

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202090823 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.09.24

(51) Int. Cl. C01D 3/06 (2006.01)
C02F 1/26 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.10.03

(54) РАСТВОР ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛИ И СПОСОБЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

(31) 62/567,545

(32) 2017.10.03

(33) US

(86) PCT/NZ2018/050135

(87) WO 2019/070134 2019.04.11

(88) 2020.01.02

(71) Заявитель:

АКВАФОРТУС ТЕКНОЛОДЖИЗ
ЛИМИТЕД (NZ)

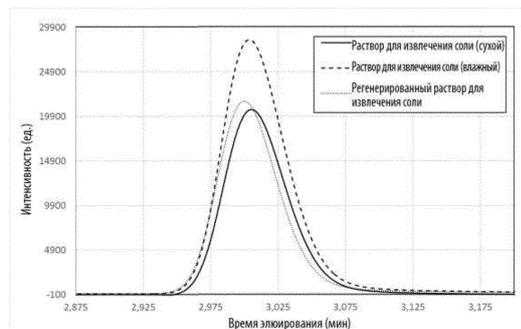
(72) Изобретатель:

Бриггз Дэрил Джозеф, Пракаш
Чайтра (NZ)

(74) Представитель:

Маркин Д.Н. (RU)

(57) Данное изобретение относится к раствору для извлечения соли и к способу отделения соли от водного раствора. Данное раскрытие также относится к раствору для извлечения соли и к его использованию для концентрирования раствора соли путем извлечения из него воды. Раствор для извлечения соли, подходящий для извлечения соли из водного раствора, содержит по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин; и по меньшей мере одно анализируемое карбонильное соединение.



A1

202090823

202090823

A1

РАСТВОР ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СОЛИ И СПОСОБЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Данное изобретение относится к раствору для извлечения соли и к способу отделения соли от водного раствора. Данное изобретение также относится к раствору для извлечения соли и к его использованию для концентрирования солевого раствора путем извлечения из него воды.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Извлечение солей из водного раствора обычно представляет собой высокоэнергетический и длительный процесс, требующий удаления воды и кристаллизации соли. Как сообщалось в 2016 году Tong et al. American Chemical Society 6846 DOI: 10.1021/acs.est.6b01000 Environ. Sci. Technol. 2016, 50, 6846–6855, технология нулевого сброса жидкости (ZLD) представляет собой амбициозную стратегию управления сточными водами, которая устраняет любые жидкие отходы, выходящие за пределы завода или производственных площадок, при этом большая часть воды очищается для повторного использования. Однако достижение ZLD обычно характеризуется интенсивным использованием энергии и высокой стоимостью. В результате технология ZLD долгое время считалась технически, но не экономически выгодной и применялась только в ограниченных случаях. В последние годы все большее признание двойных проблем нехватки воды и загрязнения водной среды возродило глобальный интерес к ZLD. Ужесточающиеся правила, растущие расходы на удаление сточных вод и увеличение стоимости пресной воды приводит к тому, что ZLD становится выгодным или даже необходимым вариантом управления сточными водами. По оценкам, мировой рынок ZLD достигнет ежегодных инвестиций в размере по меньшей мере 100-200 миллионов долларов, быстро распространяясь из развитых стран Северной Америки и Европы в страны с развивающейся экономикой, такие как Китай и Индия. Ранние системы ZLD были основаны на автономных тепловых процессах, где сточные воды обычно выпаривали в концентраторе для концентрирования солевых растворов, а затем в кристаллизаторе солевых растворов или в испарительном бассейне. Конденсированная дистиллированная вода в системах ZLD собирается для повторного использования, в то время как полученные твердые вещества либо отправляются на полигон для размещения отходов, либо извлекаются как ценные солесодержащие побочные продукты. Такие системы, которые успешно эксплуатируются на протяжении 40 лет, и все еще строятся, требуют значительных затрат энергии и капитала. Обратный осмос (ОО), мембранная

технология, широко применяемая для обессоливания воды, была включена в системы ZLD для повышения энергоэффективности и эффективности затрат. Однако ОО, хотя и намного более энергоэффективный, чем термическое испарение, может применяться только к питательным водам с ограниченным диапазоном солености. Соответственно, недавно появились другие технологии концентрирования соли, с помощью которых можно обрабатывать питательные воды с более высокой соленостью, такие как электродиализ (ЭД), прямой осмос (ПО) и мембранная дистилляция (МД), как альтернативные технологии ZLD для дальнейшего концентрирования сточных вод за пределами ОО. Хотя ZLD несет большие надежды на снижение загрязнения воды и увеличение объема водоснабжения, ее жизнеспособность определяется балансом между преимуществами, связанными с ZLD, затратой энергии и капитальными/эксплуатационными затратами.

[0003] Задача данного изобретения заключается в обеспечении раствора, преодолевающего указанные трудности, или по меньшей мере в обеспечении приемлемой альтернативы.

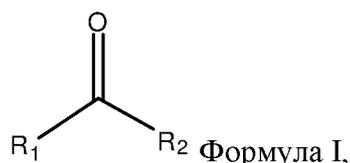
СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0004] В первом аспекте данное изобретение относится к раствору для извлечения соли, подходящему для извлечения соли из первого водного раствора, причем раствор для извлечения соли содержит:

- a) по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин; и
- b) по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение.

[0005] В одном варианте реализации раствор для извлечения соли содержит:

- a) по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин; и
- b) по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение Формулы I,



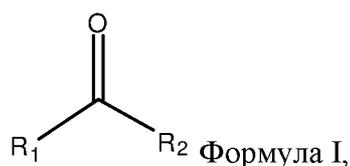
где

- c) R₁ и R₂ независимо выбраны из -C₁-C₇ алкила или -C₃-C₇ моноциклила; или
- d) один из R₁ или R₂ выбран из O-(C₁-C₇ алкила), а другой выбран из C₁-C₇ алкила, или

е) R₁ и R₂ вместе с карбонильным соединением Формулы I образуют 3-15-членный моноциклический кетон или 3-15-членный моноциклический гетероциклический кетон.

[0006] В одном варианте реализации раствор для извлечения соли содержит:

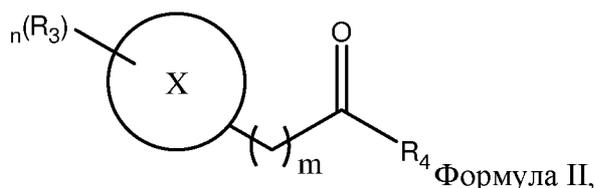
- по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин; и
- по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение Формулы I,



где

R₁ и R₂ вместе с карбонильным соединением Формулы I образуют 8-15-членную ароматическую систему, необязательно содержащую один или более гетероатомов, выбранных из S, N или O.

[0007] В другом варианте реализации раствор для извлечения соли содержит по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение Формулы II,



где X представляет собой 5-8-членный ароматический моноциклический компонент, необязательно содержащий гетероатом, выбранный из S, N или O; каждый R₃, если присутствует, независимо выбран из галогена, гидроксигруппы, -NO₂, C₁-C₇ алкила или -O-(C₁-C₇ алкила);

R₄ выбран из галогена, -O-(C₁-C₇ алкила); C₁-C₇ алкила, необязательно замещенного галогеном, гидроксигруппой, -O-(C₁-C₇ алкил) или C₃-C₇ моноциклилом; или C₃-C₇ моноциклилом, необязательно замещенного галогеном, гидроксигруппой, C₁-C₇ алкилом или -O-(C₁-C₇ алкил);

m равно 0, 1, 2 или 3 атомам углерода, причем каждый атом углерода необязательно замещен одним или более заместителями, выбранными из галогена,

гидрокси, C₁-C₇ алкила, необязательно замещенного галогеном или гидрокси; C₁-C₇ алкила, -O-(C₁-C₇ алкила) или C₃-C₇ моноциклила; и
n равно 0, 1, 2 или 3.

[0008] В одном варианте реализации X представляет собой 6-членный ароматический моноциклин.

[0009] В одном варианте реализации R₄ представляет собой C₁-C₇ алкил, необязательно замещенный галогеном, гидрокси, -O-(C₁-C₇ алкилом) или C₃-C₇ моноциклилом.

[0010] В одном варианте реализации енолизируемое карбонильное соединение Формулы II выбрано из ацетофенона и 4-фенил-2-бутанона.

[0011] В другом аспекте данное изобретение относится к способу извлечения соли из первого водного раствора, включающему стадию

- (a) добавления содержащего соль первого водного раствора, к раствору для извлечения соли; и
- (b) осаждения соли при прохождении через раствор для извлечения соли.

[0012] В одном варианте реализации способ представляет собой способ с нулевым количеством жидких отходов.

[0013] При этом способ представляет собой немембранный способ.

[0014] При этом способ представляет собой неосмотический способ.

[0015] При этом использование раствора для извлечения соли происходит в немембранном и неосмотическом способах.

[0016] В другом аспекте данное изобретение относится к способу концентрирования содержащего соль первого водного раствора, при этом способ включает стадии:

- (a) добавление содержащего соль первого водного раствора к раствору для извлечения соли, как определено выше; и
- (b) переход воды из содержащего соль водного раствора в раствор для извлечения соли.

[0017] В одном варианте реализации осажденная соль образует часть водного слоя, отличного от раствора для извлечения соли.

[0018] В одном варианте реализации способ представляет собой немембранный способ.

[0019] В одном варианте реализации способ представляет собой неосмотический способ.

[0020] В одном варианте реализации способ представляет собой немембранный и неосмотический способ.

[0021] В одном варианте реализации в способе концентрируют первый водный раствор по меньшей мере на 20%. В других вариантах реализации в способе концентрируют первый водный раствор по меньшей мере на 30% или по меньшей мере на 40%, или по меньшей мере на 50%, или по меньшей мере на 60%, или по меньшей мере на 70%, или по меньшей мере на 80%, или по меньшей мере на 90%.

[0022] В одном варианте реализации способ представляет собой способ с минимальным количеством отходов.

[0023] В одном варианте реализации способ представляет собой способ с нулевым количеством жидких отходов.

[0024] В изложенной выше кратком описании сущности изобретения обобщенно описаны признаки и технические преимущества некоторых вариантов реализации данного изобретения. Дополнительные технические преимущества описаны в подробном описании сущности изобретения и приведенных ниже примерах.

[0025] Новые признаки, которые предположительно являются отличительными для данного изобретения, станут лучше понятны из подробного описания данного изобретения, рассматриваемого в сочетании с любыми сопроводительными графическими материалами и примерами. Однако графические материалы и примеры, приведенные в данном документе, предназначены для облегчения иллюстрации данного изобретения или для облегчения разработки и понимания данного изобретения, и они не предназначены для ограничения объема данного изобретения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

[0026] На Фиг. 1 схематически проиллюстрирован способ извлечения соли согласно данного изобретения.

[0027] На фиг. 2 продемонстрированы газовые хроматограммы добавки или регенерирующего раствора с наложенными хроматограммами добавки или регенерирующего раствора, который использовался для удаления воды из влажного раствора для извлечения соли.

[0028] На фиг. 3 продемонстрирована серия наложенных друг на друга газовых хроматограмм раствора для извлечения соли перед добавлением солевого раствора, с абсорбированной водой после добавления солевого раствора, а затем после регенерации раствора для извлечения соли.

[0029] На фиг. 4 продемонстрирована калибровочная кривая растворов NaCl в зависимости от измерения осмотического давления.

[0030] На фиг. 5 продемонстрирована гистограмма концентрации раствора NaCl после концентрации с использованием разных соотношений раствора для извлечения соли (ТЭА:МЭК).

[0031] На фиг. 6 продемонстрирован график осмотического давления раствора NaCl после концентрации с использованием разных соотношений раствора для извлечения соли (ТЭА: МЭК).

[0032] На фиг. 7 продемонстрирована гистограмма концентрации раствора NaCl после концентрации с использованием разных соотношений раствора для извлечения соли N-этилпиперидин: циклогексанон.

[0033] На фиг. 8 продемонстрирован график осмотического давления раствора NaCl после концентрации с использованием различных соотношений с использованием разных соотношений раствора для извлечения соли (N-этилпиперидин: циклогексанон).

[0034] На фиг. 9 продемонстрирована калибровочная кривая растворов NH₄SO₄ для измерения осмотического давления.

[0035] На фиг. 10 продемонстрирована гистограмма концентрации раствора NH₄SO₄ после концентрации с использованием разных соотношений раствора для извлечения соли (ТЭА: МЭК).

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0036] В следующем описании изложены многочисленные иллюстративные конфигурации, параметры и т.п. Однако следует понимать, что изложенное описание не

предназначено в качестве ограничения объема данного изобретения, и представлено для описания иллюстративных вариантов реализации данного изобретения.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

[0037] В каждом случае, приведенном в данном документе, в описаниях, вариантах реализации и примерах данного изобретения термины «содержащий», «включающий» и т.д. следует понимать в широком смысле без ограничений. Таким образом, если из контекста очевидно не следует иное, в тексте данного описания и формуле изобретения термины «содержит», «содержащий» и т.п. следует понимать во включительном смысле, в отличие от исключительного смысла, то есть в смысле «содержащий, но не ограничиваясь этим».

[0038] Термин «около» или «приблизительно» обычно означает в пределах 20%, более предпочтительно в пределах 10%, и наиболее предпочтительно в пределах 5% от указанного значения или диапазона. Альтернативно, термин «около» означает в пределах \log (т.е., в пределах одного порядка), предпочтительно в пределах двух коэффициентов от данного значения

[0039] Термин «добавка», в контексте данного изобретения, означает добавку, которая выделяет воду, содержащуюся в растворе для извлечения соли. Неограничивающим примером подходящей добавки, которая, как было показано, высвобождает воду, связанную в растворе для извлечения соли, является лимонная кислота или раствор лимонной кислоты. Во всем описании термин «регенерирующий» также используется взаимозаменяемо с термином «добавка». Причина этому то, что добавка регенерирует раствор для извлечения соли.

[0040] Термин «минимальное количество отходов», в контексте данного документа, означает способ обработки соледержащей воды или солевого раствора, в котором остается минимальное количество вытекающего потока или отходов.

[0041] Термин «солевой раствор», в контексте данного документа, означает водный раствор с определенной концентрацией соли в воде. Соль в воде может включать хлорид натрия, однако предусмотрены и другие солевые растворы, включая сульфат аммония или тому подобное. Концентрация соли в водном растворе может варьироваться от около 3,5% (типовая концентрация морской воды) до гораздо более высоких концентраций, таких как 25%, которая может включать раствор воды, содержащей соли, используемый для засаливания пищевых продуктов. Другие солевые растворы сточных

вод от текстильной, полупроводниковой или нефтегазовой промышленности также могут быть применимы для использования с существующим раствором для извлечения соли и способами, определенными в данном документе.

[0042] Термин «нулевой сброс жидкости», в контексте данного документа используемый во всем описании, означает способ очистки сточных вод, в котором не осталось сбросного потока или отходов.

[0043] Термин «C₁-C₇ алкил», в контексте данного документа, означает полностью насыщенный разветвленный или неразветвленный углеводородный фрагмент, который может иметь неразветвленную или разветвленную цепь из определенного количества 1-7 атомов углерода. Предпочтительно, алкил содержит от 1 до 7 атомов углерода или от 1 до 4 атомов углерода. Иллюстративные примеры C₁-C₇ алкила включают, но не ограничиваются этим, метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, изо-бутил, трет-бутил, н-пентил, изопентил, неопентил, н-гексил, 3-метилгексил, 2,2-диметилпентил, 2,3-диметилпентил, н-гептил и т.п. Например, выражение C₁-C₄-алкил включает, но не ограничивается этим, метил, этил, пропил, бутил, изопропил, трет-бутил и изобутил. В одном варианте реализации C₁-C₇ алкильная группа может быть замещена одной или более из следующих групп: -галоген, -ОН, -CN, -NO₂, -C≡CH, -SH, -C₁-C₇ алкил, -(C₁-C₇ алкил)-ОН, -NH₂, -NH(C₁-C₇ алкил), -N(C₁-C₇ алкил)₂, -O (C₁-C₇ алкил), -C(O)-O-(C₁-C₇ алкил), -C(O)ОН; -C(O)-H или -C(O)-(C₁-C₇ алкил).

[0044] Термин «C₃-C₇ моноциклическая группа» в данном контексте представляет собой 3-, 4-, 5-, 6- или 7-членное насыщенное или ненасыщенное моноциклическое кольцо. Иллюстративные C₃-C₇ моноциклические группы включают, но не ограничиваются этим, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, фенил и циклогептил. В одном варианте реализации C₃-C₇ моноциклическая циклоалкильная группа может быть замещена одной или более из следующих групп: -галоген, -ОН, -CN, -NO₂, -C≡CH, -SH, -C₁-C₇ алкил, -(C₁-C₇ алкил)-ОН, -NH₂, -NH(C₁-C₇ алкил), -N(C₁-C₇ алкил)₂, -O (C₁-C₇ алкил), -C(O)-O-(C₁-C₇ алкил), -C(O)ОН; -C(O)-H или -C(O)-(C₁-C₇ алкил).

[0045] Термин «3-15-членный моноциклический кетон» относится к 3-15-членной неароматической моноциклической кольцевой системе, содержащей кетонную функциональную группу. Иллюстративные примеры 3-15-членного моноциклического кетона включают, но не ограничиваются этим, циклопропанон, циклобутанон, циклопентанон, циклогексанон, циклогептанон, циклооктанон, цилононанон,

циклодеканон, циклоундеканон, циклододеканон, циклотридеканон, циклотетрадеканон и циклопентадеканон.

[0046] В одном варианте реализации 3-15-членный моноциклический кетон может быть замещен одной или более из следующих групп: -галоген, -ОН, -СN, -NO₂, -СЕСН, -SH, -С₁-С₇ алкил, -(С₁-С₇ алкил)-ОН, -NH₂, -NH(С₁-С₇ алкил),-N(С₁-С₇ алкил)₂, -O (С₁-С₇ алкил), -C(O)-O-(С₁-С₇ алкил), -C(O)ОН; -C(O)-H или -C(O)-(С₁-С₇ алкил).

[0047] Термин «8-15-членная ароматическая система, необязательно содержащая один или более гетероатомов, выбранных из S, N или O» Формулы I, включает нафталиновую, флуореноновую, хинолиновую и инданоновую кольцевые системы, необязательно замещенные галогеном, гидроксигруппой, нитрогруппой, -SH, -С₁-С₇ алкил и -O (С₁-С₇ алкил). Типовые примеры таких соединений Формулы I включают, без ограничения, нафталенон, 2,2,4-трихлор-1(2h)-нафталенон, 4-метил-1h-нафтален-2-он, 9-флуоренон, 9-флуореноноксим, 2-нитро-9-флуоренон, 3-нитро-9-флуоренон, 4-нитро-9-флуоренон, 2,6-динитро-9-флуоренон, 2,7-динитро-9-флуоренон, 2,3,7-тринитро-9-флуоренон, 2-фтор-9-флуоренон, 1-бром-9-флуоренон, 2-бром-9-флуоренон, 2,7-дихлор-9-флуоренон, 2,7-дибром-9-флуоренон, 2-гидрокси-9-флуоренон, 4-гидрокси-9-флуоренон, 1-метилфлуорен-9-он, 4-метилфлуорен-9-он 1-бензо(а)флуоренон, бензо(б)флуоренон, 1h-бензо(а)флуорен-1-он, 3,4-дигидро-2(1h)-хинолинон, 7-гидрокси-3,4-дигидро-2(1h)-хинолинон, 6-гидрокси-3,4-дигидро-2(1h)-хинолинон, 3-бутил-4-гидрокси-1-метил-2(1h)-хинолинон, 8-бром-2,3-дигидро-4(1h)-хинолинон, 6-фтор-4,4-диметил-3,4-дигидро-2(1h)-хинолинон, 8-фтор-4,4-диметил-3,4-дигидро-2(1h)-хинолинон, 2,6-диметил-4(1h)-хинолинон и 3-бутил-4-гидрокси-1-метил-2(1h)-хинолинон 1-инданон, 5,6-диметокси-1-инданон, 6-бром-1-инданон, 6-метокси-1-инданон, 2-бром-1-инданон, 4-бром-1-инданон, 5-бром-1-инданон, 5-хлор-1-инданон, 6-хлор-1-инданон, 4,7-диметил-1-инданон, 2-метил-1-инданон, 4-метил-1-инданон, 5-фтор-1-инданон, 6-фтор-1-инданон, 6-(трифторметил)-1-инданон, 4-метокси-1-инданон, 3,5-диметокси-1-инданон, 4,7-диметокси-1-инданон, 5-гидрокси-1-инданон, 4-гидрокси-1-инданон, 7-гидрокси-1-инданон, 2-инданонноксим и 2,2-ди(метилтио)-1-инданон.

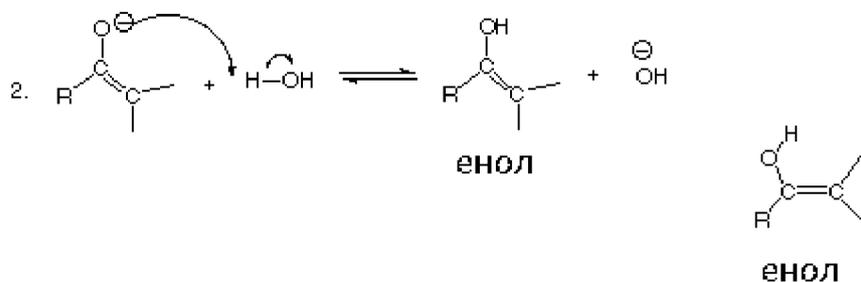
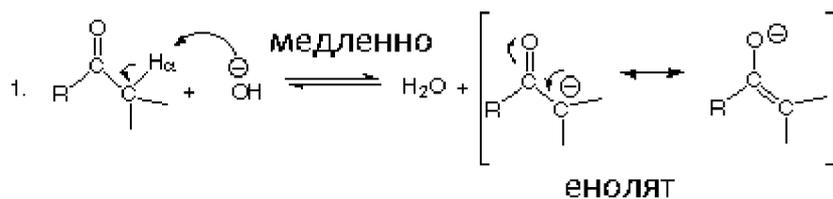
[0048] Термин «5-8-членная ароматическая моноциклическая группа, необязательно содержащая гетеротом», включает без ограничения 5-членные кольца, такие как пирролил, фуранил, тиофенил; 6-членные кольца, такие как фенил, пиридинил, пиранил, типпиранил, и 7-членные кольца, такие как азепинил, оксепинил, тиепинил.

[0049] Термин «3-15-членный моноциклический гетероциклический кетон» относится к: (i) 3- или 4-членному неароматическому моноциклическому циклоалкилу, в котором 1 из кольцевых атомов азота заменен на атом N, O или S; или (ii) 5-15-членному неароматическому моноциклическому циклоалкилу, в котором 1-4 кольцевых атомов углерода независимо заменены на атом N, O или S. Типовые примеры 3-15-членного моноциклического гетероциклического кетона, имеющего один атом N, O или S, включают, но не ограничиваются ими оксиран-2-он, тиран-2-он, оксетан-2-он, оксетан-3-он, азетидин-3-он, тиэтан-2-он, тиэтан-3-он, дигидрофуран-2(3H)-он, дигидрофуран-3(2H)-он, пирролидин-3-он, дигидротиофен-3(2H)-он, дигидротиофен-2(3H)-он, тетрагидро-2H-пиран-2-он, дигидро-2H-пиран-3(4H)-он, дигидро-2H-пиран-4(3H)-он, пиперидин-3-он, пиперидин-4-он, тетрагидро-2H-тиопиран-2-он, дигидро-2H-тиопиран-3(4H)-он, дигидро-2H-тиопиран-4(3H)-он, оксепан-2-он, оксепан-3-он, оксепан-4-он, тиепан-2-он, тиепан-3-он, тиепан-4-он, азепан-3-он, азепан-4-он, оксокан-2-он, оксокан-3-он, оксокан-4-он, оксокан-5-он, тиокан-2-он, тиокан-3-он, тиокан-4-он, тиокан-5-он, азокан-3-он, азокан-4-он, азокан-5-он, азокан-6-он, азонан-3-он, азонан-4-он, азонан-5-он, оксонан-2-он, оксонан-3-он, оксонан-4-он, оксонан-5-он, тионан-2-он, тионан-3-он, тионан-4-он, тионан-5-он, оксациклоундекан-2-он, оксациклоундекан-3-он, оксациклоундекан-4-он, оксациклоундекан-5-он, оксациклоундекан-6-он, азациклоундекан-3-он, азациклоундекан-4-он, азациклоундекан-5-он, азациклоундекан-6-он, тиациклоундекан-2-он, тиациклоундекан-3-он, тиациклоундекан-4-он, тиациклоундекан-5-он, тиациклоундекан-6-он, оксациклододекан-2-он, оксациклододекан-3-он, оксациклододекан-4-он, оксациклододекан-5-он, оксациклододекан-6-он, оксациклододекан-7-он, азациклододекан-3-он, азациклододекан-4-он, азациклододекан-5-он, азациклододекан-6-он, азациклододекан-7-он, тиациклододекан-2-он, тиациклододекан-3-он, тиациклододекан-4-он, тиациклододекан-5-он, тиациклододекан-6-он, тиациклододекан-7-он, оксациклотридекан-2-он, оксациклотридекан-3-он, оксациклотридекан-4-он, оксациклотридекан-5-он, оксациклотридекан-6-он, оксациклотридекан-7-он, азациклотридекан-3-он, азациклотридекан-4-он, азациклотридекан-5-он, азациклотридекан-6-он, азациклотридекан-7-он, тиациклотридекан-2-он, тиациклотридекан-3-он, тиациклотридекан-4-он, тиациклотридекан-5-он, тиациклотридекан-6-он, тиациклотридекан-7-он, оксациклотетрадекан-2-он, оксациклотетрадекан-3-он, оксациклотетрадекан-4-он, оксациклотетрадекан-5-он, оксациклотетрадекан-6-он, оксациклотетрадекан-7-он, оксациклотетрадекан-8-он, азациклотетрадекан-3-он, азациклотетрадекан-4-он, азациклотетрадекан-5-он, азациклотетрадекан-6-он,

азациклотетрадекан-7-он, азациклотетрадекан-8-он, тиациклотетрадекан-2-он,
 тиациклотетрадекан-3-он, тиациклотетрадекан-4-он, тиациклотетрадекан-5-он,
 тиациклотетрадекан-6-он, тиациклотетрадекан-7-он, тиациклотетрадекан-8-он,
 оксациклопентадекан-2-он, оксациклопентадекан-3-он, оксациклопентадекан-4-он,
 оксациклопентадекан-5-он, оксациклопентадекан-6-он, оксациклопентадекан-7-он,
 оксациклопентадекан-8-он, азациклопентадекан-3-он, азациклопентадекан-4-он,
 азациклопентадекан-5-он, азациклопентадекан-6-он, азациклопентадекан-7-он,
 азациклопентадекан-8-он, тиациклопентадекан-2-он, тиациклопентадекан-3-он,
 тиациклопентадекан-4-он, тиациклопентадекан-5-он, тиациклопентадекан-6-он,
 тиациклопентадекан-7-он, тиациклопентадекан-8-он. В одном варианте реализации, 3-15-
 членная моноциклическая гетероциклическая кетоновая группа может быть замещена
 одной или более из следующих групп: -галоген, -ОН, -СN, -NO₂, -СЕСН, -SH, -C₁-C₆
 низший алкил, -(C₁-C₇ алкил)-ОН, -NH₂, -NH(C₁-C₇ алкил), -N(C₁-C₇ алкил)₂, -O (C₁-C₇
 алкил), -C(O)-O-(C₁-C₇ алкил), -C(O)ОН; -C(O)-Н или -C(O)-(C₁-C₇ алкил). В целях
 исключения неоднозначного толкования, 3-5-членный моноциклический
 гетероциклический кетон не содержит никаких амидных групп, в которых енолизируемая
 карбонильная группа кетона расположена рядом с атомом N в циклической структуре.

[0050] Термин «галоген», в контексте данного документа, относится к -F, -Cl, -Br или -I.

[0051] Термин «енолизируемое карбонильное соединение» означает соединение, которое содержит одну или более карбонильных функциональных групп и в котором по меньшей мере одна из карбонильных функциональных групп содержит альфа-атомы водорода (H_α), которые могут быть заменены основанием с образованием енолята, а затем енола, как показано на следующей схеме реакции.



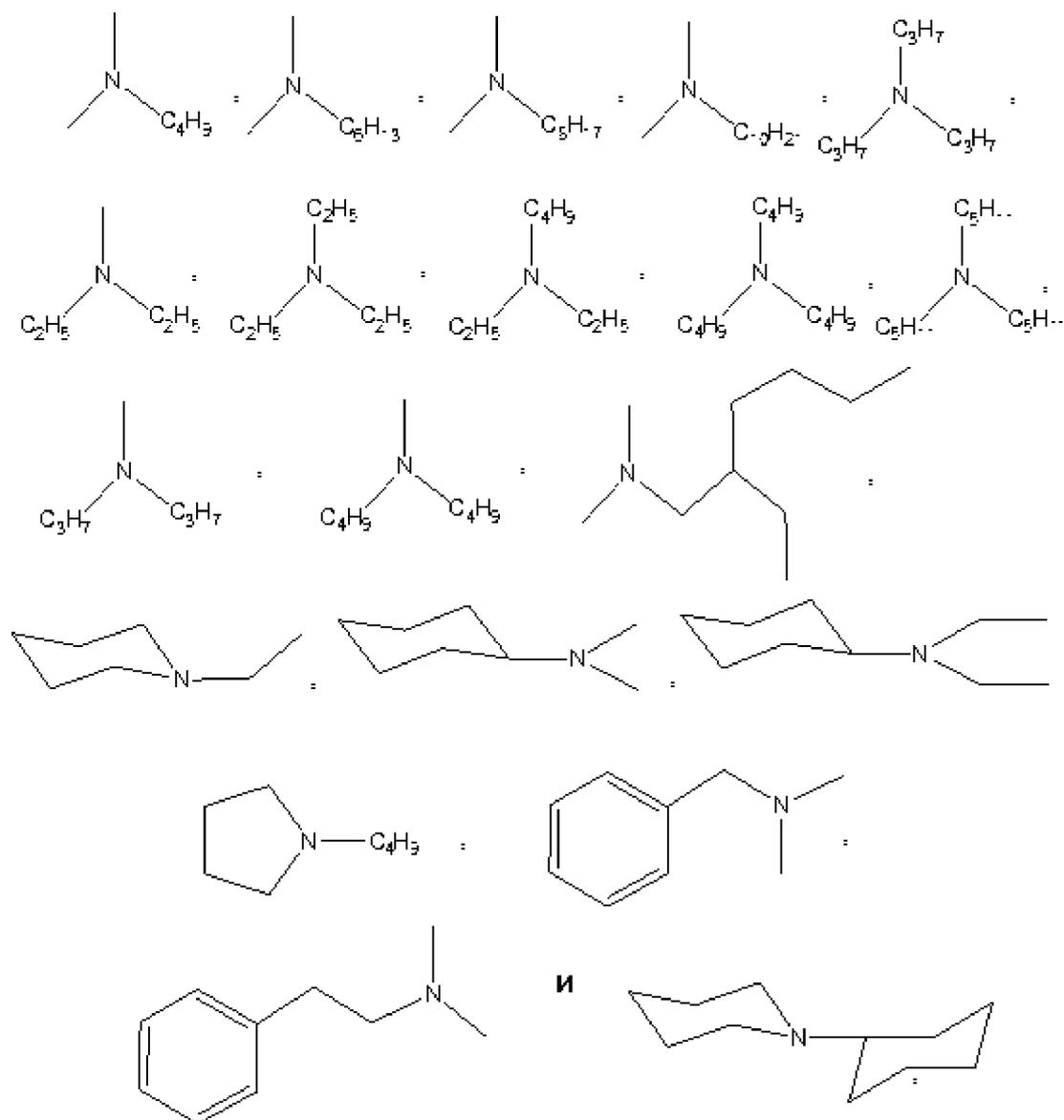
Следует понимать, что термин «енолизируемое карбонильное соединение» в контексте данного документа не включает соединение, содержащее только альдегидную функциональную группу, соединение, содержащее только функциональную карбоксильную группу, соединение, содержащее только амидную функциональную группу, соединение, содержащее только ацилгалогенидную функциональную группу или ацетилацетон. Енолизируемые карбонильные соединения по данному изобретению включают, без ограничения, те, которые приведены в качестве примера в описании и определены Формулами I и II, и без ограничения также включают следующие енолизируемые карбонильные соединения: 1-ацетонафтон, 2-ацетонафтон, 4-метил-1-ацетонафтон, 1'-гидрокси-2'-ацетонафтон, 2'-гидрокси-1'-ацетонафтон, 2-метокси-1-ацетонафтон, 4-фтор-1-ацетонафтон; 2-ацетилфенантрен, 3-ацетилфенантрен, 4-ацетилфенантрен, 9-ацетилфенантрен, 6-бром-9-ацетилфенантрен, 9-фтор-10-ацетилфенантрен, 9-флуоренон, 9-флуореноноксим, 2-нитро-9-флуоренон, 3-нитро-9-флуоренон, 4-нитро-9-флуоренон, 2,6-динитро-9-флуоренон, 2,7-динитро-9-флуоренон, 2,3,7-тринитро-9-флуоренон, 2-фтор-9-флуоренон, 1-бром-9-флуоренон, 2-бром-9-флуоренон, 2,7-дихлор-9-флуоренон, 2,7-дибром-9-флуоренон, 2-гидрокси-9-флуоренон, 4-гидрокси-9-флуоренон; 1-метилфлуорен-9-он; 4-метилфлуорен-9-он; 3,4-дигидро-2(1H)-хинолинон, 7-гидрокси-3,4-дигидро-2(1H)-хинолинон, 6-гидрокси-3,4-дигидро-2(1H)-хинолинон, 8-бром-2,3-дигидро-4(1H)-хинолинон, 3-бутил-4-гидрокси-1-метил-2(1H)-хинолинон, 6-фтор-4,4-диметил-3,4-дигидро-2(1H)-хинолинон, 8-фтор-4,4-диметил-3,4-дигидро-2(1H)-хинолинон, 2,6-диметил-4(1H)-хинолинон, 3-бутил-4-гидрокси-1-метил-2(1H)-хинолинон, 1-инданон, 5,6-диметокси-1-инданон, 6-бром-1-инданон, 6-метокси-1-инданон, 2-бром-1-инданон, 4-бром-1-инданон, 5-бром-1-инданон, 5-хлор-1-инданон, 6-хлор-1-инданон, 4,7-диметил-1-инданон, 2-метил-1-инданон, 4-метил-1-инданон, 5-фтор-

1-инданон, 6-фтор-1-инданон, 6-(трифторметил)-1-инданон, 4-метокси-1-инданон, 3,5-диметокси-1-инданон, 4,7-диметокси-1-инданон, 5-гидрокси-1-инданон, 4-гидрокси-1-инданон, 7-гидрокси-1-инданон, 2-инданон оксим, 2,2-ди(метилтио)-1-инданон, (2,4-диметоксифенил)ацетон, 3,5-диметоксиацетофенон, 4-(4-метоксифенил)-2-бутанон, 3-метоксифенилацетон, 4-метоксиацетофенон, 4-метокси-2-фенилацетофенон, 2,5-диметилфенилацетон, 3,4,5-триметоксифенилацетон, 4-гидрокси-3-фенилбутан-2-он, 3-гидрокси-4-фенилбутан-2-он, 3-гидрокси-3-фенилбутан-2-он, 4-гидрокси-4-фенилбутан-2-он, 1-гидрокси-3-фенилбутан-2-он, 3-гидрокси-1-фенилбутан-2-он, 3-гидрокси-1,3-дифенилбутан-2-он, 4-гидроксифенилацетон, 3,4-дигидроксифенилацетон, 4-нитрофенилацетон, ацетофенон, 4-метилацетофенон, бензилацетон, 3-метилфенилацетон, 4-метилфенилацетон, 4-этилфенилацетон, 1-фенилбутан-2-он, 3-фенилбутан-2-он, 4-фенилбутан-2-он, 1-бром-4-фенилбутан-2-он, 3-метил-1-фенилбутан-2-он, 3-метил-4-фенилбутан-2-он, этилфенилкетон, бутилфенилкетон, циклопропилфенилкетон, циклопентилфенилкетон, циклобутилфенилкетон, циклогексилфенилкетон, 2-фенилциклопентанон, 3-фенилциклопентанон, 2-фенилциклогексанон, 3-фенилциклогексанон, 2-фенилциклогептанон, 3-фенилциклогептанон, 4-хлорфенилацетон, 4-хлор-2-фенилацетофенон, 2,6-дихлорфенилацетон, 3-хлорфенилацетон, 2,6-дифторфенилацетон, 1-бром-1-фенилбутан-2-он, 3-бром-4-фенилбутан-2-он, 1-бром-4-фенилбутан-2-он, 3-хлор-4-фенилбутан-2-он, 2-ацетилтиофен, циклопропил-2-тиенилкетон, 2-ацетилфуран, 2-фурилметилкетон, 1-ацетилпиррол, 2-ацетилпиррол, 4-метил-2-фенилацетофенон, 1,3-дифенилацетон, 4,4-дифенилбутан-2-он, бензофенон, 4-нафтилфенилкетон, 2-бензоилпиридин, 3-бензоилпиридин, 4-бензоилпиридин, 2-(4-хлорбензоил)пиридин, 2-бензоилтиофен, 2-бензоилпиррол, ди(3-тиофенил)метанон, 3-фенил-1-(2-тиенил)-2-пропен-1-он и пиперонилацетон.

[0052] Термин «соединение, содержащее третичный амин» предпочтительно означает соединение, имеющее по меньшей мере одну третичную аминогруппу, но следует понимать, что соединение может иметь более одной третичной аминогруппы или, кроме того, может представлять собой смесь соединений, содержащих третичный амин. Предпочтительно соединение, содержащее третичный амин, представляет собой основание, такое как основание Льюиса. Если основание представляет собой основание Льюиса, то предусмотрено, что может образовываться аддукт Льюиса с енолизируемым карбонильным соединением. В одном варианте реализации предпочтительно, чтобы соединение, содержащее третичный амин, не смешивалось с водой при температуре, равной или выше 20 °С, при стандартном давлении в одну атмосферу. Раствор может содержать комбинацию более чем одного соединения, содержащего третичный амин.

Соединение, содержащее третичный амин, может быть алифатическим, сопряженным, асимметричным или циклическим.

[0053] Примеры пригодных третичных аминов включают следующие:



[0054] В одном варианте реализации соединение, содержащее третичный амин, выбрано из 1-этилпирролидина, 2-метилпиридина, N-метилпиперидина и 4-этилморфолина.

[0055] В одном варианте реализации соединение, содержащее третичный амин, выбрано из $-N(C_1-C_7 \text{ алкила})_3$. В другом варианте реализации соединение, содержащее третичный амин, выбрано из $-N(C_1-C_4 \text{ алкила})_3$. В еще одном варианте реализации соединение, содержащее третичный амин, представляет собой $-N(C_2 \text{ алкил})_3$ (триэтиламин).

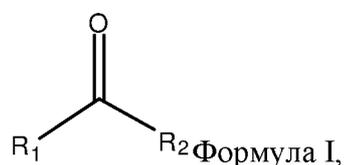
[0056] Понятно, что перечисленные выше соединения, содержащее третичный амин, достаточно просты для производства в промышленном масштабе.

[0057] Данное изобретение относится к раствору для извлечения соли, подходящему для извлечения соли из первого водного раствора, причем раствор для извлечения соли содержит:

- a) по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин; и
- b) по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение.

[0058] В одном варианте реализации раствор для извлечения соли содержит:

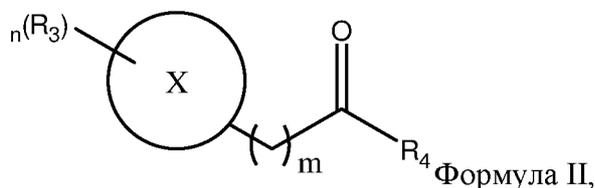
- a) по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин; и
- b) по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение Формулы I,



где

- c) R₁ и R₂ независимо выбраны из -C₁-C₇ алкила или -C₃-C₇ моноциклила; или
- d) один из R₁ или R₂ выбран из O-(C₁-C₇ алкила), а другой выбран из C₁-C₇ алкила, или
- e) R₁ и R₂ вместе с карбонильным соединением Формулы I образуют 3-15-членный моноциклический кетон или 3-15-членный моноциклический гетероциклический кетон.

[0059] В другом варианте реализации раствор для извлечения соли содержит по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение Формулы II,



где X представляет собой 5-8-членный ароматический моноциклический компонент, необязательно содержащий гетероатом, выбранный из S, N или O; каждый R₃, если присутствует, независимо выбран из галогена, гидроксигруппы, -NO₂, C₁-C₇ алкила или -O-(C₁-C₇ алкила);

R₄ выбран из галогена, -O-(C₁-C₇ алкила); C₁-C₇ алкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси, -O-(C₁-C₇ алкилом) или C₃-C₇ моноциклилом; или C₃-C₇ моноциклила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси, C₁-C₇ алкилом или -O-(C₁-C₇ алкилом);

m равно 0, 1, 2 или 3 атомам углерода, причем каждый атом углерода необязательно замещен одним или более заместителями, выбранными из галогена, гидрокси, C₁-C₇ алкила, необязательно замещенного галогеном или гидрокси; C₁-C₇ алкила, -O-(C₁-C₇ алкила) или C₃-C₇ моноциклила; и

n равно 0, 1, 2 или 3.

[0060] В другом аспекте данное изобретение относится к способу извлечения соли из первого водного раствора, включающему стадию:

(a) добавления содержащего соль первого водного раствора, к раствору для извлечения соли; и

(b) осаждения соли при прохождении через раствор для извлечения соли.

[0061] При этом способ представляет собой немембранный способ.

[0062] При этом способ представляет собой неосмотический способ.

[0063] При этом использование раствора для извлечения соли происходит в немембранном и неосмотическом способах.

[0064] В одном варианте реализации способ представляет собой способ с минимальным количеством отходов.

[0065] В одном варианте реализации способ представляет собой способ с нулевым сбросом жидкости.

[0066] В дополнительном варианте реализации способ включает дополнительную стадию добавления добавки к раствору для извлечения соли для дополнительного высвобождения воды, удерживаемой в растворе для извлечения соли. В одном варианте реализации добавка представляет собой лимонную кислоту. В одном варианте реализации лимонная кислота представляет собой концентрированный раствор лимонной кислоты, содержащий около 200-450 г лимонной кислоты на литр воды. В другом варианте реализации лимонная кислота представляет собой безводную лимонную кислоту, добавляемую непосредственно в раствор для извлечения соли.

[0067] В дополнительном варианте реализации очищают раствор для извлечения соли. В дополнительном варианте реализации раствор для извлечения соли рециркулируют для использования в дополнительном способе разделения. В дополнительном варианте реализации способ является непрерывным способом.

[0068] Следует принимать во внимание, что молярное соотношение соединения, содержащего третичный амин, к енолизируемому карбонильному соединению может широко варьироваться и может составлять около 1:99 или 99:1; или от около 1:50 или 50:1 или от около 1:10 или 10:1, или от около 1:5 или 5:1, или от около 1:3, или от около 3:1, или от около 1:2, или от около 2:1. В предпочтительном варианте реализации молярное соотношение составляет около 1:1. Специалист в области химии сможет легко определить наиболее подходящее молярное соотношение в зависимости от цели, для которой должен использоваться раствор для извлечения соли.

[0069] В дополнительном варианте реализации первый водный раствор представляет собой солесодержащую воду или солевой раствор.

ПРИМЕРЫ

Примеры, описанные в данном документе, приведены для иллюстрации конкретных вариантов реализации данного изобретения и никоим образом не предназначены для ограничения данного изобретения. Специалисты в данной области техники могут использовать описание и идею данного документа для получения других вариантов реализации и модификаций без излишних экспериментов. Все такие варианты реализации и модификации являются частью данного изобретения.

Пример 1:

В первом примере и со ссылкой на фиг. 1 был приготовлен раствор для извлечения соли с использованием триэтиламина (ТЭА) и метилэтилкетона (МЭК) в молярном соотношении 0,5:1. Насыщенный раствор соли хлорида натрия вводили в раствор для извлечения соли - см. стадия 1 на Фиг. 1. После добавления нескольких капель насыщенного солевого раствора было обнаружено, что кристаллы соли отделяются от воды и мгновенно оседают на дне - см. стадия 2 на Фиг. 1. Вода образовала водный слой с осадком соли на дне флакона. Раствор для извлечения соли вместе с водным слоем декантировали, а затем соль сушили. Это продемонстрировало извлечение соли из насыщенного солевого раствора с использованием раствора для извлечения соли и без выделения жидкости. Было также признано, что, несмотря на наличие отдельного слоя воды, образованного на дне флакона,

было небольшое количество воды, которая была поглощена раствором для извлечения соли. Соответственно, слабая кислота, лимонная кислота, использовалась в качестве добавки для помощи десорбирования воды из раствора для извлечения соли. Эта стадия (см. стадия 3 на фиг. 1) была необходима для восстановления системы, которая бы десорбировала всю воду из раствора для извлечения соли и восстановила способность раствора для извлечения соли отделять соль от воды для использования в дальнейшей стадии разделения или в способе непрерывного разделения. Было отмечено, что после добавления всего 5 капель насыщенной лимонной кислоты на дне пробирки появился тонкий слой воды. Кроме того, было установлено, что лимонная кислота промывается до водной фазы, а не задерживается в фазе раствора для извлечения соли. Таким образом, вода была извлечена из раствора для извлечения соли с использованием раствора лимонной кислоты. Последняя стадия (не показана на фиг. 1) состояла в том, чтобы проверить, была ли восстановлена способность рециркулированного раствора для извлечения соли к высаливанию. Раствор для извлечения соли удаляли из солевого раствора, а затем повторно тестировали, чтобы увидеть, можно ли повторно использовать раствор для извлечения соли, чтобы заставить дополнительный насыщенный солевой раствор, который по каплям добавляли в раствор для извлечения соли, осадить соль. Было обнаружено, что рециркулированный раствор для извлечения соли может эффективно снова отделять соль от второго насыщенного солевого раствора, введенного в раствор для извлечения соли. Соль снова осаждалась на дно пробирки после прохождения через раствор для извлечения соли. Подобный водный/осадочный слой образуется под слоем неводного раствора для извлечения соли во флаконе.

Пример 2 Извлечение соли из 50000 и 100000 м.ч. солевых растворов NaCl

Раствор для извлечения соли готовили с использованием триэтиламина (ТЭА) и метилэтилкетона (МЭК) в молярном соотношении 0,5:1. Были приготовлены два солевых раствора. Один солевой раствор содержал хлорид натрия в концентрации 50 г/л (50000 м.ч. NaCl), а другой солевой раствор содержал хлорид натрия в концентрации 100 г/л (100 000 м.ч. NaCl). Солевые растворы вводили отдельно в 10 мл раствора для извлечения соли. Было обнаружено, что соли немедленно выпадают в осадок. Добавление солевого раствора к раствору для извлечения соли прекращали, как только на дне пробирки наблюдалась тонкая водная фаза. Это указывало на то, что была достигнута максимальная поглощающая способность раствора для извлечения соли. Объем солевого раствора, добавляемого после начала образования водного слоя, регистрировали.

Результаты для 50 000 м.ч. солевого раствора NaCl показаны в Таблице 1.

Таблица 1: образцы раствора 50 000 м.ч. NaCl - Эксперименты с максимальной поглотительной способностью.

Объем раствора для извлечения соли (V1) в мл	Объем солевого раствора, добавленный для полного поглощения в мл	Объем избытка солевого раствора (приблизительно) в мл
10	0,25	0,0000
10	0,30	0,0000
10	0,35	0,0000
10	0,40	0,0050

Из Таблицы 1 соотношение между раствором для извлечения соли и солевым раствором с концентрацией 50000 м.ч. NaCl для полного водопоглощения составляло приблизительно 29:1.

Результаты для 100 000 м.ч. солевого раствора NaCl показаны в Таблице 2.

Таблица 2: образцы раствора 100 000 м.ч. NaCl - Эксперименты с максимальной поглотительной способностью.

Объем сухого раствора для извлечения соли (V1) в мл	Объем солевого раствора, добавленный для полного поглощения в мл	Объем избытка солевого раствора (прибл.) в мл
10	0,25	0,0000
10	0,35	0,0000
10	0,45	0,0000
10	0,50	0,0010

Из Таблицы 2 соотношение между раствором для извлечения соли и 100 000 м.ч. раствора NaCl для полного водопоглощения составляло приблизительно 22:1.

В случае более масштабного способа было бы рекомендовано, чтобы способ осуществляли при более высоких соотношениях раствора для извлечения соли и солевого

раствора, чтобы обеспечить полное поглощение воды и избежать переноса солевого раствора.

Измеряли входную концентрацию соли и регистрировали сухую массу образцов, содержащих 0,2 мл, 0,5 мл и 1 мл как 50 000 м.ч. раствора NaCl, так и 100 000 м.ч. раствора NaCl соответственно. Результаты ввода соли показаны в (Таблица 3), а результаты извлечения соли в процентах показаны в Таблице 4.

Выходные концентрации соли также определяли следующим образом:

- 0,20 мл и 0,40 мл солевого раствора добавляли к 10 мл раствора для извлечения соли.
- Вода из солевого раствора была поглощена раствором для извлечения соли, и соли выпали в осадок.
- Осажденным солям давали осесть на дно стеклянного флакона в течение ночи.
- Разбавленный раствор для извлечения соли (который поглощал воду из солевого раствора) фильтровали в чистый флакон.
- Сухую массу соли (выход) измеряли и регистрировали после полного высушивания в блочном нагревателе, работающем при 150 °С (Таблица 3).
- Степень извлечения соли % определяли по формуле:

$$\frac{\text{Сухая масса соли (выход)}}{\text{Сухая масса соли (ввод)}} \times 100$$

Результаты

Таблица 3: Сухая масса начальной концентрации соли

Солевой раствор	Объем солевого раствора в мл	Сухая масса вводимой соли (средняя) в мг
50000 м.ч. раствора NaCl	0,20	10,00
	0,50	25,00
	1,00	50,00
100000 м.ч. раствора NaCl	0,20	20,00
	0,50	50,00
	1,00	100,00

Таблица 4: Степень извлечения соли в % из материала для извлечения соли.

Солевой раствор	Объем раствора для извлечения соли (мл)	Объем добавленного раствора для извлечения соли (мл)	Сухая масса осажденной соли * (выход) в среднем, мг	Степень извлечения соли, % = масса сухого вещества на выходе / масса сухого вещества на входе x 100
50000 м.ч. раствора NaCl	10,0000	0,2000	0,0112	112,0000
50000 м.ч. раствора NaCl	15,0000	0,4000	0,0209	104,5000
50000 м.ч. раствора NaCl	10,0000	0,2000	0,0107	107,0000
100000 м.ч. раствора NaCl	10,0000	0,2000	0,0243	121,5000
100000 м.ч. раствора NaCl	10,0000	0,2000	0,0206	103,0000
100000 м.ч. раствора NaCl	10,0000	0,4000	0,0507	126,7500

* Сухие массы - это средние значения каждого набора из двух испытаний.

Восстановление соли: Из приведенных выше результатов видно, что можно достичь около 100% извлечения соли и воды из солевого раствора, когда объем добавленного солевого раствора чуть ниже максимальной поглощающей способности раствора для извлечения соли. Отклонение в извлечении соли может быть связано с неизбежной ошибкой в малом масштабе экспериментов.

При максимальной абсорбционной способности раствора для извлечения соли: Снижение % извлечения соли может быть связано с неоптимальной кристаллизацией и потерей

массы в процессе фильтрации. По мере развития избытка солевого раствора расчеты усложняются из-за небольших объемов и экспериментальных ошибок.

Процент обессоливания

Было установлено, что процент обессоливания показывает, что раствор для извлечения соли из солевого раствора поглощает только воду и что раствор для извлечения соли удаляет практически всю соль из солевого раствора. Были измерены проводимость чистой воды, чистого солевого раствора и концентрированного раствора для извлечения соли. К 10 мл концентрированного раствора для извлечения соли добавляли различные объемы солевого раствора и измеряли проводимость разбавленного раствора для извлечения соли (концентрированный раствор для извлечения соли + поглощенная вода) (Таблица 5).

Сравнивали проводимость солевого раствора и сухого концентрированного раствора для извлечения соли.

% обессоливания рассчитывали по следующей формуле:

$$\frac{\text{Проводимость солевого раствора } \left(\frac{\text{мкС}}{\text{см}}\right) - \text{проводимость раствора для извлечения соли с поглощенной водой } \left(\frac{\text{мкС}}{\text{см}}\right)}{\text{Проводимость солевого раствора } \left(\frac{\text{мкС}}{\text{см}}\right)} \times 100$$

Проводимость чистой воды в мкС/см = 0,0

Проводимость концентрированного раствора для извлечения соли в мкС/см = 0,4

Проводимость концентрированного раствора для извлечения соли дистиллированной водой, мкС/см = 37,0

Таблица 5: Измерения проводимости раствора для извлечения соли, а также расчеты % поглощения поглощенной воды и обессоливания

Проводимость 50 000 м.ч. раствора NaCl в мкС/см	Проводимость материала для извлечения соли с поглощенной водой, мкС/см	% обессоливания
78 600	9,1	99,99
	8,2	99,99
	6,1	99,99
Проводимость 100 000 м.ч. раствора NaCl в мкС/см	Проводимость материала для извлечения соли с поглощенной водой, мкС/см	% обессоливания

148 600	10,8	99,99
	11,6	99,99
	9,6	99,99

% обессоливания более 99 указывает на тот факт, что происходит полное осаждение соли из солевого раствора и нет остаточных солей, поступающих в раствор для извлечения соли.

Можно сделать вывод, что вода, абсорбированная из солевого раствора, не содержит солей, поскольку измерения проводимости раствора для извлечения соли с водой, абсорбированной из солевого раствора, эквивалентны измерениям для раствора для извлечения соли с дистиллированной водой.

Из приведенных выше примеров мы можем сделать вывод, что мы способны поглощать всю воду как из 50 000 м.ч. раствора NaCl, так и из 100 000 м.ч. раствора NaCl, когда объемное соотношение раствора для извлечения соли к солевому раствору выше 25. Для крупномасштабного способа рекомендуется работать при более высоких соотношениях, чтобы избежать образования насыщенного солевого раствора и получить 100% извлечение соли путем поглощения всей воды.

Из результатов примера 2 видно, что проценты извлечения близки к 100%, когда объем добавленного солевого раствора ниже максимальной емкости раствора для извлечения соли. Должны быть приняты во внимание такие факторы, как образование гидратов, экспериментальные и инструментальные ошибки.

Основываясь на результатах проводимости, средний процент извлечения соли составляет 99,99 в обоих солевых растворах, что означает, что мы полностью осаждаем соли из солевого раствора.

Раствор для извлечения соли может достичь почти 100% извлечения соли и воды за счет минимизации объема исходного раствора термоэффективным способом, в отличие от традиционных систем обработки. Результаты лабораторных исследований показывают, что во время извлечения соли нет солей, попадающих в раствор для извлечения соли, и что чистота поглощенной воды относительно высока.

Пример 3 Извлечение соли из солевых растворов промышленных операций

Солевые растворы промышленных операций (образцы солевого раствора 1, 2 и 3 были получены с составами, приведенными в Таблице 6.

Таблица 6 - Составы образцов солевых растворов

	Образец солевого раствора 1	Образец солевого раствора 2	Образец солевого раствора 3
Аналит	Концентрация (мг/л)	Концентрация (мг/л)	Концентрация (мг/л)
Щелочность, бикарбонат в виде CaCO ₃	293	100	376
Хлорид	1950	126000	34600
Сульфат	5950	910	Н.д.
Барий	0,012	6,21	240
Кальций	501	14500	1790
Магний	359	2110	180
Марганец	0,011	8	4
Калий	3,62	1010	142
Натрий	3100	47500	19000
Стронций	6,93	1270	209
Бор	30,7	Н.д.	25
Железо	Н.д.	Н.д.	181
Общее количество растворенных твердых веществ	12300	215000	55400

Солевые растворы, имеющий составы образца 1, образца 2 и образца 3, каждый отдельно и медленно добавляли к 10 мл раствора для извлечения соли, как определено выше, особенно с использованием триэтиламина (ТЭА) и метилэтилкетона (МЭК) в молярном соотношении 1: 2. Вода из солевого раствора была поглощена раствором для извлечения соли, и соли начинали выпадать в осадок. Добавление каждого солевого раствора продолжалось до тех пор, пока после встряхивания на дне флакона не наблюдались пузырьки отдельной фазы. Эти пузырьки отдельной фазы содержат воду, которая больше

не поглощается раствором для извлечения соли, и это указывает на то, что была достигнута максимальная водопоглощающая способность раствора для извлечения соли. Объем, при котором водный слой начал формироваться для каждого образца (повторяли 5 раз), регистрировали, и результаты представлены в Таблице 7.

Таблица 7

Номер образца	Объем сухого раствора для извлечения соли (V1) в мл	Объем солевого раствора Образца 1, добавленный для максимального поглощения в мл	Объем солевого раствора Образца 2, добавленный для максимального поглощения в мл	Объем солевого раствора Образца 3, добавленный для максимального поглощения в мл
1,1	10	0,75	0,20	0,35
1,2	10	0,78	0,15	0,38
1,3	10	0,8	0,12	0,36
1,4	10	0,85	0,13	0,41
1,5	10	0,85	0,13	0,42
Среднее	-	0,81	0,15	0,38
СОС	-	0,04	0,03	0,03

Из Таблицы 7 видно, что существует довольно большой разброс между тремя образцами солевого раствора с точки зрения поглощающей способности. Солевой раствор Образца 1 имеет самую высокую емкость при 0,81 мл (+/- 0,04), а солевой раствор Образца 2 имеет самую низкую емкость при 0,15 мл (+/- 0,03). Это отражает различные солевые составы и концентрации каждого из коммерческих образцов солевого раствора и демонстрирует важность знания того, каков состав солевого раствора перед обработкой для извлечения соли. Как только будет достигнута средняя максимальная поглощающая способность для 10 мл раствора для извлечения соли, раствор для извлечения соли будет разбавлен и не сможет эффективно поглощать воду и осажать соли. Следует понимать, что для крупномасштабного производства было бы желательно использовать более высокие соотношения раствора для извлечения соли по сравнению с соевым раствором, чтобы обеспечить полное поглощение воды и избежать переноса солевого раствора.

Восстановление способности к извлечению соли и воды у раствора для извлечения соли

Чтобы обеспечить полное поглощение воды при расчете способности извлечения соли и воды, в следующих экспериментах использовалось от 80 до 85% максимальной поглощающей способности солевого раствора. Это гарантировало, что количество образца солевого раствора, который был добавлен к раствору для извлечения соли (триэтиламин (ТЭА) и метилэтилкетон (МЭК) в молярном соотношении 1: 2), было значительно ниже максимальной концентрации поглощения, чтобы обеспечить полную адсорбцию воды без переноса солевого раствора.

Количество солевого раствора, добавленного к 20 мл раствора для извлечения соли в предварительно взвешенном флаконе, было отрегулировано так, чтобы оно было немного ниже максимального водопоглощения следующим образом:

- Образец солевого раствора 1: 1,4 мл
- Образец солевого раствора 2: 0,24 мл
- Образец солевого раствора 3: 0,65 мл

Солевой раствор и раствор для извлечения соли смешивали, и в результате чего выпадал осадок соли. Образцы оставляли на 20 мин для обеспечения полного отделения твердых солей.

Теперь влажный раствор для извлечения соли декантировали в чистый флакон, используя 5 мл шприц, чтобы осторожно удалить влажный раствор для извлечения соли из осажденных солей без переноса каких-либо солей в свежий флакон (приблизительно 17 мл, измеряя фактическое количество в каждом случае).

Оставшуюся солевую суспензию нагревали при 110 °C в течение 1 ч, чтобы удалить оставшийся материал для извлечения соли. Высушенную соль охлаждали и затем взвешивали. Массу чистого флакона вычитали для получения массы извлеченной соли. Результаты представлены ниже в Таблице 8.

Таблица 8: Необработанные данные экспериментов по извлечению соли.

Солевой раствор Образец	Масса чистого флакона (г)	Солево й раствор (мл)	Масса флакона после сушки (г)	Собранна я соль (г)	Ожидаема я соль (г)	% извлеченной соли
Образец солевого раствора 1	15,1620	1,4	15,2188	0,0568	0,05025	113
	15,0258	1,4	15,0859	0,0601	0,05025	120
	15,0369	1,4	15,0957	0,0588	0,05025	117
Образец солевого раствора 2	15,1319	0,24	15,1886	0,0567	0,0578	98
	15,0513	0,24	15,1101	0,0588	0,0578	102
	14,9817	0,24	15,0396	0,0579	0,0578	100

Образец	15,146	0,65	15,1929	0,0469	0,0475	99
солевого	13,5146	0,65	13,572	0,0574	0,0475	121
раствора 3	13,2655	0,65	13,3221	0,0566	0,0475	119

Процент извлечения соли определяли по следующей формуле.

$$\frac{\text{Сухая масса соли (выход)}}{\text{Сухой масса соли (ввод)}} \times 100$$

В Таблице 8 выше приведены необработанные данные, собранные для расчета процента извлеченной соли. Количество «ожидаемой соли» рассчитывали путем выпаривания того же количества неочищенного солевого раствора, которое было добавлено к каждому образцу, в тепловом блоке при 110 °С. При это измерялось, сколько соли было в каждом образце солевого раствора, и позволяло рассчитать, какой процент этого исходного солевого раствора был собран (см. Таблицу 9).

Таблица 9: Расчет сухой массы солевого раствора для столбца «ожидаемая соль».

Солевой раствор	Сухая масса	Среднее
Образец солевого раствора 1	0,0482	0,0505 (+/- 0,0023)
	0,0523	
	0,0483	
	0,0534	
Образец солевого раствора 2	0,0576	0,0559 (+/- 0,0019)
	0,0581	
	0,054	
	0,0539	
Образец солевого раствора 3	0,043	0,0446 (+/- 0,0043)
	0,052	
	0,0414	
	0,0419	

Декантированный и влажный материал для извлечения соли регенерировали с использованием регенерирующего агента/регенеранта (0,3-0,5 мл) с использованием следующего способа. Регенерирующий агент, который представлял собой концентрированный раствор лимонной кислоты (412 г/л) или безводной лимонной кислоты, добавляли к разбавленному/влажному раствору для извлечения соли из предыдущей стадии, чтобы отделить воду, поглощенную раствором для извлечения соли. Было обнаружено, и данные газовой хроматографии показали, что часть раствора для

извлечения соли растворяется в регенеранте. Со ссылкой на Фиг. 2 можно видеть, что газовая хроматограмма свежего регенеранта показывает небольшой пик при 2,8 мин и большой слегка отставший пик при 3,0 мин. Этот большой пик представляет собой воду, которая используется в качестве растворителя для регенеранта. Считается, что хвост вызван веществом связывания материала с молекулами воды. Тянувшийся пик при 4,1 мин очень характерен для растворов для извлечения соли и ясно указывает, что часть раствора для извлечения соли выщелачивалась в регенерант. Из-за тянущейся формы этого пика и перекрытия первых пиков невозможно точно определить количество раствора для извлечения соли, которое перешло в регенерант, однако полуколичественный анализ нескольких образцов показал, что до около 15% раствора для извлечения соли перешло в регенерант. Чтобы свести к минимуму этот переход, количество используемого регенерирующего агента выбрано минимально возможным. Чтобы определить количество извлеченной воды к разбавленному раствору для извлечения соли добавили известный объем регенерирующего агента. Регенерирующий агент удалял воду из разбавленного раствора для извлечения соли, оставляя концентрированный раствор для извлечения соли. Из-за разницы в плотности между регенерирующим агентом и концентрированным раствором для извлечения соли, концентрированный раствор для извлечения соли (теперь неводный или сухой) поднимается вверх, в то время как разбавленный теперь регенерирующий агент опускается на дно флакона. Нижний водный слой осторожно удаляли в мерный цилиндр, и полученный объем регистрировали в Таблице 10. Объем водного слоя измеряли с использованием следующей формулы.

$$\begin{aligned} & \text{Объем извлеченной воды (мл)} \\ & = \text{Объем водной фазы (мл)} - \text{Объем регенеранта (мл)} \end{aligned}$$

% извлечения воды рассчитывали по формуле (Таблица 10):

$$\frac{\text{Объем извлеченной воды}}{\text{Объем добавленного солевого раствора}} \times 100$$

Таблица 10: % извлечения воды раствором для извлечения соли (все значения являются усредненными значениями двух испытаний). Гравиметрические данные и анализ

Солевой раствор	Раствор для извлечения соли (мл)	Солевой раствор (мл)	Регенерант (мл)	Собранная вода (мл)	% извлеченной воды	Собранная соль (г)	% извлеченной соли
-----------------	----------------------------------	----------------------	-----------------	---------------------	--------------------	--------------------	--------------------

Образец солевого раствора 1	20	1,40	0,35	1,05	95	0,0568	113
	20	1,40	0,35	1,01	91	0,0601	120
	20	1,40	0,35	1,01		0,0588	117
Образец солевого раствора 2	20	0,24	0,35	0,20	107	0,0567	98
	20	0,24	0,50	0,18	95	0,0588	102
	20	0,24	0,35	0,18	96	0,0579	100
Образец солевого раствора 3	20	0,65	0,50	0,56	102	0,0469	99
	20	0,65	0,30	0,53	104	0,0574	121
	20	0,65	0,30	0,53	104	0,0566	119

В приведенной ниже Таблице 11 показано среднее извлечение воды и соли по трем образцам для каждого из протестированных солевых растворов. Большая часть извлечения соли составляет более 100%. Это, возможно, указывает на некоторое взаимодействие между солями в солевом растворе и растворе для извлечения соли, которое приводит к связыванию солей с раствором для извлечения соли, что приводит к увеличению массы по сравнению с тем, когда вода удаляется только путем испарения.

Таблица 11: Процент извлечения воды и соли (в среднем 3 образца)

Солевой раствор	% извлеченной воды	% извлеченной соли
Образец солевого раствора 1	93	117
Образец солевого раствора 2	99	100
Образец солевого раствора 3	103	113

Из приведенных выше результатов видно, что можно достичь 100% извлечения соли и воды из солевого раствора, когда объем добавленного солевого раствора чуть ниже максимальной поглощающей способности раствора для извлечения соли. Следует понимать, что отклонение, наблюдаемое при извлечении солей, можно объяснить

гидратацией солей и неизбежной ошибкой из-за небольшого масштаба этих экспериментов.

Для подтверждения гравиметрических данных, представленных выше, пример газовой хроматограммы следов показан на Фиг. 3. На Фиг. 3 показан пример газовой хроматограммы Образца солевого раствора 1 с фокусом на пике воды. Черная линия (сплошная линия) представляет собой раствор для извлечения соли перед добавлением образца солевого раствора. Вторая кривая (длинная штриховая линия) показывает содержание воды после добавления образца солевого раствора и показывает явное увеличение интенсивности. Третья кривая (пунктирная линия) показывает содержание воды после того, как регенерант был использован для высвобождения воды из сухого раствора для извлечения соли, и четко показывает, что содержание воды в значительной степени вернулось к тому же самому до добавления образца солевого раствора. Это показывает, что раствор для извлечения соли был регенерирован и готов к повторному использованию.

Все данные ГХ были получены на газовом хроматографе SHIMADZU Nexis 2030, снабженном колонкой SUPELCO WATERCOL 1910. Параметры ГХ были установлены, как показано ниже:

Параметр	Настройка
Объем введения	1,0 мкл
Температура введения	250 °С
Способ введения	Сплит
Сплит отношение	100,0
Газ-носитель	He
Давление газа-носителя	53,1кПа
Скорость потока газа через колонку	0,93 мл/мин
Линейная скорость	22,0 см/с
Длина колонки	30,0 м
Внутренний диаметр колонки	0,32
Способ для колонки	Изократический
Температура колонки	163,0 °С
Общее время	9 мин

Детектор	TCD
TCD уровень образца	40 мс
Ток через TCD	70 мА
Газ-компенсатор	He
Поток газа-компенсатора	8,0 мл/мин
Температура TCD	200 °С

В приведенной ниже Таблице 12 показано количество солевого раствора (измеренное с помощью ГХ) в растворе для извлечения соли после его использования для поглощения воды, и количество солевого раствора, оставшегося в растворе для извлечения соли после его регенерации. Это позволяет определить, насколько эффективен регенерант при удалении воды из раствора для извлечения соли. Как видно из Таблицы 12, количество воды, остающейся в растворе для извлечения соли после регенерации, очень мало. Это показывает, что регенерант в виде лимонной кислоты очень эффективно удаляет большую часть воды солевого раствора из раствора для извлечения соли.

Таблица 12: вода, поглощенная раствором для извлечения соли, и вода, оставшаяся в растворе для извлечения соли после регенерации, рассчитанная по данным ГХ.

Образец солевого раствора	Влажный раствор для извлечения соли			Сухой раствор для извлечения соли		
	Положение пика в ГХ	Площадь под пиком в ГХ	Вода, поглощенная раствором для извлечения соли (мл)	Положение пика в ГХ	Площадь под пиком в ГХ	Вода в растворе для извлечения соли после регенерации (мл)
1	3,005	128022	1,10	3,001	99323	0,27
	3,006	127162	1,08	3,006	93709	0,20
2	3,001	97534	0,55	3,004	100351	0,35
	3,003	72778	0,18	3,004	69319	-0,08
3	3,004	100270	0,61	3,000	72322	0,05
	3,005	102327	0,65	3,000	68313	0,05

Пример 4 - Варианты раствора для извлечения соли.

Различные растворы для извлечения соли были приготовлены с амином(ами) и кетоном(ами) в различных указанных молярных соотношениях (см. Таблицы 13-17 ниже). Для каждого из растворов для извлечения соли солевой раствор 300 000 м.г. NaCl медленно добавляли к 5 мл выбранного раствора для извлечения соли. После добавления солевого раствора вода из солевого раствора поглощалась раствором для извлечения соли, и соли в солевом растворе выпадали в осадок. Добавление солевого раствора прекращали, как только после встряхивания начала образовываться отдельная фаза на дне флакона. Наличие отдельной фазы показывает, что достигнута максимальная поглощающая способность раствора для извлечения соли. В этот момент записывался объем солевого раствора, который был добавлен в раствор для извлечения соли.

Извлечение соли и воды из различных растворов для извлечения соли, испытанных в приведенных ниже Таблицах 13-17, рассчитывали, как описано выше для образцов солевого раствора, испытанных в Примерах 2 и 3 выше. Добавка/регенерант, использованная в данном Примере, представляла собой концентрированный раствор лимонной кислоты 0,3 мл.

В приведенной ниже таблице, Таблице 13, приведены данные о максимальной поглощающей способности раствора для извлечения соли, а также извлечения воды и извлечения солей из различных растворов для извлечения соли, содержащих разные амины с 2-бутаноном. 300000 м.ч. раствора NaCl пропускали через каждую комбинацию раствора для извлечения соли, описанного в следующей Таблице 13. Результаты извлечения соли и воды, приведенные в этой таблице, являются результатами однократного тестирования.

Таблица 13

Амин	Кетон	Соотношение Амина: Кетон	Поглощающая способность в расчете на 5 мл раствора для извлечения соли (мл)	% извлечения воды (об.)	% извлечения солей
ТЭА	2-Бутанон	0,5:1	0,55	91	113
Трипропиламин	2-Бутанон	0,5:1	0,15	433	45
Диметилбензиламин	2-Бутанон	0,5:1	0,2	325	128
1-Этилпиперидин	2-Бутанон	0,5:1	0,4	143	91
1-Этилпирролидин	2-Бутанон	0,5:1	0,6	83	91
2-Метилпиридин	2-Бутанон	0,5:1	0,55	45	119
4-Этилморфолин	2-	0,5:1	0,6	83	108

	Бутано н				
--	-------------	--	--	--	--

- ТЭА = триэтиламин

Следующая Таблица 14 суммирует максимальную поглощающую способность раствора для извлечения соли вместе с извлечением воды и извлечением солей различных растворов для извлечения соли, содержащих триэтиламин, в сочетании с различными кетонами. 300000 м.ч. раствора NaCl пропускали через каждую комбинацию раствора для извлечения соли, описанного в следующей Таблице 14. Результаты извлечения соли и воды, приведенные в этой таблице, являются результатами однократного тестирования.

Таблица 14:

Амин	Кетон	Сотно шение	Поглощающа я способность в расчете на 5 мл раствора для извлечения соли (мл)	% извлечени я воды (об.)	% извлечен ия солей
ТЭА	Бутанон	0,5:1	0,6	92	94
ТЭА	Пентан-3-он	0,5:1	0,15	167	110
ТЭА	Пентан-2-он	0,5:1	0,15	133	136
ТЭА	Циклопентанон	0,5:1	0,3	100	117
ТЭА	Циклогексанон	0,5:1	0,25	120	109
ТЭА	Ацетофенон	0,5:1	0,15	233	109
ТЭА	4-Фенил-2- бутанон	0,5:1	0,15	200	108

- ТЭА = триэтиламин

Следующая Таблица 15 суммирует максимальную поглощающую способность раствора для извлечения соли вместе с извлечением воды и извлечением солей различных растворов для извлечения соли, содержащих до трех разных аминов в сочетании с циклогексаном. 300000 м.ч. раствора NaCl пропускали через каждую комбинацию раствора для извлечения соли, описанного в следующей Таблице 15. Результаты

извлечения соли и воды, приведенные в этой таблице, являются результатами однократного тестирования.

Таблица 15

Амин 1	Амин 2	Амин 3	Кетон	Соотношение Амин 1: Амин 2: Амин 3: Кетон	Поглощающая способность в расчете на 5 мл раствора для извлечения соли (мл)	% извлечения воды (об.)	% извлечения солей
ТЭА	N-МР*	4-ЕМ	СН	0,3: 0,1: 0,1: 1	0,4	75	101
ТЭА	N-МР	4-ЕМ	СН	0,3: 0,1: 0,1: 1	0,4	110	108
ТЭА,	N-МР	-	СН	0,3: 0,2: 1	0,35	86	109
ТЭА,	N-МР	-	СН	0,3: 0,2: 1	0,35	133	99
ТЭА,	-	4-ЕМ	СН	0,3: 0,2: 1	0,4	88	106
-	N-МР	4-ЕМ	СН	0,3: 0,2: 1	0,5	80	107

- ТЭА = триэтиламин
- N-МР = N-метилпиперидин
- 4-ЕМ = 4-этилморфолин
- СН = циклогексанон

Следующая Таблица 16 суммирует максимальную поглощающую способность раствора для извлечения соли вместе с извлечением воды и извлечением солей из разных растворов для извлечения соли, содержащих до двух разных аминов и до двух разных кетонов. 300000 м.ч. раствора NaCl пропускали через каждую комбинацию раствора для извлечения соли, описанного в следующей Таблице 16. Результаты извлечения соли и воды, приведенные в этой таблице, являются результатами однократного тестирования.

Таблица 16

Амин 1	Амин 2	Кетон 1	Кетон 2	Соотношение Амин 1: Амин 2: Кетон 1: Кетон 2	Поглощающая способность в расчете на 5 мл раствора для	% извлечения воды	% извлечения солей
--------	--------	---------	---------	---	--	-------------------	--------------------

					извлечения соли (мл)	(об.)	
ТЭА	4-ЕМ	4-МСН	2-В	0,3: 0,2: 0,5: 0,5	0,3	117	113
ТЭА,	-	4-МСН	2-В	0,5: 0,5: 0,5	0,3	100	107
-	4-ЕМ	4-МСН	2-В	0,5: 0,5: 0,5	0,55	100	118
ТЭА	N-МР	4-МСН	2-В	0,3: 0,2: 0,5: 0,5	0,3	117	106
-	N-МР	4-МСН	2-В	0,5: 0,5: 0,5	0,4	120	110
N-МР	4-ЕМ	4-МСН	2-В	0,2: 0,3: 0,5: 0,5	0,45	107	112

- N-МР = N-метилпиперидин
- 4-ЕМ = 4-этилморфолин
- 4-МСН = 4-метилциклогексанон
- 2-В = 2-бутанон

Следующая Таблица 17 суммирует максимальную поглощающую способность раствора для извлечения соли вместе с извлечением воды и извлечением солей из разных растворов для извлечения соли, содержащих до трех разных аминов и до трех разных кетонов. 300000 м.ч. раствора NaCl пропускали через каждую комбинацию раствора для извлечения соли, описанного в следующей Таблице 16. Результаты извлечения соли и воды, приведенные в этой таблице, являются результатами однократного тестирования.

Таблица 17

A1	A2	A3	K1	K2	K3	Соотношение Амин 1: Амин 2: Амин 3: Кетон 1: Кетон 2: Кетон 3	Поглощающая способность в расчете на 5 мл раствора для извлечения соли (мл)	% извлече ния воды	% извлече ния солей
ТЭ А	N-МР	4- ЕМ	4- МСН	2- В	СН	0,3: 0,1: 0,1: 0,4: 0,3:0,3	0,35	88	107

ТЭ А	-	-	4- МСН	2- В	СН	0,5: 0,4: 0,3: 0,3	0,25	120	114
-	N-MP	-	4- МСН	2- В	СН	0,5: 0,4: 0,3: 0,3	0,35	71	109
-	-	4- ЕМ	4- МСН	2- В	СН	0,5: 0,4: 0,3: 0,3	0,4	110	109
ТЭ А	N-MP	-	4- МСН	2- В	СН	0,3: 0,2: 0,4: 0,3: 0,3	0,25	100	115
	N-MP	4- ЕМ	4- МСН	2- В	СН	0,3: 0,2: 0,4: 0,3: 0,3	0,35	86	110
ТЭ А	-	4- ЕМ	4- МСН	2- В	СН	0,3: 0,2: 0,4: 0,3: 0,3	0,3	100	113

- ТЭА = триэтиламин
- N-MP = N-метилпиперидин
- 4-ЕМ = 4-этилморфолин
- 4-МСН = 4-метилциклогексанон
- СН = циклогексанон
- 2-В = 2-бутанон

Следует понимать, что из результатов, представленных в Таблицах 13-17, следует, что можно успешно использовать различные комбинации аминов и кетонов в качестве раствора для извлечения соли.

Пример 5 - Раствор для извлечения соли и его использование в концентрировании солевого раствора способом извлечения воды

Готовили первоначальный 5%-ный раствор NaCl (масс./масс.) и из исходного раствора делали серийные разведения 5, 2,5, 1,25 и 0,625%. Измеряли осмотическое давление этих разведений и строили калибровочную кривую, как показано на Фиг. 4. Уравнение линии тренда и значение R² были определены из калибровочного графика, как показано на Фиг. 4. Уравнение использовалось для расчета неизвестных концентраций NaCl после концентрирования солевого раствора с использованием раствора для извлечения соли, как описано ниже.

Растворы для извлечения соли готовили с использованием: Триэтиламина (ТЭА) и метилэтилкетона (МЭК), N-этилпиперидина и циклогексанона в молярном соотношении 0,5: 1.

1 мл 5%-ного солевого раствора NaCl (исходный раствор NaCl, приготовленный выше) добавляли к раствору для извлечения соли в соотношениях (по объему), варьирующихся от 1 : 1 до 1: 20. Эти образцы разделялись на два слоя. Верхний слой представлял собой раствор для извлечения соли, а нижний слой - концентрированный солевой раствор. Концентрация соли в водном слое увеличивалась различными соотношениями раствора для извлечения соли. Концентрированный слой солевого раствора отделяли и концентрацию NaCl измеряли с помощью осмометра. Результаты для ТЭА: МЭК раствора для извлечения соли приведены в Таблице 18 и показаны на Фиг. 5 и 6.

Таблица 18: Концентрация солевого раствора NaCl после концентрирования с использованием раствора для извлечения соли (ТЭА: МЭК).

Соотношение солевой раствор: раствор для извлечения соли	Осмотическое давление (мОсмоль/кг)	% масс. NaCl
1:1	2690	9
1:5	3740	12
1:10	5570	18
1:15	6430	21
1:20	13430	43

Результаты для раствора для извлечения соли N-этилпиперидин: циклогексанон приведены в Таблице 19 и показаны на Фиг.7 и 8.

Таблица 19: Концентрация солевого раствора NaCl после концентрирования с использованием раствора для извлечения соли (N-этилпиперидин: циклогексанон).

Соотношение солевой раствор: раствор для извлечения соли	Осмотическое давление (мОсмоль/кг)	% масс. NaCl
1:1	2350	7
1:5	3150	10
1:10	3870	12

1:15	6120	20
1:20	12870	41

Результаты, показанные в Таблицах 18 и 19 и на Фиг. 4-8, показывают степень, до которой исходный 5% раствор NaCl был сконцентрирован двумя различными растворами для извлечения соли. По существу, вода была извлечена из исходного 5% раствора NaCl, и вода перешла в раствор для извлечения соли, эффективно приводя к концентрации исходного 5% раствора NaCl.

Пример 6 - Раствор для извлечения соли и его использование в концентрировании солевого раствора способом извлечения воды

Эксперимент, описанный в Примере 5, был повторен, за исключением того, что 5% -ный раствор NaCl был заменен 20%-ным (масс./масс.) раствором сульфата аммония ((NH₄)₂SO₄).

Готовили исходный 20 %-ный раствор ((NH₄)₂SO₄) (масс./масс.) и из исходного раствора готовили четыре стандартные разведения. Измеряли осмотическое давление этих разведений и строили калибровочную кривую, как показано на Фиг. 9. Уравнение линии тренда и значение R² были определены из калибровочного графика, как показано на Фиг. 9. Уравнение использовалось для расчета неизвестных концентраций (NH₄)₂SO₄ после концентрирования солевого раствора с использованием раствора для извлечения соли, как описано ниже.

Растворы для извлечения соли готовили с использованием: триэтиламина (ТЭА) и метилэтилкетона (МЭК).

1 мл 20%-ного солевого раствора (NH₄)₂SO₄ (начальный 20% раствор (NH₄)₂SO₄ , приготовленный выше) добавляли к раствору для извлечения соли в соотношениях (по объему), варьирующихся от 1 : 5 до 1: 30. Эти образцы разделялись на два слоя. Верхний слой представлял собой раствор для извлечения соли, а нижний слой - концентрированный солевой раствор. Концентрация соли в водном слое увеличивалась различными соотношениями раствора для извлечения соли. Концентрированный слой солевого раствора отделяли, и концентрацию 20%-ного (NH₄)₂SO₄ измеряли с помощью осмометра. Результаты для раствора для извлечения соли ТЭА: МЭК приведены в Таблице 20 и показаны на Фиг.10.

Таблица 20: Концентрация солевого раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ после концентрирования с

Соотношение солевой раствор: раствор для извлечения соли	Осмотическое давление (мОсмоль/кг)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ % масс.
1:5	5266,96	31,42
1:10	5753,01	34,35
1:15	6011,97	35,91
1:20	6304,80	37,67
1:35	6478,10	38,71

использованием раствора для извлечения соли (ТЭА: МЭК).

Результаты, показанные на Фиг.10 и в Таблице 20, показывают, что раствор для извлечения соли (ТЭА: МЭК) способен концентрировать раствор соли до более высокой конечной концентрации. По существу, вода была извлечена из исходного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и вода перешла в раствор для извлечения соли, эффективно приводя к концентрации исходного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Данное изобретение и варианты его реализации подробно описаны выше. Однако объем данного изобретения не ограничен конкретными вариантами реализации любых процессов, способов получения, композиций веществ, соединений, средств, способов и/или стадий, описанных в данном документе. В отношении описанного материала могут быть сделаны различные модификации, замены и вариации без отступления от сущности и/или существенных признаков данного изобретения. Соответственно, на основании данного описания специалисты в данной области техники могут без труда понять, что выполненные впоследствии модификации, замены и/или вариации, выполняющие по существу такую же функцию или обеспечивающие достижение по существу такого же результата, как варианты реализации, описанные в данном документе, можно использовать в соответствии с такими родственными вариантами реализации данного изобретения. Таким образом, следующая формула изобретения предназначена для охвата всех модификаций, замен и вариаций в отношении комбинаций, наборов, соединений, средств, способов и/или стадий, описанных в данном документе.

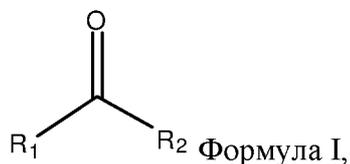
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Раствор для извлечения соли, подходящий для извлечения соли из первого водного раствора, причем раствор для извлечения соли содержит:

- a) по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин; и
- b) по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение.

2. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что раствор для извлечения соли содержит:

- a) по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин; и
- b) по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение Формулы I,

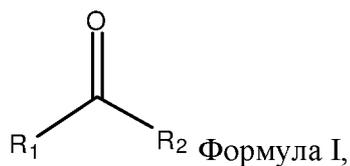


где

- c) R₁ и R₂ независимо выбраны из -C₁-C₇ алкила или -C₃-C₇ моноциклила; или
- d) один из R₁ или R₂ выбран из O-(C₁-C₇ алкила), а другой выбран из C₁-C₇ алкила, или
- e) R₁ и R₂ вместе с карбонильным соединением Формулы I образуют 3-15-членный моноциклический кетон или 3-15-членный моноциклический гетероциклический кетон.

3. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что раствор для извлечения соли содержит :

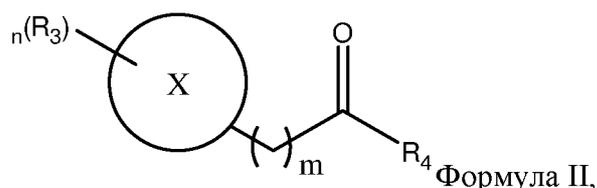
- a) по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин; и
- b) по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение Формулы I,



где

R₁ и R₂ вместе с карбонильным соединением Формулы I образуют 8-15-членную ароматическую систему, необязательно содержащую один или более гетероатомов, выбранных из S, N или O.

4. Раствор для извлечения соли по п. 1, отличающийся тем, что раствор для извлечения соли содержит по меньшей мере одно енолизируемое карбонильное соединение Формулы II,



где X представляет собой 5-8-членный ароматический моноциклический компонент, необязательно содержащий гетероатом, выбранный из S, N или O; каждый R₃, если присутствует, независимо выбран из галогена, гидрокси, -NO₂, C₁-C₇ алкила или -O-(C₁-C₇ алкила);

R₄ выбран из галогена, -O-(C₁-C₇ алкила); C₁-C₇ алкила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси, -O-(C₁-C₇ алкил) или C₃-C₇ моноциклилом; или C₃-C₇ моноциклила, необязательно замещенного галогеном, гидрокси, C₁-C₇ алкилом или -O-(C₁-C₇ алкил);

m равно 0, 1, 2 или 3 атомам углерода, причем каждый атом углерода необязательно замещен одним или более заместителями, выбранными из галогена, гидрокси, C₁-C₇ алкила, необязательно замещенного галогеном или гидрокси; C₁-C₇ алкила, -O-(C₁-C₇ алкила) или C₃-C₇ моноциклила; и

n равно 0, 1, 2 или 3.

5. Раствор для извлечения соли по п. 2, отличающийся тем, что раствор для извлечения соли содержит комбинацию более чем одного енолизируемого карбонильного соединения Формулы I.

6. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 2-4, отличающийся тем, что раствор для извлечения соли содержит комбинацию более чем одного енолизируемого карбонильного соединения Формулы I и Формулы II.

11. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1-9, отличающийся тем, что по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин, выбрано из $-N(C_1-C_7 \text{ алкила})_3$.
12. Раствор для извлечения соли по п. 11, отличающийся тем, что по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин, выбрано из $-N(C_1-C_4 \text{ алкила})_3$.
13. Раствор для извлечения соли по п. 11 или п. 12, отличающийся тем, что по меньшей мере одно соединение, содержащее третичный амин, представляет собой $-N(C_2 \text{ алкил})_3$ (триэтиламин).
14. Раствор для извлечения соли по п. 2, п. 5 или п. 6, отличающийся тем, что R_1 и R_2 Формулы I независимо выбраны из $-C_1-C_7$ алкила.
15. Раствор для извлечения соли по п. 14, отличающийся тем, что R_1 и R_2 Формулы I независимо выбраны из метила и этила.
16. Раствор для извлечения соли по п. 14 или п. 15, отличающийся тем, что R_1 и R_2 Формулы I дополнительно замещены одним или более заместителями, выбранными из - галогена, -ОН, -CN, -NO₂, -СЕСН, -SH, $-C_1-C_7$ алкила, $-(C_1-C_7 \text{ алкила})-OH$, -NH₂, -NH(C₁-C₇ алкила), $-N(C_1-C_7 \text{ алкила})_2$, -O (C₁-C₇ алкила), $-C(O)-O-(C_1-C_7 \text{ алкила})$, $-C(O)OH$; $-C(O)-H$ или $-C(O)-(C_1-C_7 \text{ алкила})$.
17. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1-16, отличающийся тем, что молярное отношение по меньшей мере одного соединения, содержащего третичный амин, к одному или более енолизируемому карбонильному соединению составляет около 1:99 или 99:1.
18. Раствор для извлечения соли по п. 17, отличающийся тем, что молярное отношение по меньшей мере одного соединения, содержащего третичный амин, к одному или более енолизируемому карбонильному соединению составляет около 1:50 или 50:1.

19. Раствор для извлечения соли по п. 17 или п. 18, отличающийся тем, что молярное отношение по меньшей мере одного соединения, содержащего третичный амин, к енолизируемому карбонильному соединению составляет около 1:10 или 10:1.
20. Раствор для извлечения соли по п. 17-19, отличающийся тем, что молярное отношение по меньшей мере одного соединения, содержащего третичный амин, к одному или более енолизируемому карбонильному соединению составляет около 1:5 или 5:1.
21. Раствор для извлечения соли по п. 17-20, отличающийся тем, что молярное отношение по меньшей мере одного соединения, содержащего третичный амин, к одному или более енолизируемому карбонильному соединению составляет около 1:3 или 3:1.
22. Раствор для извлечения соли по п. 17-21, отличающийся тем, что молярное отношение по меньшей мере одного соединения, содержащего третичный амин, к одному или более енолизируемому карбонильному соединению составляет около 1:2 или 2:1.
23. Раствор для извлечения соли по п. 17-22, отличающийся тем, что молярное отношение по меньшей мере одного соединения, содержащего третичный амин, к одному или более енолизируемому карбонильному соединению составляет около 1:1.
24. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1-23, отличающийся тем, что раствор для извлечения соли не смешивается с водой при температуре 20 °С или выше, и при давлении 1 атм.
25. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1-24 для использования в немембранном способе.
26. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1-25 для использования в неосмотическом способе.
27. Раствор для извлечения соли по любому из пп. 1-25 для использования в немембранном и неосмотическом способах.
28. Способ отделения соли от первого водного раствора, включающий стадии:

(а) добавление содержащего соль первого водного раствора к раствору для извлечения соли, как определено в любом из пп. 1-27; и

(б) осаждение соли при прохождении через раствор для извлечения соли.

29. Способ по п. 27, отличающийся тем, что способ включает дополнительную стадию добавления добавки к раствору для извлечения соли для дополнительного выделения воды, удерживаемой в растворе для извлечения соли.

30. Способ по п. 29, отличающийся тем, что добавка представляет собой лимонную кислоту или раствор лимонной кислоты.

31. Способ по п. 28 или 29, отличающийся тем, что раствор для извлечения соли рециркулируют для использования в дополнительном способе разделения.

32. Способ по любому из пп. 27-31, отличающийся тем, что способ является непрерывным.

33. Способ по любому из пп. 27-32, отличающийся тем, что добавление содержащего соль первого водного раствора к раствору для извлечения соли осуществляется контролируемым образом.

34. Способ по любому из пп. 27-33, отличающийся тем, что содержащий соль первый водный раствор, представляет собой морскую воду или солевой раствор.

35. Способ по любому из пп. 27-34, отличающийся тем, что способ представляет собой немембранный способ.

36. Способ по любому из пп. 27-35, отличающийся тем, что способ представляет собой неосмотический способ.

37. Способ по любому из пп. 27-36, отличающийся тем, что способ представляет собой немембранный или неосмотический способ.

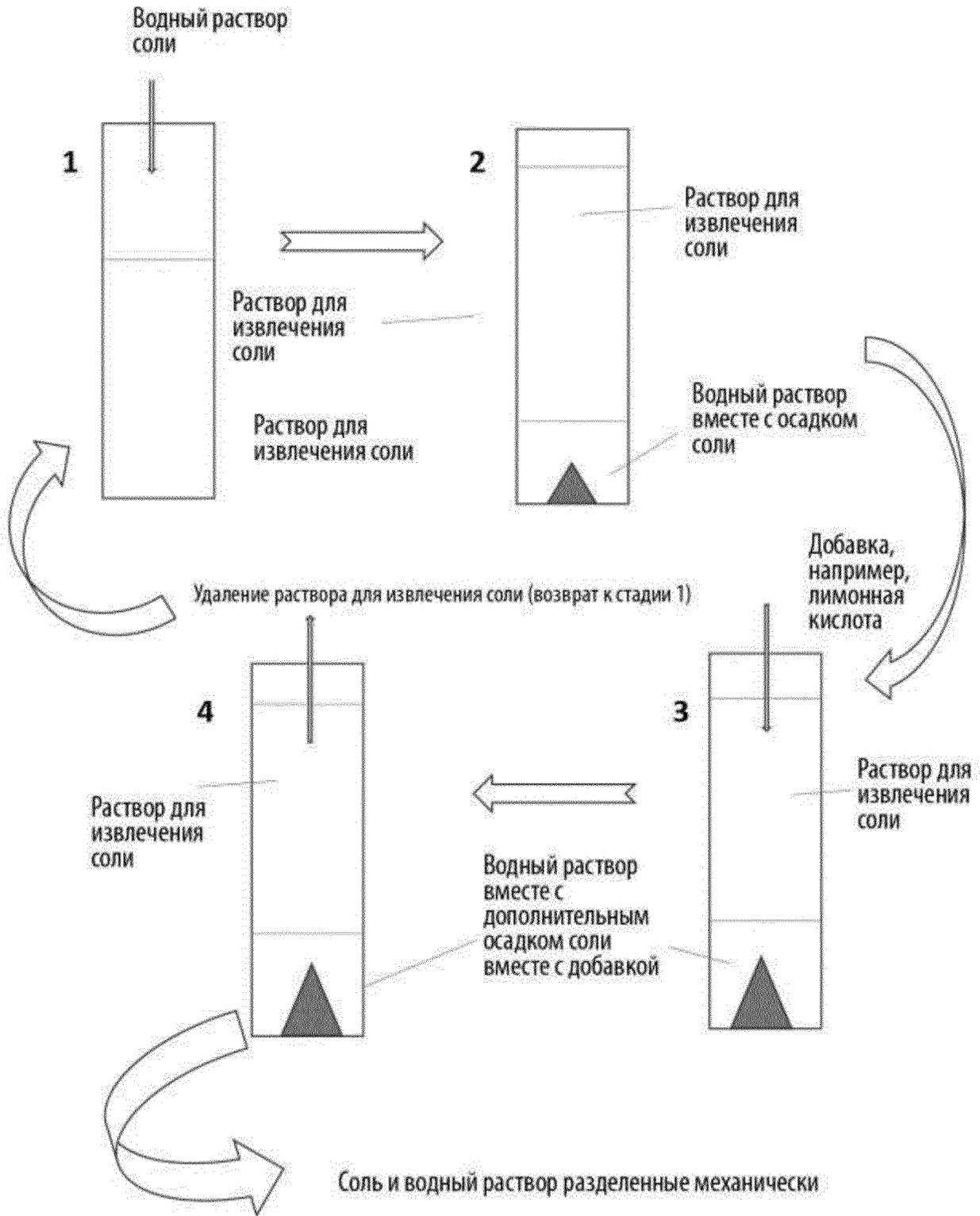
38. Способ по любому из пп. 27-37, отличающийся тем, что в способе концентрируют содержащий соль первый водный раствор.

39. Способ по любому из пп. 27-38, отличающийся тем, что способ представляет собой способ с минимальным количеством отходов.

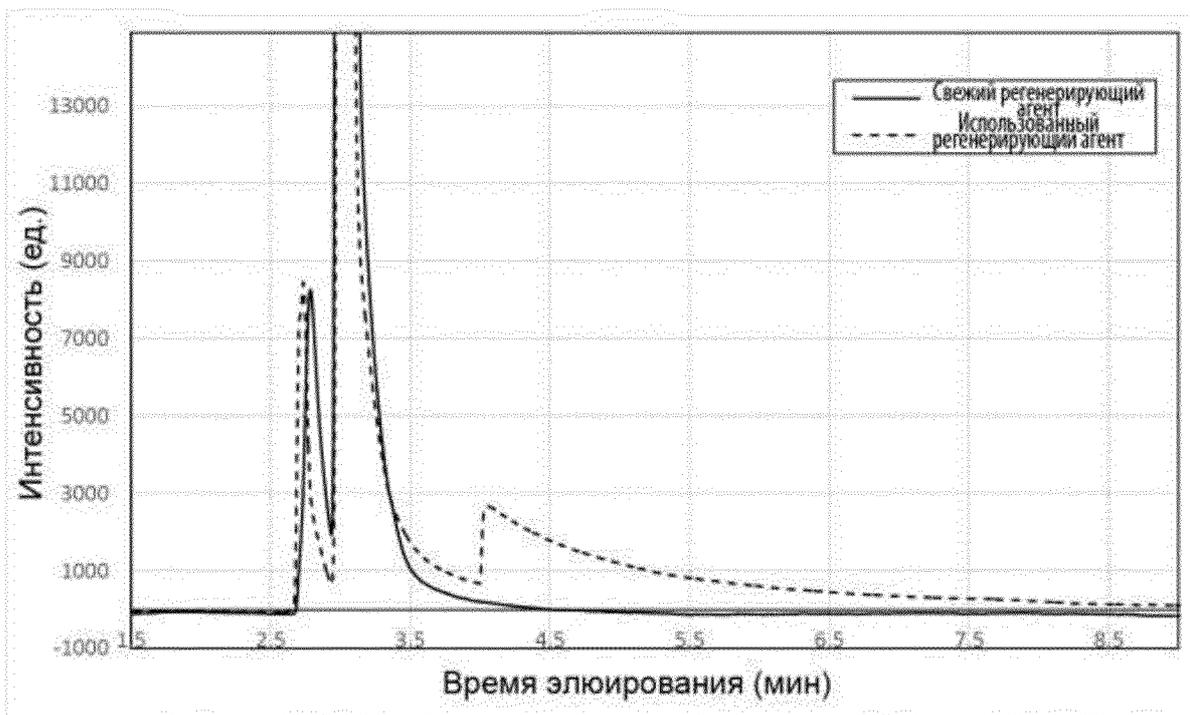
40. Способ по любому из пп. 27-39, отличающийся тем, что способ представляет собой способ с нулевым сбросом жидкости.
41. Способ по любому из пп. 27-40, отличающийся тем, что осажденная соль образует часть водного слоя, отличного от раствора для извлечения соли.
42. Способ концентрирования содержащего соль первого водного раствора, включающий стадии:
- (а) добавление содержащего соль первого водного раствора к раствору для извлечения соли, как определено в любом из пп. 1-27; и
 - (б) переход воды из содержащего соль водного раствора в раствор для извлечения соли.
43. Способ по п.42, отличающийся тем, что добавление содержащего соль первого водного раствора к раствору для извлечения соли осуществляют контролируемым образом.
44. Способ по п.42 или 43, отличающийся тем, что содержащий соль первый водный раствор, представляет собой морскую воду или солевой раствор.
45. Способ по любому из пп. 42-44, отличающийся тем, что способ представляет собой немембранный способ.
46. Способ по любому из пп. 42-45, отличающийся тем, что способ представляет собой неосмотический способ.
47. Способ по любому из пп. 42-46, отличающийся тем, что способ представляет собой немембранный или неосмотический способ.
48. Способ по любому из пп. 42-47, отличающийся тем, что в способе концентрируют первый водный раствор по меньшей мере на 20%.
49. Способ по любому из пп. 42-48, отличающийся тем, что в способе концентрируют первый водный раствор по меньшей мере на 30%.

50. Способ по любому из пп. 42-49, отличающийся тем, что в способе концентрируют первый водный раствор по меньшей мере на 40%.
51. Способ по любому из пп. 42-50, отличающийся тем, что в способе концентрируют первый водный раствор по меньшей мере на 50%.
52. Способ по любому из пп. 42-51, отличающийся тем, что в способе концентрируют первый водный раствор по меньшей мере на 60%.
53. Способ по любому из пп. 42-52, отличающийся тем, что в способе концентрируют первый водный раствор по меньшей мере на 70%.
54. Способ по любому из пп. 42-53, отличающийся тем, что в способе концентрируют первый водный раствор по меньшей мере на 80%.
55. Способ по любому из пп. 42-54, отличающийся тем, что в способе концентрируют первый водный раствор по меньшей мере на 90%.
56. Способ по любому из пп. 42-55, отличающийся тем, что способ представляет собой способ с минимальным количеством отходов.
57. Способ по любому из пп. 42-56, отличающийся тем, что способ представляет собой способ с нулевым сбросом жидкости.

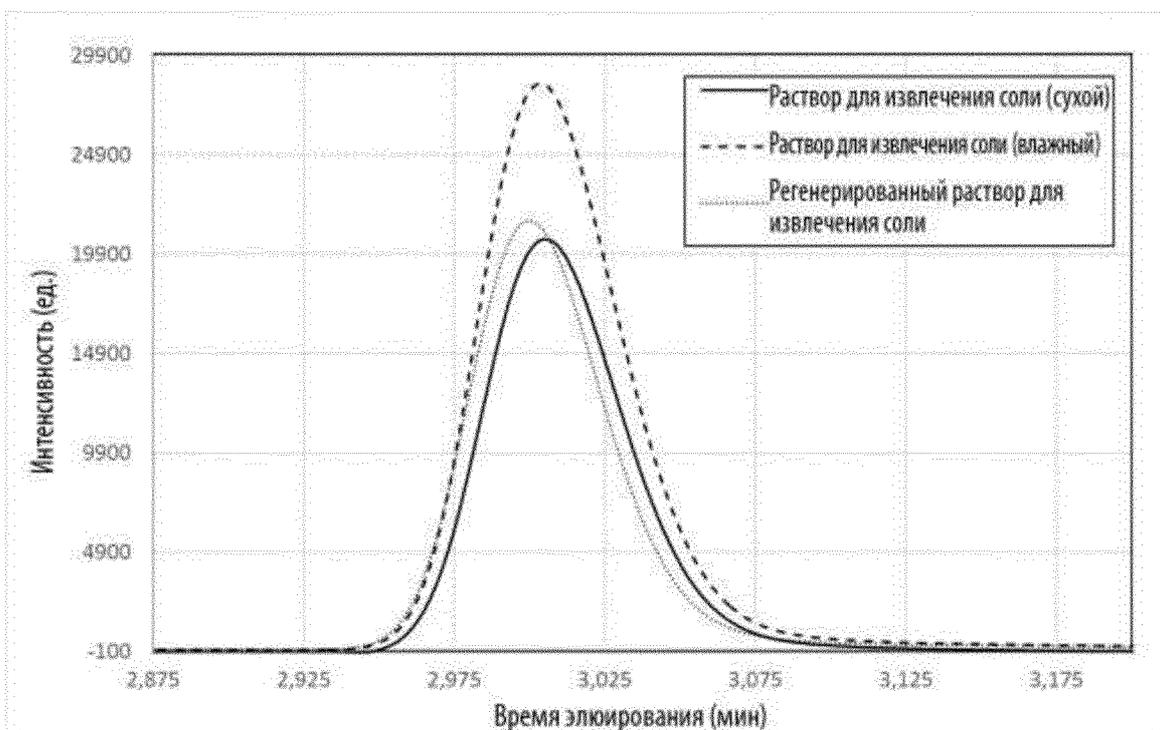
Фиг. 1



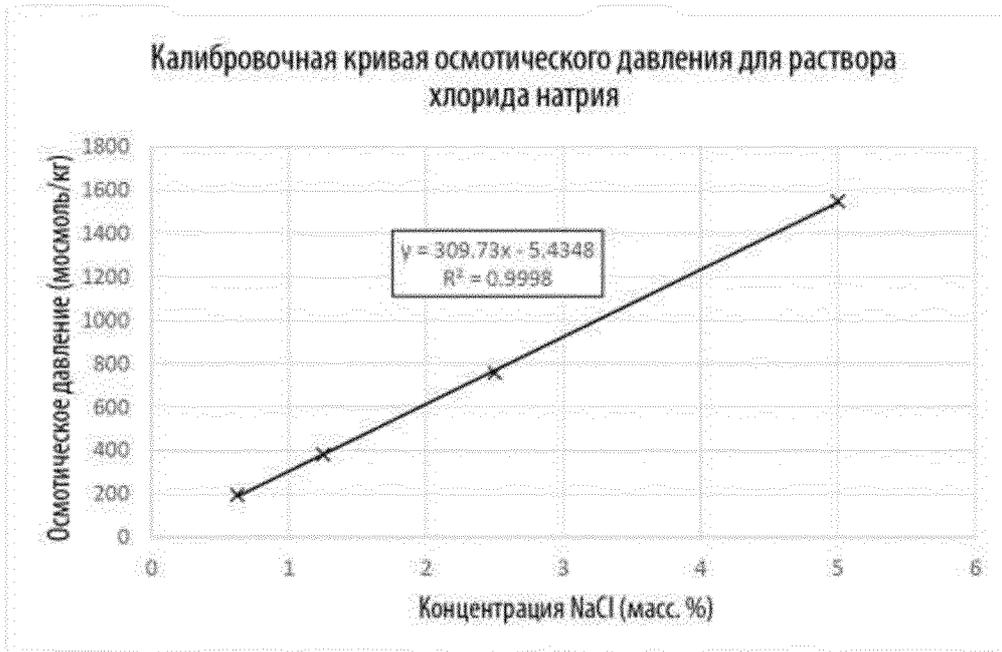
Фиг. 2



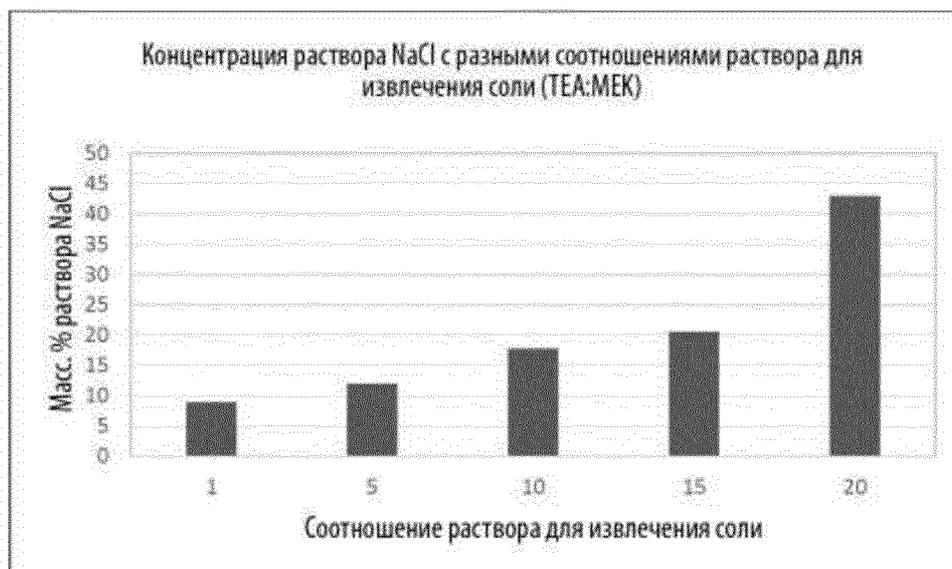
Фиг. 3



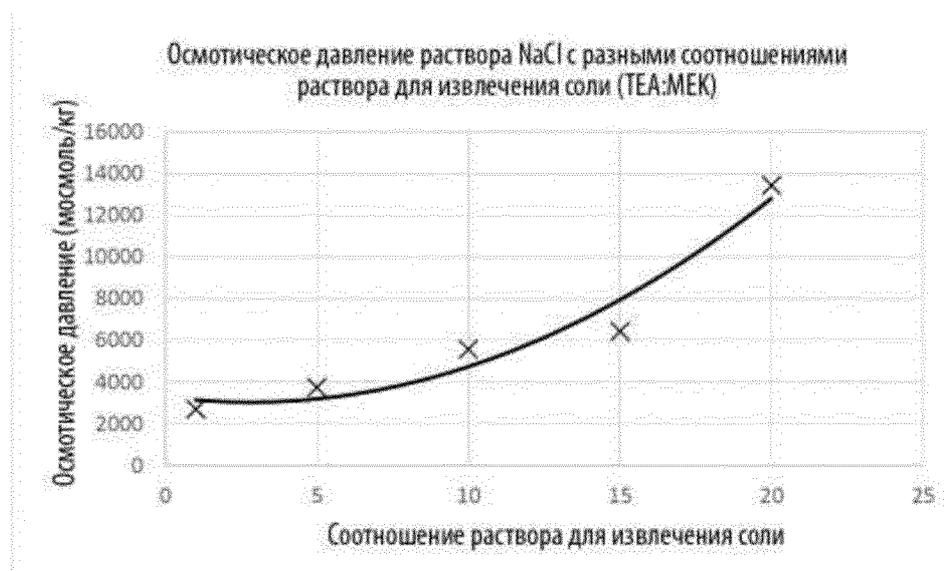
Фиг. 4



Фиг. 5



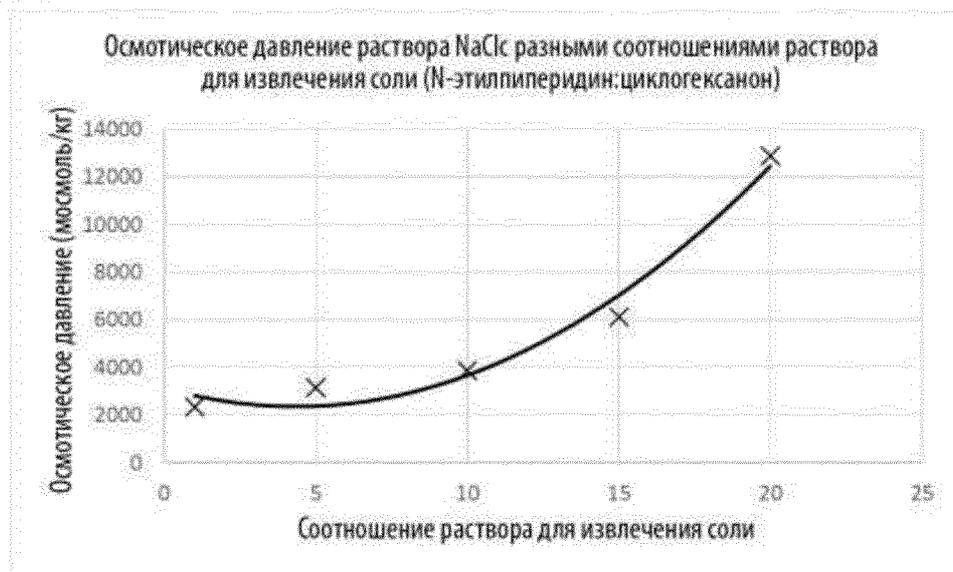
Фиг. 6

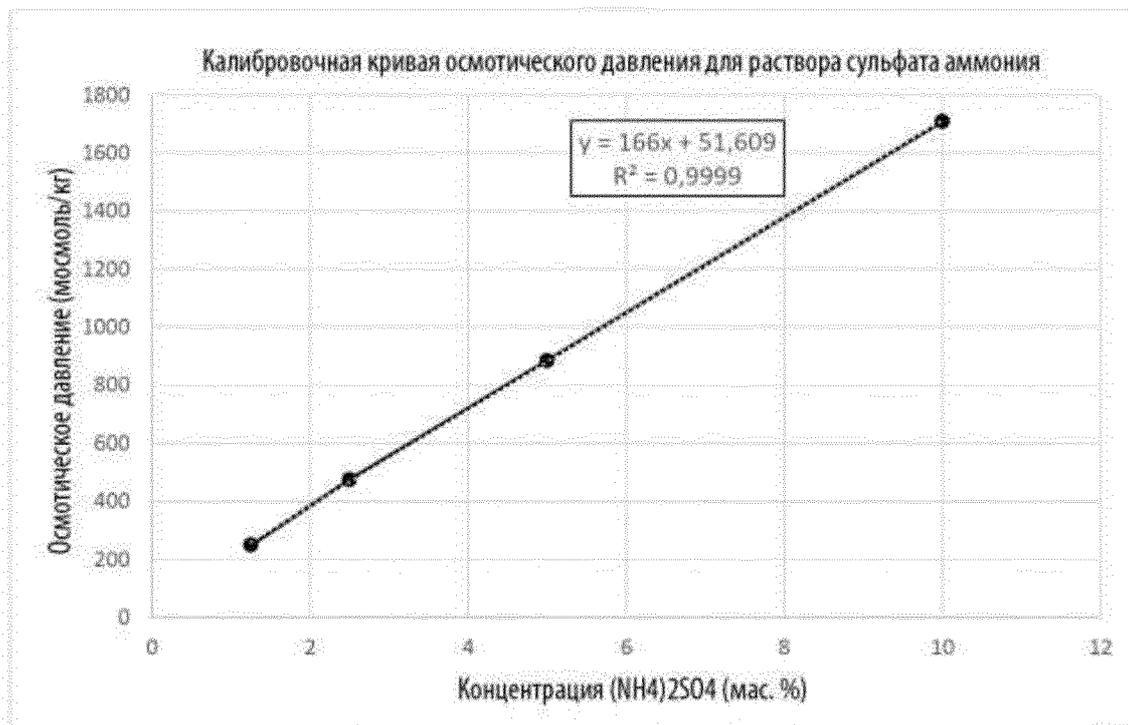


Фиг. 7



Фиг. 8





Фиг. 9

Фиг. 10

