Độ tan của một hợp chất trong một dung môi so với một dung môi khác có thể được biểu hiện theo tỷ lệ phân bố (DR). Tỷ lệ này đưa ra một chỉ báo cho thấy cách thức của một hợp chất sẽ được phân bố trong pha nước (ví dụ, hỗn hợp nước) và pha hữu cơ (ví dụ, chất lỏng hữu cơ) trong một hệ hai pha ở trạng thái cân bằng. Tỷ lệ phân bố này có thể được xác định là tỷ lệ giữa nồng độ axit carboxylic được hòa tan trong pha hữu cơ ($[axit\ carboxylic]_{h\ddot{u}\ddot{u}\ c\ddot{o}}$) trên nồng độ của axit carboxylic được hòa tan trong nước ($[axit\ carboxylic]_{n\ddot{u}\ddot{o}\ c}$), với điều kiện hai pha này ở trạng thái cân bằng với nhau:

$$DR = [axit\ carboxylic]_{h\ddot{u}\ddot{u}\ c\ddot{o}} / [axit\ carboxylic]_{n\ddot{u}\ddot{o}\ c} \quad (1)$$

Từ công thức (1) có thể kết luận rằng tỷ lệ phân bố càng cao, axit carboxylic sẽ hòa tan trong pha hữu cơ càng nhiều.

Tỷ lệ phân bố này phụ thuộc vào nhiều biến số, bao gồm nhiệt độ và thành phần cụ thể của pha nước và pha hữu cơ. Ví dụ, nồng độ của muối halogenua đã hòa tan trong hỗn hợp nước và loại dung môi được sử dụng sẽ ảnh hưởng tới tỷ lệ phân bố.

Trong quá trình chiết xuôi, sẽ tốt hơn nếu axit carboxylic hoà tan trong dung môi hữu cơ tốt hơn so với trong nước. Do đó, tỷ lệ phân bố này trong quá trình chiết xuôi cần được càng cao càng tốt. Cụ thể, tỷ lệ phân bố cao trong quá trình chiết xuôi là được mong muốn do axit carboxylic bất kỳ vẫn có mặt trong chất lỏng thải sẽ trực tiếp dẫn đến sự giảm của tổng hiệu suất axit carboxylic khi chất lỏng thải này không thể sử dụng lại được và/hoặc tái tuần hoàn trở lại quy trình một lần nữa, hoặc sử dụng được cho các mục đích khác và sẽ phải bỏ đi. Trong trường hợp tỷ lệ phân bố trong quá trình chiết xuôi là cao, thì tương đối ít axit carboxylic sẽ bị mất đi do phần lớn axit carboxylic sẽ được hòa tan trong chất lỏng hữu cơ. được ưu tiên nếu D_R trong quá trình chiết xuôi, còn được gọi là D_{FE} ít nhất là 0,1, đặc biệt hơn ít nhất là 0,4, đặc biệt hơn nữa ít nhất là 0,8.

Trong quá trình chiết ngược, điều trái ngược thực tế xảy ra. Sẽ tốt hơn, nếu axit carboxylic hoà tan trong pha nước tốt hơn so với trong chất lỏng hữu cơ. Được ưu tiên nếu D_R trong quá trình chiết ngược, còn được gọi là D_{BE} tối đa là 0,5, đặc biệt hơn tối đa là 0,3, đặc biệt hơn nữa tối đa là 0,1.

Nếu tỷ lệ phân bố cho quá trình chiết xuôi là cao hơn so với tỷ lệ phân bố cho quá trình chiết ngược, thì điều này sẽ góp phần tới hiệu quả cô đặc, trong đó dung dịch axit carboxylic trong nước tạo ra sau khi chiết ngược có nồng độ của axit carboxylic cao hơn so với hỗn hợp nước được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu trong quá trình chiết xuôi.

Được ưu tiên nếu tỷ số giữa D_{FE} và D_{BE} ít nhất là 1,1, tốt hơn nữa ít nhất là 2. Tỷ số giữa D_{FE} và D_{BE} nói chung sẽ không lớn hơn 10.

Phương pháp theo sáng chế bao gồm bước tạo ra hỗn hợp nước gồm axit polycarboxylic và muối halogenua đã hòa tan. Hỗn hợp nước là hỗn hợp cần được chiết bằng chất lỏng hữu cơ.

Tốt hơn, nếu hỗn hợp nước này là dung dịch nước, do quá trình chiết có thể thực hiện được một cách dễ dàng hơn khi không có mặt chất liệu rắn. Một dung dịch như vậy còn có thể được gọi là dung dịch nước cấp. Tuy nhiên, sự có mặt của

chất liệu rắn trong hỗn hợp nước này có thể cho phép tới một mức độ nhất định, phụ thuộc vào thiết bị được sử dụng, sẽ là điều hiển nhiên đối với chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này. Do vậy, hỗn hợp nước này cũng có thể là một huyền phù. Các ví dụ về chất liệu rắn có thể có mặt trong một huyền phù như vậy gồm axit carboxylic ở dạng rắn, muối halogenua không tan và các tạp chất không tan.

Hỗn hợp nước bao gồm axit polycarboxylic, trong phần mô tả này thường gọi ngắn gọn là axit carboxylic. Theo một phương án, axit polycarboxylic là axit đi- hoặc tri-carboxylic có ít nhất 2, nhưng không quá 6 nguyên tử cacbon (axit carboxylic có từ 2 tới 6 nguyên tử cacbon). Theo một phương án, axit polycarboxylic được chọn từ nhóm gồm axit succinic, axit xitric, axit fumaric, axit itaconic, axit adipic, axit maleic, axit 2,5-furandicarboxylic, axit mandelic, axit malic, và axit tartartic. Tốt hơn là, axit polycarboxylic được chọn từ nhóm gồm axit succinic, axit xitric, axit fumaric, axit itaconic, axit adipic, và axit 2,5-furandicarboxylic. Axit polycarboxylic có thể đặc biệt được chọn trong số axit succinic, axit fumaric, axit itaconic, và axit 2,5-furandicarboxylic.

Hàm lượng axit carboxylic có mặt trong hỗn hợp nước tốt hơn là càng cao càng tốt. Nói chung, hàm lượng axit carboxylic bị giới hạn bởi độ tan của axit trong hỗn hợp nước này. Hỗn hợp nước này có thể chứa axit carboxylic ở dạng rắn, nhưng tốt hơn là hàm lượng chất rắn cần thấp càng tốt do các chất rắn có thể tạo ra sự tách pha và sự chiết khó khăn hơn. Nằm trong phạm vi hiểu biết của chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật là có thể xác định loại thiết bị chiết có sẵn trong thương mại có khả năng xử lý các chất rắn. Do đó, hàm lượng axit carboxylic trong hỗn hợp nước này có thể là cao hơn, nhưng tốt hơn là bằng hoặc thấp hơn độ tan của axit carboxylic trong hỗn hợp nước này. Tốt hơn là, hơn trên 99% khối lượng axit carboxylic có mặt trong hỗn hợp nước là ở dạng đã hòa tan.

Theo một phương án, lượng axit ít nhất là 50% lượng tối đa của axit có thể hòa tan được trong hỗn hợp chứa nước muối trong các điều kiện chiết, cụ thể là ít nhất là 70%.

Theo một phương án, hỗn hợp nước có độ pH bằng hoặc thấp hơn 2, tiêu biểu là độ pH dưới 1, ví dụ, độ pH nằm trong khoảng 0-1. Được ưu tiên nếu độ pH là tương đối thấp, để đảm bảo rằng axit carboxylic có mặt trong hỗn hợp này ở dạng có tính axit, cho phép chiết.

Hỗn hợp nước này có thể còn chứa các tạp chất, cụ thể là các tạp chất có nguồn gốc từ quy trình lên men. Các tạp chất như vậy có thể hòa tan hoặc không tan trong hỗn hợp nước này. Các ví dụ về các tạp chất hòa tan gồm đường, các protein, và các muối. Sinh khối không tan (ví dụ, các vi sinh vật) và các muối không tan là các ví dụ của các tạp chất không tan. Các tạp chất này có thể thường xuyên có mặt trong dịch lên men. Các chi tiết hơn về cách thức để tạo ra hỗn hợp nước được đưa ra ở dưới.

Hỗn hợp nước bao gồm ít nhất là 5% khối lượng muối halogenua đã hòa tan. Muối halogenua đã hòa tan khi được sử dụng ở đây dùng để chỉ muối halogenua ở trạng thái đã hòa tan của nó, tức là ở dạng các ion đã solvat hóa, trong nước. Muối halogenua đã hòa tan có thể có nguồn gốc từ phản ứng axit hóa trong đó muối polycarboxylat được phản ứng với axit halogen. Muối halogenua đã hòa tan cũng có thể có nguồn gốc từ việc bổ sung muối halogenua vào hỗn hợp nước để làm tăng nồng độ muối halogenua đã hòa tan của nó. Tất nhiên, sự kết hợp cũng có thể được tính đến.

Liên quan tới lượng muối đã hòa tan, các lưu ý dưới đây được kể đến. Các hiệu quả được mô tả ở trên là rõ rệt hơn khi lượng lớn hơn của muối halogenua đã hòa tan có mặt trong hỗn hợp nước. Vì lý do này, có thể được ưu tiên nếu sử dụng các nồng độ muối tương đối lớn. Mặt khác, sự có mặt của một lượng lớn của các muối có thể làm giảm độ tan của axit trong hỗn hợp này tới giá trị mà không quá thấp tới mức không thể thực hiện được quá trình chiết có ý nghĩa. Nói chung, nồng độ muối trên 30% khối lượng do đó là không được mong muốn. Tùy thuộc vào lượng và bản chất của axit, và vào bản chất của muối, có thể được ưu tiên nếu lượng muối ít nhất là 8% khối lượng, hoặc ít nhất là 10% khối lượng. Ngoài ra, tùy thuộc vào lượng và bản chất của axit, và vào bản chất của muối, có thể được ưu tiên nếu lượng muối tối đa là 20% khối lượng, hoặc tối đa là 15% khối lượng. Nằm trong phạm vi hiểu biết của chuyên gia trong lĩnh vực này là xác định nồng độ muối thích hợp tùy từng vào trường hợp cụ thể.

Tốt hơn, nếu các cation có mặt trong muối halogenua là một hoặc nhiều cation được chọn từ nhóm gồm magie, canxi, kali, natri, niken, coban, sắt và nhôm, và amoni. Việc sử dụng một hoặc nhiều cation được chọn từ nhóm magie, canxi, natri, và kali là được ưu tiên. Việc sử dụng canxi và magie được ưu tiên cụ

thể là, do các cation này thể hiện hiệu quả cô đặc đặc biệt lớn. Việc sử dụng magie có thể là đặc biệt được ưu tiên vì lý do này. Mặc dù các hỗn hợp của cation có thể được sử dụng, song vì lý do về hiệu quả xử lý nên được ưu tiên đối nếu ít nhất là 90% cation trong muối halogenua thuộc một loại duy nhất, theo các ưu tiên được đặc tả ở trên. Tốt hơn là, cation này là magie, như được giải thích dưới.

Muối halogenua có thể là florua, clorua, bromua, hoặc iodua. Việc sử dụng clorua là được ưu tiên. Việc lựa chọn này áp dụng kết hợp với ưu tiên cho các cation được đặc tả ở trên. Các ví dụ cụ thể về các muối được ưu tiên gồm MgCl_2 , CaCl_2 , NaCl , và KCl . Đã thấy rằng các muối này góp phần vào hiệu quả cô đặc theo sáng chế. Việc sử dụng canxi và magie clorua được xem là được ưu tiên, do chúng thể hiện hiệu quả cô đặc cao. Việc sử dụng magie clorua có thể là được ưu tiên đặc biệt, do nó kết hợp hiệu quả cô đặc cao với các khả năng thích hợp để xử lý tiếp, như sẽ được bàn luận ở dưới.

Theo một phương án, muối halogenua có khả năng phân hủy nhiệt thành HCl . Theo phương án này, halogenua hiển nhiên là clorua. Các ví dụ về các muối có khả năng phân hủy nhiệt thành HCl gồm các muối clorua được chọn từ nhóm gồm berylli clorua, magie clorua, titan clorua, vanadi clorua, crom clorua, mangan clorua, sắt clorua, coban clorua, niken clorua, nhôm clorua, yttri clorua và zirconi clorua. Các muối như vậy có thể được tái tuần hoàn bằng cách áp dụng phân hủy nhiệt như được mô tả dưới. Các kết quả tốt đã thu được bằng cách sử dụng FeCl_3 và MgCl_2 .

Hỗn hợp nước có thể được điều chế bằng cách bổ sung muối halogenua vào hỗn hợp nước sơ chế chứa axit carboxylic.

Tuy nhiên, tốt hơn, nếu hỗn hợp nước được điều chế bằng cách axit hóa muối carboxylat bằng axit, nhờ đó tạo ra hỗn hợp nước gồm axit carboxylic và an muối halogenua. Bước axit hóa được thực hiện thông thường bằng cách cho muối carboxylat tiếp xúc với dung dịch axit. Tuy nhiên, theo một số phương án cũng có thể cho muối carboxylat tiếp xúc với khí axit, ví dụ, trong các trường hợp nhất định khi sử dụng HCl .

Các muối carboxylat thích hợp nói chung là các muối có khả năng tạo ra muối halogenua khi được axit hóa, tức là các muối carboxylat của cation vô cơ. Các ví dụ về các muối carboxylat thích hợp gồm magie carboxylat, canxi

carboxylat, natri carboxylat và kali carboxylat. Xét về bước tái chế được mong muốn bằng cách áp dụng phân hủy nhiệt, và xét về hiệu quả cô đặc rõ rệt đã tạo ra cho hợp chất này, tốt hơn là magie carboxylat được sử dụng.

Muối carboxylat có thể là ở dạng rắn và/hoặc dạng đã hòa tan. Theo một phương án, muối carboxylat được cung cấp ở dạng rắn. Trong trường hợp này, bước axit hóa được thực hiện bằng cách cho muối carboxylat tiếp xúc với dung dịch axit. Lợi ích của việc điều chế hỗn hợp nước từ muối carboxylat ở dạng rắn nồng độ axit carboxylic rất cao có thể được tạo ra như vậy, như nồng độ ít nhất là 15% khối lượng, cụ thể là ít nhất là 25% khối lượng, lên tới, ví dụ 50% khối lượng, hoặc ví dụ, 40% khối lượng. Muối carboxylat cũng có thể ở dạng đã hòa tan, thông thường là một phần của dung dịch nước. Trong trường hợp này, bước axit hóa có thể được thực hiện bằng cách cho muối carboxylat tiếp xúc với dung dịch axit hoặc khí axit. Phương án này có thể là được ưu tiên cho các axit polycarboxylic theo sáng chế.

Bước axit hóa cũng có thể được thực hiện trên hỗn hợp của axit carboxylic và muối carboxylat. Một hỗn hợp như vậy ví dụ, có thể đạt được trong quá trình lên men có độ pH thấp. Hỗn hợp này có thể, ví dụ, là huyền phù trong nước hoặc dung dịch.

Axit được sử dụng trong bước axit hóa thường là một axit mạnh, như axit clohydric hoặc axit sulphuric. Xét theo khía cạnh đòi hỏi sự có mặt của ít nhất là 5% khối lượng muối halogenua, thì việc sử dụng axit clohydric là được ưu tiên. Trong trường hợp như vậy, hỗn hợp nước được tạo ra chứa axit carboxylic và muối clorua. Quá trình axit hóa bằng HCl có thể, ví dụ, được thực hiện bằng cách cho muối carboxylat tiếp xúc với dung dịch HCl trong nước hoặc bằng cách cho huyền phù hoặc dung dịch muối carboxylat tiếp xúc với khí HCl.

Khi quá trình axit hóa muối carboxylat được thực hiện bằng cách cho nó tiếp xúc với dung dịch axit, thì tốt hơn là có nồng độ axit càng cao càng tốt. Nồng độ axit cao như vậy sẽ dẫn đến việc hỗn hợp nước có nồng độ axit carboxylic cao, điều này là được mong muốn. Do đó, dung dịch axit bao gồm ít nhất là 5% khối lượng, tốt hơn nữa ít nhất là 10% khối lượng và thậm chí tốt hơn nữa ít nhất là 20% khối lượng axit, tính theo tổng khối lượng của dung dịch axit.

Quá trình axit hóa tiến hành thông thường bằng cách sử dụng một lượng dư axit. Tốt hơn nếu lượng dư này nhỏ, sao cho hỗn hợp nước tạo ra không có tính axit cao, điều này có thể là không được mong muốn xét về khía cạnh xử lý tiếp một hỗn hợp như vậy. Ví dụ, lượng dư axit được sử dụng có thể là sao cho hỗn hợp nước thu được có độ pH bằng hoặc thấp hơn 2, tốt hơn là độ pH nằm trong khoảng 0-1.

Trong trường hợp khí axit được sử dụng (ví dụ, khí HCl), nó có thể được cho tiếp xúc bằng cách cho nó tiếp xúc với huyền phù hoặc dung dịch carboxylat. Cụ thể, khí HCl có thể được thổi qua dung dịch hoặc huyền phù này. Trong trường hợp khí HCl được sử dụng, thì HCl này có thể có nguồn gốc từ bước phân hủy nhiệt, như được mô tả ở trên.

Tốt hơn là, quá trình axit hóa tiến hành ở nhiệt độ bằng hoặc dưới 75°C. Ở các nhiệt độ cao hơn, sẽ trở nên không kinh tế nếu làm thích ứng thiết bị với các điều kiện khắc nghiệt của môi trường axit ở nhiệt độ cao.

Sau khi axit hóa, chất liệu rắn có thể được loại bỏ ra khỏi hỗn hợp nước, ví dụ bằng cách lọc. Ví dụ, trong trường hợp axit polycarboxylic có độ tan trong nước thấp, axit carboxylic kết tủa trong bước axit hóa có thể được lọc ra, với dung dịch còn lại chứa axit carboxylic và muối halogenua đã hòa tan được thực hiện chiết bởi quy trình theo sáng chế.

Hỗn hợp nước có thể được cô sau khi axit hóa trước khi chiết vào bước cô đặc. Giới hạn trên cho bước cô nói chung là độ tan của muối halogenua hoặc của axit polycarboxylic, nó kết tủa đầu tiên. Các nồng độ thích hợp cho các hợp chất này đã được mô tả ở một nơi khác.

Theo một phương án, muối carboxylat được sử dụng có nguồn gốc từ quy trình lên men. Do đó, phương pháp theo sáng chế có thể còn bao gồm bước lên men để tạo ra axit carboxylic, quy trình lên men này bao gồm các bước lên men nguồn cấp cacbon, như hydrat cacbon, bởi vì sinh vật trong dịch lên men để tạo ra axit carboxylic và trung hòa ít nhất một phần của axit carboxylic bằng cách bổ sung một bazơ, cụ thể là bazơ magie hoặc canxi, nhờ đó tạo ra muối carboxylat.

Các quy trình lên men để sản xuất các axit carboxylic là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này và không đòi hỏi quá trình axit hóa tiếp. Nằm trong phạm vi của chuyên gia trong lĩnh vực có thể lựa chọn, bằng cách sử dụng các hiểu biết thông

thường, một quy trình lên men thích hợp, tùy thuộc vào axit mong muốn cần được tạo ra, nguồn cấp cacbon và vi sinh vật sẵn có.

Sản phẩm của quy trình lên men là dịch lên men, nó là một dung dịch nước chứa muối carboxylat, sinh khối, và tùy ý các thành phần khác, như các tạp chất như đường, các protein, và các muối.

Nếu muốn, dịch lên men có thể được thực hiện bước loại bỏ sinh khối, ví dụ, bước lọc, trước khi xử lý tiếp. Nói chung, bước này được ưu tiên để cải thiện chất lượng sản phẩm.

Tùy thuộc vào axit carboxylic được sản xuất, một bước trung gian khác có thể là tách sản phẩm phản ứng rắn, ví dụ, magie carboxylat, từ dịch lên men, trước khi, sau khi, hoặc đồng thời cùng với việc loại bỏ sinh khối, và tùy ý tiến hành bước rửa magie carboxylat.

Tùy thuộc vào axit carboxylic được sản xuất, một bước trung gian khác có thể là tiến hành bước cô dịch lên men để làm tăng nồng độ của magie carboxylat trong hỗn hợp trước khi axit hóa. Bước này có thể được thực hiện trước khi, sau khi, hoặc đồng thời cùng với việc loại bỏ sinh khối.

Các bước trung gian khác, ví dụ, bước tinh chế, có thể được thực hiện nếu muốn, sẽ là điều hiển nhiên đối với chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Nhìn chung, đối với các axit polycarboxylic, một phương án về trình tự xử lý thích hợp có thể là như sau:

- tạo ra môi trường lên men chứa muối polycarboxylat đã hòa tan, như được mô tả ở trên,
- loại bỏ tùy ý sinh khối như được mô tả ở trên,
- bước cô tùy ý để làm tăng nồng độ của muối polycarboxylat,
- axit hóa, để chuyển hóa muối polycarboxylat thành axit polycarboxylic, đi kèm với sự tạo thành của muối halogenua,
- tách các axit polycarboxylic không tan ra khỏi hỗn hợp để tạo ra chất lỏng chứa axit polycarboxylic tới mức độ tan của nó và muối halogenua
- cô tùy ý dung dịch này để làm tăng nồng độ muối halogenua (nếu cần, được tiếp sau bởi việc loại bỏ axit đã kết tủa tiếp), hoặc bổ sung tùy ý muối halogenua, để đảm bảo nồng độ muối halogenua mong muốn
- chiết, như được mô tả ở trên.

Trong phương pháp theo sáng chế, hỗn hợp nước đã mô tả ở trên được thực hiện bước chiết bằng cách cho nó tiếp xúc với chất lỏng hữu cơ chứa dung môi hữu cơ được chọn từ nhóm các keton và các ete, nhờ đó tạo ra dung dịch axit carboxylic hữu cơ và chất lỏng thải trong nước chứa muối halogenua. Trong quá trình chiết xuôi này, axit carboxylic được tách ra khỏi các tạp chất có mặt trong hỗn hợp nước bằng cách hoà tan nó trong chất lỏng hữu cơ thứ nhất. Các tạp chất sẽ nằm lại trong hỗn hợp nước này.

Tốt hơn là, chất lỏng hữu cơ chứa ít nhất là 90% khối lượng dung môi hữu cơ, tốt hơn là ít nhất là 95% khối lượng, tốt hơn nữa là ít nhất là 99% khối lượng. Theo một phương án, chất lỏng hữu cơ là dung môi hữu cơ. Thông thường, các lượng nhỏ của nước có thể có mặt trong chất lỏng hữu cơ thứ nhất, đặc biệt là khi chất lỏng bao gồm (một phần) là dung môi hữu cơ tái tuần hoàn từ bước tái chế sau khi chiết.

Dung môi hữu cơ được chọn từ nhóm các keton và các ete. Đã phát hiện ra rằng các hợp chất này thể hiện các đặc tính tốt trong quy trình theo sáng chế, khi chúng thể hiện hiệu quả cô đặc tốt. Việc lựa chọn dung môi hữu cơ thích hợp có thể góp phần cho việc thiết lập tỷ lệ phân bố cao trong quá trình chiết xuôi. Trong trường hợp này, chỉ một lượng tương đối nhỏ của axit carboxylic sẽ bị mất trong chất lỏng thải trong nước.

Được ưu tiên nếu sử dụng các keton, cụ thể là các keton có từ 5 nguyên tử cacbon trở lên, cụ thể hơn là keton có từ 5 tới 8 nguyên tử cacbon theo sáng chế. Trạng thái C5+ để chỉ cho keton có ít nhất 5 nguyên tử cacbon. Các hỗn hợp cũng có thể được áp dụng. Việc sử dụng các keton có từ 9 nguyên tử cacbon trở lên là ít được ưu tiên, do các hợp chất này được tin là có hiệu quả cô đặc thấp, và có thể dẫn tới việc có nhiều tạp chất hơn trong sản phẩm cuối. Việc sử dụng methyl-isobutyl-keton (MIBK) đã cho thấy là đặc biệt có lợi để tạo ra hiệu quả cô đặc tốt. Ngoài ra, việc sử dụng các keton đã cho thấy là được ưu tiên do chúng bền trong các điều kiện quy trình, ở chỗ chúng không phản ứng hoặc phân hủy tới một mức độ đáng kể, do vậy dẫn đến tạo ra ít tạp chất, và cho phép vận hành quy trình ổn định. Các ete cũng có thể được áp dụng, cụ thể là các ete có từ 3 tới 6 nguyên tử cacbon. Tuy nhiên, điều đã được chỉ ra là chúng không được ưu tiên, cụ thể là do việc sử dụng các ete này dẫn tới việc mất nhiều dung môi hơn và nhiều tạp chất

hơn trong sản phẩm cuối. Nằm trong nhóm ete, việc sử dụng metyl tert-butyl ete (MTBE) và dietyl ete (DEE) có thể là được ưu tiên, nhưng ít được ưu tiên hơn so với việc sử dụng các keton.

Phương pháp theo sáng chế không đòi hỏi việc sử dụng các chất chiết, như các amin. Thực tế, việc sử dụng các chất chiết trong dung môi hữu cơ nói chung không được mong muốn. Chất chiết là một hợp chất tạo ra một phức chất với hợp chất cần được chiết (trong trường hợp này axit carboxylic). Tuy nhiên, sự tạo thành (trong quá trình chiết xuôi) và sự phá vỡ của phức chất sẽ đòi hỏi một lượng năng lượng tương đối lớn, khiến cho sự khác biệt về nhiệt độ giữa quá trình chiết ngược và quá trình chiết xuôi sẽ đòi hỏi phải lớn hơn nhiều so với mức cần thiết. Do đó, chất lỏng hữu cơ tốt hơn là không bao gồm hoặc hầu như không chứa các chất chiết, cụ thể là không hoặc hầu như không chứa các chất chiết amin. Do vậy, axit carboxylic trong phương pháp theo sáng chế tốt hơn là được chiết ở dạng axit trung tính của nó và không nằm dưới dạng muối hoặc phức chất.

Chất lỏng hữu cơ tốt hơn là về cơ bản không có các amin, các ete, và các rượu, điều này có nghĩa là các hợp chất này, nếu có mặt toàn bộ, thì mỗi loại có mặt với lượng dưới 2% khối lượng, tốt hơn là dưới 1% khối lượng, tốt hơn nữa là dưới 0,5% khối lượng, được tính toán theo khối lượng của chất lỏng hữu cơ.

Tỷ lệ giữa chất lỏng hữu cơ và hỗn hợp nước được sử dụng trong quá trình chiết xuôi được xác định bởi các yếu tố dưới đây. Một mặt, nếu lượng chất lỏng hữu cơ tương đối cao, thì hiệu quả của quá trình chiết, được biểu hiện dưới dạng phần trăm axit trong hỗn hợp nước được chiết vào chất lỏng hữu cơ sẽ là cao. Mặt khác, một lượng lớn của chất lỏng hữu cơ sẽ phải được sử dụng, và hiệu quả cô đặc sẽ giảm. Ngược lại, nếu lượng chất lỏng hữu cơ tương đối thấp, thì hiệu quả cô đặc được cải thiện, nhưng hiệu quả chiết sẽ giảm.

Tỷ lệ phân bố (DR) đã được xác định ở trên có thể đưa ra một hướng dẫn về vấn đề này. Theo một phương án, lượng chất lỏng hữu cơ được sử dụng trong quá trình chiết xuôi có thể nằm trong khoảng từ $0,5/DR$ tới $1,5/DR$ lần lượng hỗn hợp nước.

Việc sử dụng lượng chất lỏng hữu cơ nằm trong khoảng từ $0,5/DR$ tới $0,8/DR$ lần lượng hỗn hợp nước cho quá trình chiết xuôi có thể được mong muốn cho hiệu quả cô đặc tốt. Tuy nhiên, hiệu suất của bước chiết trong trường hợp này

có thể là dưới 99%. Việc sử dụng lượng chất lỏng hữu cơ nằm trong khoảng từ 1,3/DR tới 1,5/DR lần lượng hỗn hợp nước cho quá trình chiết xuôi có thể dẫn tới việc hiệu suất chiết trên 99%, nhưng thường có hiệu quả cô đặc kém hơn. Việc sử dụng lượng chất lỏng hữu cơ nằm trong khoảng từ 0,8/DR tới 1,3/DR, và cụ thể nằm trong khoảng từ 1,0/DR tới 1,2/DR lần lượng hỗn hợp nước cho quá trình chiết xuôi là được mong muốn nhất, do có hiệu quả cô đặc tốt lẫn hiệu suất chiết trên 99% đều có thể đạt được. Hiệu suất chiết khi được sử dụng ở đây dùng để chỉ phần trăm khối lượng của axit carboxylic được chiết vào chất lỏng hữu cơ trong quá trình chiết xuôi.

Quá trình chiết xuôi được thực hiện thông thường bằng cách cho tiếp xúc hỗn hợp nước với chất lỏng hữu cơ thứ nhất, nhờ đó tạo ra dung dịch axit carboxylic hữu cơ và chất lỏng thải trong nước chứa muối halogenua. Tốt hơn là, quá trình chiết này là quá trình chiết kiểu dòng ngược, tức là hỗn hợp nước và chất lỏng hữu cơ được tiếp xúc với nhau bằng cách sử dụng các dòng ngược chiều nhau. Với một cấu hình như vậy, sự chiết rất hiệu quả axit carboxylic vào chất lỏng hữu cơ có thể đạt được, đặc biệt là đối với hiệu suất.

Tốt hơn, nếu quá trình chiết được thực hiện trong cột chiết. Trong trường hợp dung môi hữu cơ được sử dụng có tỷ trọng thấp hơn nước (ví dụ, trong trường hợp MIBK), thì tốt hơn nếu dung môi hữu cơ được cấp vào đáy của cột, trong khi hỗn hợp nước được cấp ở phía trên của cột. Do đó, hai pha sẽ tạo ra: pha bên trên chứa dung môi hữu cơ và pha bên dưới chứa hỗn hợp nước. Tại bề mặt chung giữa hai pha, sinh khối bất kỳ và/hoặc chất liệu rắn khác có mặt trong hỗn hợp nước sẽ tích tụ. Như được mô tả ở trên, sinh khối không gây ra sự nhũ hóa do sự có mặt của muối trong hỗn hợp nước này. Bằng cách cấp dung môi hữu cơ ở đáy của cột, dung môi hữu cơ sẽ dịch chuyển đi lên qua hỗn hợp nước, nhờ đó chiết axit carboxylic và tạo ra dung dịch axit carboxylic hữu cơ. Ậ đáy của cột, chất lỏng thải trong nước có thể được tạo ra, thường là dưới dạng dung dịch nước muối, dung dịch này chứa muối halogenua.

Quá trình chiết xuôi có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng 20-100°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng 30-80°C, ví dụ ở nhiệt độ nằm trong khoảng 40-60°C. Để đạt được nhiệt độ mong muốn cho quá trình chiết xuôi, hỗn hợp nước và/hoặc chất lỏng hữu cơ có thể được gia nhiệt trước khi chiết xuôi.

Như được mô tả ở trên, các nhiệt độ cao nằm trong khoảng 20-100°C là có lợi liên quan tới việc làm giảm độ tan của dung môi hữu cơ trong nước. Ngoài ra, tỷ lệ phân bố này có thể tăng khi tăng nhiệt độ và/hoặc có thể dẫn đến hiệu quả cô đặc mạnh. Xét về các điều kiện ăn mòn có thể có của hỗn hợp nước có tính axit, nhiệt độ trên 60°C có thể là bất lợi. Tuy nhiên, sự ăn mòn có thể, ví dụ, tránh được bằng cách sử dụng thiết bị chiết được bọc bằng thủy tinh hoặc chất dẻo.

Chất lỏng thải trong nước được tạo ra trong quá trình chiết xuôi chứa muối halogenua. Chất lỏng thải trong nước thường được tạo ra dưới dạng dung dịch muối trong nước, dung dịch này chứa muối halogenua. Dung dịch này tương đối tinh khiết, do các tạp chất không tan thường nằm lại ở bề mặt chung của bề mặt chung nước/hữu cơ trong quá trình chiết.

Nhằm tránh mất axit ra khỏi hệ thống, được ưu tiên nếu nồng độ của axit polycarboxylic trong chất lỏng thải càng thấp càng tốt. Theo một phương án, nồng độ axit polycarboxylic trong chất lỏng thải dưới 1% khối lượng, cụ thể là dưới 0,5% khối lượng, cụ thể hơn là dưới 0,1% khối lượng. Đã phát hiện ra rằng việc chiết sử dụng phương pháp theo sáng chế cho phép có các tổn thất axit rất thấp này.

Nhằm tránh mất dung môi ra khỏi hệ thống, và để tránh các vấn đề trong quá trình xử lý tiếp, đặc biệt là khi áp dụng bước phân hủy nhiệt, thì được ưu tiên nếu nồng độ của dung môi trong chất lỏng thải càng thấp càng tốt. Theo một phương án, nồng độ dung môi trong chất lỏng thải dưới 1% khối lượng, cụ thể là dưới 0,5% khối lượng, cụ thể hơn là dưới 0,2% khối lượng, và tốt hơn là dưới 0,1% khối lượng. Đã phát hiện ra rằng việc chiết sử dụng phương pháp theo sáng chế cho phép có các tổn thất dung môi rất thấp này.

Được ưu tiên nếu ít nhất là 80% axit có mặt trong hệ thống là nằm trong pha hữu cơ sau khi chiết xuôi, cụ thể ít nhất là 90%, tốt hơn là ít nhất là 95%, tốt hơn nữa là ít nhất là 98%, cũng tốt hơn nữa là ít nhất là 99%. được ưu tiên nếu ít nhất là 90% muối halogenua có mặt trong hệ thống là có mặt trong chất lỏng thải trong nước sau khi chiết xuôi, tốt hơn là ít nhất là 95%, tốt hơn nữa là ít nhất là 98%, cụ thể ít nhất là 99%.

Dung dịch axit polycarboxylic hữu cơ sau đó được đưa vào bước chiết ngược. Tùy ý, dung dịch axit carboxylic hữu cơ đã tạo ra trong quá trình chiết xuôi

được thực hiện bước rửa trung gian để loại bỏ các tạp chất bất kỳ có mặt trong dung dịch axit carboxylic hữu cơ. Các tạp chất như vậy thường bị cuốn theo ra khỏi hỗn hợp nước, ví dụ, các ion clorua hoặc kim loại. Trong bước rửa như vậy, dung dịch axit carboxylic hữu cơ được cho tiếp xúc với chất lỏng rửa. Bước như vậy có thể làm giảm các lượng tạp chất, như các ion clorua và/hoặc kim loại trong sản phẩm cuối, tức là dung dịch axit carboxylic trong nước. Việc loại bỏ các ion này có thể còn tránh được các vấn đề ăn mòn. Chất lỏng rửa thường là dung dịch nước.

Theo một phương án, một phần dung dịch axit carboxylic trong nước được tạo ra dưới dạng sản phẩm trong quá trình chiết ngược được dùng làm chất lỏng rửa. Theo phương án này, một phần nhỏ, ví dụ, 0,5-5% khối lượng, cụ thể là 0,5-2% khối lượng, của toàn bộ dung dịch axit carboxylic trong nước sản phẩm có thể được sử dụng để rửa. Chất lỏng rửa này sau đó được tái tuần hoàn vào hỗn hợp nước, ở đó một lần nữa nó được thực hiện chiết xuôi. Cần phải lưu ý trong quá trình rửa để không loại bỏ quá nhiều axit ra khỏi chất lỏng hữu cơ, do điều này sẽ ảnh hưởng một cách bất lợi tới nồng độ của axit carboxylic trong sản phẩm cuối. Việc xác định các điều kiện rửa thích hợp là nằm trong phạm vi hiểu biết của chuyên gia trong lĩnh vực.

Dung dịch axit carboxylic hữu cơ được tạo ra trong quá trình chiết xuôi, tùy ý sau khi rửa, được chiết ngược vào dung dịch nước, nhờ đó tạo ra dung dịch axit carboxylic trong nước và chất lỏng hữu cơ thứ hai. Bước này có thể được nhắc đến ở đây là quá trình chiết thứ hai hoặc quá trình chiết ngược. Quá trình chiết ngược dẫn đến việc dung dịch axit carboxylic trong nước, nó có độ tinh khiết cao và đặc biệt là có nồng độ muối thấp hơn so với hỗn hợp nước ban đầu. Như được giải thích ở trên, dung dịch axit carboxylic trong nước sản phẩm theo sáng chế thường có nồng độ axit carboxylic cao hơn so với hỗn hợp nước.

Tỷ lệ giữa chất lỏng trong nước và dung dịch axit hữu cơ được sử dụng trong quá trình chiết ngược được xác định bởi các yếu tố dưới đây. Một mặt, nếu lượng chất lỏng trong nước tương đối cao, thì hiệu quả của quá trình chiết, được biểu hiện dưới dạng phần trăm axit trong dung dịch axit hữu cơ được chiết vào chất lỏng trong nước sẽ là cao. Mặt khác, một lượng lớn của chất lỏng trong nước sẽ phải được sử dụng, và hiệu quả cô đặc sẽ giảm. Ngược lại, nếu lượng chất lỏng

trong nước tương đối thấp, thì hiệu quả cô đặc được cải thiện, nhưng hiệu quả chiết sẽ giảm.

Một trị số thích hợp cho tỷ lệ giữa chất lỏng trong nước và dung dịch axit hữu cơ được sử dụng trong quá trình chiết ngược có thể được tính từ tỷ lệ phân bố (DR) đã được xác định ở trên. Theo một phương án, lượng chất lỏng trong nước được sử dụng trong quá trình chiết ngược là từ $0,5 \cdot DR$ tới $1,5 \cdot DR$ lần lượng dung dịch axit carboxylic hữu cơ. Các tỷ lệ này có thể đặc biệt quan trọng đối với hiệu quả cô đặc của phương pháp theo sáng chế. Việc sử dụng lượng chất lỏng trong nước nằm trong khoảng từ $0,5 \cdot DR$ tới $0,8 \cdot DR$ lần lượng dung dịch axit carboxylic hữu cơ để chiết ngược có thể là được mong muốn cho hiệu quả cô đặc tốt. Tuy nhiên, hiệu suất của bước chiết ngược trong trường hợp này có thể là dưới hiệu suất dưới 99%. Việc sử dụng lượng chất lỏng trong nước nằm trong khoảng từ $1,3 \cdot DR$ tới $1,5 \cdot DR$ lần lượng dung dịch axit carboxylic hữu cơ để chiết ngược có thể dẫn tới việc hiệu suất chiết ngược trên 99%, nhưng thường có hiệu quả cô đặc kém hơn. Việc sử dụng lượng chất lỏng trong nước nằm trong khoảng từ $0,8 \cdot DR$ tới $1,3 \cdot DR$, và cụ thể nằm trong khoảng từ $1,0 \cdot DR$ tới $1,2 \cdot DR$ lần lượng dung dịch axit carboxylic hữu cơ là được mong muốn nhất, do cả hiệu quả cô đặc tốt và hiệu suất chiết ngược trên 99% đều có thể đạt được. Hiệu suất chiết ngược khi được sử dụng ở đây dùng để chỉ phần trăm khối lượng của axit carboxylic được chiết vào chất lỏng trong nước trong quá trình chiết ngược.

Quá trình chiết ngược được thực hiện thông thường bằng cách cho tiếp xúc dung dịch axit carboxylic hữu cơ với chất lỏng trong nước, nhờ đó tạo ra dung dịch axit carboxylic trong nước và chất lỏng hữu cơ thứ hai. Dung dịch axit carboxylic trong nước là dung dịch sản phẩm. Nếu muốn, chất lỏng hữu cơ thứ hai, toàn bộ hoặc một phần của nó, có thể được tái tuần hoàn vào quá trình chiết xuôi làm chất lỏng hữu cơ thứ nhất, tùy ý sau khi tiến hành bước tinh chế. Tốt hơn là, quá trình chiết này là quá trình chiết kiểu dòng ngược. Với một cấu hình như vậy, sự chiết rất hiệu quả axit carboxylic vào chất lỏng trong nước có thể đạt được, đặc biệt là đối với hiệu suất.

Tốt hơn, nếu quá trình chiết được thực hiện trong cột chiết. Trong trường hợp dung môi hữu cơ được sử dụng có tỷ trọng thấp hơn nước, tốt hơn nếu chất lỏng trong nước được cấp ở phía trên của cột, trong khi dung dịch axit carboxylic

hữu cơ được cấp ở đáy của cột. Do đó, hai pha sẽ tạo ra: pha bên trên chứa dung môi hữu cơ và pha bên dưới chứa chất lỏng trong nước. Bằng cách cấp chất lỏng trong nước ở phía trên của cột, nó sẽ đi xuống qua dung dịch axit carboxylic hữu cơ, nhờ đó chiết axit carboxylic và tạo ra dung dịch axit carboxylic trong nước. Dung dịch axit carboxylic trong nước có thể sau đó được thu hồi ở đáy của cột.

Điều được lưu ý là được dự liệu nếu làm bốc hơi dung môi hữu cơ từ dung dịch axit carboxylic hữu cơ sau khi chiết xuôi, nhờ đó trực tiếp tạo ra axit carboxylic. Tuy nhiên, các kết quả tốt hơn đạt được khi sử dụng quá trình chiết ngược theo sáng chế. Quá trình chiết ngược dẫn đến có ít tạp chất hơn và quy trình có hiệu quả năng lượng hơn.

Quá trình chiết ngược có thể được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng 20-100°C, tốt hơn là ở nhiệt độ bằng hoặc thấp hơn 80°C, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ bằng hoặc thấp hơn 60°C. Tốt hơn, nếu quá trình chiết ngược được thực hiện ở nhiệt độ ở trên 0°C, tốt hơn là nhiệt độ ít nhất là 10°C do chi phí năng lượng liên quan tới việc làm lạnh. Nhiệt độ bằng hoặc gần với nhiệt độ trong quá trình chiết xuôi là đặc biệt ưu tiên cho quá trình chiết ngược. Điều này có thể tiết kiệm năng lượng, do việc ít đòi hỏi việc gia nhiệt và/hoặc làm lạnh giữa các dòng khác nhau trong quy trình chiết. Do đó, theo một phương án, quá trình chiết ngược được thực hiện với mức chênh lệch trong khoảng 10°C, ví dụ, trong khoảng 5°C của nhiệt độ mà ở đó quá trình chiết xuôi được thực hiện. Việc sử dụng một nhiệt độ như nhau trong quá trình chiết xuôi và quá trình chiết ngược ở đây được gọi là các điều kiện đẳng nhiệt. Quá trình chiết xuôi và quá trình chiết ngược có thể được thực hiện ở nhiệt độ rất giống nhau, ví dụ, bằng cách áp dụng mức chênh lệch nhiệt độ giữa quá trình chiết xuôi và quá trình chiết ngược là dưới 5°C.

Theo một phương án, quá trình chiết vào chất lỏng hữu cơ (chiết xuôi) được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn so với quá trình chiết vào chất lỏng trong nước (chiết ngược). Phương pháp chiết như vậy còn được gọi là sự chiết quay vòng nhiệt độ không đổi. Nhiệt độ trong quá trình chiết ngược trong trường hợp này là cao hơn nhiệt độ trong quá trình chiết xuôi với mức chênh lệch trong khoảng 5-45°C, ví dụ, 10-20°C.

Theo một phương án khác, quá trình chiết vào chất lỏng hữu cơ (chiết xuôi) được thực hiện ở nhiệt độ cao hơn so với quá trình chiết vào chất lỏng trong nước

(chiết ngược). Phương pháp chiết như vậy còn được gọi là sự chiết quay vòng nhiệt độ biến đổi. Trong quá trình chiết quay vòng nhiệt độ biến đổi, bước chiết ngược trong trường hợp này có thể được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ mà ở đó quá trình chiết xuôi được thực hiện với mức chênh lệch trong khoảng 10-50°C hoặc 20-30°C. Đã phát hiện ra rằng việc vận hành quá trình chiết theo chế độ quay vòng nhiệt độ biến đổi có thể dẫn đến sự gia tăng nồng độ của axit trong sản phẩm.

Theo một phương án của quy trình theo sáng chế, dung dịch axit carboxylic hữu cơ được cho tiếp xúc nhiệt với chất lỏng hữu cơ thứ hai bằng cách sử dụng bộ trao đổi nhiệt. Điều này là có lợi khi quá trình chiết xuôi và quá trình chiết ngược được thực hiện ở các nhiệt độ khác nhau.

Dung dịch axit carboxylic trong nước tạo ra sau quá trình chiết ngược được thực hiện theo sáng chế có nồng độ axit carboxylic cao hơn so với hỗn hợp nước được cấp vào quá trình chiết xuôi. Điều này cũng được minh họa trong các ví dụ ở dưới.

Mức độ hiệu quả cô đặc của phương pháp theo sáng chế phụ thuộc vào tỷ lệ giữa chất lỏng hữu cơ và hỗn hợp nước được sử dụng trong quá trình chiết xuôi, tỷ lệ giữa chất lỏng trong nước và dung dịch axit carboxylic hữu cơ được sử dụng cho quá trình chiết ngược, nhiệt độ mà ở đó bước chiết được thực hiện, loại chất lỏng hữu cơ được sử dụng và lượng muối halogenua đã hòa tan có mặt trong hỗn hợp nước. Hơn thế nữa, được ưu tiên nếu lựa chọn các điều kiện quy trình theo cách sao cho để tạo ra hiệu suất chiết cao. Về khía cạnh này, sẽ tốt hơn nếu hàm lượng khối lượng của chất lỏng hữu cơ được sử dụng trong quá trình chiết xuôi bằng 1,0/DR tới 1,2/DR lần hàm lượng khối lượng của hỗn hợp nước trong khi hàm lượng khối lượng của chất lỏng trong nước được sử dụng trong quá trình chiết ngược bằng 1,0*DR tới 1,2*DR lần hàm lượng khối lượng của dung dịch axit carboxylic hữu cơ. Thậm chí được ưu tiên hơn nữa là hàm lượng khối lượng của chất lỏng hữu cơ được sử dụng trong quá trình chiết xuôi bằng 1,1/DR tới 1,2/DR lần hàm lượng khối lượng của hỗn hợp nước trong khi hàm lượng khối lượng của chất lỏng trong nước được sử dụng trong quá trình chiết ngược bằng 1,1*DR tới 1,2*DR lần hàm lượng khối lượng của dung dịch axit carboxylic hữu cơ. Các tỷ lệ khối lượng này dẫn tới hiệu quả cô đặc đặc biệt tốt khi kết hợp bổ sung với nhiệt độ chiết xuôi nằm trong khoảng 50-60°C. Chất lỏng hữu cơ được sử dụng trong

trường hợp này tốt hơn là keton, tốt hơn nữa là MIBK. Quá trình chiết ngược trong trường hợp này tốt hơn là được thực hiện ở nhiệt độ nằm trong khoảng 20-60°C, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng 50-60°C.

Do vậy, sự kết hợp dưới đây của các thông số có thể dẫn tới hiệu quả cô đặc đặc biệt tốt và có thể đồng thời dẫn tới hiệu suất chiết tốt:

- nhiệt độ chiết xuôi nằm trong khoảng 30-60°C, cụ thể là nằm trong khoảng 50-60°C;
- nhiệt độ chiết ngược nằm trong khoảng 20-60°C;
- hàm lượng khối lượng của chất lỏng hữu cơ được sử dụng trong quá trình chiết xuôi là từ 1,1/DR tới 1,2/DR lần hàm lượng khối lượng của hỗn hợp nước;
- hàm lượng khối lượng của chất lỏng trong nước được sử dụng trong quá trình chiết ngược là từ 1,1*DR tới 1,2*DR lần hàm lượng khối lượng của dung dịch axit carboxylic hữu cơ;
- chất lỏng hữu cơ là keton, cụ thể là keton có từ 5 tới 8 nguyên tử cacbon, cụ thể hơn là metylisobutylketon.

Tổng hiệu suất của phương pháp theo sáng chế phụ thuộc vào cả hiệu suất chiết trong quá trình chiết xuôi lẫn hiệu suất chiết trong quá trình chiết ngược. Hiệu suất của quá trình chiết xuôi có thể được tăng lên bằng cách thực hiện quá trình chiết xuôi với các dòng ngược chiều nhau (xem ở trên). Quá trình chiết dòng ngược như vậy có thể được thực hiện trong một hoặc nhiều bình (ví dụ, máy trộn hoặc thiết bị lắng). Hiệu suất của bước chiết có thể được tăng lên bằng cách tăng kích cỡ và/hoặc số lượng bình. Khi sử dụng nhiều bình, thì các bình này được mắc nối tiếp với nhau. Trong trường hợp này, bình thứ hai hoặc bình tiếp theo chiết tiếp chất lỏng trong nước thu được sau khi chiết trong bình phía trước. Tuy nhiên, tốt hơn là quá trình chiết xuôi được thực hiện trong một bình (ví dụ, cột chiết) đủ lớn để tạo ra hiệu suất cao mong muốn (thường là trên 99%). Ví dụ, các cột chiết lớn có chiều cao nằm trong khoảng 10-20 mét là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Chuyên gia trong lĩnh vực này có thể điều chỉnh được kích cỡ và/hoặc số lượng bình để tạo ra hiệu suất bằng hoặc trên 99%.

Hiệu suất của quá trình chiết ngược có thể được tăng lên theo cùng cách như được mô tả ở trên cho quá trình chiết xuôi. Trong trường hợp nhiều bình được

sử dụng, bình thứ hai hoặc bình tiếp theo chiết tiếp chất lỏng hữu cơ thu được sau khi chiết trong bình phía trước.

Phương pháp theo sáng chế có thể còn bao gồm bước cô dung dịch axit carboxylic trong nước sản phẩm bởi việc bốc hơi nước. Nước được bốc hơi trong bước này có thể được tái tuần hoàn bởi việc tái sử dụng nó làm chất lỏng trong nước trong quá trình chiết ngược. Có khả năng đối với dung dịch axit carboxylic trong nước sản phẩm là bao gồm một lượng nhỏ của dung môi hữu cơ và cặn từ bước chiết, nếu có mặt, ví dụ, nằm trong khoảng 0,1-3% khối lượng tính theo tổng lượng dung dịch axit carboxylic trong nước. Khi bước bốc hơi được thực hiện, dung môi hữu cơ cũng được bốc hơi thông thường trong bước cô, thường được tăng cường bởi hiệu quả chưng cất của nước.

Như nêu trên, chất lỏng hữu cơ thứ hai tạo ra trong quá trình chiết ngược có thể được tái tuần hoàn bởi việc tái sử dụng nó làm chất lỏng hữu cơ thứ nhất trong quá trình chiết xuôi.

Trong trường hợp muối halogenua là muối là clorua (ví dụ, $MgCl_2$), tốt hơn nếu phương pháp theo sáng chế bao gồm bước tiến hành bước phân hủy nhiệt chất lỏng thải trong nước tạo ra trong quá trình chiết xuôi ở nhiệt độ ít nhất là $300^{\circ}C$, nhờ đó tạo ra oxit kim loại (ví dụ, MgO) và HCl . Trong bước này, muối clorua được thủy phân nhiệt dưới sự tạo thành của oxit kim loại và HCl , các hợp chất này có thể được tái tuần hoàn trong các giai đoạn khác nhau trong quy trình điều chế axit carboxylic. Ví dụ, oxit kim loại có thể được sử dụng trong quy trình lên men, ví dụ, làm chất trung hòa hoặc làm tiền chất của nó. Oxit kim loại cho mục đích này có thể được cho tiếp xúc với nước để tạo ra huyền phù đặc hydroxit kim loại (ví dụ, $Mg(OH)_2$). Hơn thế nữa, HCl có thể được sử dụng để axit hóa magie carboxylat đã tạo ra trong quy trình lên men. HCl thường được hòa tan trong nước trong khi hoặc sau khi phân hủy nhiệt, nhờ đó tạo ra dung dịch HCl . Do vậy, bước phân hủy nhiệt được đề xuất cho một quy trình trong đó chất thải được tái tuần hoàn và trong đó lượng chất thải tương đối nhỏ được tạo ra.

Tốt hơn, nếu phương pháp theo sáng chế là quy trình kiểu liên tục. Tuy nhiên, nó cũng có thể được thực hiện dưới dạng quy trình kiểu từng mẻ.

Sáng chế sẽ được minh họa tiếp bởi các ví dụ dưới đây, mà không nhằm mục đích giới hạn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Quy trình chung

Quy trình chung được thiết lập để giả lập một quy trình chiết liên tục. Cụ thể là, tỷ lệ thể tích giữa chất chiết và môi trường cần được chiết là sao cho nồng độ của axit trong môi trường cần được chiết không bị ảnh hưởng đáng kể bởi quá trình chiết.

Dung dịch cấp được điều chế gồm axit và muối với lượng được mô tả trong bảng. Các dung dịch này được khuấy qua đêm.

1000g của dung dịch này cấp được trộn với khoảng 100g methyl-isobutylketon làm dung môi và được khuấy ở 20°C trong thời gian tối thiểu 15 phút. Hỗn hợp này được chuyển vào phễu tách ở đó các pha được phân tách. Các mẫu của cả hai pha được lấy để phân tích. Sau đó, khoảng 100g pha hữu cơ được trộn với 10g nước tinh khiết và được khuấy trong thời gian tối thiểu 15 phút ở 20°C. Sau đó, toàn bộ hỗn hợp này được chuyển một lần nữa vào phễu tách, các pha được để phân tách và các mẫu của cả hai pha được lấy. Các mẫu được phân tích về hàm lượng axit.

Ví dụ 1: quá trình chiết các loại axit khác nhau

Các dung dịch chứa muối là magie clorua và, axit succinic, axit itaconic, và axit fumaric một cách tương ứng. Thành phần của các dung dịch cấp được đưa ra trong Bảng 1.1. Các kết quả được đưa ra trong các Bảng 1.2, 1.3, và 1.4. Các bảng này cũng đưa ra tỷ lệ nồng độ, là tỷ số giữa nồng độ axit trong sản phẩm và nồng độ axit trong liệu cấp.

Bảng 1.1

Ví dụ	Loại axit	% khối lượng axit	% khối lượng MgCl ₂
1.1	axit succinic	1,5	15
1.2	axit itaconic	1,5	15
1.3	axit fumaric	0,12	15

Bảng 1.2: Axit succinic

liệu cấp [axit]	1,5% khối lượng
phân đoạn nước sau khi chiết ngược [axit]	3,1% khối lượng
tỷ số nồng độ	2,1
D_{FE}	0,86
D_{BE}	0,26
D_{FE}/D_{BE}	3,3

Bảng 1.3: Axit itaconic

liệu cấp [axit]	1,5% khối lượng
phân đoạn nước sau khi chiết ngược [axit]	2,8% khối lượng
tỷ số nồng độ	1,9
D_{FE}	2,83
D_{BE}	1,07
D_{FE}/D_{BE}	2,64

Bảng 1.4: Axit fumaric

liệu cấp [axit]	0,12% khối lượng
phân đoạn nước sau khi chiết ngược [axit]	0,21% khối lượng
tỷ số nồng độ	1,8
D_{FE}	1,75
D_{BE}	0,24
D_{FE}/D_{BE}	7,29

Ví dụ 2: ảnh hưởng của loại muối

Để nghiên cứu mức độ ảnh hưởng của bản chất của muối, axit succinic được chiết từ các dung dịch chứa axit succinic và các loại khác nhau của các muối. Thành phần của dung dịch ban đầu và nồng độ axit trong các sản phẩm được đưa ra trong Bảng 2.1 ở dưới. Từ bảng này, có thể là thấy rằng magie clorua thể hiện tỷ lệ nồng độ đặc biệt cao.

	loại và lượng muối trong liệu cấp	liệu cấp [axit succinic]	sản phẩm [axit succinic]	tỷ số nồng độ
2.1	MgCl ₂ - 15% khối lượng	1,5% khối lượng	3,1% khối lượng	2,1
2.3	CaCl ₂ - 15% khối lượng	2,0% khối lượng	3,3% khối lượng	1,7
2.4	NaCl - 15% khối lượng	2,8% khối lượng	3,6% khối lượng	1,3

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp thu hồi axit polycarboxylic từ hỗn hợp nước bao gồm các bước:
 - a) tạo ra hỗn hợp nước gồm axit polycarboxylic và 5 tới 30% khối lượng muối halogenua đã hòa tan, tính theo tổng khối lượng của nước và chất liệu đã hoà tan trong hỗn hợp nước này;
 - b) chiết axit polycarboxylic từ hỗn hợp nước này vào chất lỏng hữu cơ thứ nhất chứa ít nhất là 90% khối lượng của dung môi hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm các keton và các ete, nhờ đó tạo ra dung dịch axit polycarboxylic hữu cơ và chất lỏng thải trong nước chứa muối halogenua; và,
 - c) chiết axit polycarboxylic từ dung dịch axit polycarboxylic hữu cơ vào dung dịch nước, nhờ đó tạo ra dung dịch axit polycarboxylic trong nước và chất lỏng hữu cơ thứ hai.
2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó hỗn hợp nước bao gồm từ 8 tới 20% khối lượng muối halogenua đã hòa tan.
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó dung môi hữu cơ là keton có từ 5 nguyên tử cacbon trở lên.
4. Phương pháp theo điểm 3, trong đó dung môi hữu cơ là keton có 5 tới 8 nguyên tử cacbon.
5. Phương pháp theo điểm 3, trong đó dung môi hữu cơ là metyl isobutyl keton.
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 5, trong đó bước chiết thứ nhất b) được thực hiện ở nhiệt độ ít nhất là 30°C.
7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 6, trong đó bước chiết thứ hai c) được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn so với nhiệt độ mà ở đó bước chiết thứ nhất b) được thực hiện.

8. Phương pháp theo điểm 7, trong đó bước chiết thứ hai c) được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn so với nhiệt độ mà ở đó bước chiết thứ nhất b) được thực hiện với mức chênh lệch trong khoảng 10-50°C.

9. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 7, trong đó bước chiết thứ hai c) được thực hiện với mức chênh lệch trong khoảng 10°C so với nhiệt độ mà ở đó bước chiết xuôi b) được thực hiện.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 9, trong đó axit polycarboxylic là axit di-carboxylic hoặc tri-carboxylic có ít nhất 2, nhưng không quá 6 nguyên tử cacbon (axit di-carboxylic hoặc tri-carboxylic có 2 tới 6 nguyên tử cacbon).

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó axit polycarboxylic được chọn từ nhóm gồm axit succinic, axit xitric, axit fumaric, axit itaconic, axit adipic, axit maleic, axit 2,5-furandicarboxylic, axit mandelic, axit malic, và axit tartaric.

12. Phương pháp theo điểm 10, trong đó axit polycarboxylic được chọn từ nhóm gồm axit succinic, axit xitric, axit fumaric, axit itaconic, axit adipic, và axit 2,5-furandicarboxylic.

13. Phương pháp theo điểm 10, trong đó axit polycarboxylic được chọn từ nhóm gồm axit succinic, axit fumaric, axit itaconic, và axit 2,5-furandicarboxylic.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 13, trong đó các cation có mặt trong muối halogenua đã hòa tan là một hoặc nhiều ion được chọn từ nhóm bao gồm các ion magie, canxi, natri và kali.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 14, trong đó dung môi hữu cơ không bao gồm dung môi chiết, các dung môi chiết này là các hợp chất có thể tạo ra phức chất với axit polycarboxylic cần được chiết.

16. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 15, trong đó dung môi hữu cơ không bao gồm dung môi chiết amin, các dung môi chiết amin này là các hợp chất amin có thể tạo ra phức chất với axit polycarboxylic cần được chiết.

17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 16, trong đó hỗn hợp nước có độ pH bằng hoặc thấp hơn 2.

18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 17, trong đó axit polycarboxylic của bước a) có nguồn gốc từ quy trình lên men, quy trình này bao gồm các bước:

- i) lên men nguồn cấp cacbon bằng vi sinh vật trong dịch lên men để tạo ra axit polycarboxylic; và,
- ii) trung hoà ít nhất một phần của axit polycarboxylic bằng cách bổ sung bazơ vào để nhờ đó tạo ra polycarboxylat tương ứng.

19. Phương pháp theo điểm 18, trong đó magie, canxi, natri, hoặc kali bazơ được sử dụng để trung hoà ít nhất một phần của axit polycarboxylic.

20. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 19, trong đó axit polycarboxylic của bước a) được tạo ra bằng cách axit hoá muối polycarboxylat bằng axit.

21. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 20, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:

- tạo ra hỗn hợp nước bằng cách axit hoá muối polycarboxylat bằng axit nhờ đó tạo ra axit polycarboxylic có một phần ở dạng rắn và một phần đã hòa tan và muối halogenua đã hòa tan,
- tách hỗn hợp nước để tách axit polycarboxylic rắn ra khỏi môi trường nước bao gồm axit polycarboxylic đã hòa tan và muối halogenua đã hòa tan, và
- chiết hỗn hợp nước bao gồm axit polycarboxylic đã hòa tan và muối halogenua đã hòa tan, với việc cô gián đoạn hoặc điều chỉnh nồng độ muối halogenua.

22. Phương pháp theo điểm 20 hoặc 21, trong đó bước axit hoá được thực hiện trong hỗn hợp gồm axit polycarboxylic và muối polycarboxylat.
23. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 20 tới 22, trong đó bước axit hoá bao gồm việc cho muối polycarboxylat ở dạng rắn hoặc ở dạng dung dịch nước tiếp xúc với dung dịch nước của axit.
24. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 20 tới 22, trong đó bước axit hoá bao gồm việc cho dung dịch nước của muối polycarboxylat tiếp xúc với axit dạng khí.
25. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 20 tới 24, trong đó axit được sử dụng trong bước axit hoá là HCl.
26. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 tới 25, trong đó muối halogenua là muối clorua.
27. Phương pháp theo điểm 26, trong đó muối halogenua là MgCl_2 .
28. Phương pháp theo điểm 26 hoặc 27, trong đó phương pháp này còn bao gồm:
- bước phân huỷ nhiệt dung dịch muối clorua đã tạo ra ở bước b) ở nhiệt độ ít nhất là 300°C , nhờ đó phân huỷ muối clorua thành oxit kim loại và HCl; và
 - hoà tan HCl đã tạo ra trong bước phân huỷ nhiệt trong nước, nhờ đó tạo ra dung dịch HCl; và
 - tái tuần hoàn oxit kim loại trong quy trình lên men làm chất trung hòa hoặc tiền chất của nó.
29. Phương pháp theo điểm 27 còn bao gồm:
- bước phân huỷ nhiệt dung dịch muối magie clorua đã tạo ra ở bước b) ở nhiệt độ ít nhất là 300°C , nhờ đó phân huỷ muối clorua thành magie oxit (MgO) và HCl.

30. Phương pháp theo điểm 29, trong đó MgO được tái tuần hoàn để sử dụng trong quy trình lên men làm chất trung hòa hoặc làm tiền chất của nó.
31. Phương pháp theo điểm 29, trong đó phương pháp này còn bao gồm việc cho MgO tiếp xúc với nước, nhờ đó tạo ra huyền phù đặc magie hydroxit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).
32. Phương pháp theo điểm 31, trong đó huyền phù đặc magie hydroxit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) được tái tuần hoàn để sử dụng trong quy trình lên men làm chất trung hòa.
33. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 29 tới 32, trong đó HCl đã tạo ra trong bước phân huỷ nhiệt được sử dụng trong bước axit hoá dưới dạng khí HCl hoặc dưới dạng dung dịch nước HCl, dung dịch nước này được tạo ra thông qua việc hoà tan HCl đã tạo ra trong bước phân huỷ nhiệt trong nước.
34. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 29 tới 32, trong đó phương pháp này còn bao gồm việc hoà tan HCl đã tạo ra trong bước phân huỷ nhiệt trong nước, nhờ đó tạo ra dung dịch HCl.
35. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 29 tới 32, trong đó HCl đã tạo ra trong bước phân huỷ nhiệt được sử dụng trong quá trình axit hóa muối magie polycarboxylat để tạo ra hỗn hợp nước chứa axit polycarboxylic tương ứng và magie clorua (MgCl_2), HCl được sử dụng trong quá trình axit hóa dưới dạng khí HCl hoặc dưới dạng dung dịch nước HCl, dung dịch nước được tạo ra thông qua việc hoà tan HCl đã tạo ra trong bước phân huỷ nhiệt trong nước.

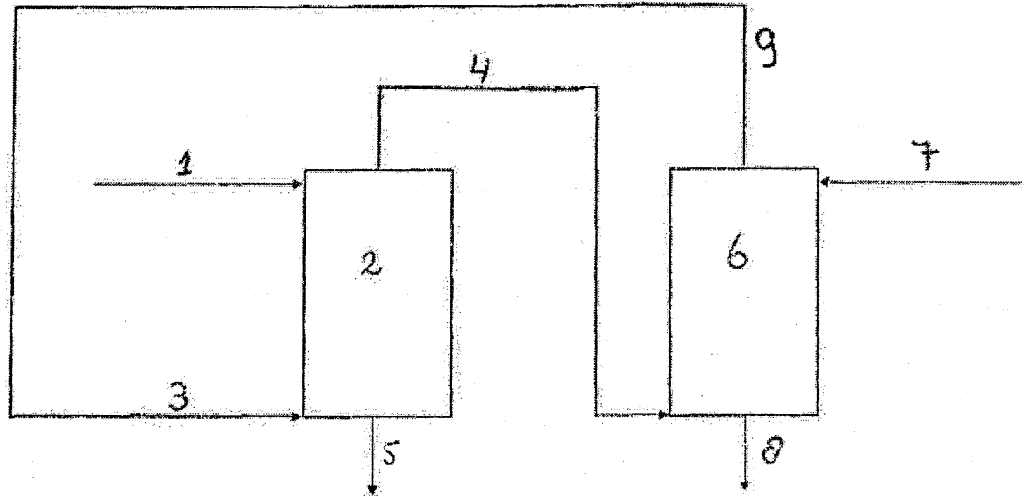


Fig.1