

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 163**

51 Int. Cl.:

C07C 51/02	(2006.01)	C12P 7/48	(2006.01)
C01C 1/24	(2006.01)		
C01D 1/20	(2006.01)		
C07C 55/02	(2006.01)		
C07C 55/06	(2006.01)		
C07C 55/10	(2006.01)		
C07C 55/22	(2006.01)		
C07C 57/13	(2006.01)		
C07C 57/15	(2006.01)		
C12P 7/46	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2012 PCT/US2012/027450**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2012 WO12119064**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12714104 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2681182**

54 Título: **Producción de ácido carboxílico y sales de amonio**

30 Prioridad:

03.03.2011 US 201113039913

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

19.02.2018

73 Titular/es:

**MICHIGAN BIOTECHNOLOGY INSTITUTE
(100.0%)
3900 Collins Road Lansing
Michigan 48910, US**

72 Inventor/es:

**HANCHAR, ROBERT, J.;
KLEFF, SUSANNE y
GUETTLER, MICHAEL, V.**

74 Agente/Representante:

URIZAR LEYBA, José Antonio

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 655 163 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

Producción de ácido carboxílico y sales de amonio

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a la producción de ácido carboxílico y co-producto de sal. En particular, la invención se refiere a la producción de ácido carboxílico y sal de amonio.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] Los procesos de fermentación en general proporcionan productos finales que se tienen que separar y/o recuperar para ser usados posteriormente. En muchos procesos de fermentación en que se producen ácidos orgánicos, se agrega por ejemplo una base para mantener el pH deseado mientras se producen los ácidos orgánicos. Al agregar la base el ácido se convierte a su forma de sal. Ácidos más fuertes tales como los ácidos minerales son agregados después para convertir la forma de sal del ácido orgánico de nuevo a su forma de ácido y para facilitar la separación y recuperación del producto de ácido orgánico. Esta serie de tratamientos puede producir una variedad de subproductos salinos, algunos de los cuales al menos, pueden tener que desecharse como residuos no deseados.

[0003] La publicación de la patente US 2007/0015264 revela la producción de sales de amonio de ácidos orgánicos. La composición de sal de amonio se produce al fermentar un carbohidrato en presencia de un compuesto de magnesio para producir una sal de magnesio de un ácido orgánico. La composición de sal de magnesio que se produce se trata con una base de amonio para producir la sal de amonio del ácido orgánico y una base de magnesio, la cual puede ser utilizada en fermentaciones posteriores, pero deja al ácido orgánico en forma de sal de amonio.

[0004] La Patente de EEUU n°. 5.598.744 revela un proceso para producir ácido succínico a partir de una sal de succinato. El método implica la formación de succinato de diamonio, ya sea utilizando un material basado en ion de amonio para mantener un pH neutro en el fermentador o sustituyendo el catión de amonio por el catión de la sal de succinato creada en el fermentador. El succinato de diamonio se hace reaccionar con un ion sulfato, por ejemplo combinando el succinato de diamonio con bisulfato de amonio y/o ácido sulfúrico a un pH suficientemente bajo para producir ácido succínico y sulfato de amonio. De manera ventajosa, el sulfato de amonio se rompe térmicamente en amoniaco y bisulfato de amonio. El ácido succínico se puede purificar realizando un paso de disolución de metanol. También se pueden realizar varios pasos de filtración, reflujo y reutilización.

[0005] El documento US 2010/0297715 se refiere a métodos para producir ácido succínico y/o iones de succinato mediante fermentación bajo condiciones anaeróbicas.

[0006] Sería conveniente encontrar procesos alternativos o adicionales para producir ácidos orgánicos, de modo que disminuya la coproducción de compuestos salinos o de modo que los compuestos salinos coproducidos se encuentren en una forma la cual disminuya los residuos no deseados. Sería todavía mejor producir ácidos orgánicos utilizando un proceso en el cual el ácido orgánico sea relativamente fácil de separar y de recuperar. También sería conveniente aumentar la cantidad de ácido producido en relación con cualquier co-producto de sal que pueda haberse producido también.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0007] Esta invención proporciona un proceso para producir ácido carboxílico y un co-producto de sal en una forma que pueda ser utilizada para varios propósitos, incluyendo pero no limitado a fertilizantes, de modo que con ello disminuyan los residuos del proceso en general. El proceso permite que el ácido se produzca en una cantidad relativamente alta. Los ácidos que se producen también se pueden separar y recuperar de forma relativamente fácil.

[0008] Se proporciona de acuerdo a la invención, un proceso para producir ácido carboxílico y sal de amonio, que comprende: la fermentación de un hidrato de carbono en presencia de carbonato de magnesio para producir una sal de magnesio de un ácido carboxílico; el tratamiento de la sal de magnesio del ácido carboxílico con un ácido inorgánico para convertir al menos una porción de la sal de magnesio del ácido carboxílico a su forma de ácido carboxílico y producir una sal de magnesio soluble en agua; la separación del ácido carboxílico de la sal de magnesio soluble en agua; y el tratamiento de la sal de magnesio soluble en agua con carbonato de amonio o bicarbonato de amonio para producir una sal de amonio y un precipitado de carbonato de magnesio, que comprende además después, la separación de la sal de amonio del precipitado de carbonato de magnesio, en donde al menos una porción del precipitado de carbonato de magnesio se aplica en el paso de fermentación.

[0009] El ácido carboxílico puede ser un ácido dicarboxílico o un ácido tricarboxílico.

[0010] En una realización, el ácido inorgánico consta de un anión que contiene azufre o de un anión que contiene nitrógeno. Un ácido inorgánico particular puede ser el ácido sulfúrico.

[0011] En una realización, la sal de amonio es sulfato de amonio.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

[0012]

La Fig. 1 es un diagrama de flujo del proceso que muestra un proceso de tratamiento de una solución acuosa de una sal de ácido carboxílico para producir ácido carboxílico y un co-producto de sal de amonio; y

5 La Fig. 2 es un diagrama de flujo del proceso que muestra un proceso de producción de un ácido orgánico utilizando una sal de magnesio, reciclando por lo menos una porción de la sal de magnesio y separando el sulfato de amonio que se produce también en el proceso.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10

I. Producción de ácido carboxílico y sal de amonio

[0013] Esta invención proporciona un proceso para producir un producto de ácido carboxílico, junto con sales útiles. El producto ácido puede producirse a una concentración relativamente alta y las sales que se co-producen en el proceso poseen una amplia variedad de usos.

[0014] El producto de carboxílico ácido que se produce de acuerdo a esta invención es un ácido carboxílico C₂-C₁₂. En una realización, el ácido carboxílico es un ácido dicarboxílico o un ácido tricarboxílico, preferentemente un ácido dicarboxílico y más preferentemente un ácido dicarboxílico C₄. El ácido carboxílico puede ser saturado o insaturado, ramificado o lineal, sustituido (por ejemplo hidroxilo sustituido o amino sustituido) o no sustituido.

[0015] Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos incluyen, pero no se limitan a: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido málico, ácido tartárico, ácido aspártico, ácido glutárico, ácido glutámico, ácido glutacónico, ácido adípico, ácido mucónico, ácido subérico, ácido itacónico y ácido tereftálico. Los ejemplos de ácidos tricarboxílicos incluyen, pero no se limitan a, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido acónito, ácido propano-1,2,3-tricarboxílico y ácido trimésico.

[0016] Entre las sales producidas en el proceso de la invención están las sales de amonio. Los ejemplos de sales de amonio que se producen incluyen, pero no se limitan a: sulfato de amonio, nitrato de amonio, fosfato mono-amónico, fosfato di-amónico, cloruro de amonio, fosfato tri-amónico, sulfato de amonio y mezclas de los mismos.

[0017] Las sales de amonio que se producen en el proceso de la invención son beneficiosas por cuanto poseen una variedad de usos. Los ejemplos de usos de las sales de amonio incluyen, pero no se limitan a, un fertilizante o componente fertilizante; un adyuvante de insecticidas, herbicidas y

fungicidas; un aditivo en vacunas; como fuente de nutrientes en otras fermentaciones; un aditivo alimentario; y un retardante de llama.

II. Fuente de Carbono para Producir Acido Carboxílico

5

[0018] Los ácidos carboxílicos que se pueden producir según esta invención derivan finalmente de sales de magnesio de ácidos carboxílicos.

10

[0019] En la práctica, los productos de ácido carboxílico producidos según la invención se derivan de una fuente de carbono en donde la fuente de carbono se fermenta en un medio de fermentación adecuado. Aunque la fermentación producirá un ácido carboxílico en su forma ácida, la fermentación se realiza en presencia de o agregando carbonato de magnesio para controlar el pH dentro de un rango que mejore la producción de ácido carboxílico. Al llevar a cabo la fermentación en presencia de carbonato de magnesio, se origina la formación en el medio de fermentación de una sal de magnesio del ácido carboxílico. Esta sal de ácido carboxílico es la que se trata para finalmente producir el ácido carboxílico deseado en su forma ácida, así como para producir una sal que contiene magnesio. Posteriormente, esta sal de magnesio se trata luego para formar una base de magnesio y co-productos salinos que poseen una variedad de usos finales.

15

20

[0020] La fuente de carbón fermentable utilizada en la práctica de esta invención puede ser cualquier carbohidrato que esté fermentado por un microorganismo usado para formar el producto ácido deseado de esta invención. El término fermento, fermentación o fermentable se considera se refiere generalmente a una transformación de un compuesto orgánico que se controla enzimáticamente, por ejemplo una fuente de carbono fermentable. Dicha fuente de carbono o fuente de carbohidratos fermentable incluye una o más de las siguientes sustancias: glucosa, sacarosa, fructosa, lactosa, almidones solubles, pentosas, glicerol, polioles, hidrolizados de biomasa cruda, maíz, jarabes de maíz, melazas de caña y remolacha.

25

30

[0021] La concentración de carbohidrato en el medio de fermentación debe ser lo suficientemente alta como para que se forme una cantidad suficiente del producto ácido deseado, pero no será tan alta como para impedir el propio proceso de fermentación. En una realización, la concentración de la fuente de carbón fermentable en el medio de fermentación es a partir 20 g/l hasta 250 g/l, preferentemente a partir de 100 g/l a 160 g/l.

35

III. Paso de Fermentación

[0022] El paso fermentador que se incluye como una parte de esta invención incorpora el uso de un microorganismo que genera el producto de ácido carboxílico deseado. En una realización, el proceso

de fermentación incorpora el uso de un microorganismo que expresa activamente al menos una enzima seleccionada del grupo formado por las enzimas siguientes: aconitasa, isocitrato deshidrogenasa, a-cetoglutarato deshidrogenasa, succinato deshidrogenasa, fumarasa, malato deshidrogenasa, citrato sintasa, lactato deshidrogenasa, piruvato carboxilasa, fosfoenolpiruvato carboxilquinasa, fosfenolpiruvato carboxilasa, fumarato reductasa y enzima málica. Se pueden utilizar una o más de estas enzimas para convertir la fuente de carbono fermentable directa o indirectamente al producto de ácido carboxílico deseado.

[0023] Se puede utilizar cualquier organismo que exprese de forma natural una o más de las enzimas utilizadas para convertir el alimento en una o más de las composiciones de ácido producidas de acuerdo al proceso de esta invención. Tales organismos incluyen, pero no se limitan a bacterias tales como *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, *Lactobacilli*, *Bacilli*, *Cocci*, y *Coccobacilli* incluyendo *Succinogenes* de *Actinobacillus* y especies afines productoras de ácido de la familia de las *Pasteurellaceae*, también se incluyen levaduras, otros hongos, hongos filamentosos, incluyendo especies productoras de ácido de *Rhizopus* y *Aspergillus*.

[0024] El paso de fermentación se lleva a cabo en un medio de fermentación, preferentemente un medio acuoso. La fermentación se lleva a cabo en presencia de carbonato de magnesio.

[0025] En una realización, el paso de fermentación se lleva a cabo de modo que el medio de fermentación se mantenga a un pH que sea al menos 4, preferentemente 5, y más preferentemente al menos 6. En otra realización, la fermentación se lleva a cabo a un pH no superior a 8,5; preferentemente no superior a 7,5; y más preferentemente a un pH no superior a 7,2. En aun otra realización, la fermentación se realiza a un pH desde 5 a 8, más preferentemente desde 6 a 7.

[0026] En otra realización, el carbonato de magnesio se ha agregado al medio de fermentación en una tasa suficiente que mantenga el medio de fermentación en el pH deseado.

[0027] Además, en otra realización de la invención, el paso de fermentación se lleva a cabo con oxígeno (incluso en forma de aire), dióxido de carbono o ambos, los cuales se agregan al medio de fermentación. El dióxido de carbono puede ser suministrado al medio de fermentación en modos diferentes. Por ejemplo, el dióxido de carbono puede agregarse al medio como parte de la base de metal alcalinotérreo o alcalino como un carbonato mineral o en forma de bicarbonato, en aire, en aire enriquecido con CO₂, o directamente como CO₂ puro o sustancialmente puro. En una realización se agrega al medio de fermentación, un fluido, preferentemente un gas, que contiene CO₂. Preferentemente, el fluido contiene por lo menos 0,05% de CO₂, más preferentemente de 0,1% a 60% de CO₂, basado en el volumen total del fluido agregado al medio. Más preferentemente, el fluido contiene de 0,2% a 30% de CO₂, y aún más preferentemente de 0,4% a 15% de CO₂, en

función del volumen total del fluido o gas agregado al medio. En otra realización se agrega gas, es decir, en una adición total de gas que incluye CO₂, o se agrega al medio a una velocidad de volumen total de gas por volumen del medio de fermentación de 0,3 l/1-min hasta 1,3 l/1-min, preferentemente de 0,5 l/1-min a 1,0 l/1-min. El gas puede agregarse al medio de una o más
 5 fuentes. Durante la agregación del CO₂, el medio se mantiene preferentemente en un pH predeterminado preferido. En particular, el pH puede ser controlado en un nivel predeterminado mediante agregación de la base de metal alcalinotérreo o metal alcalino, y más preferentemente mediante la agregación de un compuesto de magnesio que contenga oxígeno.

10 **[0028]** En una realización, el paso de fermentación se lleva a cabo en un reactor presurizado que contiene dióxido de carbono a una presión súper-atmosférica. El dióxido de carbono puede estar mezclado con otros gases siempre que los gases empleados no interfieran con el crecimiento y el metabolismo del organismo empleado. También se puede suministrar dióxido de carbono al medio la fermentación mediante la agregación de carbonatos o bicarbonatos que puedan generar este gas
 15 bajo las condiciones de la fermentación. El medio de fermentación contiene preferentemente CO₂ disuelto en equilibrio con un mínimo de $1,01 \times 10^4$ Pa (0,1 atmósferas) de presión parcial de dióxido de carbono. En una realización particular, el medio de fermentación se satura con dióxido de carbono y la atmósfera contiene al menos $3,04 \times 10^4$ Pa (0,3 atmósferas) de presión parcial de dióxido de carbono.

20

IV. Separación de la Sal Ácida del Licor de Fermentación

[0029] Preferentemente, la composición de sal de ácido carboxílico que se forma en el paso de fermentación se separa al menos en una porción, del licor de fermentación. En el sentido utilizado en
 25 la presente invención, el término licor de fermentación se refiere a la composición fermentada entera. Esto podría incluir tanto al líquido como a los componentes sólidos presentes en el recipiente de fermentación. En una realización, una porción líquida se separa del licor en el cual la porción de líquido separado contiene por lo menos una mayoría de la sal del ácido carboxílico que estaba originalmente incluido en el licor de fermentación.

30

[0030] La sal de ácido carboxílico se puede separar del licor utilizando cualquier medio adecuado. Por ejemplo, la separación se puede conseguir utilizando medios tales como un clarificador, filtro o centrifugadora. Se podrán utilizar todos los medios alternativos adecuados.

V. Tratamiento de la Sal de Ácido Carboxílico con Ácido Inorgánico

35 **[0031]** Esta invención incluye un paso de tratamiento mediante el cual, se trata la sal de magnesio del ácido carboxílico con un ácido inorgánico para convertir por lo menos una porción de la sal de

magnesio del ácido carboxílico a su forma de ácido carboxílico y producir una sal de magnesio soluble en agua. Según esta invención, una sal de magnesio soluble en agua se define como una sal que permanecerá en solución cuando al menos una parte del producto de ácido orgánico precipite o se separe de la porción líquida acidificada a cualquier temperatura y nivel de concentración.

5 Preferentemente la sal inorgánica permanecerá en solución a un nivel de temperatura y concentración donde la mayoría del ácido orgánico deseado se separa o precipita.

[0032] En una realización de la invención, se produce un ácido carboxílico donde el ácido carboxílico tiene más de un pKa. Preferentemente, la forma de sal del ácido carboxílico se convierte a su forma

10 ácida al ser tratada con un ácido inorgánico que reduzca el pH de la porción líquida por debajo de al menos un primer pKa de la forma ácida del producto de ácido orgánico para convertir al menos una porción de al menos una sal del metal alcalino o metal alcalinotérreo del ácido carboxílico a su forma de ácido carboxílico y producir una sal soluble en agua de metal alcalino o metal alcalinotérreo.

15 **[0033]** Ejemplos de ácidos inorgánicos que se pueden utilizar en esta etapa del tratamiento incluyen, pero no se limitan a: ácido hidrocloreídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y ácido sulfúrico. Se utiliza como ácido inorgánico preferentemente al ácido sulfúrico o al ácido nítrico.

[0034] Se agrega una cantidad de ácido inorgánico suficiente para convertir al menos una parte de la sal del ácido carboxílico a ácido libre. Preferentemente se agrega bastante ácido inorgánico para convertir una mayoría (i. e., al menos 50%) de la sal del ácido carboxílico a su forma de ácido libre. Normalmente se agregan entre 0,1 y 10 equivalentes molares de ácido inorgánico en comparación con la cantidad de sal de carboxilato. Más preferentemente se agregan 0,5 a 5 equivalentes molares, y más preferentemente se agregan entre 1 y 2 equivalentes molares comparados con la cantidad de

25 sal de carboxilato.

[0035] Cuando la sal de magnesio del ácido de carboxílico, se trata con ácidos inorgánicos seleccionados del grupo formado por ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico, la sal de magnesio del ácido carboxílico se convertirá en su forma de ácido carboxílico y se producirá una sal

30 de sulfato, nitrato o cloruro de magnesio soluble en agua.

VI. Separación del Ácido Carboxílico de la Sal Soluble en Agua

[0036] Después de tratar la sal de magnesio del ácido carboxílico con el ácido inorgánico para

35 convertir la sal del ácido carboxílico a su forma de ácido carboxílico y producir la sal de magnesio soluble en agua, el ácido carboxílico y la sal soluble en agua se separan. Para separar los compuestos se puede utilizar cualquier medio adecuado. Ejemplos de tales medios incluyen pero no se limitan a la filtración, la centrifugación, la separación de fases y la sedimentación.

[0037] Normalmente, durante el tratamiento del ácido o la disminución del pH de la porción líquida para formar el ácido desde la sal orgánica, la porción líquida aumenta de temperatura. Se prefiere enfriar la porción líquida tratada. En particular, se prefiere reducir la temperatura de la porción líquida tratada para precipitar el producto ácido deseado. En una realización, la porción líquida tratada se reduce a una temperatura no superior a 40°C, preferentemente no superior a 30°C, más preferentemente no superior a 20°C, aún más preferentemente no superior a 10°C, y la temperatura más preferentemente siendo no superior a 5°C.

VII. Tratamiento de la Sal Soluble en Agua con una Composición de Ion Amonio o Amoniaco

10

[0038] La sal soluble en agua que se ha separado del ácido carboxílico se trata con un compuesto de amonio (es decir, una base que contiene ion amonio) para producir una sal de amonio y un precipitado de magnesio. Que contengan iones amonio. Las bases o compuestos que contienen ion amonio que pueden ser utilizados son carbonato de amonio y bicarbonato de amonio.

15

[0039] Se agrega una cantidad de compuesto de amonio para convertir al menos una porción de la sal inorgánica a su base y la sal de amonio correspondiente. Preferentemente, se agrega suficiente compuesto de amonio para convertir una mayoría (es decir, al menos el 50%) de la sal inorgánica. Por ejemplo, se agregan de 1 a 40 equivalentes molares de compuesto de amonio con relación a la sal de ácido inorgánico. Preferentemente, se agregan aproximadamente de 5 a 20, ó aproximadamente de 10 a 20 equivalentes molares, con relación a la sal del ácido inorgánico.

[0040] El precipitado de magnesio que se produce es lo suficientemente insoluble en agua a fin de que sea más fácil la separación y recuperación del precipitado.

25

VIII. Reciclaje del Precipitado

[0041] Según la invención, el precipitado de carbonato de magnesio que está siendo utilizado como base o parte de la base en el medio de fermentación utilizado para producir el producto deseado de ácido carboxílico. Por ejemplo, para mantener o controlar el pH en la fase de fermentación se aplica al menos una porción del precipitado de carbonato de magnesio.

IX. Ejemplos (no de acuerdo a la invención)

[0042] Según la Fig.1, una solución acuosa que contiene al menos una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo de un ácido carboxílico se trata con un ácido inorgánico para convertir al menos una porción de al menos una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo de un ácido carboxílico a su forma de ácido carboxílico y producir una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo soluble en agua

El ácido carboxílico se separa de la sal soluble en agua en un separador 102. La sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo soluble en agua separada se trata con amoníaco o hidróxido de amonio para producir una sal de amonio y un precipitado de base de metal alcalino o metal alcalinotérreo. Luego, la sal de amonio se separa de la sal a base de metal alcalinotérreo o metal
5 alcalino por medio de un separador 104.

[0043] Según la Fig. 2, un ácido orgánico tal que ácido succínico o fumárico se produce al fermentar un carbohidrato en presencia de al menos una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo, preferentemente $Mg(OH)_2$ o $MgCO_3$, para producir al menos una sal de metal alcalino ó metal
10 alcalinotérreo del ácido carboxílico. La sal de ácido carboxílico se separa a continuación del material celular y otros materiales insolubles en un separador 201, como un separador centrífugo. La sal del ácido carboxílico separada se trata luego con un ácido inorgánico, tal que H_2SO_4 , para convertir al menos una porción de la sal de ácido carboxílico en su forma de ácido carboxílico y producir una sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo soluble en agua como $MgSO_4$.

15

[0044] El ácido carboxílico se separa de la sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo soluble en agua, por ejemplo, $MgSO_4$, por medio del separador 202, y la sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo soluble en agua se trata con amoníaco o hidróxido de amonio para producir una sal de amonio, por ejemplo, $(NH_4)_2SO_4$, y un precipitado de metal alcalino o metal alcalinotérreo, por
20 ejemplo, $Mg(OH)_2$. La sal de amonio se separa del precipitado por medio de un separador 204. Preferentemente, el precipitado, por ejemplo, $Mg(OH)_2$, se recicla para el paso de fermentación. La sal de amonio se puede concentrar en un concentrador 206 para eliminar el exceso de amoníaco o hidróxido de amonio y agua. Preferentemente, el amoníaco y/o hidróxido de amonio se recicla para tratar la sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo soluble en agua, por ejemplo, $MgSO_4$.

25

Ejemplo 1 - Tratamiento de la sal soluble en agua con hidróxido de amonio

[0045] En una serie de experimentos, se agregó hidróxido de amonio a la sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo soluble en agua, es decir, $MgSO_4$, para formar sulfato de amonio y un precipitado
30 de metal alcalino o metal alcalinotérreo soluble en agua, es decir, $Mg(OH)_2$. Se evaluó una matriz compuesta por tres concentraciones de partida de $MgSO_4$ y tres niveles de hidróxido de amonio. La cantidad de Mg precipitada de la solución se determinó por absorción atómica para Mg de la solución antes de que se agregara el hidróxido de amonio y después de la agregación y el filtrado. Los resultados de esta matriz de experimentos se muestran en la Tabla 1, mostrando que se
35 encontró en la solución un porcentaje sorprendentemente pequeño de ion Mg, especialmente cuando se utilizó en exceso hidróxido de amonio. La mayor parte del ion Mg había precipitado.

Tabla 1

Equivalentes de NH ₄ OH utilizados en el tratamiento	% en peso de Mg en solución (p.e. sal de sulfato metálico) después del tratamiento con NH ₄ OH		
	Solución de MgSO ₄ al 5 % peso	Solución de MgSO ₄ al 10 % peso	Solución de MgSO ₄ al 20 % peso
5	28	21	20
10	12	11	15
20	11	8	11

5 **[0046]** Como se muestra en la Tabla 2 a continuación, los cationes de metal alcalino y alcalinotérreo tienen un pKa mayor que el ion de amonio, indicando que forman bases más fuertes, por ejemplo, Mg (OH)₂ es una base más fuerte que NH₄OH, Na₂CO₃ es una base más fuerte que (NH₄)₂CO₃, etc.

Tabla 2-

10 Valores pKa para iones de amonio y de metal

Ion	Valor pKa
NH ₄ ⁺	9,24
Na ⁺	14,77
K ⁺	16-16,5
Ca ²⁺	12,8
Mg ²⁺	11,41

15 **[0047]** Normalmente una base más débil no reacciona con sal para formar una base más fuerte. Por lo tanto, la composición del producto para la reacción siguiente normalmente se espera que favorezca a los componentes del lado izquierdo de la ecuación:



25 **[0048]** Los datos de la Tabla 1 muestran que esto no se mantiene cierto para la reacción del sulfato de magnesio e hidróxido de amonio en todas las condiciones. La mayoría del sulfato de magnesio

reacciona con el hidróxido de amonio para formar sulfato de amonio e hidróxido de magnesio, que se precipita desde la solución, favoreciendo el lado derecho de la ecuación. El mismo o sustancialmente los mismos resultados pueden esperarse también del grupo de metales alcalinos y alcalinotérreos y bases de amonio descritas previamente basado en los datos de la Tabla 1

5

Ejemplo 2- Recuperación de Mg(OH)₂

[0049] Para verificar que el material sólido recogido del Ejemplo 1 era Mg(OH)₂, se determinaron los equivalentes de base por gramo de sólido mediante valoración y se compararon con el Mg(OH)₂ auténtico. Los resultados se muestran en la Tabla 3, donde queda demostrando que el precipitado recuperable es una base, al exhibir una equivalencia de base similar a la del auténtico Mg (OH)₂.

10

Tabla 3

Sólido ID	Equivalentes de NH ₄ OH utilizados en la recuperación	Equiv. molares Base/g
Mg(OH) ₂	No aplicable	35
50-AS	20	35
50-BS	20	35

15

[0050] Los datos en la Tabla 3 demuestran que el sólido recuperado es equivalente al hidróxido de magnesio como base. Esto demuestra además que prácticamente todo el precipitado puede reciclarse en el proceso de fermentación global.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir ácido carboxílico y sal de amonio, que comprende:
5 fermentar un carbohidrato en presencia de carbonato de magnesio para producir una sal de magnesio de un ácido carboxílico;
tratar la sal de magnesio del ácido carboxílico con un ácido inorgánico para convertir al menos una porción de la sal de magnesio del ácido carboxílico a su forma de ácido carboxílico y producir una sal de magnesio soluble en agua;
separar el ácido carboxílico de la sal de magnesio soluble en agua; y
10 tratar la sal de magnesio soluble en agua con carbonato de amonio o bicarbonato de amonio para producir una sal de amonio y un precipitado de carbonato de magnesio, que después comprende además separar la sal de amonio del precipitado de carbonato de magnesio, en donde al menos una porción del precipitado de carbonato de magnesio se aplica en la fase de fermentación.
15
2. Proceso de la reivindicación 1 en donde el ácido carboxílico es un ácido di-carboxílico o un ácido tri-carboxílico.
3. El proceso de la reivindicación 1 en donde el ácido inorgánico se compone de un anión que
20 contiene azufre o de un anión que contiene nitrógeno.
4. El proceso de la reivindicación 3, donde el ácido inorgánico es ácido sulfúrico
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la sal de magnesio
25 soluble en agua se trata con una cantidad de entre 5 a 20 equivalentes molares de carbonato de amonio o bicarbonato de amonio.
6. El proceso de la reivindicación 5, en donde la sal de magnesio soluble en agua se trata con
30 10 a 20. equivalentes molares de carbonato de amonio, o bicarbonato de amonio.

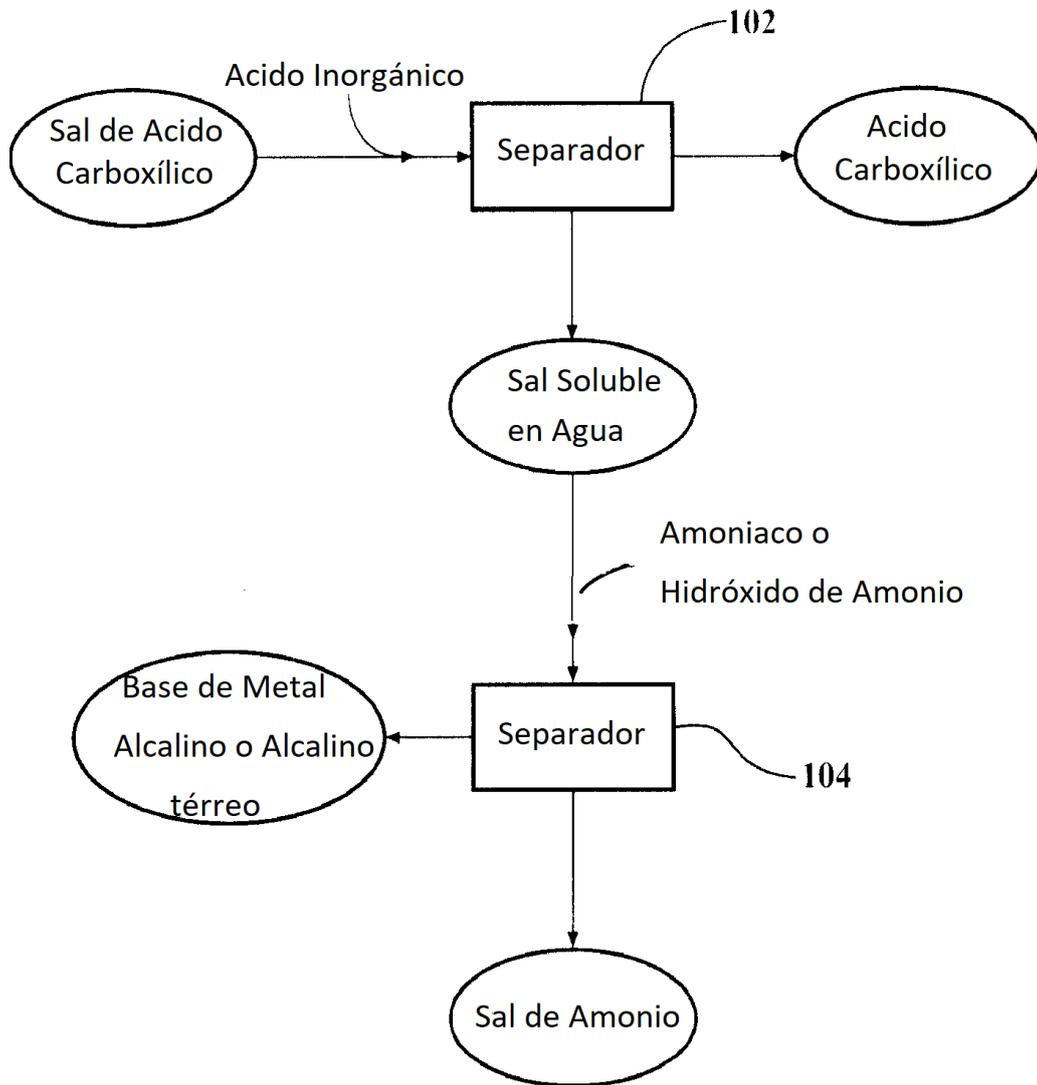


FIG. 1

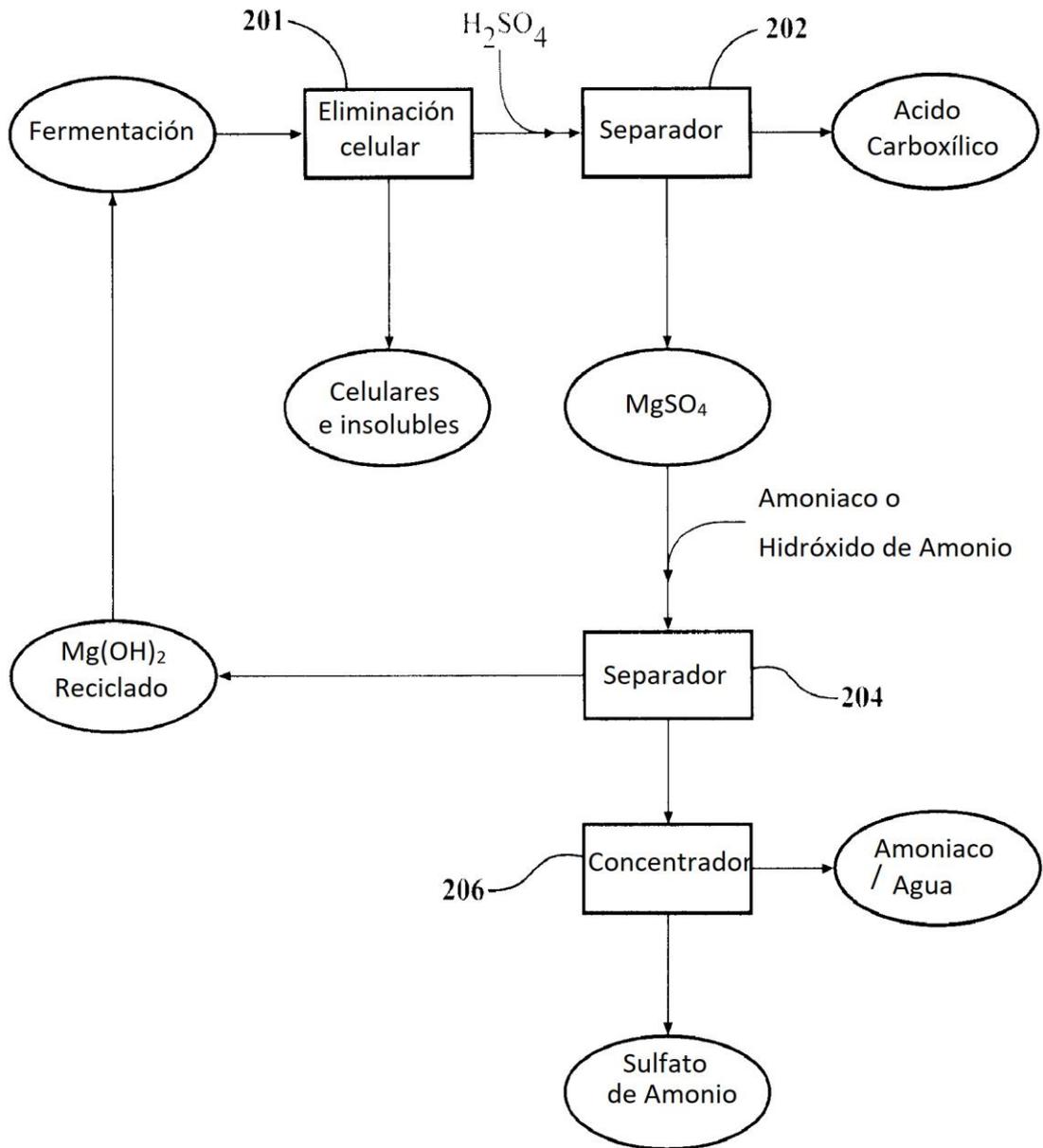


FIG. 2

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la conveniencia del lector. No forma parte del documento de Patente Europea. A pesar del gran cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.

Documentos citados en la descripción:

- US 20070015264 A [0003]
- US 5598744 A [0004]
- US 20100297715 A [0005]