

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 966**

51 Int. Cl.:

C01F 5/10 (2006.01)

C12P 7/40 (2006.01)

C01B 13/18 (2006.01)

C01F 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2014 PCT/EP2014/064059**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000956**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2014 E 14734489 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 3016909**

54 Título: **Procedimiento para procesar soluciones de cloruro de magnesio**

30 Prioridad:

03.07.2013 EP 13174834

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

10.04.2018

73 Titular/es:

**PURAC BIOCHEM BV (100.0%)
Arkelsedijk 46
4206 AC Gorinchem, NL**

72 Inventor/es:

**DE VRIES, JOHANNES, JEICHENUS;
FREDIANSYAH, RAYMON y
DE HAAN, ANDRÉ, BANIER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 662 966 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

Procedimiento para procesar soluciones de cloruro de magnesio

La presente invención se refiere a un procedimiento para procesar soluciones de cloruro de magnesio, en particular soluciones de cloruro de magnesio obtenidas a partir de la fabricación de compuestos orgánicos a través de procedimientos de fermentación.

El documento de Patente WO00/17378 describe un procedimiento para fabricar ácido láctico, en el que en un procedimiento de fermentación se prepara una solución de lactato de magnesio. La solución de lactato de magnesio se acidifica con HCl para producir una solución que comprende ácido láctico en una solución de cloruro de magnesio. El ácido láctico se recupera de la solución. La solución de cloruro de magnesio resultante se puede procesar sometiéndola a una etapa de termohidrólisis a una temperatura de al menos 500 °C para hacer reaccionar el cloruro de magnesio con agua para producir óxido de magnesio en polvo y ácido clorhídrico. El calor requerido para la reacción termohidrolítica se proporciona mediante la combustión *in situ* de combustible. Las trazas de materia orgánica se incineran.

El documento de Patente WO2013/025106 describe un procedimiento para fabricar ácidos carboxílicos a través de un procedimiento que comprende las etapas de acidificar una sal de magnesio de un ácido carboxílico con HCl para formar un ácido y una solución de cloruro de magnesio, y aislar el ácido de la solución a través de precipitación. Se indica que la solución de cloruro de magnesio se puede procesar a través de descomposición térmica.

Se ha descubierto que existe la necesidad en la técnica de un procedimiento para procesar soluciones de cloruro de magnesio que sea adecuado para procesar soluciones obtenidas a partir de un procedimiento de fermentación mientras se obtiene un procedimiento integrado eficaz y altamente estable.

La presente invención se refiere a un procedimiento para procesar soluciones de $MgCl_2$ que comprende las etapas de

- proporcionar una solución acuosa que comprende un 5-25 % en peso de $MgCl_2$ y contaminantes orgánicos en una etapa de evaporación, en la que se evaporan agua y componentes orgánicos, en la que el producto resultante de la etapa de evaporación tiene un TOC que es como máximo un 50 % del TOC de la solución acuosa proporcionada en la etapa de evaporación,
- retirar una solución acuosa con una concentración de $MgCl_2$ de un 25-35 % en peso de la etapa de evaporación y proporcionarla a un preconcentrador en el que se pone en contacto con una corriente de gas que contiene HCl con una temperatura de al menos 300 °C,
- proporcionar una solución acuosa con una concentración de $MgCl_2$ de un 35-45 % en peso que resulta del preconcentrador a un reactor de termohidrólisis, estando el reactor a una temperatura de al menos 300 °C,
- retirar MgO del reactor de termohidrólisis en forma sólida, y retirar una corriente de gas que contiene HCl del reactor de termohidrólisis, teniendo dicha corriente de gas que contiene HCl una temperatura de al menos 300 °C,
- proporcionar la corriente de gas que contiene HCl con una temperatura de al menos 300 °C al preconcentrador,
- retirar una corriente de gas que contiene HCl con una temperatura de como máximo 150 °C del preconcentrador.

Se ha descubierto que el procedimiento de acuerdo con la invención se puede integrar en un procedimiento de fermentación de una forma tal que se obtenga un procedimiento estable y eficaz.

A continuación, la presente invención se discutirá con mayor detalle. La presente invención comienza con una etapa de proporcionar una solución acuosa que comprende un 5-25 % en peso de $MgCl_2$ y contaminantes orgánicos a una etapa de evaporación, en la que se evaporan agua y componentes orgánicos.

La solución de partida que comprende un 5-25 % el peso de $MgCl_2$ y contaminantes orgánicos se obtiene generalmente a partir de la fabricación de compuestos orgánicos a través de procedimientos de fermentación. Dependiendo de la naturaleza del procedimiento a partir del que se obtiene la solución de cloruro de magnesio, su concentración puede variar entre los intervalos amplios indicados anteriormente. En una realización, la solución de cloruro de magnesio comprende un 10-25 % en peso de $MgCl_2$, o un 10-20 % en peso de $MgCl_2$.

La solución de partida comprende contaminantes orgánicos. Dada la fuente del material de partida, el material de partida contendrá tales contaminantes orgánicos, y es una característica particular del procedimiento de acuerdo con la invención que los materiales de partida que contienen contaminantes orgánicos, en particular contaminantes orgánicos relativamente volátiles, se pueden procesar mientras se puede operar de forma estable y eficaz un procedimiento de fermentación en el que este procedimiento está integrado. La naturaleza de los contaminantes orgánicos puede variar dentro de intervalos amplios. La solución de partida puede contener remanentes de los compuestos orgánicos fabricados a través de fermentación. La solución de partida también puede contener remanentes de sustancias de extracción o disolventes que se usan en el aislamiento del compuesto orgánico de la solución de cloruro de magnesio.

En una realización, la solución de cloruro de magnesio tiene una concentración de compuestos orgánicos volátiles, expresada como VTOC (compuestos orgánicos volátiles totales), de al menos 1000 ppm (0,1 % en peso). Los compuestos orgánicos volátiles se definen en el contexto de la presente memoria descriptiva como compuestos que son más volátiles que el agua en las condiciones de la primera etapa de evaporación. La expresión "más volátil" significa que el porcentaje del componente volátil que se evapora en la primera etapa de evaporación es mayor que el porcentaje de agua que se evapora en la primera etapa de evaporación.

Dependiendo de la naturaleza del procedimiento, el VTOC puede ser, por ejemplo, al menos un 0,2 % en peso, o al menos un 0,5 % en peso, o incluso un 1,0 % en peso. El valor máximo no es crítico para el procedimiento de acuerdo con la invención. Será generalmente inferior a un 5 % en peso, más convencionalmente inferior a un 2,5 % en peso.

En una realización, el cloruro de magnesio de partida que se proporciona a la etapa de evaporación tiene una concentración total de compuestos orgánicos, expresada como TOC (compuestos orgánicos totales), de al menos 1000 ppm (0,1 % en peso). Dependiendo de la naturaleza del procedimiento, la concentración de compuesto orgánico puede ser, por ejemplo, al menos un 0,2 % en peso, o al menos un 0,5 % en peso, o incluso un 1,0 % en peso. El valor máximo no es crítico para el procedimiento de acuerdo con la invención. Será generalmente inferior a un 5 % en peso, más convencionalmente inferior a un 2,5 % en peso.

La solución de cloruro de magnesio también puede contener compuestos orgánicos no volátiles, también indicados como NVTOC. La cantidad de NVTOC se puede calcular restando VTOC de TOC. Puede ser preferente que la cantidad de compuestos no volátiles, expresada como NVTOC sea relativamente limitada, debido a que su presencia en la solución de cloruro de magnesio puede conducir a producir pérdida en el procedimiento global. En general, NVTOC es menos de un 2 % en peso, preferentemente menos de un 1 % en peso, más preferentemente menos de un 0,5 % en peso.

En la etapa de evaporación, la solución se concentra mediante la evaporación del agua de la misma. Si estuvieran presentes, se retiran los componentes orgánicos volátiles. En una realización, el procedimiento se realiza de un modo tal que el producto resultante de la etapa de evaporación tiene un VTOC que es como máximo un 50 % del VTOC de la solución acuosa proporcionada a la primera etapa de evaporación, en particular como máximo un 30 %, más en particular como máximo un 15 %. Dependiendo del VTOC de la solución de partida, el producto resultante de la etapa de evaporación que se proporciona al preconcentrador tiene preferentemente un VTOC de como máximo 1000 ppm (0,1 % en peso), en particular como máximo 500 ppm, más en particular como máximo 200 ppm.

La cantidad de agua que se retira depende de las condiciones de procedimiento que se aplican durante la etapa de evaporación, y estará gobernada por la concentración de cloruro de magnesio de la solución de partida, que se puede indicar como $[MgCl_2 \text{ partida}]$ y la concentración de magnesio deseada del producto que se proporciona al preconcentrador, que se puede indicar como $[MgCl_2 \text{ prec}]$.

El aumento de concentración efectuado durante las etapas de evaporación antes del preconcentrador es $[MgCl_2 \text{ prec}] - [MgCl_2 \text{ partida}]$, y está generalmente entre un 30 y un 5 % en peso. Puede ser preferente que $[MgCl_2 \text{ prec}] - [MgCl_2 \text{ partida}]$ esté entre un 5 y un 20 % en peso, específicamente entre un 5 y un 15 % en peso.

La etapa de evaporación del procedimiento de acuerdo con la invención puede ser una etapa de evaporación de una sola fase o una etapa de evaporación de múltiples fases.

El uso de una evaporación de múltiples fases puede ser preferente en el caso de que el cloruro de magnesio contenga una cantidad considerable de compuestos orgánicos, como se ha descrito anteriormente. En este caso, el uso de una evaporación de múltiples fases permite la operación de una primera fase dedicada a la retirada de componentes orgánicos volátiles y una cantidad relativamente limitada de agua, retirándose la cantidad principal de agua en fases de evaporación adicionales. Esto conduce a la producción en la primera fase de un líquido acuoso que tiene una concentración relativamente alta de compuestos orgánicos volátiles en comparación con el efluente de una evaporación de etapa única, y esta mayor concentración conduce a un procesamiento más eficaz del líquido acuoso que contiene compuestos orgánicos, en particular volátiles.

En una realización, la etapa de evaporación en el procedimiento de acuerdo con la invención es una evaporación en múltiples fases en la que el producto concentrado resultante de la primera fase de evaporación tiene un VTOC que es como máximo un 50 % del VTOC de la solución acuosa proporcionada a la primera fase de evaporación, en particular como máximo un 30 %, más en particular como máximo un 15 %. Es preferente que el producto concentrado de la primera fase de evaporación tenga un VTOC de como máximo 1000 ppm (0,1 % en peso), en particular como máximo 500 ppm, más en particular como máximo 200 ppm. Puede ser preferente en esta realización que la evaporación se realice de un modo tal que del aumento de concentración efectuado durante la etapa de evaporación ($[MgCl_2 \text{ prec}] - [MgCl_2 \text{ partida}]$) como máximo un 50 % se efectúe durante la primera fase de evaporación, obteniéndose el resto en una fase de evaporación adicional. Generalmente, del aumento de concentración durante la etapa de evaporación al menos un 10 % se efectúa durante la primera fase de evaporación.

Cuando la etapa de evaporación es una etapa de evaporación en múltiples fases, puede ser preferente que la misma incluya 2-10 fases de evaporación, en particular 2-6 fases de evaporación.

La etapa de evaporación se puede realizar de diversas formas. En una realización, la etapa de evaporación es una evaporación de múltiples fases, en la que se retira una corriente de la primera etapa de evaporación y se proporciona como líquido calentador a una etapa de evaporación adicional. En esta realización es preferente que cada fase de evaporación excepto la primera se proporcione con una corriente de la fase de evaporación precedente como líquido calentador. En una realización, la evaporación de múltiples fases se realiza en un evaporador de múltiples efectos. Un evaporador de múltiples efectos comprende un conjunto de vasos de evaporación en el que cada vaso se opera a una presión que es inferior a la presión del vaso precedente. Debido a que la temperatura de ebullición del agua disminuye a medida que aumenta la presión, el vapor retirado por ebullición en un vaso se puede usar para calentar el siguiente, y solo el primer vaso (a la presión más elevada) requiere una fuente externa de calor. Los evaporadores de múltiples efectos se conocen en la técnica y no requieren ninguna aclaración adicional en el presente documento.

En una realización de la presente invención, se usa evaporación por compresión de vapor en la etapa de evaporación en el procedimiento de acuerdo con la invención, en una o más fases de la misma. En la evaporación por compresión de vapor, el vapor producido durante la evaporación se comprime, por ejemplo, usando un soplador, compresor o eyector de chorro, para aumentar la presión. Dado que un aumento en la presión da como resultado un aumento en la temperatura de condensación, el vapor se puede reciclar como medio calentador para la solución que se concentra, a partir del que se generó el vapor con el que se comienza. Este procedimiento se indica en ocasiones como destilación por compresión de vapor (VCD). Cuando se realiza la compresión mediante medios mecánicos, el procedimiento también se indica en ocasiones como recompresión de vapor mecánica (MVR). La evaporación por compresión de vapor se conoce en la técnica y no requiere ninguna aclaración adicional en el presente documento.

En una realización de la presente invención, cuando la solución de partida comprende componentes orgánicos como se han descrito anteriormente, la etapa de evaporación incluye dos fases de evaporación, en la que en la primera fase se obtiene una reducción de TOC como se ha descrito anteriormente, con un aumento de concentración de cloruro de magnesio de como máximo un 50 %, en particular como máximo un 30 %, más en particular como máximo un 10 %, calculado sobre el aumento de concentración total ($[MgCl_2 \text{ prec}] - [MgCl_2 \text{ partida}]$), y en la que la segunda fase de evaporación, que efectúa más de un 50 % del aumento de concentración total, en particular al menos un 70 %, más en particular al menos un 90 %, es una evaporación por compresión de vapor.

La siguiente etapa en el procedimiento de acuerdo con la invención es proporcionar una solución acuosa con una concentración de $MgCl_2$ de un 25-35 % en peso desde la etapa de evaporación a un preconcentrador en el que se pone en contacto con una corriente de gas que contiene HCl con una temperatura de al menos 300 °C. Mediante la puesta en contacto de la solución acuosa con el gas caliente, se obtiene una diversidad de efectos. Un primer efecto es que la temperatura del gas caliente que contiene HCl disminuye de un valor superior a 300 °C a un valor de como máximo 150 °C. Un segundo efecto es que se evapora agua, dando como resultado un aumento adicional de la concentración de cloruro de magnesio hasta un valor de un 35-45 % en peso, un efecto adicional que se produce en ocasiones es que la temperatura de la solución de cloruro de magnesio aumenta hasta un valor de como máximo 150 °C.

La solución acuosa de cloruro de magnesio con una concentración de $MgCl_2$ de un 35-45 % en peso resultante del preconcentrador se proporciona a un reactor de termohidrólisis. En el reactor de termohidrólisis el cloruro de magnesio reacciona con agua para formar óxido de magnesio y HCl.

Los aparatos adecuados para realizar la termohidrólisis que también se indica en el presente documento como descomposición térmica, se conocen la técnica. Por ejemplo, se puede usar un horno de pulverización o un horno de lecho fluido. Tales aparatos se pueden obtener, por ejemplo, en SMS Siemag, Andritz, Tenova, CMI, y Chemline.

Es preferente el uso de un horno de pulverización. Un horno de pulverización tiene bajos costes de energía (también en comparación con un horno de lecho fluido), debido a que requiere temperaturas relativamente bajas (como se describe posteriormente). Se ha descubierto además que un horno de pulverización produce partículas de MgO reactivas, que son muy adecuadas para su uso como agente de neutralización en fermentación. La descomposición térmica se realiza a una temperatura de al menos 300 °C, que es la temperatura mínima a la que se descompone el $MgCl_2$. Preferentemente, la descomposición térmica se realiza a una temperatura de al menos 350 °C. Debido a los costes de energía, la temperatura es preferentemente inferior a 1000 °C, más preferentemente inferior a 800 °C, aún más preferentemente inferior a 600 °C. Además, el uso de una temperatura demasiado elevada para la etapa de descomposición térmica es indeseable, debido a que reducirá la reactividad del MgO formado, de un modo tal que es menos adecuado para su uso como agente de neutralización en fermentación. Por ejemplo, la temperatura a la que se realiza la descomposición térmica puede ser 350-600 °C o 400-500 °C. La temperatura mencionada es la temperatura de los gases a medida que se retiran de la unidad.

La descomposición térmica como se aplica en la presente invención se realiza preferentemente a una presión de 0,1-10 bar. Sin embargo, el uso de una presión elevada puede ser indeseable, a causa de un aumento del riesgo de corrosión debido a que el HCl no es capaz de condensarse. Preferentemente, la descomposición térmica se realiza a presión atmosférica, en particular cuando se usa un horno, para evitar costes de energía innecesarios y la necesidad de equipo de alta presión caro. Una presión en el intervalo de 0,9-1 bar puede ser preferente para prevenir el purgado de HCl.

De la etapa de descomposición térmica, se retira MgO en forma sólida.

Se retira una corriente de gas que contiene HCl con una temperatura de al menos 300 °C de la etapa de descomposición térmica y se recicla a la etapa del preconcentrador. La temperatura de la corriente de gas que contiene HCl que se proporciona al preconcentrador está en el intervalo especificado anteriormente para la temperatura durante la etapa de termohidrólisis. La concentración de HCl en la corriente de gas está generalmente en el intervalo de un 5-15 % en peso, en particular un 7-12 % en peso. La corriente de gas que contiene HCl comprende generalmente un 20-50 % en peso de agua, en particular un 30-45 % en peso. Dependiendo de la composición adicional, la corriente de gas que contiene HCl comprende generalmente al menos un 25 % en peso de gas inerte, en particular un gas inerte seleccionado entre el grupo que consiste en N₂, CO₂ y las mezclas de los mismos (tal como aire). Esto puede dar como resultado, por ejemplo, que la termohidrólisis se realice en presencia de gases inertes, por ejemplo en presencia de aire. La concentración de gas inerte puede ser mayor, por ejemplo, al menos un 50 % en peso. En una realización, la alimentación de gas puede comprender un 40-80 % en peso de nitrógeno gaseoso. La alimentación de gas puede comprender hasta un 95 % en peso de gas inerte. En una realización, se usa una alimentación de gas obtenida en la termohidrólisis de MgCl₂ que comprende un 40-50 % en peso de N₂, un 0-5 % en peso de O₂ y un 5-15 % en peso de CO₂.

El procedimiento de acuerdo con la invención se ilustra por referencia a las siguientes figuras, sin quedar limitada a las mismas o por las mismas.

La Figura 1 ilustra las etapas básicas del procedimiento de acuerdo con la invención. La solución de cloruro de magnesio se proporciona a través de la línea (1) a la etapa (2) de evaporación. Se retira un efluente gaseoso que comprende agua y opcionalmente compuestos orgánicos a través de la línea (3). La solución de cloruro de magnesio concentrada se retira a través de la línea (4) y se proporciona al preconcentrador (5). En el preconcentrador (5), la solución de cloruro de magnesio se pone en contacto con una corriente de gas que contiene HCl caliente que se proporciona a través de la línea (6). La corriente de gas que contiene HCl se retira de la unidad (7) de termohidrólisis. Se retira una solución de cloruro de magnesio concentrada del preconcentrador (5) a través de la línea (8) y se proporciona a la unidad (7) de termohidrólisis. Se retira una corriente de gas que contiene HCl con una temperatura disminuida del preconcentrador (5) a través de la línea (9). Se retira óxido de magnesio sólido de la unidad de termohidrólisis a través de la línea (10). La unidad de termohidrólisis se proporciona con gas caliente, por ejemplo, gas de combustión a través de la línea (11).

La Figura 2 es una variación de la Figura 1, que ilustra una posible etapa de separación de múltiples fases. En la Figura 2, la solución de cloruro de magnesio se proporciona a través de la línea (1) a una primera fase (21) de evaporación. Una corriente (31) que contiene agua y, en el caso ilustrado, componentes orgánicos, se retira de la primera etapa (21) de separación y se proporciona a la etapa (32) de separación, donde se separa para formar una fracción de agua, que se retira a través de la línea (33) y una fracción orgánica, que se retira a través de la línea (34). La etapa (32) de separación se puede realizar de formas conocidas en la técnica, por ejemplo, a través de condensación, separación de fase, por ejemplo, a través de decantación, o destilación. Un procedimiento de separación adecuado dependerá de la naturaleza y de la cantidad de contaminantes orgánicos. Está dentro del alcance del experto en la materia seleccionar un procedimiento de separación adecuado. Se retira una solución de cloruro de magnesio concentrada de la primera fase (21) de separación, y se proporciona a la segunda fase (23) de separación. El agua se evapora, y se retira a través de la línea (35). Se ha de observar que dado que los compuestos orgánicos son más volátiles que el agua, la mayor parte, si no la totalidad, de los compuestos orgánicos se retira del sistema en el primer evaporador. Por lo tanto, generalmente no se requerirá la provisión de una corriente (35) a un separador.

En la Figura 2, se muestran dos fases de separación. Como será evidente para el experto en la materia, puede haber una segunda fase (23) de separación única, destinada a la retirada de agua, pero también es posible tener más de una, por ejemplo 2-6 de estas fases de retirada de agua adicionales. Para más información de la forma en la que se pueden realizar la etapa o etapas de evaporación, se hace referencia a lo que se ha indicado anteriormente.

Como se ha indicado anteriormente, el procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para su incorporación en un procedimiento para fabricar componentes orgánicos, en particular ácidos carboxílicos usando una etapa de fermentación.

Por lo tanto, una realización de la presente invención se refiere a un procedimiento que comprende las etapas de

- someter una fuente de carbono a una etapa de fermentación para formar un ácido carboxílico, etapa de fermentación que comprende las etapas de fermentar una fuente de carbono por medio de un microorganismo en un caldo de fermentación para formar ácido carboxílico y neutralizar al menos parte del ácido carboxílico por adición de una base de magnesio seleccionada entre óxido de magnesio e hidróxido de magnesio, obteniendo de ese modo un carboxilato de magnesio,
- someter el carboxilato de magnesio a una etapa de acidificación en la que el carboxilato de magnesio se pone en contacto con HCl en un entorno acuoso para formar una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio,
- someter la mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio a una etapa de separación,

- para formar un efluente que comprende ácido carboxílico y una solución de cloruro de magnesio,
- proporcionar una solución acuosa que comprende un 5-25 % en peso de $MgCl_2$ y opcionalmente contaminantes orgánicos a una etapa de evaporación, en la que se evaporan el agua y, cuando están presentes, los componentes orgánicos,
- 5 - retirar una solución acuosa con una concentración de $MgCl_2$ de un 25-35 % en peso de una etapa de evaporación y proporcionarla a un preconcentrador en el que se pone en contacto con una corriente de gas que contiene HCl con una temperatura de al menos 300 °C,
- proporcionar una solución acuosa con una concentración de $MgCl_2$ de un 35-45 % en peso que resulta del preconcentrador a un reactor de termohidrólisis, estando reactor a una temperatura de al menos 300 °C,
- 10 - retirar MgO del reactor de termohidrólisis en forma sólida, y retirar una corriente de gas que contiene HCl del reactor de termohidrólisis, teniendo dicha corriente de gas que contiene HCl una temperatura de al menos 300 °C,
- proporcionar la corriente de gas que contiene HCl con una temperatura de al menos 300 °C al preconcentrador,
- retirar una corriente de gas que contiene HCl con una temperatura de como máximo 150 °C del preconcentrador.

15 Las realizaciones y preferencias específicas que se han descrito anteriormente para el procedimiento de acuerdo con la invención también se aplican al procedimiento integrado.

En una realización preferente del procedimiento integrado, los componentes orgánicos que se evaporan durante la etapa de evaporación se reciclan al menos en parte a la etapa de separación.

20 En el procedimiento integrado, los componentes orgánicos comprenden generalmente ácido carboxílico o carboxilato y/o compuestos orgánicos que se usan en la etapa de separación, por ejemplo, sustancias de extracción y/o disolventes. El reciclado de estos compuestos a la etapa de separación tiene la ventaja combinada de aumentar el rendimiento del procedimiento, donde se reduce de forma pertinente la cantidad de sustancia de extracción adicional añadida durante la etapa de separación, y reducir la cantidad de sustancias orgánicas que se proporcionan a la etapa de descomposición térmica.

25 En una realización preferente del procedimiento integrado, el óxido de magnesio que se retira del reactor de termohidrólisis se recicla al menos en parte a la etapa de fermentación. Esto se puede realizar en forma de MgO o después de la conversión en hidróxido de magnesio, por ejemplo, poniendo en contacto el óxido de magnesio con agua para obtener una suspensión de hidróxido de magnesio.

30 En una realización preferente del procedimiento integrado, la corriente de gas que contiene HCl obtenida a partir del preconcentrador se recicla al menos en parte a la etapa de acidificación. En una realización, la corriente de gas que contiene HCl se convierte en una solución de HCl absorbiéndola en agua, y la solución se recicla a la etapa de acidificación. En otra realización, la corriente de gas que contiene HCl se proporciona a la etapa de acidificación en forma gaseosa.

35 Es particularmente preferente que el procedimiento integrado de acuerdo con la presente invención incluya una combinación del reciclaje de MgO, el reciclaje de componentes orgánicos, y el reciclaje de HCl que se han descrito anteriormente.

A continuación se discutirán las diversas etapas en el procedimiento integrado que son adicionales al procesamiento de la solución de cloruro de magnesio.

40 En la primera etapa, se somete una fuente de carbono a una etapa de fermentación para formar un ácido carboxílico, etapa de fermentación que comprende las etapas de fermentar una fuente de carbono por medio de un microorganismo en un caldo de fermentación para formar ácido carboxílico y neutralizar al menos parte del ácido carboxílico por adición de una base de magnesio que se selecciona entre óxido de magnesio e hidróxido de magnesio, obteniendo de ese modo un carboxilato de magnesio.

45 Los procedimientos de fermentación para la fabricación de ácidos carboxílicos se conocen en la técnica y no requieren ninguna aclaración adicional en el presente documento. Está dentro del alcance del experto en la materia seleccionar, usando su conocimiento general habitual, un procedimiento de fermentación adecuado, dependiendo del ácido deseado que se va a producir, la fuente de carbono y el microorganismo disponible.

50 El producto del procedimiento de fermentación es un caldo de fermentación, que es un líquido acuoso que comprende carboxilato de magnesio, biomasa, y opcionalmente componentes adicionales tales como impurezas tales como azúcares, proteínas, y sales.

55 Si se desea, el caldo de fermentación se puede someter a una etapa de retirada de biomasa, por ejemplo, una etapa de filtración, antes de procesarlo adicionalmente. Esto es generalmente preferente para mejorar la calidad del producto. Dependiendo del ácido carboxílico producido, otra etapa intermedia puede ser la separación del producto de reacción sólido, por ejemplo, carboxilato de magnesio, del caldo de fermentación, antes, después, o de forma simultánea a la retirada de biomasa, y sometiendo opcionalmente el carboxilato de magnesio a una etapa de lavado.

Dependiendo del ácido carboxílico producido, otra etapa intermedia puede ser someter el caldo de fermentación a una etapa de concentración para aumentar la concentración de carboxilato de magnesio en la composición antes de la acidificación. Esta etapa se puede realizar antes, después, o de forma simultánea a la retirada de biomasa.

5 Se pueden realizar otras etapas intermedias, por ejemplo, etapas de purificación, según se desee, como será evidente para el experto en la materia.

La siguiente etapa en el procedimiento integrado de acuerdo con la invención es someter el carboxilato de magnesio a una etapa de acidificación, en ocasiones también indicada como etapa de acidulación, en la que el carboxilato de magnesio se pone en contacto con HCl en un entorno acuoso para formar una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio.

10 Existen varias formas en las que se puede efectuar esta etapa. La etapa de acidulación se realiza por lo general poniendo en contacto la sal de carboxilato con una solución ácida de HCl. Sin embargo, en algunas realizaciones, también puede ser posible poner en contacto la sal de carboxilato con HCl gaseoso.

15 La sal de carboxilato puede estar en forma sólida y/o disuelta. En una realización, la sal de carboxilato se proporciona en forma sólida. En este caso, la etapa de acidulación se realiza poniendo en contacto la sal de carboxilato con una solución ácida. La ventaja de preparar la mezcla acuosa a partir de la sal de carboxilato en forma sólida es que se puede obtener de ese modo una concentración de ácido carboxílico muy elevada, tal como una concentración de al menos un 15 % en peso, en particular al menos un 25 % en peso, hasta, por ejemplo, un 50 % en peso, o por ejemplo un 40 % en peso.

20 La sal de carboxilato también puede estar en forma disuelta, por lo general como parte de una solución acuosa. En este caso, la etapa de acidulación se puede realizar poniendo en contacto la sal de carboxilato con una solución ácida o un gas ácido.

La etapa de acidulación también se puede realizar en una mezcla de ácido carboxílico y sal de carboxilato. Tal mezcla se puede obtener, por ejemplo, en una fermentación a pH bajo. La mezcla puede ser, por ejemplo, una suspensión acuosa.

25 Cuando se realiza la acidulación de la sal de carboxilato poniéndola en contacto con una solución ácida de HCl, tiene preferentemente una concentración de ácido tan alta como sea posible. Tal concentración de ácido elevada dará como resultado una mezcla acuosa con una concentración de ácido carboxílico elevada, lo que es deseable. Por lo tanto, la solución ácida comprende al menos un 5 % en peso, más preferentemente al menos un 10 % en peso e incluso más preferentemente al menos un 20 % en peso de ácido, en base al peso total de la solución ácida.
30 La acidulación se realiza por lo general usando un exceso de ácido. El exceso es preferentemente pequeño, de un modo tal que la mezcla acuosa obtenida no sea altamente ácida, que puede no ser deseable en vista del procesamiento adicional de tal mezcla. Por ejemplo, el exceso de ácido usado puede ser tal que la mezcla acuosa resultante tenga un pH de 2 o inferior, preferentemente un pH de 0-1.

35 En el caso de que se use HCl, se puede poner en contacto poniéndolo en contacto con una solución o suspensión de carboxilato. En particular, el HCl gaseoso se puede soplar a través de la solución o suspensión.

Preferentemente, la acidulación se realiza a una temperatura de 75 °C o menor. A mayores temperaturas, se vuelve poco económico adaptar el equipo a las condiciones rigurosas de un entorno ácido a altas temperaturas.

40 La etapa de acidificación da como resultado la formación de un líquido acuoso que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio. Este líquido acuoso se somete a una etapa de separación, opcionalmente después de se hayan realizado etapas de procesamiento intermedias tales como una etapa de concentración.

Las etapas de separación adecuadas se conocen en la técnica. La naturaleza de la etapa que se usa depende de la naturaleza y la propiedad de los ácidos.

45 Cuando el ácido carboxílico está presente en su totalidad o en parte en forma sólida en el líquido acuoso, la separación puede tener lugar usando procedimientos de separación sólido-líquido convencionales tales como filtración, centrifugación, etc.

50 Cuando el ácido carboxílico está presente en su totalidad o en parte como una fase orgánica separada en el líquido acuoso, la separación puede tener lugar usando procedimientos de separación líquido-líquido convencionales, por ejemplo, decantación, sedimentación, centrifugación, uso de separadores de placa, uso de sustancias de coalescencia, y uso de hidrociclones. Se puede añadir una sustancia de extracción para mejorar la eficacia de separación. También se puede usar una combinación de diferentes procedimientos y aparatos.

Cuando el ácido carboxílico está presente disuelto en el líquido acuoso, la separación puede tener lugar usando, por ejemplo, extracción con una sustancia de extracción adecuada.

El procedimiento de la presente invención es particularmente atractivo cuando la etapa de separación incluye el uso de una sustancia de extracción. Se ha descubierto que en esta realización la solución de cloruro de magnesio

- obtenida a partir de la etapa de separación puede contener cantidades relativamente grandes de componentes orgánicos como se ilustra, por ejemplo, mediante un VTOC de al menos 1000 ppm (0,1 % en peso). La provisión de estas grandes cantidades de componentes orgánicos a la etapa de descomposición térmica conduciría a una calidad de HCl indeseable, la formación de productos indeseables durante la descomposición térmica, y pérdida de sustancia de extracción del sistema. En el procedimiento de acuerdo con la invención, estos problemas se pueden prevenir. El uso de una etapa de separación de múltiples fases, como se ha descrito anteriormente, es particularmente preferente en esta realización.
- 5 Cuando está presente una sustancia de extracción en el procedimiento de acuerdo con la invención, la sustancia de extracción, que también se puede indicar cómo agente de extracción, es básicamente no miscible en agua. El uso de una sustancia de extracción da como resultado la formación de un sistema de dos fases durante la etapa de separación que comprende una fase orgánica líquida que comprende el agente de extracción y el ácido carboxílico y una fase acuosa que comprende el cloruro de magnesio disuelto.
- 10 Algunos ejemplos de sustancias de extracción adecuadas son hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como alcanos y compuestos aromáticos, cetonas, y éteres. También se pueden usar mezclas de diversos componentes.
- 15 Algunos ejemplos de alcanos alifáticos son alcanos C5-C10 de cadena lineal, ramificados, o cíclicos, por ejemplo, octano, hexano, ciclohexano, 2-etil-hexano, y heptano.
- Algunos ejemplos de compuestos aromáticos adecuados son compuestos aromáticos C6-C10, por ejemplo, tolueno, xilenos, y etilbenceno. Algunos ejemplos de cetonas adecuadas son cetonas C5+, más en particular cetonas C5-C8 en la presente invención. C5+ significa cetonas con al menos 5 átomos de carbono. El uso de cetonas C9+ es menos preferente. Se ha descubierto que el uso de metil isobutil cetona (MIBK) es particularmente atractivo. Algunos ejemplos de éteres adecuados son éteres C3-C6, por ejemplo, metil terc-butil éter (MTBE) y dietil éter (DEE). La sustancia de extracción se califica generalmente como VTOC en el contexto de la presente invención.
- 20 La naturaleza del ácido carboxílico fabricado no es crítica para el procedimiento integrado de acuerdo con la invención.
- 25 En una realización, el ácido carboxílico es un ácido mono, di o tricarboxílico que comprende al menos 2, pero no más de 6 átomos de carbono (ácido carboxílico C2-6). En una realización, el ácido carboxílico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido láctico, ácido succínico, ácido propiónico, ácido 3-hidroxi propiónico, ácido 2-, 3-, y 4-hidroxi butírico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido adípico, ácido acrílico, ácido levulínico, ácido maleico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido mandélico, ácido málico, y ácido tartárico. Preferentemente, el ácido carboxílico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido láctico, ácido succínico, ácido propiónico, ácido 3-hidroxi propiónico, ácido 2-, 3-, y 4-hidroxi butírico y ácido cítrico.
- 30 En una realización, el ácido carboxílico se selecciona entre ácidos monocarboxílicos con 2-6 átomos de carbono. En una realización, el ácido mono carboxílico con 2-6 átomos de carbono no contiene grupos hidroxilo. Dentro de este grupo, algunos ejemplos de ácidos adecuados son ácido propiónico, ácido acrílico, ácido butírico, y ácido valérico.
- 35 En una realización, el ácido monocarboxílico contiene al menos un grupo hidroxilo. Dentro de este grupo, en una realización, puede ser preferente seleccionar el ácido entre el grupo de ácido láctico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxi propiónico, ácido 2-, 3-, y 4-hidroxi butírico. En otra realización, dentro de este grupo puede ser preferente seleccionar el ácido entre el grupo de ácido glicólico, ácido 3-hidroxi propiónico, y ácido 2-, 3-, y 4-hidroxi butírico. En una realización adicional, puede ser preferente que el ácido sea ácido láctico.
- 40 En otra realización, el ácido carboxílico es un ácido policarboxílico, más en particular un ácido di o tricarboxílico que comprende al menos 2, pero no más de 6 átomos de carbono (ácido carboxílico C2-6). En una realización, el ácido policarboxílico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido succínico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido adípico, ácido maleico, ácido 2,5-furanodicarboxílico, ácido mandélico, ácido málico, y ácido tartárico. Preferentemente, el ácido policarboxílico se selecciona entre el grupo que consiste en ácido succínico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido adípico, y ácido 2,5-furanodicarboxílico. El ácido policarboxílico se puede seleccionar, en particular, entre ácido succínico, ácido fumárico, ácido itacónico, y ácido 2,5-furanodicarboxílico.
- 45 La Figura 3 ilustra una realización del procedimiento integrado de acuerdo con la invención. En la Figura 3, se realiza una etapa de fermentación en un reactor (101) de fermentación, que se proporciona con una fuente de carbono y opcionalmente componentes adicionales tales como nutrientes a través de líneas que no se muestran. En la etapa de fermentación, se fermenta una fuente de carbono por medio de un microorganismo en un caldo de fermentación para formar ácido carboxílico y se neutraliza al menos parte del ácido carboxílico por adición de una base de magnesio, obteniendo de ese modo un carboxilato de magnesio. La base de magnesio se añade a través de la línea (10). La base de magnesio se obtiene a partir del MgO generado en la etapa de descomposición térmica. El MgO se puede proporcionar como tal, o después de haberse convertido en una suspensión en un líquido acuoso o convertido en hidróxido de magnesio en etapas que no se muestran. El caldo de fermentación que comprende una sal de carboxilato de magnesio se proporciona a una etapa (103) de acidificación a través de la línea (102). Se pueden realizar etapas intermedias tales como retirada de biomasa o concentración, pero no se muestran. En la etapa (103)
- 50
- 55

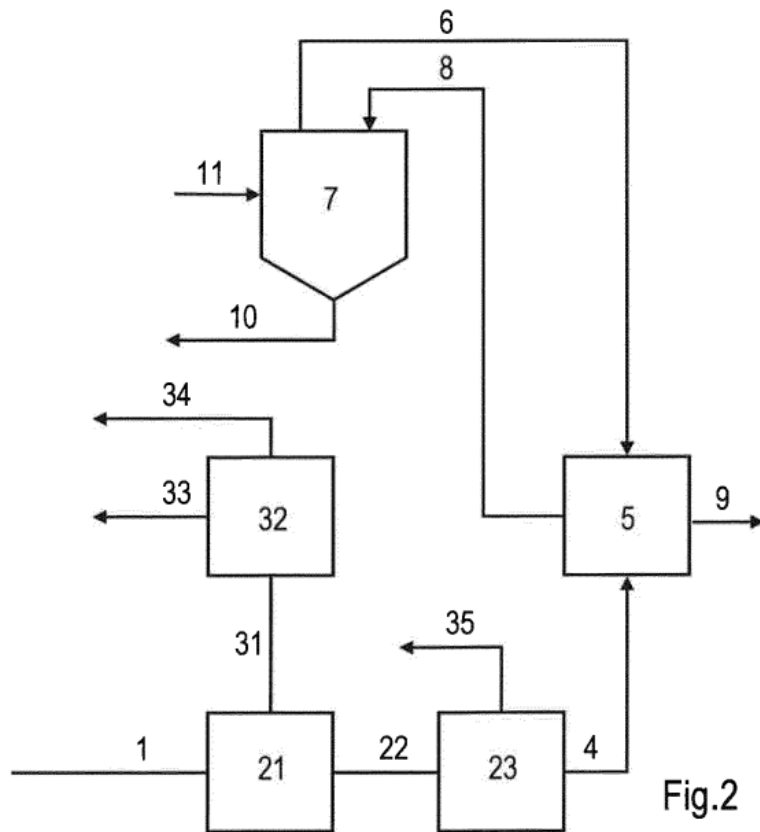
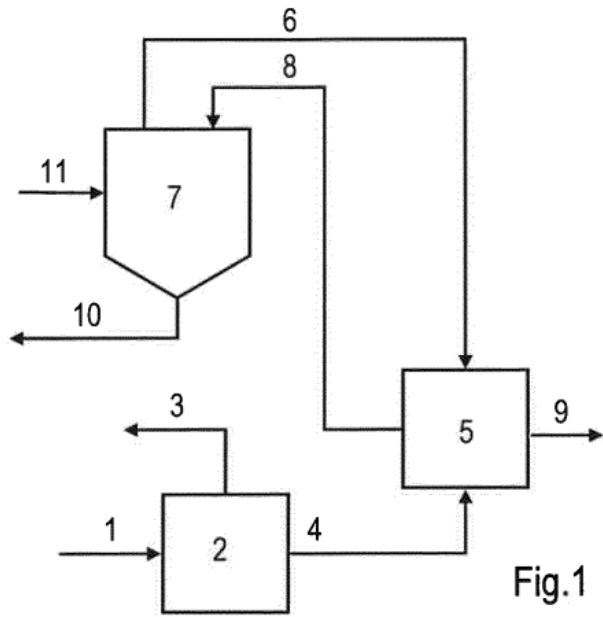
de acidificación, el carboxilato de magnesio se pone en contacto con HCl en un entorno acuoso para formar una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio. El HCl se proporciona a través de la línea (9) y se obtiene a partir del preconcentrador (5). Se puede proporcionar en forma de una corriente de gas que contiene HCl obtenida directamente a partir del preconcentrador (5). También se puede proporcionar en forma de una solución acuosa obtenida por absorción de la corriente de gas que contiene HCl en un líquido acuoso (por ejemplo, agua). Esto tendría lugar en una etapa de absorción (no se muestra). La mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio se proporciona a una etapa (105) de separación a través de la línea (104). La etapa de separación se puede realizar como se ha descrito anteriormente. Los compuestos orgánicos que se obtienen en la etapa (32) de separación se proporcionan a la etapa (105) de separación a través de la línea (34). Cuando la etapa (105) hace uso de una sustancia de extracción, esta se proporciona a través de líneas que no se muestran. La etapa (105) de separación da como resultado un efluente que comprende ácido carboxílico y una solución de cloruro de magnesio. El ácido carboxílico producto se retira a través de la línea (106). La solución de cloruro de magnesio se retira a través de la línea (1), y se procesa adicionalmente como se ha descrito anteriormente en el contexto de la Figura (2).

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para procesar soluciones de $MgCl_2$ que comprende las etapas de
 - proporcionar una solución acuosa que comprende un 5-25 % en peso de $MgCl_2$ y contaminantes orgánicos a una etapa de evaporación, en la que se evaporan el agua y los componentes orgánicos, en el que el producto de la etapa de evaporación tiene un contenido total de componentes orgánicos (TOC) que es como máximo un 50 % del TOC de la solución acuosa provista a la etapa de evaporación,
 - retirar una solución acuosa con una concentración de $MgCl_2$ de un 25-35 % en peso de la etapa de evaporación y proporcionarla a un preconcentrador en el que se pone en contacto con una corriente de gas que contiene HCl con una temperatura de al menos 300 °C,
 - proporcionar una solución acuosa con una concentración de $MgCl_2$ de un 35-45 % en peso que resulta del preconcentrador a un reactor de termohidrólisis, estando el reactor a una temperatura de al menos 300 °C,
 - retirar MgO del reactor de termohidrólisis en forma sólida, y retirar una corriente de gas que contiene HCl del reactor de termohidrólisis, teniendo dicha corriente de gas que contiene HCl una temperatura de al menos 300 °C,
 - proporcionar la corriente de gas que contiene HCl con una temperatura de al menos 300 °C al preconcentrador,
 - retirar una corriente de gas que contiene HCl con una temperatura como máximo de 150 °C del preconcentrador.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la solución acuosa que comprende cloruro de magnesio tiene un contenido total de componentes orgánicos (TOC) de al menos 1000 ppm.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que el producto que resulta de la etapa de evaporación tiene un TOC que es como máximo un 30 % del TOC de la solución acuosa provista a la primera etapa de evaporación, en particular como máximo un 15 %.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto que resulta de la etapa de evaporación que se proporciona al preconcentrador tiene un TOC como máximo de 1000 ppm, en particular como máximo 500 ppm, más en particular como máximo 200 ppm.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el aumento de concentración efectuado durante la etapa de evaporación antes del preconcentrador, definido como $[MgCl_2 \text{ prec}] - [MgCl_2 \text{ partida}]$, está entre un 30 y un 5 % en peso.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la etapa de evaporación es una etapa de evaporación de fase única.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 en el que la etapa de evaporación es una etapa de evaporación de múltiples fases.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que en la primera fase de una etapa de evaporación de múltiples fases se retiran componentes orgánicos, de un modo tal que el producto concentrado de la primera fase de evaporación tenga un VTOC que sea como máximo un 50 % del VTOC de la solución acuosa provista a la primera fase de evaporación, en particular como máximo un 30 %, más en particular como máximo un 15 %.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-8 en el que se retira una corriente de la primera etapa de evaporación y se proporciona como líquido calentador a una etapa de evaporación adicional.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el que la evaporación de múltiples fases se realiza en un evaporador de múltiples efectos.
11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que se usa evaporación por compresión de vapor en la etapa de evaporación o en una o más fases de la misma.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución de cloruro de magnesio se obtiene a partir de un procedimiento que comprende las etapas de
 - someter una fuente de carbono a una etapa de fermentación para formar un ácido carboxílico, etapa de fermentación que comprende las etapas de fermentar una fuente de carbono por medio de un microorganismo en un caldo de fermentación para formar ácido carboxílico y neutralizar al menos parte del ácido carboxílico por adición de una base de magnesio seleccionada entre óxido de magnesio e hidróxido de magnesio, obteniendo de ese modo un carboxilato de magnesio,
 - someter el carboxilato de magnesio a una etapa de acidificación en la que el carboxilato de magnesio se pone en contacto con HCl en un entorno acuoso para formar una mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio,
 - someter la mezcla acuosa que comprende ácido carboxílico y cloruro de magnesio a una etapa de separación, para formar un efluente que comprende ácido carboxílico y una solución de cloruro de magnesio.

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 que comprende las etapas de
- reciclar los componentes orgánicos evaporados durante la etapa de evaporación al menos en parte a la etapa de separación, y/o
 - reciclar el óxido de magnesio retirado del reactor de termohidrólisis al menos en parte a la etapa de fermentación, y/o
 - reciclar la corriente de gas que contiene HCl obtenida a partir del preconcentrador al menos en parte a la etapa de acidificación.
- 5
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el procedimiento comprende
- reciclar los componentes orgánicos evaporados durante la etapa de evaporación al menos en parte a la etapa de separación, y
 - reciclar el óxido de magnesio retirado del reactor de termohidrólisis al menos en parte a la etapa de fermentación, y
 - reciclar la corriente de gas que contiene HCl obtenida a partir del preconcentrador al menos en parte a la etapa de acidificación.
- 10
15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12-14 en el que la etapa de separación incluye una etapa de extracción, en la que se hace uso de una sustancia de extracción orgánica.
- 15



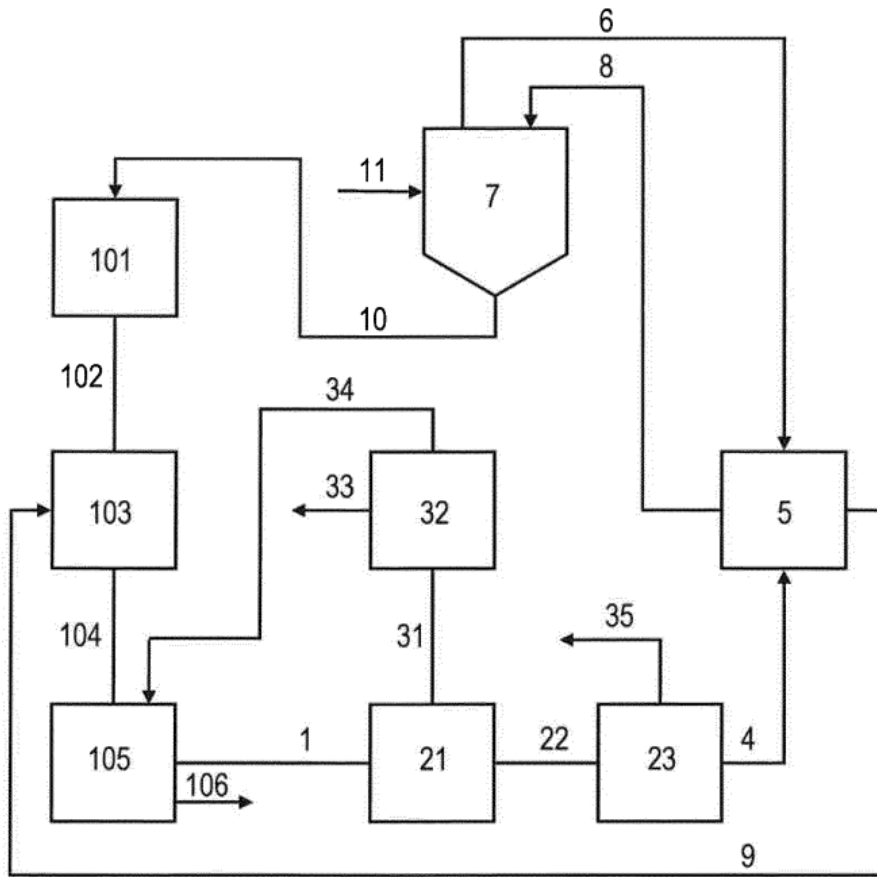


Fig.3