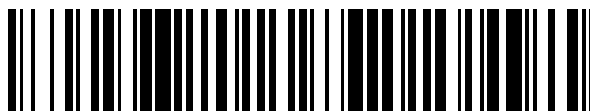


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 399**

51 Int. Cl.:

C07C 51/02 (2006.01)

C07C 55/10 (2006.01)

C07C 59/08 (2006.01)

C01F 5/10 (2006.01)

C12P 7/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2012 E 12169359 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2666763**

54 Título: **Recuperación de ácido carboxílico de una mezcla de carboxilato de magnesio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.03.2015

73 Titular/es:

**PURAC BIOCHEM N.V. (100.0%)
Arkelsedijk 46
4206 AC Gorinchem, NL**

72 Inventor/es:

**KON, ADRIAAN DIRK;
DE HAAN, ANDRÉ BANIER;
VAN DER WEIDE, PAULUS LODUVICUS
JOHANNES;
ĐEKIC ?IVKOVIC, TANJA y
DE KONINCK, LUCIEN HENRI LEANDER JOZEF**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 531 399 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recuperación de ácido carboxílico de una mezcla de carboxilato de magnesio

5 [0001] La invención se refiere a un método para la recuperación de ácido carboxílico de una mezcla acuosa que contiene carboxilato de magnesio.

10 [0002] Se pueden fabricar los ácidos carboxílicos, como por ejemplo el ácido láctico, el ácido succínico y el ácido propiónico a través de la fermentación de carbohidratos por parte de microorganismos. En ese proceso de fermentación se fermenta normalmente una fuente de carbohidratos a través de un microorganismo a fin de formar un ácido carboxílico. El líquido en el cual se fermenta la fuente de carbohidratos se llama el caldo de fermentación o el medio de fermentación.

15 [0003] La formación de ácido carboxílico durante la fermentación causará una reducción del pH del caldo de fermentación. Como esa reducción en el pH puede dañar el proceso metabólico del microorganismo, es una práctica común añadir un agente neutralizante, es decir una base, a los medios de fermentación para neutralizar el pH o para mantener un valor de pH ideal para los microorganismos. Consecuentemente, el ácido carboxílico producido en los medios de fermentación está normalmente presente en la forma de una sal de carboxilato. Aunque hay microorganismos que son hasta cierto punto resistentes a ambientes ácidos, y por lo tanto se puedan llevar a cabo las fermentaciones a un pH bajo (por ejemplo a un pH de 3), incluso en estos procesos se obtiene al menos una parte del ácido carboxílico en forma de sal de carboxilato.

25 [0004] Para recuperar el ácido carboxílico del caldo de fermentación tras la fermentación, es necesario utilizar procesamiento aguas abajo. En ese procesamiento, la sal de carboxilato presente en el caldo de fermentación necesita ser convertida en ácido carboxílico. Además, el ácido carboxílico (o carboxilato si no ha sido convertido todavía) necesita ser aislado del caldo de fermentación. Como un caldo de fermentación comprende muchos compuestos, incluyendo cantidades significativas de biomasa (tal como microorganismos) y sal (originada del agente neutralizante), la recuperación y aislamiento del ácido carboxílico puede ser bastante compleja, requiere normalmente múltiples fases de procesamiento y produce residuos, específicamente residuos de sal.

30 [0005] WO 00/17378 se refiere a la preparación de ácido láctico y presenta un ejemplo de esas fases de procesamiento. El proceso comprende las fases de obtención de un lactato de calcio o de magnesio en una reacción de fermentación, a través de la separación del caldo de la biomasa (1), de la acidificación del caldo usando ácido clorhídrico para producir ácido láctico y una solución concentrada de cloruro de magnesio o de cloruro de calcio (2), de la concentración de la solución resultante del caldo acidificado, que contiene ácido láctico y cloruro de magnesio o de calcio (3), de la separación del ácido láctico de la solución que contiene ácido láctico usando extracción líquido-líquido (4), de la recuperación del solvente (5), de la purificación por adsorción (6), de la concentración (7) y de una fase de hidrólisis térmica para que el cloruro de magnesio reaccione con el agua para producir polvo de óxido de magnesio y ácido clorhídrico (8), de la hidratación del óxido de magnesio usando enfriamiento brusco, obteniendo así hidróxido de magnesio que se recicla en el fermentador (10) y de la absorción del ácido clorhídrico por parte del agua (11).

45 [0006] Una desventaja del proceso descrito en WO 00/17378 es que el óxido de magnesio puede ser contaminado durante la fase de hidrólisis térmica. La solución de cloruro de magnesio obtenida en la fase de extracción comprende normalmente impurezas, específicamente impurezas que se originaron durante un proceso de fermentación, por ejemplo azúcares, proteínas, y sales. Si esas impurezas están presentes en la solución de cloruro de magnesio durante la fase de hidrólisis térmica, pueden contaminar el óxido de magnesio que se forma.

50 [0007] Otra desventaja del proceso descrito en WO 00/17378 es que la fase de hidrólisis térmica puede causar pérdida de producto debido a la incineración del lactato. Durante la extracción, quedarán normalmente pequeñas cantidades de sal de lactato en la fase acuosa que acabarán en la solución de cloruro de magnesio que será tratada en la fase de hidrólisis térmica. Esa sal de lactato se pierde durante la recuperación, porque será incinerada bajo las temperaturas altas usadas en esta fase.

55 [0008] Otra desventaja del proceso descrito en WO 00/17378 es que se extrae parte del magnesio y parte de los iones de cloruro para la fase orgánica. Consecuentemente, no se reciclan estos iones en la fase de hidrólisis térmica. Además, estos iones pueden acabar en la solución de ácido láctico y tendrán que ser eliminados en una fase posterior, por ejemplo a través de un lavado extensivo.

60 [0009] Otra desventaja del proceso descrito en WO 00/17378 es que la solución de ácido láctico obtenida tras la extracción estará contaminada con la solución orgánica usada para extraerla, incluso después de la fase de recuperación del solvente. Es necesario remover esas impurezas para aumentar la pureza de la solución de ácido láctico.

65 [0010] Un objetivo de la invención es aumentar la eficiencia de la fase de reciclaje descrita en WO 00/17378, específicamente superando una o más de las desventajas mencionadas anteriormente.

[0011] Un objetivo más general de la invención es proporcionar un método para la recuperación de ácido carboxílico con una pureza elevada de una solución de carboxilato de magnesio, en el cual los iones de magnesio son separados de la solución de carboxilato y posteriormente reciclados de una forma altamente eficaz.

5 [0012] Se cumplió al menos uno de estos objetivos proporcionando un método para recuperar ácido carboxílico de una mezcla acuosa que contiene carboxilato de magnesio, el cual comprende las fases de

10 - poner la mezcla acuosa en contacto con un intercambiador iónico ácido, formando así una mezcla de ácido carboxílico y un intercambiador iónico cargado con iones de magnesio; y

- poner en contacto el intercambiador iónico cargado con iones de magnesio con ácido clorhídrico (solución de HCl), formando así una solución de cloruro de magnesio; y

15 - descomponer térmicamente la solución de cloruro de magnesio a una temperatura de al menos 300 °C, formando así óxido de magnesio y cloruro de hidrógeno.

[0013] Los inventores se dieron cuenta de que usando intercambio iónico en vez de extracción para convertir el carboxilato en ácido carboxílico se puede reciclar más eficazmente los iones de magnesio presentes en la mezcla acuosa. En primer lugar, los inventores se dieron cuenta de que es posible conseguir una separación muy eficaz de la sal magnésica y del ácido carboxílico usando intercambio iónico, particularmente en comparación con la extracción. Además, el proceso de intercambio iónico resultó ser menos propenso a contaminar las soluciones en comparación con la extracción. Todavía más importante es el hecho de que los inventores descubrieron que regenerando el intercambiador iónico con ácido clorhídrico, se obtiene una solución de cloruro de magnesio con gran pureza y prácticamente sin carboxilato o ácido carboxílico. Esto es ventajoso con respecto a la fase de descomposición térmica. En primer lugar, no se perderá ningún carboxilato durante la descomposición térmica de la solución de cloruro de magnesio. En segundo lugar, prácticamente no se contamina el óxido de magnesio debido a la pureza elevada de la solución de cloruro de magnesio. Como es posible usar el óxido de magnesio como una base o precursor de la misma en una posible fase de fermentación y como es posible usar el cloruro de hidrógeno en la fase de regeneración, el método de la invención proporciona un proceso en el cual se reciclan de una manera eficaz los iones de magnesio presentes en la mezcla acuosa.

[0014] La recuperación de ácido carboxílico de un líquido que contiene carboxilato a través de intercambio iónico se conoce en la técnica, por ejemplo de EP 1 669 459. No obstante, no se reconoce la combinación de esta técnica con la hidrólisis térmica ni los efectos ventajosos asociados a esta combinación.

[0015] EP 1 660 459 describe un método para poner un líquido que contiene una sal de ácido succínico en contacto con una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida en forma de hidrógeno y para precipitar un cristal de ácido succínico del líquido procesado obtenido usando intercambio de iones para obtener ácido succínico purificado. Se puede seleccionar la sal del succinato de sodio, del succinato de potasio, del succinato de magnesio, del succinato de calcio y del succinato de amonio. EP 1 660 459 no describe que se puede reciclar el magnesio seleccionando específicamente succinato de magnesio como la sal y obteniendo una solución de cloruro de magnesio a través de la regeneración de la resina de intercambio usando ácido hidrocórico. EP 1 660 459 tampoco refiere la hidrólisis térmica.

[0016] El método de la invención se refiere a la recuperación de ácido carboxílico de una mezcla acuosa que contiene carboxilato de magnesio.

[0017] El método de la invención es preferiblemente un proceso continuo, pero también se puede llevar a cabo como un proceso discontinuo.

[0018] La mezcla acuosa puede ser una suspensión o una solución. No obstante, la mezcla acuosa es preferiblemente una solución acuosa. Si la fase de intercambio iónico se lleva a cabo en una columna de intercambio iónico, se considera generalmente indeseable la presencia de materia sólida, porque puede causar un atasco en la columna. Por consiguiente, preferiblemente al menos 99 % en peso de la mezcla acuosa, más preferiblemente al menos 99,9 % en peso de la mezcla acuosa está en forma líquida o disuelta, con base en el peso total de la mezcla acuosa.

[0019] La mezcla acuosa puede, además de carboxilato de magnesio, comprender también por ejemplo ácido carboxílico, porque tiene origen en una fase de fermentación llevada a cabo a pH bajo. Además, la mezcla acuosa puede comprender impurezas, en particular impurezas que tienen origen en un proceso de fermentación. Esas impurezas pueden ser solubles o insolubles en la mezcla acuosa. Algunos ejemplos de impurezas disueltas son azúcares, proteínas, y sales. Algunos ejemplos de impurezas insolubles son biomasa insoluble (por ejemplo microorganismos) y sales insolubles. Normalmente todas estas impurezas pueden estar presentes en un medio de fermentación.

[0020] Normalmente, la mezcla acuosa tiene origen en un proceso de fermentación. Por consiguiente, el método de la invención puede comprender además una fase de fermentación para formar el carboxilato, la cual comprende las fases de fermentación de una fuente de carbohidratos a través de un microorganismo en un caldo de fermentación para formar el ácido carboxílico y de neutralización de al menos parte del ácido carboxílico añadiendo una base de magnesio, obteniendo así un medio de fermentación que comprende sal de carboxilato. Es posible utilizar el medio de fermentación como la mezcla acuosa en el método de la invención. No obstante, se elimina preferiblemente la materia sólida (por ejemplo biomasa o azúcares insolubles como por ejemplo oligosacáridos) del medio de fermentación antes de la fase de intercambio iónico. Se pueden utilizar cualesquier métodos adecuados para separar la materia sólida del caldo de fermentación. Por ejemplo, se puede llevar a cabo la separación usando filtración, centrifugado y/o floculación. Se puede llevar a cabo la separación a través de la filtración del medio de fermentación obtenido en el proceso de fermentación. Se puede llevar a cabo la microfiltración para eliminar partículas sólidas pequeñas que están presentes en el medio de fermentación.

[0021] El carboxilato de magnesio presente en la mezcla acuosa puede ser en teoría una sal magnésica de cualquier ácido carboxílico, pero en particular de un ácido carboxílico que se puede preparar en un proceso de fermentación. El carboxilato de magnesio puede por ejemplo ser una sal magnésica de un ácido mono-, di- o tricarboxílico que comprende al menos entre 2 a 8 átomos de carbono (carboxilato C2 a C8). No obstante, la presente invención también se adecúa a carboxilatos más largos con más de 8 átomos de carbono. Si el carboxilato de magnesio es un carboxilato C2 a C8, se puede seleccionar el carboxilato del grupo que consiste en lactato, succinato, propionato, 3-hidroxi propionato, hidroxibutirato, citrato, fumarato, itaconato, adipato, acrilato, levulinato, maleato, tereftalato y 2,5-furandicarboxilato. Se obtuvieron buenos resultados usando lactato de magnesio o succinato de magnesio. No obstante, el carboxilato de magnesio también puede ser un carboxilato de magnesio distinto del lactato de magnesio.

[0022] Las sales magnésicas de ácidos carboxílicos más grandes que también se pueden usar en el método según la presente invención pueden ser por ejemplo las sales magnésicas de un ácido graso (acilato graso) y/o las sales magnésicas de un mono- y/o di-lactilato (un éster de lactilato de un ácido graso). Se pueden seleccionar dichas sales magnésicas de ácidos grasos y sales de lactilato de un ácido graso o del éster de lactilato de ácido caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico y oleico y/o mezclas de estos ácidos.

[0023] La cantidad del carboxilato de magnesio presente en la mezcla acuosa es preferiblemente la más elevada posible. Por ejemplo, la mezcla acuosa puede comprender al menos 5 % en peso, preferiblemente al menos 10 % en peso, más preferiblemente al menos 15 % en peso de carboxilato de magnesio, aún más preferiblemente al menos 20 % en peso, con base en el peso total de la mezcla acuosa. Se puede saturar la mezcla acuosa con el carboxilato de magnesio. No obstante, preferiblemente la concentración de carboxilato de magnesio no es tan elevada como para que ocurra precipitación de carboxilato de magnesio. Por consiguiente, la cantidad de carboxilato de magnesio presente en la mezcla acuosa es preferiblemente inferior a la solubilidad del carboxilato de magnesio en la mezcla acuosa. El término "solubilidad" como se utiliza en este caso se refiere a la cantidad máxima en términos de peso de un compuesto (en este caso carboxilato de magnesio) que se puede disolver en determinada cantidad de una mezcla acuosa a determinada temperatura. Preferiblemente, la mezcla acuosa tiene una concentración de carboxilato de magnesio que se encuentra en el 10 % en peso, más preferiblemente en el 5 % en peso de la solubilidad del compuesto en la mezcla acuosa.

[0024] Además, se elige preferiblemente la cantidad de carboxilato de magnesio presente en la mezcla acuosa de manera que no ocurra precipitación de ningún o prácticamente ningún ácido carboxílico cuando se pone la mezcla acuosa en contacto con el intercambiador iónico ácido (fase de intercambio iónico). La precipitación de ácido carboxílico durante la fase de intercambio iónico puede no ser deseable, porque puede atascar el equipamiento usado en esta fase, como por ejemplo en el caso de una columna y/o de un lecho fluidizado o empacado. El experto en la materia sabrá determinar la concentración máxima de carboxilato de magnesio con la que no ocurrirá ninguna precipitación en la fase de intercambio iónico o ocurrirá en un grado aceptable.

[0025] El método de la invención comprende la fase de poner la mezcla acuosa en contacto con un intercambiador iónico ácido, formando así una mezcla de solución de ácido carboxílico (a la cual también se llama la mezcla de producto) y un intercambiador iónico cargado con iones de magnesio (al cual también se llama intercambiador iónico cargado). También se puede llamar a esta fase la fase de intercambio iónico. En esta fase, el intercambiador iónico une los iones de magnesio y protona el carboxilato. Así, la fase de intercambio iónico separa eficazmente el carboxilato del magnesio y protona el carboxilato en una única fase.

[0026] El intercambiador iónico ácido debe ser adecuado para intercambiar H^+ por cationes de magnesio. El intercambiador iónico es por lo tanto catiónico. Para protonar eficazmente el carboxilato, el pK_a del intercambiador iónico es preferiblemente inferior al del carboxilato protonado (es decir al del ácido carboxílico formado tras recibir el H^+ del intercambiador iónico). El intercambiador iónico ácido es preferiblemente un intercambiador iónico fuertemente ácido, porque el intercambiador iónico tiene normalmente un pK_a suficientemente bajo para protonar eficazmente la mayor parte de los carboxilatos. El Intercambiador iónico fuertemente ácido comprende normalmente un o varios grupos de ácido sulfónico y/o de ácido fosfónico. Esos grupos proporcionan un pK_a suficientemente bajo al intercambiador iónico.

[0027] El intercambiador iónico ácido puede ser un intercambiador iónico ácido sólido o líquido.

[0028] Una ventaja de un intercambiador iónico sólido es que no contamina la mezcla acuosa, porque no se disuelve en la mezcla acuosa. Además, se puede separar fácilmente el intercambiador iónico de la mezcla acuosa. En particular, no es necesaria ninguna fase separada para separar el intercambiador iónico de la mezcla acuosa. Cuando se usan intercambiadores de iones sólidos, se puede llevar a cabo el intercambio adecuadamente en una columna o en un lecho fluidizado.

[0029] El intercambiador iónico ácido puede ser un intercambiador iónico orgánico (por ejemplo una resina polimérica de intercambio iónico) o un intercambiador iónico inorgánico (por ejemplo un intercambiador iónico inorgánico funcionalizado). El intercambiador iónico ácido puede además ser un intercambiador iónico ácido sólido o líquido.

[0030] Un intercambiador iónico ácido sólido está preferiblemente en la forma de cuentas que pueden tener un diámetro de entre 0,5 a 2 mm. Las cuentas son la forma estándar de la resina polimérica de intercambio iónico sólida y pueden usarse adecuadamente en columnas de intercambiador iónico, lechos fluidizados y lechos móviles simulados (SMBs).

[0031] Preferiblemente, el intercambiador iónico ácido es una resina polimérica de intercambio iónico. La resina polimérica de intercambio iónico es preferiblemente fuertemente ácida y comprende normalmente un polímero funcionalizado con uno o varios grupos de ácidos como por ejemplo uno o varios grupos de ácido sulfónico y/o de ácido fosfónico. Los polímeros adecuados son los que son suficientemente estables bajo condiciones ácidas y los expertos en la materia los conocen. El polímero puede ser capaz de formar reticulaciones, que proporcionan al polímero una solubilidad baja en el agua y/o un punto de fusión alto. Algunos ejemplos de resinas poliméricas de intercambio iónico adecuadas son resinas de estireno-divinilbenceno ácidas funcionalizadas o poliestireno reticulado ácido funcionalizado.

[0032] También se pueden utilizar los intercambiadores de iones inorgánicos funcionalizados como el intercambiador iónico ácido sólido. No obstante, debido a su tendencia para disolverse bajo condiciones fuertemente ácidas, el uso de tales intercambiadores de iones puede no ser deseable en determinadas aplicaciones. Algunos ejemplos de intercambiadores de iones inorgánicos adecuados son las sílices funcionalizadas.

[0033] Cuando se lleva a cabo la fase de intercambio iónico en una columna, la columna puede estar rellena con las cuentas de intercambio iónico descritas anteriormente. La columna se conoce en la técnica y se denomina una columna de intercambio iónico. Se pone normalmente la mezcla acuosa en contacto con el intercambiador iónico ácido pasando la mezcla acuosa a través de la columna. Se puede introducir la mezcla acuosa por la parte superior de la columna, de manera que la gravedad fuerce a la mezcla acuosa a pasar a través de la columna. El magnesio presente en la mezcla acuosa se une a la resina (formando de este modo el intercambiador iónico cargado) y permanece en la columna mientras se protona el carboxilato para formar ácido carboxílico, el cual en conjunto con el resto de la mezcla acuosa fluye a través de y sale de la columna, formando así la mezcla de ácido carboxílico. Esto provoca la separación inmediata y eficaz del magnesio de la mezcla acuosa.

[0034] Cuando se lleva a cabo la fase de intercambio iónico en un lecho fluidizado, el lecho comprende normalmente las cuentas de intercambio iónico descritas anteriormente. Se pone la mezcla acuosa en contacto con el intercambiador iónico ácido pasando la mezcla acuosa a través del lecho fluidizado. Se coloca el lecho bajo condiciones para que la mezcla acuosa que comprende las cuentas sólidas se comporte como un fluido. Consecuentemente, el material sólido presente en la mezcla puede pasar a través del lecho. Así, se evita que el lecho se atasque y se disminuye la contaminación del lecho. Los iones de magnesio se unen a las cuentas de resina y la mezcla de ácido carboxílico se forma de la misma manera que se ha descrito anteriormente para la columna de intercambio iónico. En otra forma de realización, la fase de intercambio iónico se lleva a cabo en un lecho móvil simulado (SMB). La ventaja del SMB es que se forma un flujo contracorriente entre el intercambiador iónico sólido y la mezcla acuosa, que puede causar un intercambio iónico más eficaz. Las técnicas para el uso de lechos fluidizados y SMB son generalmente conocidas y el experto en la materia sabrá como prepararlos, por ejemplo utilizando las cuentas descritas anteriormente.

[0035] Aunque se puede utilizar la columna de intercambio iónico y el lecho fluidizado descrito anteriormente para filtrar la materia sólida, se prefiere que sea utilizada una mezcla acuosa que no comprende prácticamente materia sólida a fin de prevenir que la columna o el lecho se atasquen. Por consiguiente, se puede eliminar la materia sólida de la mezcla acuosa antes de la fase de intercambio iónico, por ejemplo a través de filtración. Se puede utilizar la microfiltración o la ultrafiltración para eliminar específicamente partículas sólidas pequeñas.

[0036] El intercambiador iónico ácido también puede ser un intercambiador iónico ácido líquido. Una ventaja de los intercambiadores iónicos líquidos es que son muy adecuados para procesar soluciones. Como para poner en contacto eficazmente los intercambiadores iónicos líquidos no son necesarios cualesquiera equipamientos que pueden atascarse fácilmente, la presencia de materia sólida normalmente no plantea cualesquier problemas. Otra ventaja de un intercambiador iónico líquido es que es fácil de manejar. Como un intercambiador iónico líquido puede

formar parte de una corriente líquida, el proceso puede aprovechar las corrientes líquidas las cuales se pueden bombear si es necesario. Esto proporciona un proceso más flexible.

[0037] Si se usa un intercambiador iónico líquido, el intercambiador iónico es normalmente un compuesto orgánico que comprende normalmente un o varios grupos de ácido sulfónico y/o de ácido fosfónico. La estructura es por lo tanto similar a la de las resinas de intercambio iónico poliméricas, pero el compuesto orgánico usado como un intercambiador iónico líquido normalmente no es un polímero y no es capaz de formar reticulaciones. El compuesto orgánico puede comprender 14 o más átomos de carbono, pero no más de 40 átomos de carbono (compuesto orgánico C14-40). Los compuestos orgánicos con más de 40 átomos de carbono pueden no disolverse suficientemente en el agua para que sean eficaces. Los compuestos orgánicos con menos de 14 átomos de carbono pueden tener una solubilidad en el agua demasiado alta, lo cual es indeseable en cuanto a la separación del intercambiador iónico líquido del ácido carboxílico tras la fase de intercambio iónico. Preferiblemente, el compuesto orgánico comprende una cadena de carbono sustituida por un grupo de bencilo sulfonado y/o fosfonado. El compuesto puede por ejemplo ser seleccionado del grupo que consiste en ácido dinonilnaftalenosulfónico (DNNSA), ácido didodecilnaftaleno sulfónico (DDNSA); ácido bis(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA), ácido bis(2,4,4-trialquil)fosfínico y ácido bis(2,4,4-trialquil)ditiofosfínico (Cytec hace disponible ambos ácidos fosfínicos bajo la marca CYANEX), como por ejemplo ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico (compuesto activo de CYANEX272) y ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)ditiofosfínico (compuesto activo de CYANEX301).

[0038] Los intercambiadores de iones líquidos se diseñan para tener una solubilidad en el agua muy baja. Normalmente tienen una solubilidad en el agua inferior a 5 ppm. Esto tiene la ventaja de que la mezcla acuosa no será prácticamente contaminada por el intercambiador iónico líquido cuando se ponen los dos en contacto en la fase de intercambio iónico. Esto contrasta con los solventes orgánicos usados en las técnicas de extracción habituales, los cuales son relativamente polares en comparación con los intercambiadores iónicos líquidos y por lo tanto se disuelven parcialmente y contaminan la fase acuosa.

[0039] El intercambiador iónico líquido puede ser disuelto en un solvente hidrofóbico. Esos solventes son preferiblemente esencialmente insolubles en el agua, de manera que no contaminarán la mezcla acuosa si se disuelven parcialmente en ella. Algunos ejemplos de solventes hidrofóbicos adecuados son hidrocarburos, tales como alcanos, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos. Se puede utilizar por ejemplo, hexano, heptano, pentano, ciclohexano y tolueno. También se pueden usar mezclas de hidrocarburos, como por ejemplo queroseno. Cuando se usa una solución de un intercambiador iónico líquido en un solvente hidrofóbico, la concentración del intercambiador iónico líquido en la solución puede ser de entre 10 a 70 % en peso, preferiblemente de entre 25 a 50 eq-g.%, con base en el peso total de la solución. No obstante, también pueden usarse concentraciones superiores a 70 % en peso. Una ventaja de disolver el intercambiador iónico líquido es que reduce la viscosidad del intercambiador iónico y/o puede evitar la emulsión en la mezcla acuosa.

[0040] También puede usarse el intercambiador iónico líquido en su forma pura, es decir no disuelta. Esto tiene la ventaja de que el solvente hidrofóbico no diluye el intercambiador iónico y se aumenta así la concentración de grupos de intercambio iónico.

[0041] Cuando se lleva a cabo la fase de intercambio iónico usando un intercambiador iónico líquido, se pone normalmente la mezcla acuosa en contacto con una solución de un intercambiador iónico ácido en un solvente hidrofóbico, usando por ejemplo contracorrientes. Debido a la naturaleza hidrofóbica de los intercambiadores iónicos líquidos, la mezcla acuosa normalmente no es miscible con el intercambiador iónico líquido. Por lo tanto, puede formarse una fase orgánica y una fase acuosa. Los iones de magnesio presentes en la mezcla acuosa se unirán al intercambiador iónico (formando así el intercambiador iónico cargado), mientras el intercambiador iónico protona el carboxilato para formar ácido carboxílico (formando así la mezcla acuosa de ácido carboxílico). Es posible separar el intercambiador iónico líquido (fase orgánica) de la mezcla de ácido carboxílico (fase acuosa) a través de decantación.

[0042] El intercambiador iónico puede estar presente en una partícula porosa, en la cual está inmovilizado. Una ventaja de inmovilizar el intercambiador iónico en una partícula porosa es que se puede separar fácilmente el intercambiador iónico de la mezcla acuosa, por ejemplo a través de filtración. Además, cuando se inmoviliza el intercambiador iónico en una partícula porosa hay una menor contaminación de la mezcla acuosa. En este caso se lleva a cabo el Intercambio iónico poniendo en contacto la mezcla acuosa con las partículas porosas que comprenden el intercambiador iónico líquido inmovilizado, por ejemplo en una columna. Los iones de magnesio presentes en la mezcla acuosa se unen al intercambiador iónico presente en la partícula porosa, formando así el intercambiador iónico cargado. El intercambiador iónico protona el carboxilato, formando así una mezcla de ácido carboxílico.

[0043] Como en la técnica se conoce generalmente el proceso de ejecutar el intercambio iónico usando los intercambiadores iónicos descritos anteriormente, el experto en la materia entenderá como llevar a cabo esa fase y las condiciones que debe elegir sin una carga indebida.

[0044] Preferiblemente, la fase de intercambio iónico se lleva a cabo a temperaturas elevadas. Las temperaturas elevadas son deseables, porque reducen el riesgo de precipitación del ácido carboxílico. Esto es particularmente

5 pertinente cuando se usa una columna de intercambio iónico, porque puede atascarse debido a la precipitación. Además, como la solubilidad de los compuestos aumenta a temperaturas elevadas, las temperaturas permiten que se trabaje con carboxilato altamente concentrado y con una mezcla de ácido carboxílico. Por consiguiente, la fase de intercambio iónico se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de al menos 40 °C, más preferiblemente a una temperatura de al menos 70 °C, incluso más preferiblemente a una temperatura de al menos 100 °C. Si se usan temperaturas superiores a 100 °C, se puede llevar a cabo la fase de intercambio iónico bajo presión para evitar la pérdida sustancial de solvente.

10 [0045] La fase de intercambio iónico puede comprender el uso de múltiples intercambiadores de iones. Esto se prefiere específicamente cuando la fase de intercambio iónico es llevada a cabo continuamente (en contraste con un proceso discontinuo). En este caso, la mezcla de ácido carboxílico obtenida en la fase de intercambio iónico puede ser posteriormente puesta en contacto con otro intercambiador iónico ácido, similar al primer intercambiador iónico ácido. El uso de otro intercambiador iónico ácido puede ser deseable para protonar cualquier carboxilato de magnesio y unir cualesquier iones de magnesio todavía presentes en la solución tras haber sido puesta en contacto con el primer intercambiador iónico. Esto es particularmente deseable cuando se lleva a cabo el intercambio iónico usando las contracorrientes de la mezcla acuosa y del intercambiador iónico, es decir cuando se lleva a cabo el intercambio iónico poniendo en contacto una corriente de la mezcla acuosa (corriente de alimentación) en contracorriente con una corriente que comprende el intercambiador iónico (por ejemplo una corriente líquida que comprende las cuentas de intercambio iónico poliméricas ácidas descritas anteriormente o una corriente líquida que comprende las partículas porosas que comprenden el intercambiador de iones líquido). La concentración de carboxilato de magnesio en la mezcla acuosa disminuirá gradualmente, mientras esté en contacto con una corriente de intercambiador iónico con una concentración gradualmente creciente de intercambiador iónico todavía protonado. Se puede obtener un efecto similar pasando la mezcla acuosa y la mezcla de ácido carboxílico posterior a través de varias columnas de intercambio iónico.

25 [0046] Se puede lavar el intercambiador iónico cargado, preferiblemente con agua, antes de ponerlo en contacto con el ácido clorhídrico. De esta forma, es posible eliminar cualesquiera cantidades restantes de ácido carboxílico y/o carboxilato del intercambiador iónico cargado. Esto puede suponer una mezcla de ácido carboxílico diluido. Puede añadirse cualquier ácido carboxílico obtenido a la mezcla de ácido carboxílico. Otra ventaja de esta fase de lavado es que puede aumentar la pureza de la solución de cloruro de magnesio. Los compuestos que no sean iones de magnesio se pueden eliminar a través de la fase de lavado, para que no acaben en la solución de cloruro de magnesio.

35 [0047] La mezcla de ácido carboxílico obtenida en la fase de intercambio iónico puede ser una solución de ácido carboxílico o una suspensión de ácido carboxílico. En determinadas formas de realización, es preferible usar una solución de carboxilato de magnesio como la mezcla que contiene carboxilato de magnesio, en cuyo caso la mezcla de ácido carboxílico obtenida también estará en la forma de una solución. No obstante, si se lleva a cabo la fase de intercambio iónico utilizando una suspensión como la mezcla acuosa, la mezcla de ácido carboxílico obtenida tras el intercambio de iones también puede ser una suspensión. Si se lleva a cabo la fase de intercambio iónico usando un intercambiador iónico líquido o un lecho fluidizado es posible que por ejemplo se forme una suspensión de ácido carboxílico.

45 [0048] En una forma de realización preferida, se pone nuevamente parte de la mezcla de ácido carboxílico (mezcla de producto) en la mezcla acuosa que contiene carboxilato de magnesio, dicha parte es preferiblemente una solución. Esto puede hacerse durante, pero preferiblemente antes de la fase de intercambio iónico. En este último caso, se añade parte de la mezcla de ácido carboxílico a la mezcla acuosa que contiene carboxilato de magnesio. Esto puede suponer la disolución de al menos parte (pero preferiblemente todo) del carboxilato de magnesio sólido presente en la mezcla acuosa. Los inventores descubrieron sorprendentemente que al colocar nuevamente al menos parte de la solución de producto en la mezcla acuosa, se puede aumentar la concentración de ácido carboxílico en la mezcla de ácido carboxílico obtenida en la fase de intercambio iónico. Pueden así obtenerse concentraciones de ácido carboxílico superiores a 20 % en peso en la mezcla de ácido carboxílico acuosa. Se contempla que también es posible usar una solución de ácido carboxílico distinta de la mezcla de producto para conseguir el mismo efecto (a condición de que el ácido carboxílico en la solución corresponda al carboxilato en la mezcla acuosa). La solución de ácido carboxílico colocada en la mezcla acuosa puede tener una concentración de ácido carboxílico de entre 5 a 25 % en peso.

60 [0049] Es posible recuperar el ácido carboxílico de la mezcla de ácido carboxílico usando cualquier método conocido en la técnica, por ejemplo a través de precipitación o evaporación del agua. Se prefiere específicamente la precipitación cuando se está recuperando el ácido succínico. Se puede colocar nuevamente parte de la mezcla de ácido carboxílico en la mezcla acuosa. Como se ha descrito anteriormente, esto puede aumentar la concentración final de ácido carboxílico en la mezcla de ácido carboxílico.

65 [0050] El método de la invención comprende además la fase de poner el intercambiador iónico cargado con iones de magnesio en contacto con ácido clorhídrico, formando así una solución de cloruro de magnesio. Además, al poner el intercambiador iónico cargado en contacto con el ácido clorhídrico el intercambiador iónico regenera hasta su forma ácida. Por lo tanto, esta fase también se puede denominar la fase de regeneración.

5 [0051] El ácido clorhídrico usado es preferiblemente una solución concentrada de cloruro de hidrógeno en agua, con una concentración de por ejemplo al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 20 % en peso de cloruro de hidrógeno, con base en el peso total de la solución de ácido clorhídrico. Cuanto más elevada sea la concentración de ácido clorhídrico, mayor será la cantidad de solución de cloruro de magnesio concentrada que se obtendrá. Una solución de cloruro de magnesio concentrada es deseable debido al hecho de que los costes energéticos para decomponer térmicamente esa solución en la fase de descomposición térmica son inferiores.

10 [0052] Como el intercambiador iónico practicamente no une el carboxilato, el ácido carboxílico o las impurezas solubles presentes originalmente en la mezcla acuosa, es posible obtener el cloruro de magnesio en una forma muy pura. Esto es deseable en cuanto a la fase de descomposición térmica, en la cual cualesquiera compuestos distintos del cloruro de magnesio no se pueden recuperar y/o contaminan los productos formados en esta fase, en particular óxido de magnesio.

15 [0053] La temperatura a la que se lleva a cabo la fase de regeneración es de entre 20 a 120 °C, preferiblemente de entre 60 a 100 °C. Por una parte, las temperaturas deberían ser suficientemente altas para evitar cualquier precipitación de cloruro de magnesio, en particular cuando se usa una columna de intercambio iónico. No obstante, las temperaturas superiores a 120 °C no son generalmente deseables, porque pueden dañar el equipamiento y/o el intercambiador iónico usado.

20 [0054] El intercambiador iónico regenerado puede todavía comprender pequeñas cantidades de cloruro. En el caso de que se usara el intercambiador iónico regenerado para llevar a cabo otra fase de intercambio iónico según el método de la invención, los iones de cloruro contaminarían la mezcla de ácido carboxílico obtenida en esa fase de intercambio iónico. Por lo tanto, se lava preferiblemente el intercambiador iónico regenerado antes de usarlo nuevamente en una fase de intercambio iónico. Por consiguiente, el método de la invención puede comprender la fase de lavado del intercambiador iónico regenerado, específicamente para eliminar cualesquiera iones de cloruro. La fase de lavado se lleva a cabo normalmente usando agua. Así, en el método de la invención se puede evitar fácilmente que la mezcla de ácido carboxílico sea contaminada con cloruro. Esto es una ventaja que no está presente cuando se usa extracción, como en WO 00/17378, porque en ese proceso es muy difícil evitar que el cloruro contamine el producto final debido a la extracción de cloruro durante la extracción líquido-líquido.

30 [0055] El método de la invención comprende además la fase de descomponer térmicamente la solución de cloruro de magnesio a una temperatura de al menos 300 °C, formando así óxido de magnesio y cloruro de hidrógeno. También es posible denominar esa fase la fase de descomposición térmica.

35 [0056] En la fase de descomposición térmica se somete la solución de cloruro de magnesio obtenida en la fase de regeneración a una fase de descomposición térmica a temperaturas de al menos 300 °C. Se descompone térmicamente el cloruro de magnesio ($MgCl_2$) y se forma óxido de magnesio (MgO) y cloruro de hidrógeno (HCl). Como también se ha descrito anteriormente, la eficiencia de esta fase de reciclaje depende mucho de la pureza de la solución de cloruro de magnesio. Si el carboxilato o el ácido carboxílico estuvieran presentes en la solución de cloruro de magnesio, se originaría una reducción en la producción final de la recuperación, porque el carboxilato o ácido carboxílico sería incinerado bajo las temperaturas elevadas que se usan en esta fase. Además, la presencia de impurezas en la solución de cloruro de magnesio causaría la contaminación de los productos formados en la fase de descomposición térmica, en particular la contaminación del óxido de magnesio. Los inventores descubrieron que el cloruro de magnesio obtenido usando el método de la invención no contiene carboxilato, ácido carboxílico o impurezas, de manera que la fase de descomposición térmica proporciona una forma muy eficaz de reciclar los iones de magnesio presentes en la mezcla acuosa.

45 [0057] En el método de la invención es posible reciclar los compuestos formados en la fase de descomposición térmica en otras etapas.

50 [0058] Se puede utilizar el óxido de magnesio en un proceso de fermentación. El óxido de magnesio es una base y puede por lo tanto usarse en un proceso de fermentación como un agente neutralizante o como un precursor del mismo. Para este propósito puede ponerse al menos parte del óxido de magnesio en contacto con el agua para obtener una suspensión de hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) (o una mezcla de hidróxido de magnesio y óxido de magnesio). También se puede añadir óxido de magnesio directamente al caldo de fermentación de un proceso de fermentación. También se pueden usar mezclas de óxido de magnesio e hidróxido de magnesio. Por consiguiente, el método de la invención puede comprender además la fase de reciclaje de MgO y/o $Mg(OH)_2$ para que sea usado en un proceso de fermentación, en particular en el proceso de fermentación en el cual se forma el carboxilato. Se puede usar el MgO y/o $Mg(OH)_2$ como un agente neutralizante o un precursor del mismo. Una mezcla de MgO y/o $Mg(OH)_2$ puede ser un agente neutralizante deseable, si se usa en un proceso de fermentación. Al variar la composición de la mezcla de MgO y/o $Mg(OH)_2$, es posible optimizar el proceso de fermentación. La composición preferida de la mezcla depende de las condiciones de fermentación y del tipo de microorganismos usados en la fermentación.

60 [0059] Normalmente se disuelve el cloruro de hidrógeno en agua durante o tras la descomposición térmica,

obteniendo así ácido clorhídrico (solución de HCl). Se puede usar esa solución en la fase de regeneración del método de la invención. Por consiguiente, el método de la invención puede comprender además la fase de:

- 5 - disolver el cloruro de hidrógeno en el agua, obteniendo así ácido clorhídrico, el cual se puede reciclar para que pueda ser utilizado para regenerar el intercambiador iónico a su forma ácida.

[0060] Por lo tanto, el método de la invención proporciona un proceso en el cual se pueden reciclar eficazmente los residuos de sal, es decir los iones de magnesio y de cloruro.

- 10 [0061] Se describirá la invención más detalladamente a través de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1: Intercambio Iónico de Lactato de Magnesio para Acido Láctico en la Resina de Intercambio Catiónico Fuerte

- 15 [0062] Se preparó una solución de alimentación de lactato de magnesio añadiendo 8 g de lactato de magnesio dihidrato a 92 g de agua y mezclando hasta que estuviera completamente disuelto. La solución de alimentación preparada comprendía 6,8 % en peso de lactato de magnesio en el agua. Se calentó la solución hasta los 20 °C.

- 20 [0063] Aunque las soluciones de carboxilato de magnesio obtenidas en un proceso de fermentación comprenden normalmente compuestos adicionales (específicamente impurezas como por ejemplo azúcares, proteínas y/o biomasa), se considera que la solución de alimentación preparada en este ejemplo es suficientemente similar a esas soluciones como para que el principio mostrado en este ejemplo también se aplique a soluciones de alimentación obtenidas en un proceso de fermentación.

- 25 [0064] Se pusieron 50 ml de resina Amberlite FPC23 H en la columna de vidrio. Se calentó la columna hasta los 20 °C. Se lavó la resina con 3 volúmenes de lecho de agua. Se detuvo el flujo de agua y se bombeó 6,8 % en peso de solución de lactato de magnesio a través de la columna a un ritmo de 0,83 ml/min. Se determinó que el pH de la solución de alimentación era pH 6,2. Se tomó la primera muestra de producto tras 50 min. La muestra tenía pH 2 y el contenido de magnesio medido usando espectrometría de adsorción atómica era inferior al límite de detección de 5 ppm, lo que indica que el intercambiador iónico intercambió iones H⁺ por iones de magnesio. La concentración de iones de lactato se mantuvo constante en 7,1 % en peso.

- 30 [0065] Este ejemplo presenta la eliminación de iones de magnesio y la acidificación simultánea del lactato de magnesio para ácido láctico usando resina de intercambio catiónico, que tiene como resultado un intercambiador iónico cargado con iones de magnesio y una solución de ácido láctico acuosa.

Ejemplo 2: Formación de la Solución de Cloruro de Magnesio

- 40 [0066] Se lavó la resina Amberlite FPC23 H cargada con iones de magnesio usada en el Ejemplo 1 con 3 volúmenes de lecho de agua para eliminar cualquier lactato de magnesio y ácido láctico residual.

- 45 [0067] En seguida se mezcló 108 g de ácido clorhídrico 37 % en peso con 692 g de agua que tuvo como resultado una solución de ácido clorhídrico 5 % en peso. Se bombeó esta solución a través de la columna a un ritmo de 1,7 ml/min. Se tomaron muestras de producto cada 30 minutos y se midió el pH de la muestra y el contenido de magnesio. Tras 60 min. el pH de la muestra tomada era 0,30 y el contenido de magnesio era 9070 ppm. Tras 90 min. la muestra de producto tenía un valor de pH de -0,15 y un contenido de magnesio de 3910 ppm.

- 50 [0068] Este ejemplo muestra que se recupera el magnesio de la resina de intercambio catiónico fuerte en forma de una solución de cloruro de magnesio. La solución de cloruro de magnesio tiene una pureza elevada. No se detectó ácido láctico o lactato y se preveía que la fase de lavado eliminaría las sales descomponibles que pueden reducir la eficiencia de la fase de descomposición térmica.

Ejemplo 3: Intercambio Iónico de Lactato de Magnesio para Ácido Láctico en el Intercambiador Iónico Líquido

- 55 [0069] Se preparó una solución de alimentación de lactato de magnesio añadiendo 7,4 g de lactato de magnesio dihidrato a 15,2 g de agua. La solución de alimentación preparada comprendía 28 % en peso de suspensión de lactato de magnesio en el agua. Se preparó la solución a 20 °C.

- 60 [0070] Aunque las soluciones de carboxilato de magnesio obtenidas en un proceso de fermentación comprenden normalmente compuestos adicionales (en particular impurezas como por ejemplo azúcares, proteínas y/o biomasa), se considera que la solución de alimentación preparada en este ejemplo es suficientemente similar a esas soluciones como para que el principio comprobado en este ejemplo también se aplique a soluciones de alimentación obtenidas en un proceso de fermentación.

- 65 [0071] Se preparó el intercambiador iónico líquido añadiendo 25 g de ácido dinonilnaftalenosulfónico a 25 g de heptano y mezclando hasta que estuviera completamente disuelto. El intercambiador iónico líquido comprendía así

50 % en peso de ácido dinonilnaftalenosulfónico.

5 [0072] Se mezcló el intercambiador iónico líquido (50 g) con 22,6 g de suspensión de lactato de magnesio 28% en peso a 20 °C y se removió durante 2 horas. Se transfirió la solución obtenida a un embudo de decantación donde se observaron dos fases: una fase acuosa y una fase orgánica. Se separaron 7,8 g de fase acuosa usando el embudo de decantación. La fase acuosa tenía un pH de 1,8 y contenía 17 % en peso de ácido láctico, lo que indica que el intercambiador iónico cambió iones H⁺ por iones de magnesio y que el ácido láctico formado en este proceso estaba presente en la fase acuosa.

10 [0073] Se añadieron 10 g de agua dulce a la capa orgánica presente en el embudo de decantación y en seguida se agitó el embudo y se separaron nuevamente las fases. Se separaron 10,6 g de fase acuosa. La fase acuosa tenía un pH de 1,93 y contenía 7,5 % en peso de ácido láctico.

15 [0074] En este experimento, tras el intercambio iónico el contenido de magnesio disminuyó de 3,36 % en peso en la solución de carboxilato de magnesio hasta 2280 ppm en la fase acuosa.

[0075] Así, el ejemplo presenta la eliminación de iones de magnesio y la acidificación del lactato de magnesio para ácido láctico en simultáneo usando un intercambiador catiónico líquido.

20 Ejemplo 4: Regeneración del Intercambiador Iónico Líquido

25 [0076] Se añadieron 20 g de solución de ácido clorhídrico (20 % en peso en el agua) a 60,6 g de la fase orgánica obtenida tras las separaciones de las fases del Ejemplo 3. Se removió la solución durante 50 min. a 20 °C. En seguida, se transfirió la mezcla para un embudo de decantación. Se observaron dos fases: una capa orgánica y una capa acuosa. Se separó la capa acuosa y se analizó el contenido de magnesio utilizando espectrometría de adsorción atómica. La capa comprendía 8100 ppm de magnesio, lo que indica que se formó una solución acuosa de cloruro de magnesio.

30 [0077] Este ejemplo muestra que es posible recuperar magnesio del intercambiador iónico líquido en forma de una solución de cloruro de magnesio a través del intercambio de los iones de hidrógeno presentes en el ácido clorhídrico por los iones de magnesio presentes en el intercambiador catiónico líquido.

Ejemplo 5: Intercambio Iónico de Succinato de Magnesio para Ácido Succínico utilizando una Resina de Intercambio Catiónico Fuerte:

35 [0078] Se preparó una solución de alimentación de succinato de magnesio añadiendo 151,3 g de succinato de magnesio tetrahidrato a 848,7 g de agua y removiendo hasta que estuviera completamente disuelto. La solución de alimentación preparada comprendía 10 % en peso de succinato de magnesio en el agua. Se calentó la solución a 60 °C.

40 [0079] Aunque las soluciones de carboxilato de magnesio obtenidas en un proceso de fermentación comprenden normalmente compuestos adicionales (en particular impurezas como por ejemplo azúcares, proteínas y/o biomasa), se considera que la solución de alimentación preparada en este ejemplo es suficientemente similar a esas soluciones como para que el principio comprobado en este Ejemplo también se aplique a soluciones de alimentación obtenidas en un proceso de fermentación.

50 [0080] Se llenó una columna de vidrio de 100 ml con cuentas de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida que comprende grupos sulfonatos (disponible bajo el nombre Amberlite FPC23 H). Se calentó la columna a 60 °C. Se lavó la resina con 3 volúmenes de lecho (BV) de agua. Se detuvo el flujo de agua y se bombeó 10 % en peso de solución de succinato de magnesio a través de la columna a un ritmo de 3,5 ml/min. Se determinó que el pH de la solución de alimentación era pH 7. Se tomó una muestra de producto cada 20 minutos y se midió su valor de pH. Además, se midió su contenido de magnesio usando espectrometría de adsorción atómica. La muestra de producto tomada tras 20 min. tenía un valor de pH de 2,2 y un contenido de magnesio inferior al límite de detección de 5 ppm, lo que indica que el intercambiador iónico intercambió iones H⁺ por iones de magnesio. La concentración de succinato se mantuvo constante en 8,2 % en peso.

60 [0081] Este ejemplo presenta la eliminación de iones de magnesio y la acidificación del succinato de magnesio para ácido succínico en simultáneo usando resina de intercambio catiónico ácida, que tiene como resultado un intercambiador iónico cargado con iones de magnesio y una solución acuosa de ácido succínico.

Ejemplo 6: Formación de una Solución de Cloruro de Magnesio

65 [0082] Se lavó la resina Amberlite FPC23 H cargada con iones de magnesio usada en el Ejemplo 5 con 3 volúmenes de lecho (BV), que corresponden a 100 ml de agua, para eliminar no solo cualquier succinato de magnesio y ácido succínico residual, sino también cualesquiera sales descomponibles (como por ejemplo NaCl, KCl y CaCl₂) que estuvieran presentes.

- 5 [0083] En seguida se mezclaron 108 g de ácido clorhídrico 37 % en peso con 692 g de agua lo que originó una solución de ácido clorhídrico 5 % en peso. Se bombeó la solución a través de la columna a un ritmo de 3,5 ml/min. Se tomaron muestras de producto cada 20 minutos y se midió el valor de pH de la muestra y el contenido de magnesio. Tras 20 min. el pH de la muestra de producto era 6,8 y el contenido de magnesio era 4600 ppm. Tras 40 min. la muestra del producto tenía un pH de 0,38 y un contenido de magnesio de 12300 ppm. No se detectó ácido succínico o succinato en las muestras (límite de detección < 0,1 % en peso).
- 10 [0084] Este ejemplo muestra que se recupera el magnesio de la resina de intercambio catiónico fuerte en forma de una solución de cloruro de magnesio. La solución de cloruro de magnesio tiene una pureza elevada. No se detectó ácido succínico ni succinato y se preveía que las sales descomponibles que pueden reducir la eficiencia de la fase de descomposición térmica fueran eliminadas por la fase de lavado.

REIVINDICACIONES

1. Método para recuperar ácido carboxílico de una mezcla acuosa que contiene carboxilato de magnesio, que incluye las fases de
- 5 - poner la mezcla acuosa en contacto con un intercambiador iónico ácido, formando así una mezcla de ácido carboxílico y un intercambiador iónico cargado con iones de magnesio; y
 - poner el intercambiador iónico cargado con iones de magnesio en contacto con una solución de ácido clorhídrico, formando así una solución de cloruro de magnesio; y
- 10 - descomponer térmicamente la solución de cloruro de magnesio a una temperatura de al menos 300 °C, formando así óxido de magnesio (MgO) y cloruro de hidrógeno (HCl).
2. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además
- 15 - disolver el HCl en el agua, obteniendo así una solución de HCl ; y
 - poner el MgO en contacto con el agua, obteniendo así Mg(OH)₂.
3. Método según la reivindicación 2, en el cual se recicla la solución de HCl para que sea puesta en contacto con el intercambiador iónico cargado con iones de magnesio.
- 20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se recicla el MgO y/o el Mg(OH)₂ para que sea usado en un proceso de fermentación, en particular como un agente neutralizante o precursor del mismo.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual al menos parte de la mezcla de ácido carboxílico es colocada nuevamente en la mezcla acuosa.
- 25 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual se lava el intercambiador iónico cargado con iones de magnesio con agua antes de ponerlo en contacto con la solución de ácido clorhídrico.
- 30 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el intercambiador iónico ácido es fuertemente ácido y comprende uno o varios grupos de ácido sulfónico y/o de ácido fosfónico.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el intercambiador iónico ácido es un intercambiador iónico ácido sólido, preferiblemente una resina polimérica de intercambio iónico .
- 35 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase de intercambio iónico se lleva a cabo en una columna de intercambio iónico.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase de intercambio iónico se lleva a cabo en un lecho fluidizado o en un lecho móvil simulado de cuentas de resina polimérica de intercambio iónico .
- 40 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el intercambiador iónico ácido es un intercambiador iónico ácido líquido.
- 45 12. Método según la reivindicación 11, en el cual el intercambiador iónico ácido es un compuesto orgánico que comprende uno o varios grupos de ácido sulfónico y/o de ácido fosfónico, donde el compuesto orgánico comprende preferiblemente 14 o más átomos de carbono, pero igual o no menos de 40 átomos de carbono, donde se disuelve opcionalmente el intercambiador iónico ácido en un solvente hidrofóbico.
- 50 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el ácido carboxílico es seleccionado del grupo que consiste en ácido láctico, ácido succínico, ácido propiónico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido hidroxibutírico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido adípico, ácido acrílico, ácido levulínico, ácido maleico, ácido tereftálico, ácido 2,5-furandicarboxílico, ácidos lactilicos y ácidos grasos.
- 55 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al menos 99 % en peso de la mezcla acuosa, más preferiblemente al menos 99,9 % en peso de la mezcla acuosa está en forma líquida o disuelta, con base en el peso total de la mezcla acuosa.
- 60 15. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el contacto entre la mezcla acuosa y el intercambiador catiónico ácido se lleva a cabo a una temperatura de al menos 40 °C, más preferiblemente al menos 70 °C, todavía más preferiblemente al menos 100 °C.